



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

PRISCILA FAGUNDES DE CAMARGO

**O EFEITO DO pH DO ESTÁGIO FINAL DE BRANQUEAMENTO NA
REVERSÃO DE ALVURA**

Itapeva - SP
2015



PRISCILA FAGUNDES DE CAMARGO

**O EFEITO DO pH DO ESTÁGIO FINAL DE BRANQUEAMENTO NA
REVERSÃO DE ALVURA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus Experimental de Itapeva, como requisito para a conclusão do curso de Engenharia Industrial Madeireira.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrorm

Itapeva - SP
2015

Camargo, Priscila Fagundes de
C172e O efeito do pH do estágio final de branqueamento na reversão de
alvura/ Priscila Fagundes de Camargo. – – Itapeva, SP, 2015
53 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado – Engenharia
Industrial Madeireira) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, Campus Experimental de Itapeva, 2015

Orientador: Gustavo Ventorim

Banca examinadora: Jaqueline Silveira Comelato, Tânia Cristina
Frigieri

Bibliografia

1. Polpa de madeira- Branqueamento. 2. Madeira - Química. 3.
Eucalipto. I. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
Campus Experimental de Itapeva. II. Título

CDD 676

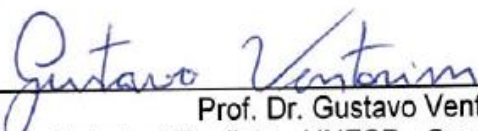


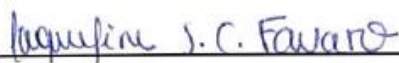
PRISCILA FAGUNDES DE CAMARGO

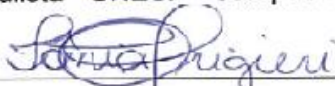
**O EFEITO DO pH DE ESTÁGIO FINAL DE BRANQUEAMENTO NA
REVERSÃO DE ALVURA.**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Industrial Madeireira, da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: 
Prof. Dr. Gustavo Ventorim
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

2º Examinador: 
Drª. Jaqueline Silveira Cornelato
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

3º Examinador: 
Mª. Tânia Cristina Frigieri
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

Itapeva, 13 de novembro de 2015.

À minha mãe,
aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço muito a Deus, por me dar sabedoria e a força para nunca desistir apesar de todas as dificuldades que apareceram no decorrer desse trabalho. Pela persistência quando algo não estava dando certo.

Agradeço a minha mãe que sempre me incentivou, me deu oportunidade de sempre estar estudando. Agradeço todos os esforços e sacrifícios diários que fez para me dar o melhor e pela orientação na vida me mostrando constantemente que com muito esforço e dedicação podemos nos tornar o que quisermos. Por mesmo nos momentos difíceis sempre se mostrar forte, sendo um exemplo pra mim.⁹⁰

A aos meus irmãos, Grazielle e Jorge que estavam sempre dispostos a me ajudar a qualquer momento.

Agradeço a minha amiga Ana pela ajuda e colaboração na resolução de algumas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Gustavo Ventorim, pela paciência, assistência, dedicação e por me ensinar e instruir da maneira mais correta e sabia.

A todos os professores e colaboradores que de certa forma participaram e me apoiaram na execução desse trabalho.

“Siga os bons e aprenda com eles”

Provérbio chinês

RESUMO

Este trabalho consiste em avaliar o pH da polpa no último estágio de branqueamento quanto a reversão de alvura. Neste trabalho foi utilizada uma polpa de eucalipto proveniente de uma empresa do ramo de celulose pré-deslignificada com oxigênio. As sequências de branqueamento estudadas foram do tipo ECF (livre de cloro elementar), visando atingir uma alvura de $90 \pm 0,5\%$ ISO. As sequências utilizadas foram $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, $D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, $D_0(E+P)D_1P$. Foram estudados diferentes pH para a determinação da reversão de alvura. A hidrólise ácida no início da sequência obteve um decréscimo na reversão de alvura e a substituição do estágio do dióxido de cloro pelo peróxido de hidrogênio também reduziu a reversão de alvura. Após cada sequência de branqueamento foi adicionado reagente químico para que o pH variasse de 3 à 10. A menor reversão de alvura foi encontrado para pH 9, independente do último estágio de branqueamento.

.

Palavras-chave: Celulose. hidrólise ácida. dióxido de cloro.

ABSTRACT

This work is to evaluate the pH of the pulp in the last stage of money laundering as the reversal of whiteness. In this work it was used a eucalyptus pulp from a company of cellulose pre-delignified oxygen. The sequences of laundering studied were of type ECF (Elemental Chlorine Free), aiming to achieve a whiteness of $90 \pm 0,5\%$ ISO. The sequences used were $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, $D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, $D_0(E+P)D_1P$. Different pH were studied for the determination of the reversal of whiteness. The acid hydrolysis at the start of the sequence presented a decrease in the reversion of whiteness and replacement of the stage of chlorine dioxide by hydrogen peroxide also reduced the reversion of whiteness. After each sequence of money was added to the Chemical Reagent pH varied from 3 to 10. The smallest reversal of whiteness was found to pH 9, independent of the last stage of laundering.

.

.

Keywords: Cellulose. Hidrolise acid. Chlorine dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Banho termostatzado	31
Figura 2 – Secagem das folhas.....	31
Figura 3 –Viragem na determinação Kappa	35
Figura 4 - Datacolor.....	38
Figura 5 - Sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ em diferentes pH.....	41
Figura 6 - Sequência $A_{ht}D_0(E+P)D_1D_2$ em diferentes pH.....	42
Figura 7 - Sequência $D_0(E+P)D_1P$ em diferentes pH.	42
Figura 8 - Sequência $A_{ht}D_0(E+P)D_1P$ em diferentes pH.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de branqueamento das sequências.....	28
Tabela 2 – Método da TAPPI utilizados nas análises da polpa.....	32
Tabela 3 – Fator de correção para o consumo de 50% de KMnO_4	36
Tabela 4 – Resultados das sequências.....	39
Tabela 5 – Reversão de alvura em pH 9.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.s. Absolutamente seca

A_{ht} Hidrólise ácida

Alvura A.D. Alvura de folhas secas ao ar (*Air Dry*)

Alvura O.D. Alvura de folhas secas em estufa (*Over Dry*)

AOX

D₀ Branqueamento com dióxido de cloro no primeiro estágio

D₁ Branqueamento com dióxido de cloro no segundo estágio

D₂ Branqueamento com dióxido de cloro no estágio final

E+P Estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio

ECF Livre de cloro elementar (*Elemental Chlorine Free*)

HexA Ácido hexenurônico

ISO *International Standart Organization*

P Estágio com peróxido de hidrogênio

pH potencial Hidrogeniônico

TAPPI *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*

TCF Totalmente livre de cloro (*Totally Chlorine Free*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO	14
3 REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 Branqueamento da celulose	14
3.2 Hidrólise ácida (A_{ht})	17
3.3 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio(E+P)	19
3.4 Dióxido de cloro	21
3.5 Peróxido de hidrogênio	22
3.6 Alvura	24
3.7 Reversão de alvura	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Materiais	28
4.2 Métodos	28
4.2.1 Branqueamento	28
4.2.1.1 Branqueamento com dióxido de cloro(D_0, D_1, D_2)	29
4.2.1.2 Hidrólise ácida em altas temperaturas(A_{ht})	29
4.2.1.3 Extração Alcalina com peróxido de hidrogênio	30
4.2.1.4 Peróxido de hidrogênio	30
4.3 Determinação do Kappa	34
4.4 Análise da influência do pH na reversão de alvura	37
4.5 Alvura A.D % ISO	37
4.6 Determinação da alvura O. D% ISSO (Reversão)	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 Alvura	39
5.2 Reversão de alvura	39
5.3 Análise da reversão de alvura em diferentes pH	40
6 CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, segundo dados da Bracelpa (2013), o Brasil possui um papel de destaque no cenário de polpa celulósica, sendo classificado como o quarto maior produtor mundial e o maior produtor de polpa celulósica kraft branqueada de eucalipto.

A madeira de eucalipto é a matéria-prima mais utilizada para a produção de polpa celulósica nos países do sul e oeste da Europa (entre eles Portugal e Espanha), Brasil e outros países do mundo (MARTINEZ ÍÑIGO et al., 2000). No Brasil, as espécies de eucalipto mais empregadas são *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, espécies de melhor adaptação ao clima do Brasil (BARROS et al, 2002)

Na indústria brasileira, o processo mais utilizado é o kraft. Na polpação kraft é realizada a remoção de grande parte da lignina e outros agentes que dão a coloração escura da polpa celulósica. Porém como há vários tipos de papéis no mercado e cada qual com suas especificações. Um parâmetro fundamental de controle de qualidade do processo de branqueamento é diretamente relacionado com a alvura da polpa de celulose branqueada e sua estabilidade de alvura.

Gellerstedt et al., (2003) relatam que nem os ácidos hexenurônicos presentes nas xilanas, nem as estruturas oxidadas sendo não ligninas (carboxilas e carbonilas na celulose) contribuem, na sua origem, na colocação da polpa. Porém, mudança significativas pode ser observada no conteúdo dos componentes durante o envelhecimento, sendo essas mudanças responsáveis pela reversão de alvura. Os carboidratos da polpa sofrem reações típicas de oxidação e de hidrólise em condições extremas de pH e temperatura, na presença de reagentes de branqueamento. O grupo terminal aldeídico e os grupos hidroxilas da cadeia de carboidratos são atacados em meio oxidativo, formando carboxilas e carbonilas, respectivamente.

Os grupos carbonilas são considerados responsáveis pela reversão de alvura da polpa quando exposta ao calor e a luz. Já os grupos carboxilas causam reversão quando a polpa é exposta ao calor (DE LA CHAPELLE et al., 1999).

Contudo, o efeito do grupo funcional específico sobre a estabilidade de alvura, seja carboxila, seja carbonila (cetona ou aldeído), ainda não é bem conhecido (CHIRAT et al., 1999). Segundo Eiras et al. (2003), o perfil de reversão de

alvura da polpa nas seqüências de branqueamento indica uma tendência de diminuição nos estágios alcalinos contendo peróxidos e de crescimento nos estágios ácidos contendo dióxido de cloro e/ou cloro, sendo esta tendência acompanhada diretamente pelo conteúdo de grupos carbonilas da polpa.

A manutenção da alvura da polpa celulósica ao longo do tempo é um indicador de qualidade para os processos de fabricação da polpa branqueada. A sua instabilidade leva a um decréscimo no valor da alvura após o branqueamento, e é denominado de reversão de alvura (EIRAS, 2005).

Um critério muito importante na indústria de celulose, principalmente quando a polpa é empregada para fabricar papéis de imprimir e escrever, impressão gráfica e para papéis especiais. Os mecanismos de reversão de alvura são bastante complexos, envolvendo um grande número de reações simultâneas, incluindo alta temperatura, luz, radiação, umidade, composição química da polpa e produtos químicos utilizados (HOLMBOM et al., 2000). Segundo Forsskähl et al. (2000), a instabilidade de alvura da polpa pode ser influenciada por três fatores: o tipo de matéria-prima (softwood ou hardwood, idade, taxa de crescimento, condições edáficas de plantio, etc.), a forma de fabricação (tipo de processo, parâmetros de processo, sequência de branqueamento, água e íons metálicos) e o tempo de estocagem juntamente às condições do ambiente (luz, oxigênio, circulação de ar, calor, umidade, etc).

Ao se estudar o processo de fabricação, Chirat et al. (1999) mencionaram que a sequência de branqueamento utilizada no processo exerce influência significativa no grau de estabilidade da alvura da polpa celulósica. A lignina residual é indicada como sendo uma das fontes causadoras da instabilidade de alvura em polpas branqueadas de eucalipto. No entanto, é bem estabelecido na literatura que em tecnologias de branqueamento ECF, a lignina não é a maior causadora de reversão, que por sua vez é praticamente toda removida no último estágio de branqueamento.

Gellerstedt e Dahlman (2003) relatam que nem os ácidos hexenurônicos presentes nas xilanas, nem as estruturas oxidadas, não sendo ligninas (carboxilas e carbonilas na celulose) contribuem, para a coloração origem da polpa. Como são vários os fatores a serem considerados no processo de reversão da alvura, as pesquisas atuais visam minimizar problemas, buscando estudos mais aprofundados de química da madeira, ajustes nos processos de branqueamento, e controlando a

qualidade e as condições de estocagem e transporte do produto (EIRAS et al., 2009 *apud* CAZAL, 2009). Assim, os agentes causadores da instabilidade de alvura precisam ser melhores compreendidos, sendo necessárias mais investigações científicas para colaborar a este campo de estudo.

2 OBJETIVO

O trabalho presente tem por objetivo avaliar a alvura e reversão de alvura resultante de cada uma das sequências de branqueamento ECF realizadas no presente estudo, $D_0(E+P)D_1D_2$, $D_0(E+P)D_1P$, $A_{ht}D_0(E+P)D_1D_2$, e $A_{ht}D_0(E+P)D_1P$ e como o pH influencia na reversão de alvura nas sequências apresentadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Branqueamento da celulose

Reeve (1989) define o processo de branqueamento como um processo físico-químico aplicado às fibras celulósicas, visando aumentar a sua alvura e também promover maior limpeza e pureza nas polpas celulósicas, de modo a melhorar as suas qualidades e propriedades. Segundo Daninas O branqueamento tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica a ele submetida (DANILAS, 1988).

O branqueamento de polpas por tecnologia ECF (Livre de cloro elementar) tem se tornado cada vez mais importante devido a fatores ambientais e mercadológicos. Esse tipo de branqueamento não utiliza o cloro elementar (Cl_2), sendo sua química fortemente substanciada no uso de dióxido de cloro (EIRAS, 2002; COSTA et al., 2002).

A celulose pura é branca, porém a polpa celulósica obtida após o cozimento da madeira é colorida devido à presença de lignina modificada e a menores proporções de extrativos, materiais degradados, íons metálicos, entre outros. Dependendo do tipo de madeira e do tipo de processo de cozimento da madeira, a cor desta polpa varia desde marrom escuro até o branco amarelo

(creme). De acordo com este fato, evidencia-se a importância de se branquear a polpa celulósica modificando-a quimicamente, a fim de reduzir suas características de absorção de luz a partir de reações da lignina com reagentes químicos branqueadores, no qual a lignina é oxidada, fragmentada por hidrólise e ionizada, tornando-se solúvel em soluções aquosas para assim serem removidas (D'ALMEIDA, 1978).

Durante o processo de branqueamento de fibra curta, são utilizados reagentes de branqueamento. Cada reagente afeta diferentemente as propriedades da celulose produzida. O branqueamento ECF (livre de cloro elementar) de celuloses químicas é atualmente a tecnologia dominante no segmento de celulose comercial de alta alvura. Cerca de 75% da celulose química branqueada do mundo é produzida com essa tecnologia, com a expectativa de a proporção aumentar ainda mais, dada a tendência em relação à adesão ao processo ECF no Japão e no Brasil. A celulose ECF já responde por mais de 70% da produção brasileira (VENTORIM et al., 2009).

O branqueamento com remoção dos materiais coloridos normalmente é feito em vários estágios, cada um consistindo da mistura da polpa com reagentes químicos, da permanência da mistura em reatores adequados e da lavagem da polpa após a reação, a fim de remover as substâncias solubilizadas (SINGH, 1979).

O branqueamento tem por objetivo extrair, gradativamente, a lignina residual, carbonilas, carboxilas e os ácidos hexanurônicos, entre outros grupos cromóforos visando alvejar as fibras. Para que este alvejamento ocorra utiliza-se reagentes químicos, e para não agredir muito as fibras, deve-se conduzir o branqueamento de forma cuidadosa e em etapas, denominadas estágios (BONALDO, 1998)

Os estágios de branqueamento podem variar em número e tipo, pois dependem de diversos fatores relativos à qualidade da polpa branqueada, alvura requerida, tipo de material utilizado e do número kappa inicial da sequência. Nas indústrias de celulose, cada um dos estágios é realizado em torres de branqueamento, nas quais a polpa é misturada com reagentes químicos e vapor, e após a reação desta mistura, ela é lavada e segue para o próximo estágio (MIELI, 2007).

De acordo com Dence e Reeve (1996), o processo de branqueamento busca atingir os parâmetros usuais de medida de sua eficiência, como as

propriedades ópticas, que estão relacionadas com a absorção ou reflexão de luz (alvura, reversão de alvura, opacidade e brancura).

Nos primeiros estágios das sequências de branqueamento, os reagentes químicos tem a função de atacar quimicamente a lignina residual e outros compostos indesejáveis, a fim de dissolvê-los e eliminá-los do processo através da lavagem. Entretanto, os estágios finais têm a principal função de promover o alveamento da polpa até os desejados níveis de alvura (COMELATO, 2011).

O branqueamento promove também a redução do conteúdo de extrativos resinosos ou "pitch" na polpa, que pode gerar pintas e depósitos de resina durante o processo de fabricação de papel, influenciando posteriormente nas propriedades de envelhecimento do papel (NAVARRO, 2004).

A deslignificação com oxigênio é influenciada pela complexidade da estrutura da lignina e pelas diferentes espécies químicas de oxigênio formadas nas reações de deslignificação e branqueamento (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1994).

Consequentemente, existe uma tendência de início e propagação de reações paralelas entre as substâncias orgânicas e os radicais formados (GUVEN *et al.*, 1995). Depois de alvejada a polpa é lavada e reespesada, sendo preparada para formar folhas secas. As técnicas modernas de branqueamento, no entanto, utilizam um processo denominado de deslignificação com oxigênio ou pré-branqueamento com O_2 , que permite reduzir o teor de lignina da polpa, antes de receber os compostos químicos oxidantes. Além desta técnica já foram utilizados outros agentes branqueantes, como o ozônio e peróxido de hidrogênio (PIOTTO, 2003).

No decorrer dos estágios, produtos químicos são utilizados na polpa celulósica com o objetivo de elevar sua alvura. Vários reagentes são utilizados durante o branqueamento da polpa celulósica. Dentre eles se sobressai o uso de dióxido de cloro (ClO_2) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Na etapa do branqueamento há a remoção, através de agentes oxidantes, da lignina restante na polpa celulósica a fim de obter uma polpa com maior alvura (grau de reflectância da luz) (PIOTTO, 2003).

Segundo Danilas (1988), a quantidade de reagentes químicos aplicados em cada estágio do processo de branqueamento é usualmente expressa em pontos percentuais tomados sobre a massa seca de polpa expressa normalmente em quilogramas do reagente aplicado sobre tonelada (kg/t) de massa de polpa seca.

A consistência refere-se ao teor de massa seca na suspensão da polpa, expressa em pontos percentuais. O tempo de reação ou de retenção é o tempo de contato entre as fibras da polpa e o reagente. A eficácia do tratamento é avaliada pelo ganho de alvura obtido na pasta, pela redução da viscosidade e pelo consumo de reagente químico durante o processo (DANILA, 1988).

A temperatura deve ser a ideal para favorecer a reação e promover economicidade em termos de consumo de reagentes químicos e energia. O pH deve ser estabelecido em função da acidez ou alcalinidade para fornecer à reação o máximo do reagente ativo. A característica da polpa não branqueada, evidenciada pelo número Kappa, determina as condições em que se deve operar o branqueamento, ou seja, determina a quantidade e a natureza dos agentes químicos empregados no processo. Portanto, tal fator, indiretamente, tem importantes implicações na natureza dos efluentes a serem gerados na produção de polpas branqueadas (DANILA, 1988).

A eficiência do branqueamento pode ser melhorada removendo-se os ácidos hexenurônicos da polpa através de uma hidrólise ácida, resultando numa economia de reagentes de branqueamento, o qual tem aplicação especialmente em branqueamentos ECF (VUORINEN et al., 1996).

Porém, o uso de diferentes processos de polpação e branqueamento alteram a química dos carboidratos das fibras da madeira, os quais irão afetar as propriedades de inchamento e absorção de água pela fibra (GELLERSTEDT; LINDFORS, 1991), alterando consequentemente as propriedades dos papéis produzidos.

Sabe-se que grande parte dos reagentes químicos aplicados no branqueamento da polpa tem por objetivo principal remover o número kappa residual desta, que no caso do eucalipto é composto, basicamente, de lignina modificada e de ácidos hexenourônicos (CHAKAR et al., 2000; COSTA, 2001).

3.2 Hidrólise ácida (A_{ht})

Segundo Costa et al. (2000, 2001), a hidrólise ácida otimizada é uma alternativa para redução de cloro e dióxido de cloro no branqueamento de pasta celulósica mantendo alvura de mercado sem impacto significativo nas propriedades da polpa. Usualmente, as sequencias de branqueamento apresentam pelo menos

um estágio sob condições alcalinas após um estágio ácido de deslignificação da polpa.

A preservação da celulose e hemicelulose é fundamental para a fabricação de papel de imprimir e escrever. Segundo Saeman (1945) e Chiang et al. (2003) apud LIN et al. (2009), os tratamentos ácidos sob condições violentas podem causar a degradação da celulose. A hemicelulose pode sofrer hidrólise ácida em condições relativamente brandas quanto à temperatura e concentração do ácido. Em contrapartida, a celulose é bastante resistente à hidrólise ácida, exigindo tempos de contatos mais longos e temperaturas mais altas. (BULLA et al, 2005)

Os ácidos hexenurônicos consomem os principais reagentes químicos (cloro, dióxido de cloro, perácidos, etc.) de branqueamento; através do ataque eletrofílico desses reagentes a dupla ligação contida nos ácidos hexenurônicos (CHAKAR et al., 2000). Uma forma de minimizar este problema, é utilizando uma hidrólise ácida (VUORINEN et al., 1996).

Os ácidos hexenurônicos podem ser eliminados com uma hidrólise ácida à alta temperatura. Segundo Costa et al. (2002), a hidrólise ácida com ácido sulfúrico em média consistência, numa concentração de 1,0 a 1,5% e numa temperatura de 85 a 110°C é uma alternativa para redução. O uso de um estágio de hidrólise ácida antes do branqueamento pode reduzir o número kappa em até 50%, resultando em redução da demanda de reagentes químicos utilizados no branqueamento, podem ser utilizados tanto nas sequências ECF (livre de cloro elementar) quanto TCF (totalmente livre de cloro).

Além disso, o estágio ácido tem potencial para estabilizar a alvura da polpa branqueada. Sob condições ácidas, os ácidos hexenurônicos são hidrolisados muito mais rapidamente do que outras estruturas de carboidratos e ao mesmo tempo, o número Kappa diminui. Porém a acidez deve ser branda. Vourinen et al (1996), citado por Comelato (2011).

3.3 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)

A extração alcalina durante o branqueamento de polpa celulósica tem por objetivo remover os componentes coloridos da pasta, que em soluções alcalinas e mornas, se tornam solúveis (ELIAS, 2007).

Usualmente, as sequências de branqueamento apresentam pelo menos um estágio sob condições alcalinas após um estágio ácido de deslignificação da polpa. A etapa alcalina tem por finalidade extrair do interior da parede celular das fibras, moléculas de lignina de baixo peso molecular, previamente oxidadas por dióxido de cloro e ozônio. Esses oxidantes são, usualmente, utilizados em sequências ECF. Além da lignina residual quantidades consideráveis das hemiceluloses também são degradadas e/ou solubilizadas sob as condições desta etapa alcalina, principalmente aqueles carboidratos de baixo peso molecular que foram previamente oxidados (COSTA et al, 2002).

Durante a extração alcalina, momento em que pode ocorrer também o alveamento da polpa, pode-se valer do peróxido de hidrogênio como agente oxidante, de forma que no meio alcalino esse reagente se torna muito eficiente, ou seja, enquanto o hidróxido de sódio remove a lignina degradada, por isso o nome extração alcalina, a presença de peróxido de hidrogênio permite o branqueamento da polpa, ocorrendo, dessa forma, dois mecanismos em um mesmo momento, de modo a aperfeiçoar o estágio (VENTORIM, 2010).

Colodette (1981) afirma que se valer do peróxido de hidrogênio durante o estágio de extração alcalina é uma proposta viável economicamente, uma vez que o custo desse reagente restringe sua aplicação em polpas químicas. O aumento sensível do uso de peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas químicas não se limita apenas às restrições ambientais e facilidade de utilização.

A utilização desse reagente permite um ganho significativo na alvura da polpa. Recentemente tem-se desenvolvido o uso do peróxido de hidrogênio na deslignificação com oxigênio (OP), em alta temperatura (Phot), pressurizado (PO) e catalizado (Pcat) (DENCE; REEVE, 1996).

De acordo com Fengel e Wegener (1989, Apud Francisco, 2009), o peróxido de hidrogênio se decompõe em ânions HOO^- , que reagem preferencialmente com a lignina, e com radicais muito reativos, como hidroxila, hidroperoxila e íon peróxido que, apesar de também estarem envolvidos nas reações

de branqueamento, além da lignina, esses radicais acabam por reagir com a celulose, degradando os carboidratos.

Conforme com Navarro (2004), quanto mais alto for o pH, maior a quantidade de lignina removida, devendo estar em torno de 10,8 a 12,2, de modo que valores abaixo do mínimo são insuficientes e acima do máximo são excedentes.

Esses valores de pH se devem à concentração dos íons peridróxidos formados na dissociação do peróxido de hidrogênio. O pH muito elevado faz com que ocorra a formação excessiva desse íon, provocando sua decomposição por meio de reação irreversível, e considerando que a faixa mínima de ativação do mesmo é em torno de pH=9,0 (COLODETTE, 1981).

A concentração do álcali, ou seja, a quantidade que será utilizada do mesmo representa grande importância nas propriedades de resistência da polpa; para utilização de soda como álcali, a quantidade a ser aplicada varia de 0,5% e 5,0% da massa de pasta seca, sendo que, devido à consistência da polpa ser relativamente alta, de 10% a 14%, a concentração de álcali se torna elevada, acelerando a penetração (COLODETTE, 1981).

Dence e Reeve (1996) afirmam que um fator relevante do uso dos peróxidos na extração alcalina é a preocupação com a quantidade de peróxido residual no final do tratamento, que de fato, pode ser desprezível, já que a pasta sofrerá posteriores oxidações em outros estágios.

Siqueira e Silva (2003) ressaltam que, no estágio em que ocorre extração alcalina com peróxido de hidrogênio eventualmente há ausência de residual, já que existe uma grande quantidade de lignina no meio e por isso, deve-se evitar a presença de água com contaminantes orgânicos, metálicos ou resíduos de outros estágios de branqueamento.

3.4 Dióxido de cloro

O branqueamento de polpas por tecnologia ECF tem se tornado cada vez mais importante devido a fatores ambientais e mercadológicos. Esse tipo de branqueamento não utiliza o cloro elementar (Cl_2), sendo sua química fortemente substanciada no uso de dióxido de cloro (EIRAS, 2002; COSTA et al., 2002).

O dióxido de cloro é uma espécie eletrofílica que ataca, predominantemente, os anéis aromáticos com grupos de hidroxílicos fenólicos livres. O uso industrial do dióxido de cloro em substituição ao cloro teve como propósito inicial reduzir as perdas de resistência da polpa causadas pelo cloro e aumentar a seletividade do processo. Um benefício adicional dessa substituição é a redução de compostos organoclorados no efluente de branqueamento. (EIRAS, 2002).

Suas reações químicas são muito complexas, sendo que a formação de produtos depende do pH e da temperatura de reação. Em meio ácido o dióxido de cloro é reduzido a íon cloreto (Cl^-). O dióxido de cloro reage com a lignina por oxidação, tendo como resultado a formação de ácidos carboxílicos que são altamente hidrofílicos, sendo removidos na etapa posterior de extração (SPENGEL et al., 1994 apud COMELATO, 2011).

A implantação do primeiro estágio de branqueamento com 100% de dióxido de cloro requer investimentos de capital em geração de dióxido, materiais e equipamentos especiais, que aumentam o custo total da operação. (EIRAS, 2002).

Entretanto, o dióxido de cloro não vem a ser completamente seletivo, ou seja, suas reações de oxidação não se limitam à lignina, mas se abrangem a celulose. Por essa razão, o excesso de dióxido de cloro pode causar séria degradação da polpa (NAVARRO, 2004).

Dessa forma, Suess et al. (1999) diz que, a quantidade de dióxido utilizada deve ser dominante apenas no primeiro estágio, sendo mantida baixa nos seguintes, obtendo assim, níveis baixos de organoclorados formados.

Segundo Eiras (2002), o estágio com utilização de dióxido de cloro deve ocorrer em dois momentos do branqueamento, acrescentando no intermédio desses, uma extração alcalina, para que a alvura seja mantida alta e estável. Sequencialmente realiza-se a extração alcalina com peróxido de hidrogênio, que, como forte agente oxidante, promove a remoção parcial da lignina e alveamento

químico da polpa, através da transformação de grupos cromóforos em grupos carboxílicos incolores.

O consumo de dióxido de cloro é bem rápido no início, o maior aumento de alvura é obtido nos primeiros cinco minutos de reação. Se o tempo de retenção for prolongado até três horas, a alvura obtida aumenta com quantidade constante de ClO_2 . Acima de três horas haverá menor ganho de alvura e maior risco de reversão, se o dióxido residual for esgotado (IPT, 1988).

O dióxido de cloro como agente oxidante pode ser atribuído à mais alta seletividade do reagente em destruir a lignina sem causar degradação dos carboidratos, preservando a resistência da polpa (SENAI CETCEP, 2001).

A formação dos ácidos dicarboxílicos é observada, em sua maioria, em pH abaixo de 4,0. Esta faixa de pH é própria do primeiro estágio de dioxidação (D_0). Com o aumento do pH nos estágios subsequentes de dioxidação (D_1 e D_2), pode ser observado um decréscimo na proporção destes subprodutos, bem como redução da proporção de produtos mono e diclorados (VOURINEN et al., 1996).

3.5 Peróxido de hidrogênio

Para se obter um branqueamento eficaz do material celulósico, são necessários fortes agentes oxidantes, como por exemplo o peróxido, que se tornaram os substituintes dos reagentes clorados empregados nos processos de branqueamento. (TEODORO et. al., 2011).

Diferentes tecnologias foram desenvolvidas no campo da aplicação do peróxido de hidrogênio na substituição do cloro gás e dos seus derivados, não só para a redução do AOX (haletos orgânicos absorvíveis), ou no abatimento da DQO (Demanda Química de Oxigênio), mas também para a diminuição da reversão da alvura, ou ainda no incremento da produção sem investimentos nos equipamentos geradores de compostos clorados evitando maiores gastos de eletricidade (SIQUEIRA, 2001)

Um estágio de peróxido de hidrogênio (P) final é realizado nas seguintes condições: consistência de 10%, tempo de retenção de 120 minutos e pH final de 10,5. A carga álcali de peróxido utilizado deve ser proporcional à alvura final desejada, no entanto deve ser o suficiente para garantir um pequeno residual ao

final do branqueamento, para que não ocorra reversão alcalina (SIQUEIRA; SILVA, apud COMELATO, 2011).

Com a decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre a formação de radicais hidroxilas, que são altamente reativas deslignificam a polpa, mas também despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose, degradam a celulose, afetando assim, as propriedades físicas e mecânicas da polpa (COSTA *et al.*, 2002).

Metais de transição como o manganês, o ferro e o cobre comprometem a eficiência do branqueamento, pois podem participar das reações de degradação do peróxido de hidrogênio, formando radicais hidroxilas, causando a oxidação das cadeias celulósicas e contribuindo para o escurecimento da polpa (BRASILEIRO, *et al.*, 2001).

O íon hidroperóxido (OOH^-) é a espécie ativa do branqueamento com peróxido. O branqueamento ocorre em meio alcalino, o que favorece a formação do hidroperóxido. O peróxido de hidrogênio possui baixo pH. E nestas condições, somente uma pequena quantidade de peróxido de hidrogênio será ionizada para formar o íon hidroperóxido. A ionização aumenta mediante elevação da temperatura, mas acelera significativamente ao se elevar a alcalinidade (SENAI CETCEP, 2001).

A faixa de pH adequada para se trabalhar com peróxido está entre 10,5 e 11,0, em início de reação. A partir desta faixa são obtidas as alvuras finais mais elevadas. Durante o branqueamento, o pH diminui em função da formação de ácidos orgânicos. Por isso, há necessidade de que uma parte da alcalinidade seja acrescentada. A quantidade de álcali varia de acordo com o teor de peróxido e a consistência da pasta (REEVE, 1983).

O tempo de retenção é determinado de modo a permitir uma baixa quantidade de peróxido de hidrogênio residual na polpa, da ordem de 10 a 20% do valor inicial. O consumo total do peróxido de hidrogênio causará uma reversão da alvura devido à presença de álcali. Um tempo muito prolongado causa reversão de alvura devido a maior exposição da polpa com a solução alcalina (SENAI CETCEP, 2001). A temperatura do processo é inversamente proporcional ao tempo de retenção.

Um estágio de peróxido de hidrogênio (P) final é realizado nas seguintes condições: consistência de 10%, tempo de retenção de 120 minutos e pH final de 10,5. A carga álcali de peróxido utilizado deve ser proporcional à alvura final desejada, no entanto deve ser o suficiente para garantir um pequeno residual ao

final do branqueamento, para que não ocorra reversão alcalina (SIQUEIRA et al, apud COMELATO, 2011).

Com a decomposição do peróxido ocorre a formação de radicais hidroxilas, que são altamente reativas deslignificam a polpa, mas também despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose, degradam a celulose, afetando assim, as propriedades físicas e mecânicas da polpa (COSTA *et al.*, 2002).

A utilização do peróxido de hidrogênio como um estágio final de branqueamento é bastante comum. As primeiras aplicações do peróxido de hidrogênio em polpas químicas foram realizadas nesse estágio. O principal efeito do peróxido no estágio final é o aumento da estabilidade de alvura, embora ganhos consideráveis de alvura possam ser obtidos (COLODETTE, 1981).

O peróxido de hidrogênio, de modo geral, não degrada os elementos essenciais da polpa celulósica e, em razão disso, não gera fontes de instabilidade de alvura. Segundo alguns autores (PERÓXIDOS BRASIL LTDA, s.d., apud COLODETTE), o peróxido de hidrogênio, além de atuar como agente branqueante, oxida grupos carboxílicos e certos grupos carbonila que são responsáveis pela instabilidade da alvura.

3.6 Alvura

O aumento da alvura é o objetivo do branqueamento, visando adequá-la para a fabricação de papel para escrita e impressão. A remoção ou modificação de alguns constituintes da polpa marrom, inclusive a lignina e seus produtos de degradação, extrativos, íons metálicos, carboidratos não celulósicos e impurezas de vários tipos são fundamentais para obter uma elevada alvura (NAVARRO, 2004)

A alvura é muito utilizada pelas indústrias de celulose. Por se tratar de um material amarelado, a celulose absorve radiação violeta e azul-violeta (LEONARDI, 1990). Ao remover os compostos que conferem a coloração amarelada, o processo de branqueamento aumenta a reflexão de radiação na faixa do azul, o que torna a análise de alvura eficiente para o controle do processo de branqueamento (DENCE; REEVE, 1996).

As indústrias de papel necessitam de um controle mais rigoroso das características óticas do seu produto. Portanto, utilizam a análise de brancura, que

ao avaliar a reflectância em toda a região do visível, expressa um valor para o branco mais coerente com a percepção do olho humano (MANFREDI, 2014).

Em princípio, o alvejante ótico é um corante fluorescente que absorve parte da radiação ultravioleta incidente, aumenta o seu comprimento de onda pela fluorescência e a reflete na forma de luz azulada. Tal fenômeno aumenta a quantidade de luz visível emitida pelo papel. A luz fluorescente azulada compensa a tonalidade amarelada natural da celulose, resultando assim num nível de claridade mais alto do que a cor original (ALÉN, 2000 apud, MANFREDI 2014). Os alvejantes possuem em sua estrutura molecular elétrons no estado fundamental (S_0) que passam para um estado excitado (S_1) após a absorção da energia UV de um fóton (PELISSARI et al., 2003).

O ensaio de alvura é especialmente indicado para análise de materiais brancos é de fácil execução e fornece resultados rápidos e precisos, por isso é muito utilizada no monitoramento nas linhas de produção de celulose e papel. Este ensaio pode ser utilizado de forma satisfatória no monitoramento da degradação da celulose e sua estabilidade é frequentemente estudada (COSTA, 2001; COSTA et al. 2003).

A alvura é medida em 457 nm de comprimento de onda em equipamento capaz de fornecer iluminação difusa e as observações são feitas em termos da refletância absoluta. As medidas de refletância em luz azul são originalmente utilizadas como indicativo do grau de branqueamento adquirido pela polpa celulósica, portanto muito importante no controle de qualidade dos produtos (TAPPI-525, ISO 2470). O ensaio de alvura é especialmente indicado para análise de materiais brancos é de fácil execução e fornece resultados rápidos e precisos, por isso é muito utilizada no monitoramento nas linhas de produção de celulose e papel. Este ensaio pode ser utilizado de forma satisfatória no monitoramento da degradação da celulose e sua estabilidade é frequentemente estudada (COSTA, 2001; COSTA et al. 2003).

Durante a fabricação de papel de impressão e escrita, é muito importante que o papel apresente um branco neutro. O controle das propriedades ópticas, como o grau de brancura do papel, no seguimento gráfico, por exemplo, influencia diretamente na qualidade da impressão. Em princípio o alvejante óptico é um corante fluorescente que absorve parte da energia na faixa do ultravioleta próximo

incidente, aumenta seu comprimento de onda através da fluorescência, reemitindo-a na forma de luz azulada (GULLICHSEN, 2000).

O nível de alvura final da polpa certamente afeta a demanda de alvejantes ópticos durante a fabricação de papel, porém não existe uma correlação direta entre consumo de alvejante ótico e alvura final, sendo o método de branqueamento da polpa, especialmente do estágio final de branqueamento, também importante no que se refere a esta demanda. (BARBOSA et al, 2010).

A reversão de alvura também foi avaliada neste estudo, pois a estabilidade de alvura se deve principalmente aos grupos residuais presentes na polpa branqueada, tais como: lignina residual, carboidratos oxidados, ácidos hexenurônicos, extrativos e 63 metais de transição (EIRAS, 2002).

3.7 Reversão de alvura

A manutenção da alvura da polpa celulósica ao longo do tempo é um indicador de qualidade para os processos de fabricação da polpa branqueada. A sua instabilidade leva a um decréscimo no valor da alvura após o branqueamento, e é denominado de reversão de alvura (EIRAS, 2005).

Esse é um importante critério na produção de celulose, principalmente quando a polpa será para a fabricação de papéis para impressão e escrever, impressão gráfica e para papéis especiais. Os mecanismos de reversão de alvura são bastante complexos, envolvendo um grande número de reações simultâneas, incluindo alta temperatura, luz, radiação, umidade, composição química da polpa e produtos químicos utilizados (HOLMBOM et al., 2000).

Segundo Forsskähl et al. (2000), a instabilidade de alvura da polpa devido a reversão pode ser influenciada por três fatores: o tipo de matéria-prima (*softwood* ou *hardwood*, idade, taxa de crescimento, condições edáficas de plantio, etc.), o processo de fabricação (tipo de processo, parâmetros de processo, sequência de branqueamento, água e íons metálicos) e o tempo de estocagem aliados às condições do ambiente (luz, oxigênio, circulação de ar, calor, umidade, etc).

Ao se estudar o processo de fabricação, Chirat et al. (1997) aludem que a sequência de branqueamento utilizada no processo exerce influência significativa no grau de estabilidade da alvura da polpa celulósica. A lignina residual é apontada

como sendo uma das fontes causadoras da instabilidade de alvura em polpas branqueadas de eucalipto.

Entretanto, é bem consolidado na literatura que em tecnologias de branqueamento ECF, a lignina não é a maior causadora de reversão, uma vez que nos estágios finais de branqueamento praticamente toda lignina já foi removida (EIRAS et al., 2009, COLODETTE et al., 2006; VENTORIM et al., 1999). Acredita-se que o processo de reversão de alvura em polpas químicas é acelerado pela presença de grupos carbonilas e carboxilas, extrativos, íons metálicos e HexA's (COSTA et al., 2003; BOUCHARD et al., 2000).

A reversão de alvura é influenciada pelas condições operacionais usadas como tipos de cozimento, tipo de sequência de branqueamento e arranjo dos estágios, tipo e dosagem de reagentes bem como pelo tipo de madeira utilizada. Contudo, algumas fontes de instabilidade presentes na polpa branqueada aceleram a reversão, sendo as principais fontes lignina residual, extrativos, metais de transição, carboidratos oxidados (grupos carbonilas e carboxilas), ácidos hexenurônicos e teor de halogênios orgânicos (HOLMBOM et al, 2000 apud DEMUNER, 2014).

Por outro lado, tempo de exposição, pH e teor de umidade da polpa apresentam efeito significativo na reversão de alvura causada por influência do calor (FORSSKÄHL et al, 2000; EIRAS, 2005 apud DEMUNER, 2014).

A sequência de branqueamento empregada tem uma forte influência na reversão de alvura. As polpas celulósicas TCF (Totalmente livre de clor) são mais instáveis que as polpas ECF (livre de clora elementa), pelo fato do primeiro tipo de branqueamento utilizar sequências com muitos estágios com oxigênio e peróxido de hidrogênio, dois reagentes que proporcionam alta alvura, porém baixa estabilidade da mesma quando comparada às polpas branqueadas pelas sequências ECF (EIRAS e COLODETTE, 2005; CADENA et al., 2010 *apud* DEMUNER, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Na realização deste trabalho utilizou-se polpa kraft de eucalipto deslignificada com oxigênio proveniente de uma empresa do setor de celulose.

4.2 Métodos

Foram realizados os estágios de branqueamento, $D_0(E+P)D_1D_2$, $D_0(E+P)D_1P$, $A_{ht}D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{ht}D_0(E+P)D_1P$, das amostras de polpa deslignificada com oxigênio, e, posteriormente as análises, kappa, alvura A.D. (*Air Dry*), alvura O.D. (*Over Dry*), e reversão de alvura.

4.2.1 Branqueamento

Utilizou-se neste trabalho amostras de polpa celulósica deslignificada com oxigênio proveniente de uma indústria de celulose, destas amostras foram utilizadas para a sequência de branqueamento: $D_0(E+P)D_1D_2$, para a sequência $D_0(E+P)D_1P$, para $A_{ht}D_0(E+P)D_1D_2$, e para a sequência $A_{ht}D_0(E+P)D_1P$ seguindo as condições de branqueamento da Tabela 1.

Tabela 1- Condições de branqueamento das sequências.

Condições	Estágios de branqueamento					
	D_0	A_{HT}	(E+P)	D_1	D_2	P
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min.	30	120	60	180	180	120
Temperatura, °C	60	95	70	70	70	95
pH final	6,48	3,24	11,43	6,29	6,72	8,75
NaOH, kg/t	-	-	8,0	Otim.	Otim.	8,0
H ₂ SO ₄ , kg/t	Otim.	Otim.	-	Otim.	Otim.	-
O ₂ , %	-	-	-	-	-	2,0
ClO ₂ , kg/t como Cl ₂	FK ¹ =0,2	-	-	6	Otim.	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	3,0	-	-	3,0
Otim. = Orimizado.		Fonte: Autor				

4.2.1.1 Branqueamento com dióxido de cloro (D_0 , D_1 e D_2).

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 300,0 g de polpa absolutamente seca (a.s.). O licor de branqueamento contendo ClO_2 , H_2O (para acerto da consistência, Tabela 1), H_2SO_4 ou $NaOH$ será adicionado à polpa em temperatura ambiente e misturado manualmente. A quantidade $NaOH$ ou H_2SO_4 para controle de pH será determinado a partir de estudo prévio com miniamostras de polpa. Em seguida o material será aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostatizado, onde será mantido pelo tempo estabelecido. Posterior ao tratamento, serão extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa será lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar o excesso de água, e em seguida colocada em sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras para análise de alvura.

4.2.1.2 Hidrólise ácida em alta temperatura (Aht)

A hidrólise ácida foi efetuada com amostras de 300,0 g de polpa a.s em sacos de polietileno. O licor de branqueamento contendo H_2O (para acerto da consistência, Tabela 1) e H_2SO_4 será adicionado à polpa em temperatura ambiente, e misturado manualmente. O requerimento de H_2SO_4 para controle de pH será realizado em estudo prévio com miniamostras. O material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostatizado, onde permanecerá pelo tempo estabelecido, de acordo com a Tabela 1. Terminado o tratamento, serão extraídas amostras do licor residual para análises de pH. A polpa será lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca.

Posteriormente a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno para dispersão e homogeneização. Foram retiradas amostras para análise de alvura.

4.2.1.3 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)

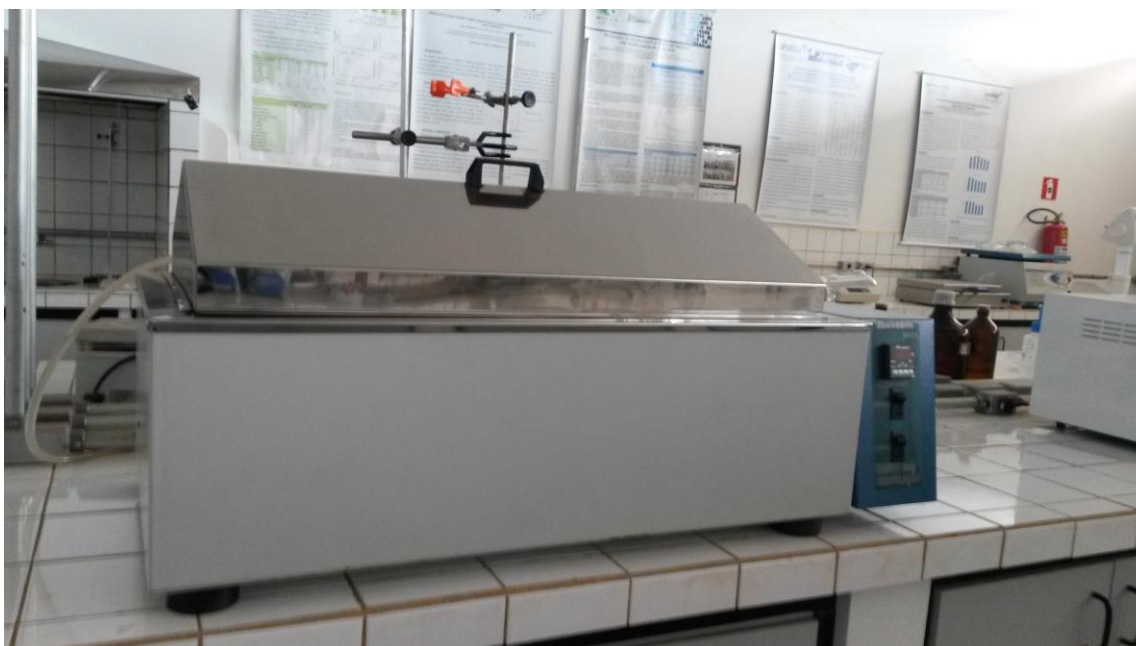
A extração alcalina com peróxido de hidrogênio foi realizada em sacos de polietileno com amostras de 300 g a.s. Foi adicionado à polpa uma mistura de água para ajuste da consistência, NaOH e H₂O₂ para o branqueamento e ajuste do pH. Após a mistura manual, a polpa será pré-aquecida em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostatizado, por tempo e temperatura determinados na Tabela 1. Em seguida serão extraídas amostras do licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio, para posterior lavagem com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca. A polpa será centrifugada para eliminar excesso de água, transferida para sacos de polietileno, dispersada e homogeneizada. Serão retiradas amostras de polpa para análise de alvura.

4.2.1.4 Peróxido de hidrogênio (P)

Nesta etapa foi utilizada amostra de 300 g de polpa absolutamente secas, para que seja adicionada a cargas álcali, água, NaOH e H₂O₂. Também foi efetuada em sacos de polietileno. Após a mistura manual, a polpa será pré-aquecida em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e depois levada a um banho de vapor termostatizado, onde será mantida pelo tempo e temperatura determinados na Tabela1. Terminada a reação, serão extraídas amostras do licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água, transferida para sacos de polietileno, dispersada e homogeneizada.

O controle da temperatura dos estágios foi realizado pelo banho de vapor termostatizado (Figura 1).

Figura 1- banho termostatzado



Fonte: Autor

Após cada etapa de branqueamento foram feitas as folhas (Figura) com a polpa branqueada.

Figura 2 - Secagem das Folhas



Fonte Autor

As análises necessárias a cada estágio são:

D_0 – alvura A.D % ISO.

A_{ht} – alvura A.D % ISO, número kappa e viscosidade.

E+P-alvura A.D % ISO, número kappa.

D_1 - alvura A.D % ISO.

P- alvura A.D e O.D % ISO, reversão de alvura.

D_2 - alvura A.D e O.D % ISO, reversão de alvura.

Na tabela 2, estão apresentadas as metodologias de cada análise.

Tabela 2- Métodos da TAPPI utilizados nas análises da polpa.

Parâmetro Utilizado	Metodologia
Alvura	TAPPI - 525 om 92
Reversão de Alvura (Alvura O.D % ISO)	TAPPI - 525 om 92 (4 h, 105±3°C, 0% U.R.)

Fonte: Autor

Neste trabalho também foi calculada a concentração do residual.

Residual (Equação 1):

$$\frac{V * N * Eq.g.}{Valíquota} = \text{g/L, Equação 1}$$

Onde:

V = volume de tiosulfato gasto em mL;

N = normalidade do tiosulfato de sódio (0,1);

$Eq.g.$ = Equivalente em grama ($H_2O_2 = 17,0$ e $Cl_2=35,5$);

$Valíquota$ = Volume da alíquota em mL.

Para efetuar o branqueamento é necessário o acerto de consistência, que pode ser feito a partir do teor absolutamente seco da polpa, peso total da mistura, e volume de água necessário.

Teor absolutamente seco (teor a.s.) ou consistência da polpa (Equação 2)

$$CST = \frac{\text{peso da polpa seca}}{\text{peso da polpa úmida}} * 100, \text{ Equação 2}$$

Peso total da mistura (polpa+água+reagentes) à consistência de 10% (Equação 3).

A g - 10%

P_{TOTAL} - 100%

P_{TOTAL} = (Ax10) g, Equação 3

Portanto o volume de água necessário para acerto de consistência é:

$$P_{\text{ÁGUA}} = P_{\text{TOTAL}} - P_{\text{P.U.}} - P_{\text{REAGENTES}}$$

P_{P.U.} - peso da polpa úmida

Densidade de água é igual a 1 → B g de água = B mL de água = volume de água.

Para calcular o volume de reagente é necessário saber a concentração dos reagentes, a porcentagem de reagente a ser aplicado e a massa a.s da polpa.

Concentração do reagente (Equação 4):

$$\frac{\% * C * 10}{100 - CST} = \text{g/L}, \text{ Equação 4}$$

Onde:

C = concentração do reagente

CST = consistência do estágio

% = porcentagem de reagente aplicado em kg/t

Cálculo do volume dos reagentes (Equação 5)

Exemplo:

70 g a.s. de polpa de celulose- massa a.s

5 kg/t de B- % reagente aplicado;

B à concentração de 40 g/L.

Equação 5:

$$Volume = \frac{\% \text{ reagente} \times \text{massa a.s} \times 10}{\text{concentração}_{\frac{g}{L}} \text{ da solução}} = \frac{0,5 \times 70 \times 10}{40} = 18,75 \text{ mL}$$

$$\text{Observação: } \frac{5 \text{ kg}}{t} = \frac{5 \text{ kg}}{1000 \text{ kg}} = \frac{0,5}{100} = 0,5 \text{ \%}.$$

4.3 Determinação do Kappa

Equipamentos e Reagentes

Beckers de 50 mL; Pipeta volumétrica de 10 mL; Proveta de 10 mL; Proveta de 100 mL; Bureta de 25 mL, com graduação de 0,1 mL; Agitador magnético; Barras magnéticas (peixinho); Cronômetro; Termômetro; Solução de permanganato de potássio 0,1 ± 0,0005N (KMnO₄); Solução de tiosulfato de sódio 0,1 ± 0,0005N (Na₂S₂O₃); Solução de iodeto de potássio 1,0N (KI); Solução de ácido sulfúrico aproximadamente 4N; Solução de amido 0,5%; Água deionizada.

Procedimento

Foi dividido 5 mL pelo número kappa estimado para obter o peso seco que da amostra, pesar o mais exato possível do resultado estimado.

Mediu-se 75 mL, em uma proveta de 100 mL, para desintegrar o corpo de prova do ensaio utilizou o agitador magnético com o auxílio de um peixinho. Com o auxílio da pipeta de 10 mL adicionou a solução de permanganato de potássio 0,1N e

10 mL de solução de ácido sulfúrico 4N num becker de 50 mL e rapidamente acrescentou ao corpo de prova desintegrado, simultaneamente disparou-se o cronômetro. Lavou o becker de 50 mL e adicionou à mistura de reação. Após 5 minutos de reação foi mensurado a temperatura. Ao final de 10 minutos cessa a reação adicionando 5mL de solução de iodeto de potássio 1N.

Foi titulado o iodo livre na suspensão com a solução de tiosulfato de sódio 0,1N, imediatamente depois da mistura. Adicionou algumas gotas de amido próximo do final da titulação e titular até a viragem (Figura 3). Fazer uma determinação em branco.

Figura 3 - Viragem na determinação kappa



Fonte: Autor

Calcular o número Kappa como segue Equação 6:

$$K = \frac{p * f * T}{W} , \text{Equação 6.}$$

Onde:

$$p = \frac{(b-a) * N}{0,1} \quad T = (25 - t) * 0,013 + 1$$

f = fator de correção do consumo de KMnO_4 a 50%; dependendo do valor de p .

Tabela 3.

W = peso em gramas da pasta seca;

p = mililitros de solução de permanganato de potássio 0,1N consumido pelo corpo de prova;

b = mililitros de solução de tiosulfato de sódio 0,1N consumido na prova em branco;

a = mililitros de solução de tiosulfato de sódio 0,1N consumido no ensaio;

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

t = temperatura da solução;

T = fator de correção da temperatura para 25 °C.

Tabela 3- Fator de correção para consumo de 50% de KMnO_4 (f)

TAPPI - 236 om 99

KKMnO ₄ cons.	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	
F	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977	
KmnO ₄ cons.	20,0	20,5	21,0	21,5	22,0	22,5	23,0	23,5	24,0	24,5	
F	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998	
KmnO ₄ cons.	25,0	25,5	26,0	26,5	27,0	27,5	28,0	28,5	29,0	29,5	
F	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019	
KmnO ₄ cons.	30,0	30,5	31,0	31,5	32,0	32,5	33,0	33,5	34,0	34,5	35,0
F	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042	1,044

4.4 Análise da influência do pH na reversão de alvura

Procedimento

Ao final de cada sequência de branqueamento foram feitas oito folhas em diferentes pH, onde o pH variava de 3 a 10, em cada folha havia aproximadamente 5 g a.s. de amostra e 1 litro de água deionizada, batida em liquidificador para sua homogeneização, em seguida foi aferido o pH no pHmetro. Para o controle do pH foram utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou hidróxido de sódio (NaOH). Após o controle do pH as folhas foram produzidas no equipamento formador de folha e colocadas para secar. Também foi feita uma folha sem a indução do pH, ou seja, com o pH resultando do final de cada sequência de branqueamento.

4.5 Alvura A.D % ISO

Equipamentos e Reagentes

Datacolor 2000 (Figura 5), acoplado ao computador.

Procedimento

Depois de secas as amostras (folhas) foram coletadas e preparadas para a mensuração da alvura no equipamento DATACOLOR.

Figura 4 - DATACOLOR



Fonte: Autor

4.6 Determinação de alvura O.D. % ISO (Reversão).

Equipamentos e Reagentes

Datacolor 2000, acoplado ao computador; Estufa ($\pm 105^{\circ}\text{C}$).

Procedimento

Foram colocadas as folhas na estufa ($\pm 105^{\circ}\text{C}$) por 4 hora. Em seguida, foram retiradas da estufa e após deixadas esfriar em sala climatizada e mediu-se a alvura de folhar secas em estufa O.D.(*Over Dry*) % ISO no Datacolor 2000 conforme segue. A reversão é a diferença entre alvura de folhas secas ao ar livre A.D (*Air Dry*) e alvura de folhas secas em estufa O.D (*Over Dry*).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Alvura

Em busca do estágio que apresenta a melhor alvura e menor reversão de alvura, foi analisada as seguintes sequências, $A_{ht}D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{ht}D_0(E+P)D_1P$, $D_0(E+P)D_1D_2$, $D_0(E+P)D_1P$ e como o pH influencia nesses casos

Tabela 4 mostra os resultados finais de cada sequência de branqueamento.

Tabela 4 – Resultados das sequências

	$D_0(E+P)D_1D_2$	$A_{ht}D_0(E+P)D_1D_2$	$D_0(E+P)D_1P$	$A_{ht}D_0(E+P)D_1P$
Alvura	89,5	91,1	91,1	91,8
Alvura revertida	87,7	89,8	90,1	91,0
pH	6,7	6,7	8,3	9,2
Reversão de Alvura	1,8	1,3	1	0,8

Fonte: Autor

Pode-se observar que a alvura obtida ao final de cada sequência varia entre 89,5 e 91,8. Enquadrando-se as normas de qualidade estipuladas pelo mercado. A implementação dos estágios de hidrólise ácida e do peróxido de hidrogênio atingem com maior facilidade a alvura desejada no mercado consumidor de celulose e papel.

5.2 Reversão de alvura

A implementação da hidrólise ácida na sequência ECF reduziu consideravelmente a reversão de alvura na polpa, conforme visto na Tabela 4 uma possível explicação dessa diminuição da reversão de alvura é que o estágio de hidrólise ácida tem a capacidade de remover os ácidos hexanurônicos e também os metais de transição como o ferro que é um metal que apresenta uma coloração muito intensa quando é oxidado a Fe^{+3} . Conforme Devenyns (1997) os ácidos hexenurônicos não são desejáveis nos processos de branqueamento, pois além de consumirem os reagentes químicos do branqueamento, causam um aumento na sua habilidade de quelar metais, comparado com seu precursor, o ácido 4-O-metil glicurônico e, conseqüentemente, uma maior reversão de alvura.

As sequências onde o peróxido de hidrogênio substituiu o dióxido de cloro no último estágio de branqueamento da sequência ECF como mostrada na Tabela 4 resultou em um decréscimo da reversão de alvura, resultados semelhantes foram encontrados por Colodette (1981), conforme citado anteriormente.

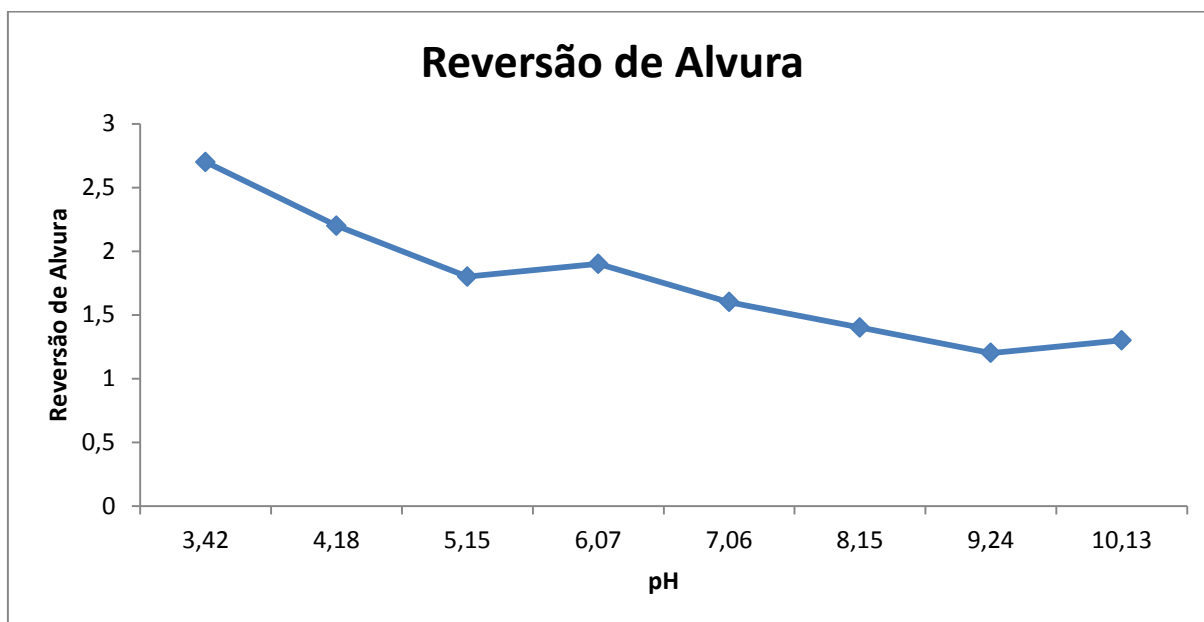
A sequência que foi implementada a hidrólise ácida no início da sequência e a substituição do dióxido de cloro por peróxido de hidrogênio no estágio final resultou em um decréscimo da reversão de alvura e um aumento na alvura, como apresentados na Tabela 4. O ganho de alvura tem relação com a remoção dos ácidos hexenurônicos no estágio de hidrólise ácida, pois é atua como agente que causa instabilidade de alvura, como afirma Buchert et al (1997) grupos de ácidos urônicos têm efeito comprovado na instabilidade de alvura de polpas kraft. O peróxido de hidrogênio por sua vez também contribui para a alvura da polpa, de acordo citados por Colodette (1981)) o peróxido de hidrogênio, de modo geral, não degrada elementos essenciais da polpa celulósica e, em razão disso, não gera fontes de instabilidade de alvura. O peróxido de hidrogênio, além de atuar como agente de branqueamento, oxidam os grupos carxílicos e certos grupamentos carbonilas que são responsáveis pela instabilidade de alvura.

Logo, pode-se afirmar que a sequência que obteve os resultados menores de reversão de alvura foi obtido pela sequência com a implementação do estágio de hidrólise ácida no início e a substituição de dióxido de cloro pelo peróxido de hidrogênio ao final da sequência. Suess et al (2004) e Forsstrom et al (2006) relatam que sequências de branqueamento iniciadas com hidrólise ácida a quente produz polpa branqueadas com baixo teor de HexaA. E conforme Sixta et al (2006) a introdução de um estágio de peróxidação no final da sequência de branqueamento melhora a estabilidade da alvura da polpa.

5.3 Análise da reversão de alvura em diferentes pH.

Foram analisadas em cada sequência de branqueamento o comportamento do pH na reversão de alvura.

A Figura 5 mostra o comportamento da sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ em diferentes pH.

Figura 5 - Sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ em diferentes pH.

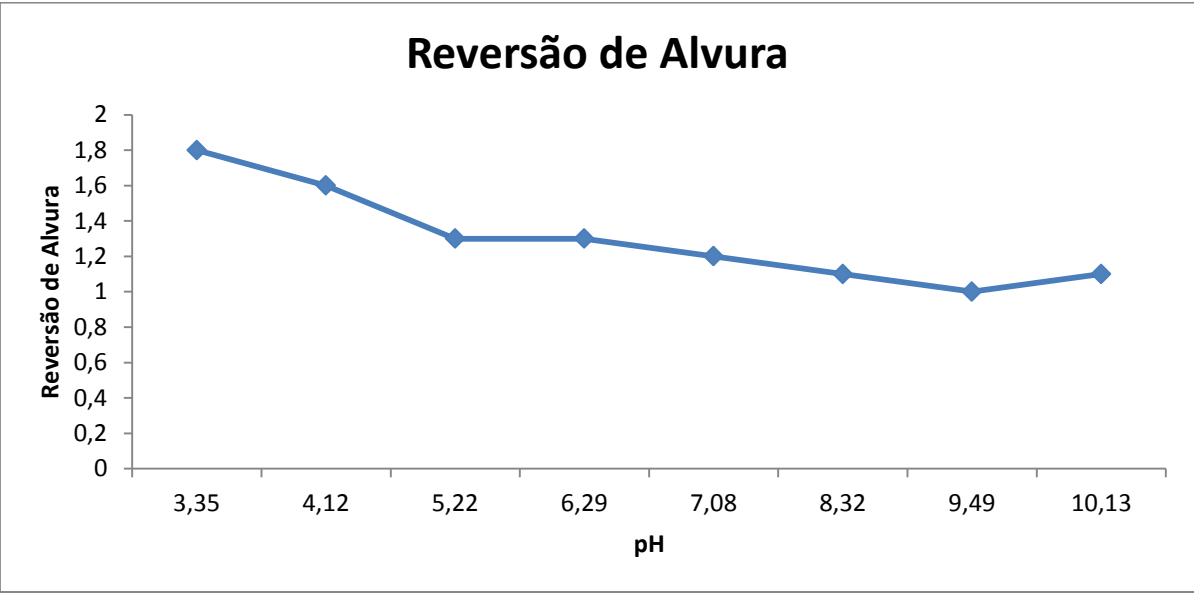
Fonte: Autor

Na Figura 5 foi estudada a reversão de alvura da polpa da sequência $D_0(E+P)D_1D_2$. A variação do pH foi de 3 à 10. O pH possui grande efeito na reversão de alvura sendo que quanto mais ácida a polpa maior a reversão de alvura da mesma. Tem sido relatado que, para uma polpa de celulose com alto conteúdo de hexA, a melhor maneira de estabilizar a alvura, sem remover os hexA, é pelo ajuste do pH da polpa cerca de 8,0 antes da secagem (Forsstrom et al., 2007; Eiras et al., 2008). Um estágio final de dioxidação pode resultar na formação de novas quinonas, além de não eliminar os grupos já existentes.

O comportamento da reversão de alvura da polpa em relação ao pH foi semelhante nas demais sequências, como pode se observado na Figura 6, Figura 7 e Figura 8.

A Figura a seguir traça o comportamento da sequência $A_{ht}D_0(E+P)D_1D_2$ em diferentes pH.

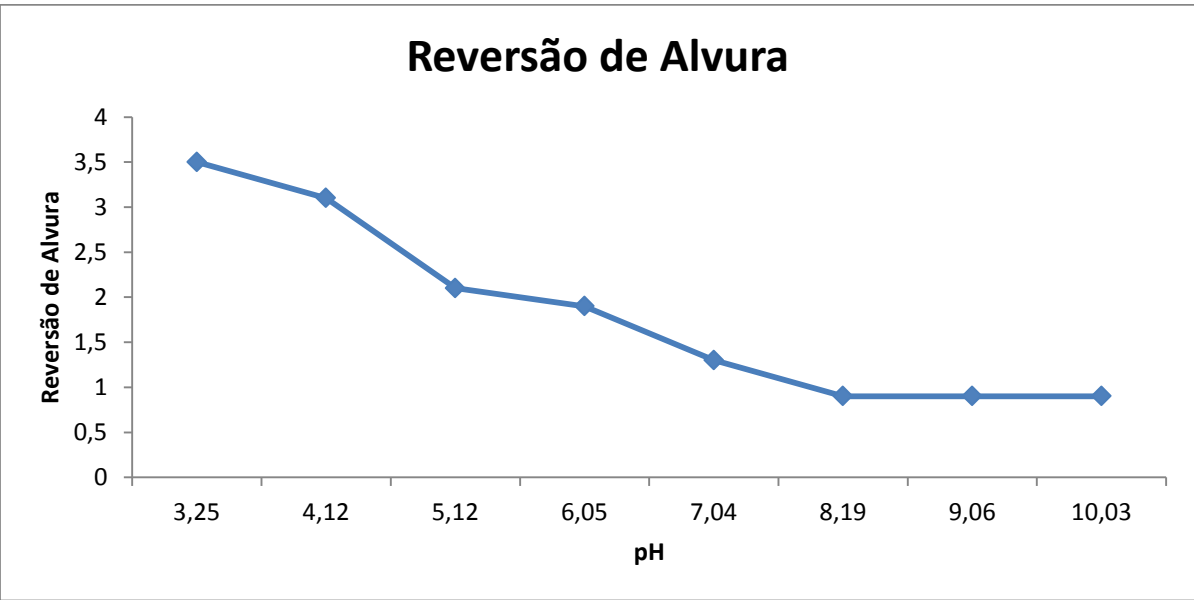
Figura 6 - Sequência $A_{nt}D_0(E+P)D_1D_2$ em diferentes pH.



Fonte: Autor

A Figura a seguir mostra o comportamento da sequência $D_0(E+P)D_1P$ em diferentes pH.

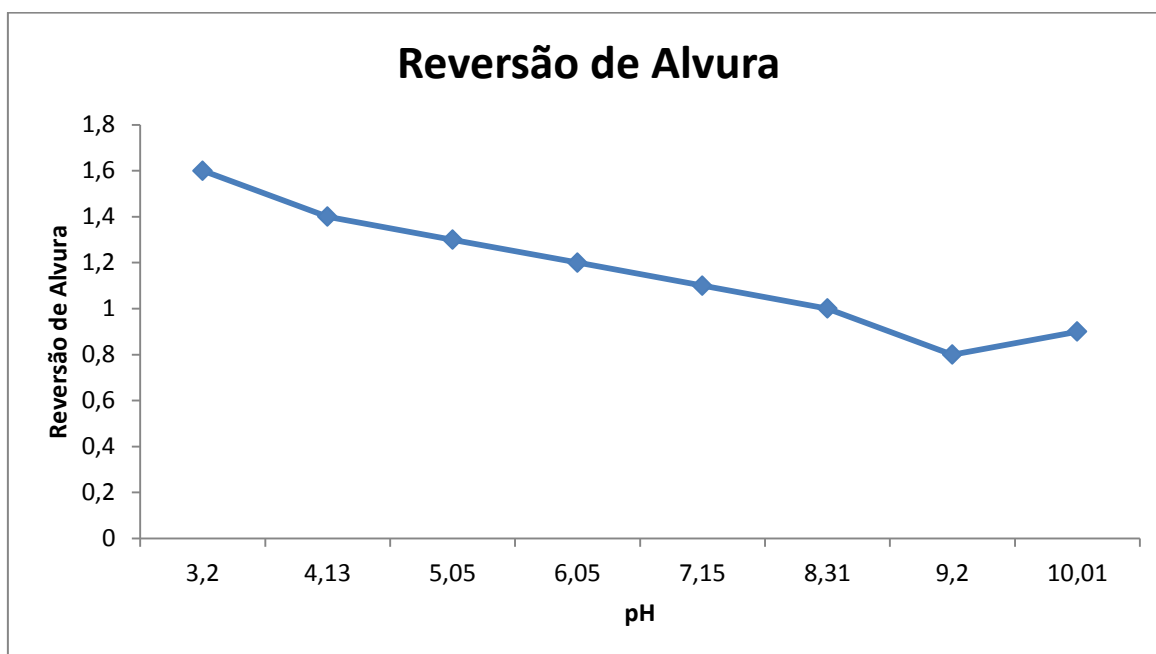
Figura 7 - Sequência $D_0(E+P)D_1P$ em diferentes pH.



Fonte: Autor

A Figura a seguir mostra o comportamento da sequência $A_{ht}D_0(E+P)D_1P$ em diferentes pH.

Figura 8 - Sequência $A_{ht}D_0(E+P)D_1P$ em diferentes pH.



Fonte: Autor

Analisando a influência do pH na reversão de alvura nas quatro sequências encontradas, em cada Figura apresentada anteriormente, o pH que apresentou um resultado com a menor reversão de alvura foi o pH 9,0.

A formação de quinonas se dá em pH ácido e também podem ser formada pela acidificação da polpa após um estágio alcalino. E essas quinonas quando não eliminadas aumentam a reversão de alvura da polpa.

A Tabela 5 mostra o comportamento da reversão de alvura em pH 9.

Tabela 5 - Reversão de alvura em pH 9.

	$D_0(E+P)D_1D_2$	$A_{ht}D_0(E+P)D_1D_2$	$D_0(E+P)D_1P$	$A_{ht}D_0(E+P)D_1P$
Alvura	89,5	90,7	91,3	92,1
pH	9,24	9,49	9,06	9,2
Reversão de Alvura	1,2	1,0	0,9	0,8

Fonte: Autor

Com base na Tabela 5 podemos analisar a influência de cada sequência em pH 9. A implementação dos estágios de hidrólise ácida e do peróxido de hidrogênio resultou em uma menor reversão de alvura mesmo quando a polpa foi analisada em pH 9,0.

6 CONCLUSÃO

O estágio de hidrólise ácida reduz o consumo de dióxido de cloro e reduz a reversão de alvura.

O estágio de peróxido de hidrogênio reduz o consumo de dióxido de cloro e melhora a reversão de alvura.

O pH final 9 é o que apresenta o melhor resultado com relação a reversão de alvura em todas as sequencias estudadas. Entre esses resultados, a sequência com melhor resultado foi a com o estágio de hidrólise ácida no início e peróxido de hidrogênio ao final da sequência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA B, M; COLODETTE J. L.; GOMES F. J. B. Estudo do controle do branqueamento da celulose pela a brancura da polpa. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA QUÍMICA, 3º., 2010, Rio de Janeiro.

BARROS, N. F.; COMERFORD, N. B. Sustentabilidade da produção de florestas plantadas na região tropical. In: Tópicos em Ciência do Solo. II, p 487, 2002.

BONALDO, M. R. Estudo de branqueamento de polpa kraft de eucalipto utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante - Araraquara : UNESP, 1998. 88 p.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel – **Relatório estatístico** 2012/2013. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/rel2012.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2015

BRASILEIRO, L. B., COLODETTE, J. L., PILÓ-VELOSO, D.. A utilização de perácidos na designificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, Vol. 24, Nº 6, p.819-829, 04 abr. 2001.

BULLA, R.; GIONZALES, G. S.; PELLEGRINI, F. I. **Acid hydrolysis process of cellulosic and lignocellulosic materials digestion vessel and hydrolysis reator.** PI0500534-5, 2005.

CHAKAR, F. S. et al. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. Tappi Journal, v. 83, n. 11, p. 62-68, 2000.

CHIRAT, C.; DE LA CHAPELLE. Heat and light-induced brightness reversion of bleached chemical pulps. J. Pulp Paper Sci. 25, p 201, 1999.

COLODETTE, Jorge. **Utilização de peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa kraft de eucalipto.** 1981. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.

COMELATO, J. S. **Efeito de reagentes de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose kraft de eucalipto**. 2011. 113f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

COSTA, M. M. ; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A.; FILHO, C. L. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas Kraft branqueada de *Eucalyptus spp*. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Anais, Viçosa, MG, 2003.

COSTA, M. M. et al. Branqueamento ECF de baixo investimento para a produção de 1 milhão adt/ano na CENIBRA. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL, 2000, Iguazu, Argentina. Proceedings... Iguazu: CIADICYP, 2000. Não paginado.

COSTA, M. M. FONSECA, M. J. O.; PIMENTA, D. L Processo de branqueamento com estágio de hidrólise ácida a quente (Ahot) para polpa Kraft-O2 de *Eucalyptus spp*. ABTCP. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34, 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2001..

COSTA, M. M., FONSECA, M. J.O; SANTOS, C. A.; FILHO, C. A, Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueada de *Eucalyptus ssp*. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALÍPTO, 2003, Viçosa, MG. **Anais...** Viçosa, MG, 2003.p. 328-348.

COSTA, M. M.; SANTOS, J. R. C.; SANTOS, C. A.; SHACKFORD, L. D.;LEPORINI FILHO, C.; VENTORIM, G. Minimizando investimentos na otimização de seqüência ECF para aumento de capacidade de produção na Cenibra. In: 105 CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002. CD-Room.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Branqueamento de pastas celulósicas**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, IPT, 1978. n.3, 66p.

DANILAS, R. M. Branqueamento de Pastas Celulósicas. In: D'ALMEIDA, M. L. O.(Coord.). **Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**. São Paulo: Instituto

de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, IPT, 1988. v.1. Cap. IX, p. 427-512.

DE LA CHAPELLE, V.; CHIRAT, C.; GARNIER, N.; MARY, G. Proc. CTP Fórum. DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press. 1996. 800p.

DEVENYNS, J.; Chauveheid, E.; *Proceedings of the 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Montreal, Canada, 1997.

EIRAS, K. M. M. **Otimização do estágio de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura**. 2002. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 2002.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L.; LIMA, M. M.; ARAÚJO, G. T.; KEULLER, L. M. Causas principais da instabilidade de alvura de polpas Kraft de eucalipto. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Anais, Viçosa, MG, 2003.

EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J.L. **Investigation of eucalyptus Kraft pulp brightness stability**. Journal pulp and paper science, Canadá, v. 31, n.1, p. 11-13. 2005.

ELIAS, A. M.; **Ação das enzimas de *Ceriporiopsis subvermispora* no Biobranqueamento de polpas Kraft de *Eucalyptus grandis***. Lorena, 2007. 106f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo.

FERREIRA, J. C. J. Efeito de agentes branqueadores óticos x reversão de brancura no processo de fabricação de papel couché. 2004. 54 p. Monografia (Especialização em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

FORSSKÄHL, I.; GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Brightness reversion. In: **Papermaking science and technology**. (Ed). Atlanta: Tappi Press, p. 277-350, 2000.

FRANCISCO, R.P. **Avaliação do comportamento da polpa CTMP frente ao branqueamento com peróxido de hidrogênio: utilização de dióxido de carbono no estado sub/supercrítico.** São Carlos, 2009. 262f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo.

GELLERSTEDT, G.; DAHLMAN, O. **Recent hypotheses for brightness reversion of hardwood pulps.** In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, Viçosa, MG, 2003.

GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E. L. On the structure and reactivity of residual lignin in kraft pulp fibres. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1991, Stockholm. **Proceedings...** Stockholm, 1991, p. 73.

GULLICHSEN, J. H. et al. Hannu Forest Products Chemistry. Finland: Tappi, 2000.

GUVEN, E.; GENCO, J. M.; MILLER, W. Medium consistency oxygen delignification of southern hardwoods. Fundamentals and applications in pulping, papermaking, and chemical preparation: the Forest Products symposium. AIChE symposium series: v. 92, n. 311, p. 10, 1995.

HOLMBERG, M. Dyes and fluorescent whitening agents. In: NEIMO, L. (Ed.). Papermaking chemistry. Helsinki: PI/TAPPI, 1999. p. 305-320.

HOLMBOM, B.; GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.; STENIUS, P. Paper and board grades. In: **Papermaking science and technology series.** (Ed). Atlanta: Tappi Press, p. 107-169, 2000.

IPT. Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, São Paulo 1988.

LIN, J.; CHANG, Y.; HSU, Y. Degradation of cotton cellulose treated with hydrochloric acid either in water or in ethanol. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 23, n. 6, p. 1548-1553, Aug. 2009.

LJUNGGREN, S. C. & JOHANSSON, E. C., "The kinetics of lignin structures during oxygen bleaching: Part 4 – The reactivities of different lignin model compounds and the influence of metal ions on rate degradations", **Journal of wood chemistry and technology**, v. 14, n. 4, p.507, 1994.

MANFREDI, Mauro; COLODETTE, Jorge Luiz; OLIVEIRA¹, Rubens Chaves de. EFEITOS DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO NA AÇÃO DE ALVEJANTES ÓTICOS EM CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. **Cerne**, Lavras, p.1-8, abr. 2014.

MIELI, J. C. A. **Sistema de Avaliação Ambiental na Indústria de Celulose e Papel**. 2007. 99f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.

NAVARRO, R. M. S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes** - Campinas-SP: Unicamp, 2004. 111p.

PELISSARI, P. R. B.; SEVRINI, G. I.; HOFFMAN, P. Fatores determinantes no consumo de alvejante ótico na produção de papel branco. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 36., 2003, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 2003. 1 CD-ROM.

PIOTTO, Zélia Chittolina. **Eco-eficiência na indústria de celulose e papel**. 357 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003. Disponível em: <http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/teses/tese_zeila_c_piotto.pdf> Acesso em: 11 set. 2015.

REEVE, D. W. Bleaching Technology; Bleaching Chemistry. Part 3. In: ADAMS, T.; COWN, B.; EASTY, D. **Pulp and paper manufacture**. Montreal: McGraw-Hill, 1989. **Reeve, D. W.** The Future of Bleaching. Tappi J., June 1985.

SENAI CETCEP, Centro de Tecnologia em Celulose e Papel, (Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel. Branqueamento de Celulose), Telemaco Borba, Paraná, 2001.

SINGH, R. P. **The bleaching of pulp**. 3.ed. Atlanta: Tappi Press, 1979. 694 p.

SIQUEIRA, J. L. D.; SILVA FILHO, L. L. **Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto – o papel do peróxido de hidrogênio**. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 2003. Bruxelas – Bélgica.

TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, Adriana de; MARCONCINI, José M.; MATTOSO, Luiz H. C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**. v. 21, n. 4, p. 280 – 285. 2011.

VENTORIM, G. **Química e Tecnologia do branqueamento de Celulose**. Itapeva: Universidade Estadual Paulista, 2010. 286 slides, **Apostila**.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas. **O Papel**, v. 70, n.8, p. 39-50, 2009.

VUORINEN, T.; BURCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, WASHINGTON, D.C. **Proceedings...** Washington, D.C.: Tappi, v. 1, 1996, p. 43-51.