unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CLÁUDIA RODRIGUES DE OLIVEIRA

Avaliação da qualidade da polpa celulósica e das propriedades físico-mecânicas de duas novas sequências de branqueamento.

Guaratinguetá-SP

2021

Cláudia Rodrigues de Oliveira

Avaliação da qualidade da polpa celulósica e das propriedades físico-mecânicas de duas novas sequências de branqueamento.

Defesa da dissertação apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Mestre em Engenharia Mecânica – Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr. Gustavo Ventorim

Guaratinguetá – SP

2021

Oliveira, Claudia Rodrigues de
O48a Avaliação da qualidade da polpa celulósica e das propriedades físico-mecânicas de duas novas seqüências de branqueamento / Claudia Rodrigues de Oliveira – Guaratinguetá, 2021.
62 f : il.
Bibliografia: f. 56-62

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim

1. Celulose. 2. Branqueamento. 3. Papel. I. Título.

Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

unesp *UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA*

CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CLAUDIA RODRIGUES DE OLIVEIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Profa. Dra. Ivonete Avila
Coordenadora

B A N C A E X A M I N A D O R A:

Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Orientador / UNESP/Itapeva
participou por videconferência

Prof. Dr. FABIO MINORY YAMAJI
UFSCAR
participou por videconferência

Profa. Dra. CRISTIANE INÁCIO DE CAMPOS
Orientador / UNESP/Itapeva
participou por videconferência

CLÁUDIA RODRIGUES DE OLIVEIRA

NASCIMENTO 18.05.1995 – Itapeva / SP

FILIAÇÃO Ana Rosa Gonçalves Rodrigues
Ili de Oliveira

2013/2017 Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeireira - Nível de Bacharelado. Universidade Estadual Paulista – Câmpus Experimental de Itapeva

2019/2021

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Nível de Mestrado Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq) – número do processo 130797/2019-7.

RESUMO

A indústria de papel e celulose vem ganhando força no Brasil, se modernizando e atraindo investimentos, o que resulta em um grande crescimento e representatividade na economia do país. Assim, busca cada vez mais o desenvolvimento sustentável e consciente, minimizando os impactos ambientais por ela ocasionados. O processo de branqueamento da polpa celulósica tem como finalidade à remoção de componentes indesejados presentes na polpa, os agentes cromóforos, principalmente a lignina e os ácidos hexenurônicos, de maneira eficiente, e com baixo custo no processo. Dessa maneira, este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade e as propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas por meio das sequências $OA_{HT}DP$ e $OA_{HT}E_{HT}DP$ comparando-as com a referência $OD_0(E+P)D_1P$, a fim de se verificar viabilidade de seu uso. Para isso, as polpas produzidas no branqueamento foram analisadas de acordo com suas propriedades de alvura, viscosidade e número Kappa, conforme as normas TAPPI. As amostras foram também submetidas ao refino e posteriormente a testes fisco-mecânicos de lisura, rasgo e tração, realizados segundo as normas TAPPI. Os resultados obtidos demostraram a viabilidade do uso das sequências estudadas. O uso do estágio A_{HT} e a inclusão do E_{HT} tornaram a polpa mais fácil de branquear. As sequências $A_{HT}DP$ e $A_{HT}E_{HT}DP$ apresentaram valores de finais viscosidades menores quando comparadas a referência, contudo, ainda apresentaram valores de lisura, índices de rasgo e tração satisfatórios para o papel, quando comparados com a referência.

PALAVRAS-CHAVE: Branqueamento. Novas sequências. Papel. Propriedades físico-mecânicas.

ABSTRACT

Paper and cellulose industry has been gaining strength in Brazil, modernizing and attracting investments, which results in great growth and representativeness in the country's economy. Thus, it increasingly seeks sustainable and conscious development, minimizing your environmental impacts. Pulp bleaching process aims remove unwanted components present in pulp, chromophoric agents, mainly lignin and hexenuronic acids, in an efficient manner and with low cost in the process. Thus, this work pursuit to evaluate quality and physical-mechanical properties of bleached pulps using $OA_{HT}DP$ and $OA_{HT}E_{HT}DP$ sequences, comparing them with the reference $OD_0(E + P)\ D_1P$, in order to verify the viability of its use. For this, pulps produced in bleaching were analyzed according to their whiteness, viscosity and Kappa number properties, being TAPPI standards. Samples were also subjected to refining and subsequently to physical-mechanical tests of smoothness, tearing and traction, carried out according to TAPPI standards. The results obtained demonstrated the feasibility of using the studied sequences. The use of A_{HT} stage and inclusion of E_{HT} made the pulp easier to bleach. The sequences $A_{HT}DP$ and $A_{HT}E_{HT}DP$ presented lower values of final viscosities when compared to the reference, however, still showing smoothness values, tear and traction indices satisfactory for paper, when compared with the reference.

KEYWORDS: Bleaching. New sequences. Paper. Physical-mechanical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Projeção da demanda mundial de fibra para papel e cartões até 2030. 12
Figura 2 - Impacto da temperatura do estágio D_2 na alvura e estabilidade de alvura (número de cor posterior) da polpa. 19
Figura 3- Rompimento das ligações pela penetração de água. 26
Figura 4 - Comportamento das propriedades do papel de acordo com o grau de refino. 28
Figura 5 - Processo de refino realizado em um moinho PFI. 35
Figura 6 - Schopper Riegler, equipamento usado para medir o grau de refino. 36
Figura 7 - Desintegrador Regmed DSG – 2000 utilizado para desintegrar a polpa. 37
Figura 8 - Máquina utlizada para formação das folhas. 38
Figura 9 - Smoothness Tester utilizado na medição de lisura. 39
Figura 10 - Digital Elmendorf tear tester usado na medição de resistência ao rasgo. 40
Figura 11 - Dinamômetro modelo DI-21 da REGMED utilizado na medição de resistência à tração. 40
Figura 12 - Resultados médios de reversão de alvura (%ISO) 44
Figura 13 - Curva de refino para cada sequência de branqueamento. 47
Figura 14 - Relação entre a resistência passagem de ar e o grau de refino utilizado. 49
Figura 15 - Relação entre o índice de rasgo e o grau de refino para as polpas produzidas. 51
Figura 16 - Relação entre o índice de tração e o grau de refino para as polpas produzidas. 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições gerais de branqueamento das sequências. 32
Tabela 2 - Métodos de análise da polpa. 34
Tabela 3 - Custos de reagentes utilizados nas sequências de branqueamento em US$/kg. 34
Tabela 4 - Consumo de reagentes no branqueamento pelas sequências $D_0(E+P)D_1P$, $A_{HT}E_{HT}DP$, $A_{HT}DP$. 42
Tabela 5 - Alvuras obtidas para cada estágio de branqueamento em % ISO. 43
Tabela 6 - Resultado de número Kappa médios obtidos. 45
Tabela 7 - Valores médios de viscosidades obtidos em cP. 46
Tabela 8 - Valores médios dos tempos obtidos para resistência à passagem do ar em relação ao grau de refino realizado. 48
Tabela 9 - Valores médios de índice de rasgo relação ao grau de refino realizado..... 50
Tabela 10 - Valores médios de índice de tração relação ao grau de refino realizado. 52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 9

2 OBJETIVOS 11

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 11

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 12

3.1 A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL 12

3.2 BRANQUEAMENTO DA POLPA CELULÓSICA 13

3.2.1 Efeito do estágio de hidrólise ácida no branqueamento 15

3.2.2 Ação do dióxido de cloro na qualidade da polpa branqueada 17

3.2.3 O estágio com extração alcalina 20

3.2.4 A atuação do peróxido de hidrogênio no branqueamento 21

3.3 MEDIDAS DE QUALIDADE DA POLPA 22

3.3.1 Viscosidade 23

3.3.2 Alvura e Reversão de alvura 23

3.3.3 Número Kappa 24

3.4 REFINO 25

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLPA 28

3.5.1 A lisura e a resistência à passagem do ar 29

3.5.2 Resistência ao rasgo 30

3.5.3 Resistência a Tração 31

4 MATERIAL E MÉTODOS 32

4.1 BRANQUEAMENTO 32

4.1.1 Hidrólise Ácida (A_{HT}) 32

4.1.2 Branqueamento com dióxido de cloro (D_0, D_1 e D) 33

4.1.3 Extração (E+P e E_{HT}) 33

4.1.4 Estágio com peróxido de hidrogênio (P) 33
4.1.5 Métodos de análise da polpa 34
4.1.6 Custos do branqueamento 34
4.2 REFINO 35
4.2.1 Desintegração 36
4.2.2 Confecção das folhas 37
4.2.3 Lisura (Resistência à passagem de ar) 38
4.2.4 Rasgo 39
4.2.5 Tração 40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 42
5.1 ANÁLISE DA POLPA BRANQUEADA 42
5.1.1 Resultados de alvura 43
5.1.2 Resultados de reversão de alvura 44
5.1.3 Resultados de número Kappa 45
5.1.4 Resultados de viscosidades 46
5.2 REFINO 47
5.3 PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DAS POLPAS PRODUZIDAS 48
5.3.1 Lisura (resistência à passagem de ar) 48
5.3.2 Índice de Rasgo 50
5.3.3 Resistência à tração 52
6 CONCLUSÕES 55
REFERÊNCIAS 56

1 INTRODUÇÃO

O setor de papel de celulose tem crescido e se fortalecido no país. Devido a isso é cada vez maior a pressão sobre esse para que busque o desenvolvimento sustentável dentro de todo o seu processo produtivo. Dentro dessa indústria a o branqueamento da polpa marrom é a etapa que tem como objetivo a eliminação total de agente que dão cor a polpa, como a lignina e os ácidos hexenurônicos, a fim de que se atinja no final, o grau de alvura desejado, como o valor comercial de 90 ± 0,5 % ISO, mantendo-se a qualidade da polpa em conformidade com padrões internacionais,

O ideal é que essa remoção se dê de maneira eficiente, mas com baixo custo de processo. Para que se alcance tal objetivo, é necessário o uso de sequências de branqueamento com menor número de estágios, pois assim a planta de branqueamento exige menores investimentos. Entretanto, para que a remoção da lignina e dos ácidos hexenurônicos ocorram, é importante que a sequência utilizada proporcione maneiras adequadas para remoção desses dois principais agentes indesejados na polpa celulósica.

Cada estágio de branqueamento instalado custa cerca de 10 milhões de doláres. Esse alto investimento tem despertado o interesse cada vez maior em se simplificar o processo, reduzindo a planta de branqueamento e investindo em etapas que oferecem maior custo/ benefício (MILAGRES et. al, 2011).

Ao longo do processo de branqueamento de polpa de madeira de fibra curta, são empregados distintos reagentes químicos, sendo as propriedades da celulose produzida afetadas de forma direta por cada um desses agentes. O branqueamento livre de cloro elementar (ECF) da polpa celulósica é o processo predominante no meio de celulose comercial de alta alvura, pois permite um branqueamento eficiente livre de cloro elementar (VENTORIM et. al, 2009).

Visando a redução do custo de branqueamento e o menor impacto ambiental devido ao alto consumo de dióxido de cloro em polpa com altas quantidades de ácidos hexenurônicos, foi desenvolvida a hidrólise ácida (A_{HT}), a qual se consiste de um estágio ácido à alta temperatura em condições adequadas para remoção seletiva desses. Os ácidos hexenurônicos quando presentes na polpa podem causar reversão de alvura e aumentar o consumo de reagentes de branqueamento. Por isso torna-se bastante interessante a adição do estágio A_{HT} na sequência de branqueamento (LI et. al, 2011).

Entretanto o pH ácido não é o ideal para a remoção da lignina, outro composto que afeta de forma significativa a alvura da polpa celulósica. Devido a isso a inclusão de um estágio de extração alcalina realizado em alta temperatura (E_{HT}), também se torna atraente para sequências ECF (Elemental Chlorine Free), pois permitem maior eficiência na remoção da lignina, já que esta é mais solúvel em meio alcalino (SIXTA, 2006; SUESS, 2010).

Em vista do apresentado, duas novas sequências patenteadas $OA_{HT}DP$ e $OA_{HT}E_{HT}DP$ propõem, a realização do branqueamento de maneira eficiente, reduzindo os custos, por meio do uso de uma menor quantidade de reagentes, e da diminuição no volume de efluentes gerados. Sem afetar, contudo, de maneira significativa as propriedades mecânicas do papel.

Dessa forma, este trabalho propôs o estudo da qualidade e das propriedades fisico-mecânicas da polpa e do papel produzidos pelas sequências, comparando os resultados obtidos com uma sequência referência $OD_0(E+P)D_1P$ já consolidada na indústria de papel e celulose.

2 OBJETIVOS

Este estudo visou avaliar a qualidade e as propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas por meio das sequências $OA_{HT}DP$ e $OA_{HT}E_{HT}DP$ comparando-as com a referência $OD_0(E+P)D_1P$, a fim de se verificar viabilidade de seu uso.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Caracterizar a polpa inicial utilizada;
- Avaliar o efeito da adição dos estágios A_{HT} e E_{HT} analisando as polpas produzidas de acordo com normas TAPPI;
- Avaliar a possibilidade da redução da quantidade de dióxido de cloro utilizado no branqueamento;
- Avaliar a facilidade de refino das polpas produzidas;
- Avaliar o desempenho físico-mecânico do papel produzido com as polpas branqueadas de acordo com a norma TAPPI;
- Avaliar viabilidade do uso das sequências $OA_{HT}DP$ e $OA_{HT}E_{HT}DP$ em relação às propriedades da polpa produzida, do papel e do custo dos reagentes utilizados;

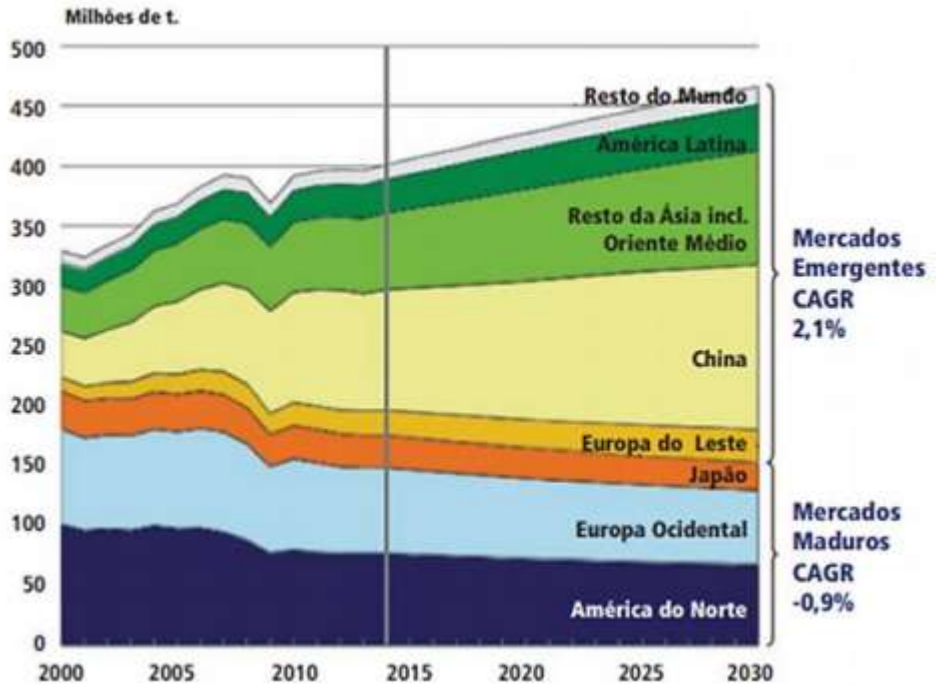
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

O setor de celulose e papel cresce e se fortalece no mundo a cada ano. A produção e o consumo da fibra para papel mudam consideravelmente de uma região para a outra, sendo observada uma perspectiva de diminuição no consumo para países desenvolvidos, devida menor demanda do papel de imprensa e dos papéis de imprimir e escrever. Mas, em contrapartida os mercados emergentes apresentam um considerável potencial para aumento do consumo, devido ao aumento da qualidade de vida e do poder aquisitivo da população, impulsionando a demanda por embalagens, papéis sanitários e cartões (MOURA et. al, 2018).

É previsto ainda que até 2030, o consumo de fibra para papel crescerá no mundo com uma média de 1,1% ao ano, Figura 1. Principalmente nos mercados emergentes de Leste Europeu e da América Latina (SILVA et. al, 2017).

Figura 1- Projeção da demanda mundial de fibra para papel e cartões até 2030.



Fonte: Silva et. al (2017).

A indústria de papel e celulose ganha cada vez mais força no Brasil, apresentando dados animadores para esse setor. De acordo com o Ibá (Indústria Brasileira de Àrvores), em 2019, o crescimento de exportação de celulose foi de 2,8% em relação a 2018, registrando um

saldo positivo de US$ 2,496 bilhões. Ainda segundo o Ibá, entre janeiro e março de 2020 a produção de celulose cresceu em 5,3% e a de papel em 1,2%, em relação ao mesmo período do ano anterior.

Devido ao seu crescimento e grande representatividade na economia do país, esse setor vem atraindo investimentos e se modernizando, a fim de garantir uma consolidação. Fato esse, que coloca essa indústria frente á uma grande responsabilidade, exigindo maior consciência socioambiental. Em vista disso, a empresas buscam cada vez mais aperfeiçoar seus processos, buscando crescer de maneira consciente e sustentável, evitando impactos na natureza e em comunidades.

3.2 BRANQUEAMENTO DA POLPA CELULÓSICA

A otimização de processos a fim de torná-los cada vez mais baratos e sustentáveis, virou nas últimas décadas, uma tendência mundial principalmente no plano industrial. Uma indústria de papel e celulose gera uma grande quantidade de efluentes líquidos, principalmente dentro de sua planta de branqueamento. Segundo Diez et. al (2007), em média, são consumidos 60 m^3 de água por tonelada de celulose produzida. Efluentes esses que contêm geralmente altos teores de matéria orgânica, compostos organoclorados e resíduos de produtos químicos utilizados.

Uma das opções para redução do capital de investimento e do impacto ambiental é a utilização de sequências curtas, ou seja, com menor número de estágios dentro da planta de branqueamento, pois cada estágio instalado custa cerca de 10 milhões de dólares e consome um grande volume de água. Esse alto investimento tem despertado amplo interesse em círculos empresariais e científicos para a busca de alternativas para simplificar o processo, já que a acomodação de uma planta moderna de branqueamento com cinco estágios (incluindo etapa de oxigênio), de grande porte (~3000 toneladas por dia), para polpa de *Eucalyptus spp* requer investimentos da ordem de 40-50 milhões de dólares (MILAGRES et. al, 2011).

Ao longo do processo de branqueamento de polpa de madeira de fibra curta, são empregados distintos reagentes químicos para a realização do branqueamento da polpa celulósica. Cada um desses agentes afetam as propriedades da celulose produzida de forma diferente. O branqueamento livre de cloro elementar (ECF) da polpa celulósica é hoje em dia o processo predominante no meio de celulose comercial de alta alvura (VENTORIM et. al, 2009).

O processo de branqueamento busca alcançar os parâmetros de medida de sua eficiência, como as propriedades ópticas, estando estas 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 têm a função de atacar quimicamente a lignina residual e outros compostos indesejáveis, como os ácidos hexenurônicos, para dissolvê-los e removê-los do processo através da lavagem. Enquanto, o alvejamento da polpa é promovido pelos estágios finais alcançando os níveis desejados de alvura (DENCE; REEVE, 1996; FAVARO, 2015).

Samistraro et. al (2009) afirmam que o potencial de resistência da fibra não é utilizado totalmente em decorrência da degradação feita pelos processos de polpação e principalmente pela etapa do branqueamento. Isso acontece geralmente quando se utiliza reagentes de branqueamento como oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio, pois são menos seletivos.

Com a introdução de novos estágios de branqueamentos nas sequências devemos nos preocupar com a qualidade final da polpa de celulose. Determinando as propriedades da polpa de celulose branqueada como a viscosidade, alvura e o número Kappa.

Uma forma de avaliar a degradação da fibra durante o processo de polpação e branqueamento é realizar os testes de tração e rasgo nas folhas formadas de celulose. O conhecimento das propriedades físicas e mecânicas do papel se faz necessário, pois elas fornecem informações importantes sobre a qualidade da polpa celulósica e do papel (COMELATO, 2011).

A incapacidade de conciliar, em um único estágio, a oxidação dos grupos cromóforos e a remoção do material oxidado, fez com que o branqueamento da polpa seja hoje realizado em múltiplos estágios, alternando em muitos casos entre etapas de oxidação e extração (COLODETTE; SANTOS, 2015).

Os reagentes utilizados no branqueamento variam conforme o estágio realizado, e podem ser classificados como: eletrófilos radicalares (oxigênio e dióxido de carbono), eletrófilos iônicos (cloro e ozônio) e nucleófilos iônicos (peróxidos e hipocloritos), de acordo com seu mecanismo de ação. O agente ideal no branqueamento seria aquele que deixa às fibras de celulose intactas, destruindo apenas os compostos cromóforos, os quais dão cor à polpa. Além disso, é desejável que seja de baixo custo e oxide a lignina de maneira rápida facilitando o processo (COLODETTE; SANTOS, 2015).

3.2.1 Efeito do estágio de hidrólise ácida no branqueamento

Até a década de 1980, considerava-se a lignina como a principal responsável pelo consumo dos reagentes químicos de branqueamento. Contudo, na década seguinte, foi descoberto que o consumo pelos ácidos hexenurônicos também era expressivo. Esses ácidos representam de 3 a 6 unidades de número Kappa da polpa marrom, principalmente em polpas de celulose de madeiras de fibra curta, as quais em geral apresentam maiores teores de xilanas (GELLERSTEDT; LI, 1996; FERRAZ, 2017).

Gerados durante o cozimento kraft, a fração dos ácidos hexenurônicos presentes na polpa, é influenciada pelo tipo de processo de cozimento, convencional ou modificado, e, pelas condições de álcali e temperatura empregadas (VUORINEN et. al, 1999; BASSA, 2002; FAVARO, 2015).

O processo de polpação predominante no mundo é o processo kraft, o licor normal de cozimento desse processo é constituído pelos reagentes químicos NaOH e Na_2S, os quais são eletrolíticos e, em solução aquosa, dissociam-se formando os íons de $Na^{+,}$ OH^-, HS^- e S^{-2} (GOMIDE, 1979; BASSA, 2002).

De acordo com Teleman et. al (1995) citado por Colodette e Gomes (2015), durante a polpação alcalina kraft, os grupos de ácidos 4-O-metil-α-D-glicurônicos presentes nas xilanas reagem com o álcali, formando metanol e grupos de ácidos 4-deoxihex-4-enurônicos (ácidos hexenurônicos).

A presença de grupos de ácidos hexenurônicos, formados a partir do ácido 4-*O*-metil-glucurônico, na polpação kraft, afeta a determinação do número Kappa. Além disso, podem reagir com certos reagentes utilizados para o branqueamento da polpa, consumindo-os, resultando em maior custo para o processo (CHAI; ZHU; LI, 2001).

Entre outras desvantagens em relação à presença desses ácidos na polpa, tem-se a grande possibilidade de ocorrer reversão de alvura, além da atuação como quelantes na fixação de metais (COLODETTE; GOMES, 2015).

O ácido hexenurônico também podem gerar compostos orgânicos clorados. Quando estes ácidos reagem com agentes de branqueamento de bases cloradas como o dióxido de cloro, geram os compostos orgânicos clorados, que são um problema para o ambiente. (BJÖRKLUND et al,2002 citados por LI et al, 2011).

Uma das formas de se minimizar os impactos negativos ocasionados pelos ácidos hexenurônicos é a utilização de um estágio ácido a alta temperatura anterior ao branqueamento com dióxido de cloro. Esse estágio denominado hidrólise ácida (A_{HT}), pode

reduzir o número Kappa em até 50%, o que implica em uma redução nas cargas dos reagentes químicos usados nos estágios de branqueamento, tanto em sequências ECF, como TCF (totalmente livre de cloro) (VUORINEN et. al, 1996; FRIGIERI, 2016).

A hidrólise ácida em alta temperatura permite remover seletivamente os ácidos hexenurônicos (VUORINEN et. al, 1996). O estágio ácido também tem capacidade de aumentar a estabilidade de alvura da polpa branqueada como verificado por Frossard (2003), o autor afirma ainda a eliminação de ácido hexenurônico da polpa no início do branqueamento ECF de polpas de fibra curta, afeta significativamente o consumo de dióxido de cloro, além de provocar facilidade na remoção, até certo ponto, de metais de transição, como o Manganês, Cobre, e Ferro, que estão ligados a esses ácidos.

Em seus estudos Eiras et. al (2005), verificou que polpas branqueadas com a inclusão do estágio ácido eram menos propensas a reversão de alvura, além de conter menos cloro residual e compostos organoclorados. Demonstrando, portanto, as vantagens da inclusão de um estágio ácido nas sequências de branqueamento, principalmente em indústrias com barreiras na capacidade de geração do dióxido de cloro.

Em contrapartida, existe a possibilidade de a hidrólise ácida ocasionar perdas de viscosidade e rendimento, necessitando de adaptação dentro de cada sequência de branqueamento (SILVA, 2001).

Vuorinen et. al *(*1996) expõem que a retirada dos ácidos hexenurônicos aumentam com o decrécimo do pH, alcançando um nível culminante em pH 3,0. Atingindo, nesta etapa, uma redução de 30 a 50% dos ácidos hexenurônicos e maior rendimento, além de menor perda de viscosidade, em algumas condições de tempo e temperatura, com destaque para 95ºC e 120 minutos.

O mesmo é válido para os estudos de Silva (2001) que apurou o estágio ácido para polpa kraft de eucalipto e chegou a conclusão que as condições ideais para realização desse estágio são temperatura de 95ºC, pH 3,0 e tempo de reação de 120 minutos.

A realização do estágio de A_{HT} em polpa kraft pré-deslignificada com oxigênio de bétula foi avaliada por Siltala et. al (1998) em escala industrial, e o mesmo notou que esse estágio ácido afeta as propriedades da polpa, e a perda de rendimento nesse estágio está em torno de 1% para cada quatro unidades de Kappa reduzidas.

3.2.2 Ação do dióxido de cloro na qualidade da polpa branqueada

O dióxido de cloro (ClO_2) passou a ser amplamente utilizado no final dos anos 80 como um substituinte ao gás cloro (Cl_2), como resultado principalmente da preocupação ao alto risco oferecido á vida pelo uso desse gás, o qual forma dioxinas que são altamente toxicas (BATALHA et. al, 2015).

O dióxido de cloro é tido como um agente de branqueamento altamente seletivo, pois promove o branqueamento eficiente, sem que haja degradação significativa dos carboidratos, e dessa forma é possível se obter maiores alvuras e menores reversão de alvura (BATALHA et. al, 2015).

Os anéis aromáticos com grupos hidroxílicos fenólicos livres são os principais afetados pelo dióxido de cloro, já que este é uma espécie eletrofílica (EIRAS, 2002). Conforme Sevastyanova et. al (2011) a reação da lignina presente na polpa celulósica com dióxido de cloro que merece destaque é a de abertura oxidativa dos anéis aromáticos fenólicos, resultando dessa forma numa lignina alterada com anéis aromáticos parcialmente oxidados.

Subsequentemente a esta alteração a lignina é solubilizada e removida ao longo de uma extração alcalina. O dióxido de cloro é preferivelmente utilizado quando se busca alvuras altas e boas propriedades mecânicas da polpa celulósica (COMELATO, 2011).

No início de seu uso, o dióxido de cloro era aplicado somente em estágios finais como D_1 e D_2 como agente alvejante. Após amplos estudos passou a ser utilizado também como agente deslignificante em um estágio inicial D_0. Hoje se tornou o principal reagente químico para branquear polpas produzidas por meio da polpação kraft, sendo utilizado em cerca de 80% das plantas de branqueamento ECF (BATALHA et. al, 2015).

Segundo Candranupap (2000) citado por Ventorim (2004), o pH é uma das variáveis mais relevantes no processo de deslignificação com dióxido de cloro, pois em determinadas condições parte do ClO_2 pode ser convertida em íons clorato e clorito, o que acarreta grande perda do poder de oxidação deste reagente. O pH mais adequado para este estágio inicial é de 2,5 a 3,0. A taxa de deslignificação pode ser afetada por acréscimos na concentração de dióxido de cloro, de íons cloreto e ainda pela redução da concentração de íons de hidrogênio.

Basta et. al (1995) examinaram os efeitos do pH final do estágio D_0 em polpa de eucalipto e verificaram que o pH final na faixa de 1,9 a 3,5 não oferece efeito perceptível na performance do estágio D_0 em termos de alvura, número Kappa e viscosidade. No entanto,

após o estágio de extração alcalina com oxigênio (EO) há expressiva diminuição na viscosidade, quando o pH do D_0 for acima de 2,5.

Esses autores pesquisaram também as implicações do pH final e das cargas de ClO_2 nos subsequentes estágios de dióxido de cloro (D_1 e D_2) e chegaram a conclusão que para o estágio D_1 as modificações de pH têm efeito relativamente baixo nos níveis de alvura, enquanto que a viscosidade da polpa celulósica é expressivamente influenciada pelo pH em maiores cargas de ClO_2 e cada dose de ClO_2 pode ter um pH ótimo. Porém, para o estágio inicial de dióxido, deve-se evitar valores de pH acima de 3,0, independentemente da carga de ClO_2. Para o estágio D_2, verificaram que cada dose de ClO_2 possui também um pH ideal, havendo rigorosa queda na viscosidade em valores de pH acima de 4,5.

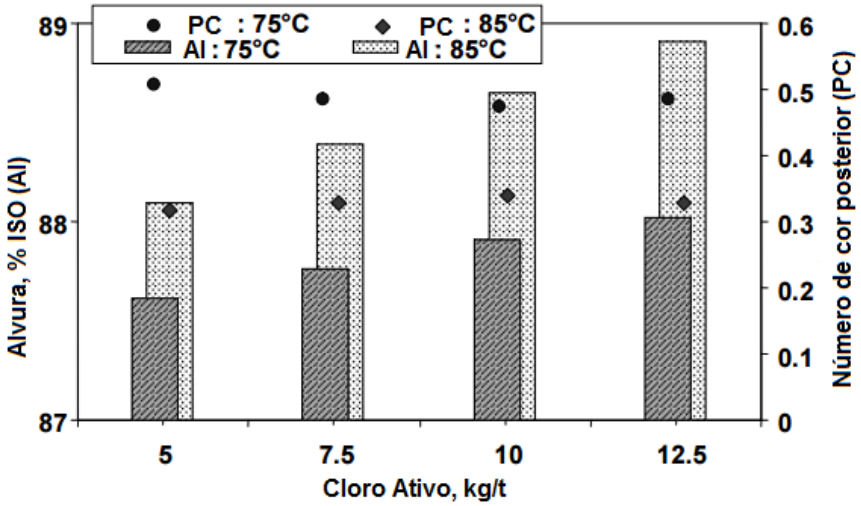
De acordo com Kutney et. al (1984), é interessante que se adicione uma extração alcalina entre estágios de dioxidação (D) dividindo-o em dois estágios, para que se consigam alvuras altas e estáveis. A estabilidade da alvura é afetada de forma positiva com as maiores quantidades de dióxido aplicadas no estágio anterior a essa extração alcalina, uma vez que se implica em resultados mais adequados quando a maior parcela do dióxido de cloro é consumida ligeiramente no primeiro estágio e somente uma menor quantidade é usada no estágio final.

O aumento na grandeza de dióxido de cloro no estágio D_0 se mostra mais interessante na sequência de branqueamento quando se trata da redução da cor do efluente se comparado à aplicação do cloro elementar. O acréscimo de dióxido de cloro nos estágios iniciais de uma sequência de branqueamento convencional reduz a toxidez do efluente (NAVARRO, 2004).

Os resultados do estágio de branqueamento com dióxido de cloro é demasiadamente influenciado pela temperatura. Dessa forma, temperaturas mais reduzidas e com elevada parcela de lignina na polpa, a reação acontece mais rapidamente. Entretanto, é necessário um tempo mais adequado de retenção, assim como valores de temperatura mais altos para a remoção de quantidades maiores de lignina da polpa nos estágios finais (D´ALMEIDA, 1988).

Conforme apresentado na Figura 2, um aumento do tempo de reação de 30 minutos para duas horas a 85 ° C, para um branqueamento com 5 kg /t de cloro ativo, proporciona a polpa um ganho adicional de alvura, visto que quanto mais longo o tempo em que a polpa é mantida à temperatura muito elevada, mais intensa é a degradação de compostos oxidados presentes na polpa, responsáveis pela inversão de alvura (DAVIES et. al, 2009).

Figura 2 - Impacto da temperatura do estágio D_2 na alvura e estabilidade de alvura (número de cor posterior) da polpa.



Fonte: DAVIES et. al. (2009).

Temperaturas elevadas e longos tempos de reação no branqueamento com dióxido de cloro produzem polpas com alvura mais estável, como foi observado por Suess et. al (2005), na comparação de testes de reversão úmido e seca, a polpa branqueada a 70°C perde mais alvura, se comparada à polpa branqueada a 90°C.

Outra condição importante que a ser mantida nos estágios de branqueamento com ClO_2, em todo o tempo de retenção e para qualquer produção, é um residual positivo. Se todo o ClO_2 for consumido resultará no amarelecimento da celulose. Acima de 70°C a reação é acelerada e pode consumir todo o reagente, deixando a pasta em temperatura elevada e pH baixo, o que causará reversão da alvura e enfraquecimento das fibras (NAVARRO, 2004).

Entre as desvantagens apresentadas pelo uso desse reagente encontramos seu alto custo, a necessidade de produção no local de uso, a formação de organoclorados e seu alto poder corrosivo (COLODETTE; SANTOS, 2015).

O dióxido de cloro deve sempre ser gerado em seu local de uso, devido a sua rápida decomposição, fato esse que encarece seu custo. Sua produção industrial utiliza-se de soluções ácidas de clorito de sódio ($NaClO_2$) ou clorato de sódio ($NaClO_3$) os quais são reduzidos ao dióxido de cloro (BATALHA et. al, 2015).

Além do alto custo, durante o seu uso no branqueamento, tem-se a formação de compostos organoclorados, os quais não são biodegradáveis e acumulam-se nos tecidos vegetais e animais, podendo levar a alterações genéticas. Legislações ambientais mais severas

e pressões dos mercados consumidores de celulose, especialmente do mercado internacional, têm incentivado a busca de alternativas para a solução desse problema. (SANTOS et. al, 2001). Dessa forma, muitos estudos têm sido feitos no sentido de aperfeiçoar as sequências de branqueamento, a fim de se diminuir o número de estágios na planta de branqueamento, minimizando assim importantes custos e impactos ambientais (MILAGRES et. al, 2011).

3.2.3 O estágio com extração alcalina

A extração alcalina durante o branqueamento de polpa celulósica tem por objetivo remover os componentes coloridos da polpa celulósica (ELIAS, 2007). O principal reagente utilizado nesta etapa é o NaOH devido ao seu relativo baixo custo, contudo outros reagentes alcalinos como os hidróxidos de cálcio e magnésio podem ser utilizados.

Após a realização de tratamentos oxidativos na polpa, como a cloração e a dioxidação, é indicada a realização de um estágio seguinte com hidróxido de sódio para solubilizar a lignina, e também os extrativos que foram oxidados. Entretanto, a celulose oxidada também pode reagir com solução de NaOH resultando em polpa com menores viscosidades (SIXTA, 2006).

Além de eliminar as ligninas cloradas e oxidadas, a extração alcalina permite a consolidação da alvura da polpa através da anulação de compostos carbonílicos desenvolvidos nos estágios oxidativos (SIXTA, 2006).

O principal objetivo da extração no branqueamento da polpa kraft é remover a lignina solúvel proveniente do estágio de oxidação ácida anterior, e reativa-la para o novo estágio de oxidação. A combinação de um estágio ácido oxidante e uma extração alcalina pode remover mais de 90% da lignina remanescente. Após a fase da extração pode-se realizar um estágio com dióxido de cloro, no qual mais uma vez, há um limite para o grau de remoção de lignina que a oxidação pode alcançar, sendo por vezes necessária a realização de uma nova etapa de extração, a fim de reativar a polpa para uma fase final da oxidação (DENCE; REEVE, 1996; COLODETTE; GOMES, 2015).

Dentre as hipóteses que buscam explicar a reativação da polpa obtida pelo estágio de extração, uma delas justifica a desativação da lignina, após o estágio oxidativo ácido, devido à modificação de sua estrutura molecular bloqueando futuras oxidações, modificações essas que seriam quebradas sob condições alcalinas. Assim a extração alcalina atuaria originando novos grupos ativos na estrutura da lignina restante, possibilitando a reação com o agente oxidante do estágio seguinte (DENCE; REEVE, 1996).

De forma prática, ao alcançar o pH de 10,5 no final do estágio alcalino é quando se utilizou a carga ótima de álcali necessária no estágio, uma vez que esse pH evidencia o consumo quase total do NaOH, mais ainda garantindo um residual positivo (BERRY, 1996). O pH é uma das condições mais importantes para este estágio, já que a eficiência do processo é afetada pelo seu controle. Se o pH resultante no final do estágio de for muito baixo (menor que 9), pode ocasionar a ionização e dispersão da lignina oxidada na polpa (ANDRADE et al, 2015).

O processo de extração alcalina pode também ser combinado com agente oxidantes como o peróxido de hidrogênio e oxigênio, a fim de se melhorar a eficiência deste estágio, permitindo que nesta etapa também ocorra o alvejamento da polpa. Isso porque, enquanto o hidróxido de sódio remove a lignina degradada, a presença de peróxido de hidrogênio permite o branqueamento da polpa, ocorrendo, dessa forma, dois mecanismos em um mesmo momento (VENTORIM, 2010).

A oxidação, pode introduzir grupos carbonila na estrutura do carboidrato, os quais na presença de hidróxido de sódio, permitem a ocorrência de rearranjos na estrutura, ocasionando queda na viscosidade da polpa, embora na maior parte dos casos esta queda seja mínima, não afetando a resistência final do papel. A remoção dos grupos carbonila pela ação do álcali permite uma maior estabilidade na alvura, diminuindo a reversão (DENCE; REEVE, 1996).

3.2.4 A atuação do peróxido de hidrogênio no branqueamento

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conhecido comercialmente com água oxigenada, trata-se de um agente oxidante poderoso liquido incolor de baixa viscosidade, sendo instável podendo se decompor em água e oxigênio (LONGUE JR et. al, 2015).

O fortalecimento de seu uso no branqueamento deveu-se principalmente a aspectos ambientais. A crescente preocupação com o meio ambiente resultou na tendência de se minimizar a utilização de compostos clorados no branqueamento, tornando cada vez mais desejável a substituição desses reagentes por outros oxidantes, afim de se minimizar a cloração das matérias orgânicas (PEREIRA, 1995; PEREZ, 2011).

Diante deste contexto o peróxido de hidrogênio aparece como uma alterativa viável e bastante estudada, para substituição do cloro, por ser um forte agente oxidante e um produto estável. Sua combinação com dióxido de cloro em sequência ECF torna o branqueamento mais eficiente, barato, além de diminuir a quantidade de organoclorados formados (SIQUEIRA; SILVA, 2003).

Tipicamente a aplicação do peróxido de hidrogênio como estágio final (P) é realizada com consistência de 10%, tempo de retenção de 120 minutos e pH final de 10,5. A quantidade de peróxido utilizada deve ser proporcional à alvura final desejada, porém deve ser o suficiente para que garanta um pequeno residual ao final do branqueamento, para que a reversão alcalina da alvura seja evitada (SIQUEIRA; SILVA, 2003).

O peróxido de hidrogênio é tradicionalmente usado a temperaturas menores que 90°C, ou em longos tempos de reação, para que o consumo seja efetivo. No entanto, a demanda por polpas ECF, ECF Light (com pouco dióxido de cloro) e mesmo TCF (Total Chlorine Free) tem exigido maior efetividade do peróxido, a fim de diminuir seu custo operacional de aplicação no branqueamento (ROBLES et. al, 2006).

Quando o peróxido de hidrogênio é aplicado como ultimo estágio, a ação dominante é oxidativa e visa a dar a polpa alvura alta e estável (COLODETTE, 1981). Segundo Suess et. al (2005) o uso de um estágio final de peroxidação no final do branqueamento melhora a estabilidade da alvura da polpa, reduzindo a reversão, isso porque, este reagente consegue reagir com as estruturas de lignina e grupos carbonilas remanescentes na polpa após um estágio D (GOMES; COLODETTE,2015)..

Segundo Andrew e Singh citados por Colodette (1981) , o peróxido de hidrogênio quando utilizado no ultimo estágio de branqueamento pode reagir com a celulose, causando uma pequena queda na viscosidade, principalmente quando aplicado em altas temperaturas e em condições que causem sua instabilidade.

As reações que envolvem o peróxido no branqueamento em meio predominantemente alcalino podem ser classificadas em dois tipos: reações com a lignina e reações de decomposição do peróxido. As reações com a lignina são consideradas positivas e proporcionam o aumento de alvura da polpa. Já as reações de decomposição do peróxido resultam em água e oxigênio, produzindo radicais livres que ao atuarem nos carboidratos podem resultar em perda de viscosidade e qualidade da polpa (LONGUE JR et. al, 2015; PEREZ, 2011; VENTORIM, 2010).

3.3 MEDIDAS DE QUALIDADE DA POLPA

Dentre as medidas de qualidade da polpa mais utilizadas tem-se a viscosidade, alvura, reversão de alvura e o número Kappa.

3.3.1 Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades mais relevantes quando se fala de qualidade da polpa. Ela pode ser utilizada durante todo o processo, desde o cozimento até o branqueamento final, para monitorar o grau de degradação química da celulose. Os processos utilizados hoje na polpação e branqueamento, em sua grande maioria, ocasionam redução na viscosidade da polpa, devido aos regentes utilizados (CARNEIRO et. al, 1995).

Conforme Caux et. al (2010) os estágios oxidantes, que utilizam principalmente oxigênio e peroxido de hidrogênio, levam a alteração da viscosidade da polpa, devido a degradação dos carboidratos.

Basta (1995) afirma que a remoção de grupos carbonilas presente na celulose, devido ao uso da extração alcalina, resulta em perdas de viscosidade. Silva (2001) descreve que a hidrólise ácida da polpa que é usada na degradação dos ácidos hexenurônicos pode levar a perdas de viscosidade, além de rendimento.

Ferraz (2017) observou em seu trabalho que polpas com menores viscosidades apresentaram menor resistência mecânica quando provenientes da mesma polpação e sequência de branqueamento, não verificando como verdadeira esta relação quando aplicada a diferentes sequências de branqueamento.

Segundo Costa e Colodette (2001) a viscosidade é uma propriedade muito simples para realmente demonstrar os danos físicos e químicos que a parede celular da fibra possa estar sofrendo. Dessa forma, esse parâmetro sozinho não é capaz de indicar uma perda verdadeira de qualidade da polpa, somente com os testes físicos e mecânicos das fibras isso pode ser verificado.

3.3.2 Alvura e Reversão de alvura

A alvura da polpa é um indicador importante de qualidade da polpa branqueada dentro deste mercado. Dessa maneira, o progresso do branqueamento entre os estágios de branqueamento, dentro de uma sequência é sempre acompanhado por meio da alvura (COLODETTE; SANTOS, 2015)

A alvura (%) da polpa celulósica é dada pela porcentagem de luz refletida em uma superfície de celulose ao incidir um feixe de luz igual 457nm, medida em folhas de polpa ou de papel em condições padronizadas (CASTRO; GRABAUSKAS, 2013). A porcentagem de

alvura desejada depende da finalidade que se propõe para a mesma, o mercado de papel e celulose branqueada visam os níveis de 88-90% ISO.

A lignina é o principal constituinte da madeira responsável pela absorção da luz visível, portanto, sua remoção é necessária para que se obtenham polpas com altos níveis de alvura (COLODETTE; SANTOS, 2015).

Os estágios oxidantes utilizando dióxido de cloro e peroxido de hidrogênio são os principais responsáveis pelo ganho de alvura da polpa, pois podem atuar como alvejantes (DENCE; REEVE, 1996; VENTORIM, 2014).

A hidrólise ácida, não proporciona grande ganhos de alvura, uma vez que faz uso do ácido sulfúrico, reagente esse que não possui característica alvejante (FROSSARD,2003; VUORINEN et. al,1996). O hidróxido de sódio, utilizado na extração, também não é um reagente alvejante, contudo, segundo Sixta (2006), promove a reativação da lignina proporcionando maior ganho de alvura a estágios subsequentes.

Em relação à reversão de alvura, esta propriedade mede a perda na alvura final obtida, a qual ocorre devido a exposição à luz e/ou calor. Os fatores que levam a esta instabilidade na alvura não são completamente determinados, estando entre as causas relacionadas ao ambiente a umidade relativa do local, temperatura, luz ultravioleta, oxigênio presente no ar, etc. (OLIVEIRA et. al, 2006).

A reversão de alvura é influenciada também pela espécie de madeira, pelo cozimento químico e pela dosagem de reagentes no branqueamento. Processos esses que podem alterar a composição química da polpa (COLODETTE; GOMES, 2015).

De acordo com Smith citado por Eiras et. al (2005) sequências que contêm dióxido de cloro alcançam boa estabilidade de alvura, já que o dióxido de cloro reage diretamente com a lignina, permitindo pouca quantidade de grupos oxidados.

Já sequências com estágio final de peroxidação (P) resultam em maior estabilidade de alvura, devido à solubilização de algumas substâncias que causam a reversão, como a lignina residual, metais de transição e carboidratos oxidados, através do álcali também usado na etapa de branqueamento com peróxido, substâncias essas que não seriam solúveis nas condições ácidas do estágio de dioxidação (EIRAS et. al, 2005; FRIGIERI, 2016).

3.3.3 Número Kappa

Outro parâmetro usado para avaliar a qualidade da polpa é o número Kappa. O número Kappa determina o grau de deslignificação da polpa e servindo como parâmetro para a

quantificação da dosagem de reagentes químicos a ser empregada no branqueamento (JERÔNIMO et. al, 2000).

Kappa é um método indireto utilizado para se quantificar a lignina presente na polpa, o qual se baseia na reação desta com íons permanganato. O número Kappa é calculado a partir do consumo de permanganato de potássio, em determinado tempo, em determinada temperatura. Maiores valores de Kappa indicam forte presença de lignina na polpa, enquanto que valores menores indicam alto grau de pureza, obtido ao final do branqueamento (BAJPAI, 2018; ZAMBIASI, 2019).

Além da lignina o número Kappa quantifica outros agentes cromóforos presentes na polpa, como os ácidos hexenurônicos e estruturas oxidáveis. Os ácidos hexenurônicos desenvolvidos na polpação kraft e a lignina residual são os mais relevantes contribuintes para elevação do número Kappa. Principalmente na celulose kraft de folhosas, já que, nessas espécies, o ácido hexenurônico representa uma grande porção do número Kappa, e sua presença possibilita o amarelamento da polpa (LI et. al, 2011).

De acordo com Li e Gellerstedt (1997) citados por Carvalho et. al (2014), a parcela dos ácidos hexenurônicos no número Kappa é de uma unidade de número Kappa para cada 11,6μMol de ácidos hexenurônicos que estão na polpa.

Segundo Mounteer (2015), polpas com menores número Kappa antes do estágio D, permitem a utilização de uma menor quantidade desse reagente, gerando menos compostos organoclorados, proporcionando assim menor impacto ambiental, além de redução no custo do processo.

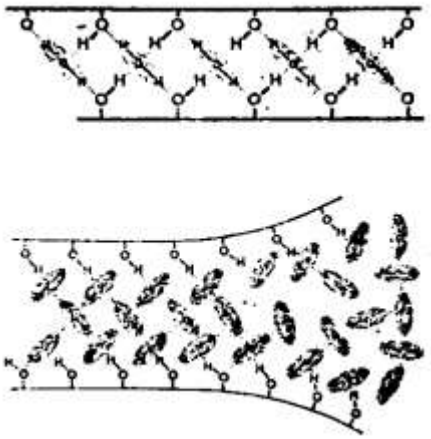
3.4 REFINO

O refino é um processo mecânico que visa modificar as estruturas das fibras da polpa, com a finalidade de melhorar a resistência do papel e sua formação. É nesse processo onde são desenvolvidas as principais características físicas do papel. A refinabilidade da polpa, expressa em graus Schopper Riegler (°SR), mede a resistência à drenagem, indicando a dificuldade que água tem de escoar através da camada de fibras. O grau de refino é maior com o aumento de revoluções aplicadas no moinho PFI (CAMPOS, 2010; ITO, 1977).

O processo de refino consiste em provocar mudanças na superfície das fibras através da aplicação de forças sobre essas superfícies. Na refinação mecânica podem ocorrer diversas modificações nas fibras como a fibrilação externa, a qual é um fenômeno que se caracteriza pelo arrancamento das paredes mais externas da fibra devida à ação mecânica, facilitando o

fluxo de água. Outro fenômeno conhecido é a fibrilação interna, Figura 3, que consiste na liberação das microfibrilas das paredes mais internas das fibras, ocorre então à quebra das ligações de hidrogênio devido à penetração da água (D'ALMEIDA, 1988; FERREIRA; 2000).

Figura 3- Rompimento das ligações pela penetração de água.



Fonte: (ITO, 1977).

Como consequência da entrada de maiores quantidades de água a fibra incha e se torna mais flexível. À medida que a água é eliminada na formação do papel, as pontes de hidrogênio formam-se novamente, agora de preferência entre as fibras vizinhas, aumentando as ligações e aproximando-as.

Segundo Comelato (2011) parte das fibras trituradas durante o refino forma os finos, os quais são partículas com tamanho médio de 75 µm formadas a partir do arrancamento das paredes externas das fibras. Embora haja divergência a respeito da influência dos finos na polpa celulósica, a maior parte dos autores considera benéfica a presença deles na polpa, em pequenas quantidades, até 8%.

Ações mecânicas muito drásticas durante o refino pode ocasionar também o encurtamento das fibras. Nesse caso, a quebra da fibra sempre será na região mais fraca. Esse fenômeno afeta significativamente o índice de rasgo, uma vez que as propriedades que dependem do contato entre as fibras (como o rasgo), são melhoradas com o aumento do entrelaçamento e colapsabilidade das mesmas. O refino além de melhorar as propriedades mecânicas, através da união das fibras, permite uma superfície mais lisa e coesa, apresentando extrema importância na fabricação de papéis para escrita e impressão. (SAMISTRARO et. al, 2009).

De acordo com Silva (1996) papéis produzidos com polpas sem o refino apresentam baixa resistência física e mecânica e alta drenabilidade. Já um papel produzido com uma polpa refinada, possui maior resistência e baixa drenabilidade.

Samistraro et. al (2009) afirmam que as variáveis que mais influenciam nas propriedades físico-mecânicas do papel produzido são o comprimento da fibra, a espessura da parede celular, os danos causados pelos movimentos repetitivos durante o processo de refinação da polpa e a agressão química feita pela polpação e pelo branqueamento.

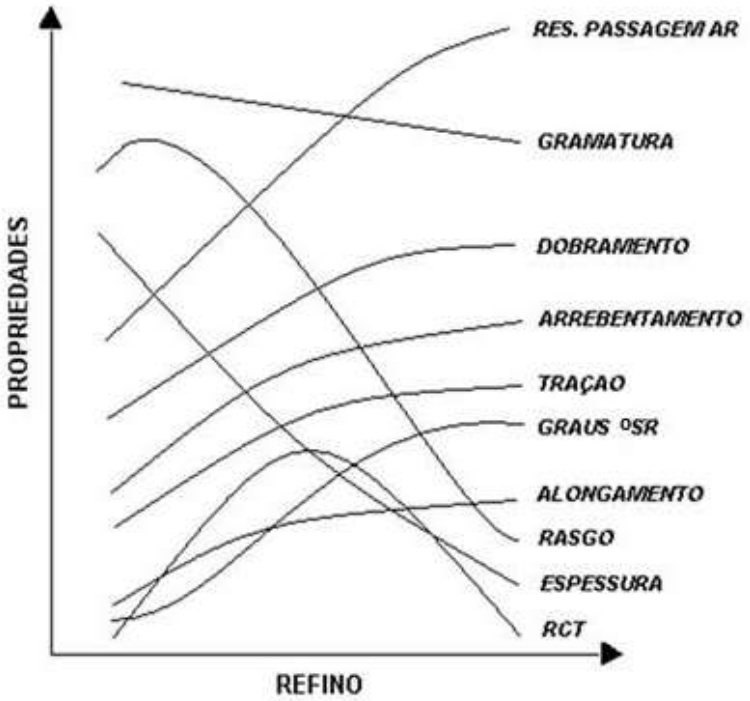
Outra variável que impacta a refinabilidade da polpa é a viscosidade. Segundo Sansigolo (1988), polpas com maiores viscosidades apresentam maior resistência ao corte e maior facilidade de fibrilação da fibra, devido ao menor grau de degradação da celulose. Por outro lado, fibras mais degradadas são quebradiças e facilmente cortadas, resultando em uma elevação de graus Schopper Riegler mais rapidamente.

Caux et. al (2010) observaram elevação no consumo de energia para o refino em função da remoção das hemiceluloses da polpa celulósica. De acordo com Silva et. al (2001) a preservação de hemiceluloses é benéfica quanto ao consumo de energia durante o refino.

Portanto, para que se consigam as propriedades físico-mecânicas desejadas no papel, é necessário o controle do refino. Uma refinação muito prolongada pode ocasionar maior número de corte das fibras, o que acarreta perda da resistência da fibra. Propriedades como o rasgo e a tração, são significativamente afetadas pelo tamanho das fibras (COMELATO, 2011; GOMES et. al, 2014a).

A Figura 4 apresenta o comportamento das propriedades do papel em relação ao grau de refino, de acordo com Campos (2010).

Figura 4 - Comportamento das propriedades do papel de acordo com o grau de refino.



Fonte: Campos (2010).

Segundo o autor a variação das propriedades do papel ocorre da seguinte forma com o aumento do grau de refino:

- A resistência à drenagem aumenta;
- A resistência à tração, dobramento, arrebentamento, rigidez, estouro alongamento e a resistência interna aumentam;
- A resistência ao rasgo das fibras longas aumenta levemente no início, e diminui quando se continua a refinação. Para fibras curtas aumenta significativamente no início e depois cai;
- A permeabilidade, “bulk”, opacidade, coeficiente de refração da luz diminuem;
- A alvura diminui levemente.

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLPA

Vários são os tipos de papéis que podem ser produzidos utilizando-se a polpa branqueada, como para escrita e impressão (P&W), sanitários, papel-cartão, etc. Dessa maneira, existe uma especificação relacionada à qualidade do produto para cada tipo, por

exemplo, papéis para impressão e escrita exigem polpas altas resistências ao rasgo e atração, porosidade, entre outras (DENCE; REEVE, 1996).

Diversos são os ensaios feitos no papel no intuito de prever seu comportamento mediante a algumas situações, esses ensaios podem ser de natureza mecânica (resistência à tração, resistência ao rasgo, resistência ao arrebentamento e rigidez), de natureza óptica (alvura, cor, opacidade e espelhamento de luz), de natureza química (pH, umidade, solubilidade em soda e número de cobre), de natureza elétrica (rigidez dielétrica e condutividade), e propriedades superficiais (lisura) (SMOOK, 1992).

Uma primeira caraterística importante do papel formado é a gramatura, expressa em gramas por metro quadrado (g/m^2), esta propriedade, além de ser importante economicamente na compra e venda do papel, afeta todas as propriedades mecânicas e algumas propriedades óticas (COMELATO, 2011).

3.5.1 A lisura e a resistência à passagem do ar

Outra propriedade que pode ser medida para o papel é a lisura, a qual indica a existência de irregularidades na superfície do papel. Importante, principalmente para papéis (P&W), a lisura afeta o desempenho, a aparência e uso final do papel. Papéis mais lisos apresentam impressão melhor e mais homogênea. A lisura pode ser medida indiretamente pela resistência a passagem do ar, a qual determina o tempo, em segundos, necessário para a passagem de um volume de ar através de uma superfície do papel, sendo que papéis mais lisos tendem a resistir mais a passagem do ar (COMELATO, 2011; D'ALMEIDA, 1988).

Segundo Rossi (2005), o papel torna-se menos poroso e menos absorvente quanto maior o grau de refinação das fibras, pois há um aumento nas ligações entre as fibras ocasionando uma melhoria na lisura. Esta propriedade, de acordo com o autor é bastante importante, uma vez que influencia diretamente os aspectos de printabilidade do papel, pois deficiências de lisura podem causar variações na absorção e ancoragem da tinta.

Segundo Campos (2010), quando os papéis para impressão e escrita apresentam alta permeância ao ar são chamados de macroporosos ou "abertos", apresentando um alto consumo de tinta durante a impressão. Se o inverso ocorre temos os chamados microporosos ou "fechados", os quais podem causar repinte após terem sido impressos, influenciando no tempo de secagem das tintas pastosas.

Ainda de acordo com o autor, papéis com alta permeância ao ar podem resultar em problemas na alimentação da folha de papel em máquinas. Esta sucção em algumas máquinas

pode ser regulada, contudo a variação da permeância ao ar entre as folhas, ou numa mesma folha, podem ocasionar consequências desastrosas.

Portanto esta propriedade é de suma importância para o desempenho de uso final de muitos papéis. Por exemplo, papéis para sacos, papéis “tissue” e papéis filtro requerem alta permeância ao ar, enquanto que papéis a prova de gorduras (“grease-proof”) devem ter baixa permeância ao ar.

3.5.2 Resistência ao rasgo

D’Almeida (1998) define a resistência ao rasgo como a medida do trabalho total necessário para o rasgamento completo do papel a uma distância fixada depois do rasgo ter sido iniciado. Esta propriedade é medida em um aparelho tipo pêndula “*Elmendorf”*, sendo afetada entre outras coisas pelo comprimento das fibras e a ligação entre elas.

De acordo com Carneiro et. al (1995) e Caux et. al (2010) o índice de rasgo indica a resistência intrínseca da fibra, relacionando também às ligações interfibras. De maneira que um maior grau de refino aumenta os números de ligações entre as fibras, contudo, também ocasiona o corte nas fibras reduzindo seu comprimento, assim em uma fase inicial de refino a resistência ao rasgo aumenta, pois as ligações entre as fibras se tornam mais fortes, mas em certo ponto a resistência intrínseca das fibras diminuiu pois o numero de cortes na fibra aumenta, e o índice de rasgo começa a decrescer.

Gomes e Alves (2015) afirmam que a queda da viscosidade tem um impacto negativo na resistência ao rasgo da polpa, em seus estudos os autores verificaram que o decréscimo da viscosidade tende a reduzir o índice de rasgo para todos os níveis de refino, dentro de uma mesma sequência de branqueamento.

Em relação aos estágios de branqueamento Ferraz (2017) que observou que a adição do estágio ácido na sequencia afeta as propriedades da polpa reduzindo sua resistência ao rasgo. De acordo com Ferraz (2017) e Colodette e Gomes (2015) sequências com maior uso de dióxido de cloro tendem a apresentar melhores índices de rasgo, devido à característica altamente seletiva deste reagente.

Em geral não é desejável que os papéis se rasguem durante seu uso. Em vista disso, necessita-se que a resistência ao rasgo apresente valores que garantam o bom desempenho do produto final. Gomes et. al (2014b) em seu estudo encontram índices de 3 á 9 $mN.m^2/g$ para polpas krafts de eucaliptos branqueadas. Ferraz (2017) teve como resultados índices de rasgo variando entre 2,5 e 13 $mN.m^2/g$, para diferentes sequências de branqueamento.

3.5.3 Resistência a Tração

A resistência à tração é a medida da força de tensão necessária para arrebentar o papel. Para a realização desse teste o corpo de prova é submetido a um esforço de tração uniforme crescente até sua ruptura, com auxilio de um dinamômetro. Esta propriedade é afetada pela resistência individual das fibras, comprimento médio, formação e estrutura do papel (D'ALMEIDA, 1998).

As ligações interfibras é o parâmetro que mais influência esta propriedade (D'ALMEIDA, 1988). Segundo os autores Shin e Mera (1994) a resistência à tração está diretamente correlacionada com a viscosidade da polpa. De acordo com os autores, a viscosidade prediz a degradação das fibras de acordo com os reagentes utilizados. O mesmo foi observado por Ferraz (2017) e Gomes e Alves (2015) os quais verificaram que sequências com menores índices de tração resultam de polpa com menores viscosidades em relação às demais.

De acordo com Smook (1992) o grau de refinação interfere positivamente nas propriedades de resistência à tração do papel, quanto maior o grau de refino maior será a resistência à tração apresentada pelo papel.

Durante o branqueamento, Silva (2001) afirma que a hidrólise ácida pode causar perdas de viscosidade e rendimento, e que pode acarretar diminuição nas propriedades mecânicas da polpa.

Loureiro et. al, (2010) e Morbek (2013) concluíram em seus estudos que polpas de eucaliptos branqueadas com peróxido de hidrogênio apresentam melhores índices de tração, uma vez que possuem melhor refinabilidade, o que favorece propriedades que são desenvolvidas através do refino.

Segundo Gomes et. al (2014b) papéis do tipo P&W possuem um índice de tração desejável em torno de 60 N.m/g. Esta propriedade está diretamente relacionada com a durabilidade e utilidade dos papéis sujeitos a tensão direta, portanto, uma propriedade de extrema relevância para a indústria.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada polpa industrial kraft pré-deslignificada com oxigênio, proveniente de híbrido de *Eucalyptus urophila* X *Eucalyptus grandis*.

4.1 BRANQUEAMENTO

Foram utilizadas nesse estudo as sequências de branqueamento ECF: $A_{HT}DP$, $A_{HT}E_{HT}DP$ e a sequência referência $D_0(E+P)D_1P$, sob as condições descritas na Tabela 1. Para cada sequência foram realizadas três repetições.

Tabela 1 - Condições gerais de branqueamento das sequências.

Condições	**ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO**						
	A_{HT}	E_{HT}	E+P	D_0	D_1	D	P
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	95	70	60	70	80	70
Tempo, min.	120	120	60	30	180	120	120
H_2O_2, kg/t	-	-	3	-	-	-	Otimizado
NaOH, kg/t	-	10,0	10	-	-	Otimizado	10,0
H_2SO_4, kg/t	Otimizado	-	-	Otimizado	Otimizado	-	-
ClO_2 c/ Cl_2 , kg/t	-	-	-	20,0	Otimizado	25/30	-

Fonte: Autor. A_{HT} -hidrólise ácida, E_{HT}- extração alcalina em alta temperatura, E+P- extração alcalina oxidativa, D_0, D_1 e D- dioxidação e P- peroxidação.

4.1.1 Hidrólise Ácida (A_{HT})

Em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 250g (absolutamente seca), foram adicionados H_2O e H_2SO_4 à polpa em temperatura ambiente nas condições da Tabela 1. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de micro-ondas e transferido para um banho com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo descrito na Tabela 1. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. A polpa foi lavada com 9m³/t de água deionizada.

4.1.2 Branqueamento com dióxido de cloro (D_0, D_1 e D)

Foram efetuados em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 250g a.s (absolutamente seca) para D_0 e D e 200g a.s para o D_1 de polpa absolutamente seca, nas condições apresentadas na Tabela 1. O licor de branqueamento contendo ClO_2, H_2O, H_2SO_4 ou NaOH (de acordo com o estágio) foi adicionado a polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de micro-ondas e transferido para um banho com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo descrito na Tabela 1. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH, a polpa foi lavada com $9m^3/t$ de água deionizada.

4.1.3 Extração (E+P e E_{HT})

A extração foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 250g a.s (absolutamente seca) de polpa nas condições apresentadas na Tabela 1. O licor de branqueamento contendo, NaOH e H_2O_2 (de acordo com o estágio) foi adicionado a polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, em saco de polietileno, o material foi aquecido em forno de micro-ondas e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido por tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. A polpa foi lavada com $9m^3/t$ de água deionizada.

4.1.4 Estágio com peróxido de hidrogênio (P)

O estágio com peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 200g a.s (absolutamente seca) de polpa nas condições apresentadas na Tabela 1. O licor de branqueamento contendo H_2O, NaOH e H_2O_2 foi adicionado a polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, em saco de polietileno, o material foi aquecido em forno de micro-ondas e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido por tempo pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. A polpa foi lavada com $9m^3/t$ de água deionizada, centrifugada e transferida para novos sacos de polietileno.

4.1.5 Métodos de análise da polpa

Os métodos de análises das polpas utilizados seguem as normas contidas na *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Métodos de análise da polpa.

Parâmetro Utilizado	Metodologia
Confecção de folhas	TAPPI – 205 sp 95
Número Kappa	TAPPI – 236 om 99
Viscosidade	TAPPI – 230 om 99
Resistência ao rasgo	TAPPI 414 om – 98
Resistência à tração	TAPPI 494 om – 96
Alvura	TAPPI – 525 om 92
Reversão de Alvura	TAPPI – UM 200 (ah. 105 ± 3ºC, 0% U.R.)

Fonte: Autor.

Após a realização das três repetições das sequências, foram produzidas folhas dos estágios, e em seguida realizadas as análises de número Kappa, alvura, viscosidade e reversão de alvura, sob a metodologia descrita na Tabela 2.

Todos os resultados obtidos foram interpretados com auxílio de análise estatística ANOVA seguido do teste Tukey em nível de 5% de significância com auxilio do software Rx64 versão 3.4.4.

4.1.6 Custos do branqueamento

O custo total dos branqueamentos realizados foi calculado baseando-se nas dosagens (kg/t) e nos preços (US$/kg) dos reagentes utilizados nos vários estágios. Os preços dos reagentes em US$/kg estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Custos de reagentes utilizados nas sequências de branqueamento em US$/kg.

Reagente	Valor (US$/kg)
H_2SO_4	0,08
NaOH	0,50
H_2O_2	0,85
ClO_2	1,00

Fonte: Autor.

O custo total foi determinado pelo somatório dos custos de reagentes de cada estágio individual. A seguir é mostrado um exemplo para a sequência $A_{HT}DP$:

Estágio A_{HT}: Utilizou-se ácido sulfúrico 5 kg/t.
[5 x 0,08] = 0,4

Estágio D: Utilizou-se hidróxido de sódio 8 kg/t e dióxido de cloro 30 kg/t.
[8 x 0,50 = 4,0 + (30 x 1,0 = 30,0)] = 34,0

Estágio P: Utilizou-se hidróxido de sódio 10 kg/t e peróxido de hidrogênio 9 kg/t.
[10 x 0,50 = 5,0 + (9,0 x 0,85 = 7,65)] = 12,65

Custo Total: 47,05 US$/ t de polpa não branqueada.

4.2 REFINO

O processo de refino da polpa foi realizado em um moinho PFI, conforme apresentado na Figura 5. A primeira etapa foi a hidratação de acordo com a norma NBR 14345:2004, que consiste em misturar 30 g a.s. em 270 ml de água (para ter se uma consistência de 10%) e deixar durante 24 horas para que se obtenha uma menor degradação da polpa durante o refino.

Figura 5 - Processo de refino realizado em um moinho PFI.

Fonte: Autor.

Posteriormente foram determinadas as curvas de refino através do número de rotações e o grau Schopper Riegler (ºSR) – uma medida indireta do grau de refino baseada em drenabilidade – para cada polpa branqueada utilizando um equipamento Schopper Riegler, Figura 6.

Figura 6 - Schopper Riegler, equipamento usado para medir o grau de refino.

Fonte: Autor.

Para a determinação do grau Schopper Riegler (°SR), de acordo com a norma TAPPI T 248cm-85, coletou-se uma alíquota de 1000 mL e deixou-se atingir a temperatura de 20°C. Para a construção da curva foram utilizados os valores de 1200, 1800 e 2400 rotações no moinho PFI. O objetivo era determinar o número de rotações necessárias para obter se um grau de refino de 40ºSR.

4.2.1 Desintegração

Após o processamento mecânico do refino foi necessária à desintegração da polpa para os processos posteriores. Este processo foi realizado por um desintegrador Regmed DSG-2000, Figura 7, adicionando-se 16 g a.s. de polpa refinada em um volume aquoso até que se atingisse 2 litros. O número de revoluções utilizado na desintegração foi o recomendado pelo manual do equipamento para polpa branqueada – 14000 rotações.

Figura 7 - Desintegrador Regmed DSG – 2000 utilizado para desintegrar a polpa.

Fonte: Autor.

4.2.2 Confecção das folhas

Após a desintegração a polpa refinada foi adicionada a um misturador, e sua consistencia ajustada para 0,2% (consistência convencional de uma caixa de entrada). Em seguinda mediu-se o grau Schopper Riegler, e confeccionou-se 10 folhas para cada amostra refinada, com gramatura específica de 60g/m² para a realização dos ensaios físicos e mecânicos. A confecção das folhas ocorreu segundo a norma TAPPI T205 sp-95, em uma máquina formadora de folhas, Figura 8, ocorrendo posterior secagem das folhas em ambiente controlado.

Figura 8 - Máquina utlizada para formação das folhas.

Fonte: Autor.

As folhas secas folhas utilizadas para determinação da lisura, da resistência à tração e resistência ao rasgo, conforme as normas contidas na TAPPI. Os resultados obtidos para cada um dos testes foram interpretados com auxílio de análise estatística por teste ANOVA e Tukey em nível de 5% de significância com auxilio do software Rx64 versão 3.4.4.

4.2.3 Lisura (Resistência à passagem de ar)

O teste de lisura foi realizado no equipamento Smoothness Tester apresentado na Figura 9. A análise foi desenvolvida de acordo com a TAPPI T479 cm – 99.

Figura 9 - Smoothness Tester utilizado na medição de lisura.

Fonte: Autor.

Para ser feito o teste de lisura a amostra deve ter no mínimo o diâmetro do dispositivo que pressiona a folha, o qual em seu interior apresenta um orifício pelo qual o ar passa gerando uma pressão que força a passagem deste ar através da folha em sua espessura. Ao final do teste mede-se tempo necessário para a passagem do ar em segundos.

4.2.4 Rasgo

O teste de rasgo foi realizado no Digital Elmendorf tear tester, Figura 10, de acordo com a TAPPI T414 om – 98. Para que os testes fossem realizados foram necessárias amostras da folha produzida com as dimensões de 6,3 cm por 7,6 cm.

Inicialmente a máquina foi acionada sem nenhuma amostra, de forma que o teste foi realizado e o visor digital apresentasse a resistência ao rasgo nula, demonstrando que o aparelho estava calibrado.

Para execução do teste foram utilizadas oito amostras das dez folhas de papel produzidas, uma vez que a norma de execução deste teste indica quatro folhas e três rasgos por amostra, para garantir resultados mais precisos. Neste ensaio, uma lâmina inicialmente corta o papel e um pêndulo realiza uma força que rasga o papel exatamente no lugar onde a lâmina realizou o corte nas amostras.

Figura 10 - Digital Elmendorf tear tester usado na medição de resistência ao rasgo.

Fonte: Autor.

Os resultados apresentados de resistência ao rasgo (mN/g) já estavam divididos por quatro, visto que este parâmetro já foi informado no início do teste. Em seguida este valor foi dividido pela gramatura das amostras, no caso deste estudo 60 g/m², para análise dos resultados.

4.2.5 Tração

O teste de resistência à tração foi realizado em um Dinamômetro modelo DI-21 da Regmed, Figura 11, de acordo com a TAPPI T 494 om-96.

Figura 11 - Dinamômetro modelo DI-21 da REGMED utilizado na medição de resistência à tração.

Fonte: Autor.

Na realização deste teste as amostras utilizadas possuíam 1,5 cm de largura e comprimento igual ao das folhas produzidas, estas foram inseridas com a largura na horizontal, e submetidas à tração até sua ruptura. Cada amostra foi testada individualmente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DA POLPA BRANQUEADA

Os resultados do branqueamento das amostras foram interpretados com base nos parâmetros de qualidade da polpa branqueada, como valores de alvura, viscosidade, número Kappa, custos dos reagentes de branqueamento, verificando a influência dos estágios de branqueamento utilizados. A Tabela 4 apresenta as quantidades de reagentes utilizados para cada sequência e o respectivo custo final.

Tabela 4 - Consumo de reagentes no branqueamento pelas sequências $D_0(E+P)D_1P$, $A_{HT}E_{HT}DP$, $A_{HT}DP$.

Resultados	**Sequências**		
	$D_0(E+P)D_1P$	**$A_{HT}DP$**	**$A_{HT}E_{HT}DP$**
ClO_2 como Cl_2, kg/t	30	30	25
H_2O_2, kg/t	9	9	6
NaOH, kg/t	18	18	22
H_2SO_4, kg/t	1	5	6
Custo Total de Reagentes, US$/t	46,73	47,05	41,58

Fonte: Autor.

Conforme apresentado na Tabela 4, a sequência $A_{HT}E_{HT}DP$ apresentou o menor custo para branquear as polpas, isso porque a adição do estágio E_{HT} permitiu a redução de 5 kg/t na quantidade de dióxido aplicado. Uma vez que, esta extração alcalina solubiliza e remove uma grande quantidade de lignina oxidada da polpa, reduzindo o número Kappa, e consequentemente, exigindo uma menor quantia de reagentes em estágios subsequentes, para atingir a alvura objetivo.

O dióxido de cloro é um dos reagentes mais caros do processo de branqueamento, além disso, seu uso gera efluentes contendo compostos organoclorados, os quais não são biodegradáveis e acumulam-se nos tecidos vegetais e animais, podendo levar a alterações genéticas (COLODETTE, GOMES, 2015). Assim a redução do uso desse reagente no processo, além de ser favorável financeiramente, é benéfico para o meio ambiente.

A sequência $A_{HT}DP$ apresentou custo de reagentes próximo ao apresentado pela sequência referência, reafirmando a possibilidade do uso de sequências curtas para branquear a polpa. Segundo Milagres et. al (2011) cada estágio instalado custa cerca de 10 milhões de

dólares e consome um grande volume de água. Assim o uso da sequência $A_{HT}DP$ permite a redução do investimento na instalação da planta de branqueamento, e de efluentes gerados, por possuir um estágio a menos.

5.1.1 Resultados de alvura

As alvuras médias obtidas para cada estágio, para as três sequências de branqueamento realizadas, são apresentadas na Tabela 5. A alvura final objetivo era igual 90,0 ± 0,5% ISO. É válido ressaltar que a alvura inicial é a da polpa já branqueada com oxigênio (Pré-O_2).

Tabela 5 - Alvuras obtidas para cada estágio de branqueamento em % ISO.

	Alvuras Médias							
	Inicial	**D_0**	**A_{HT}**	**E_{HT}**	**E+P**	**D_1**	**D**	**P**
$A_{HT}DP$	62,3	-	62,9	-	-	-	85,1	89,8
$A_{HT}E_{HT}DP$	62,3	-	63,1	65	-	-	86,2	90,2
$D_0(E+P)D_1P$	62,3	75,9	-	-	85	88,7	-	90,5

Fonte: Autor.

Conforme apresentado na Tabela 5, no final dos branqueamentos todas as polpas produzidas alcançaram a alvura final objetivo. O estágio A_{HT} faz uso do ácido sulfúrico, esse reagente não possui característica alvejante, como observado após seu uso a polpa não apresentou praticamente ganho de alvura. Resultados semelhantes foram encontrados por Frossard (2003) e Frigieri (2016).

O estágio E_{HT} apresentou um pequeno ganho de alvura, conforme esperado. Pois o hidróxido de sódio também não é um reagente alvejante, mas de acordo com Sixta (2006) ativa a reação da lignina com dióxido de cloro. Essa ativação foi verifica na sequência $A_{HT}E_{HT}DP$ onde o estágio com dióxido de cloro, posterior ao E_{HT}, apresentou aumento de alvura semelhante ao da sequência $A_{HT}DP$, com uma carga de dióxido de cloro menor em 5 kg/t.

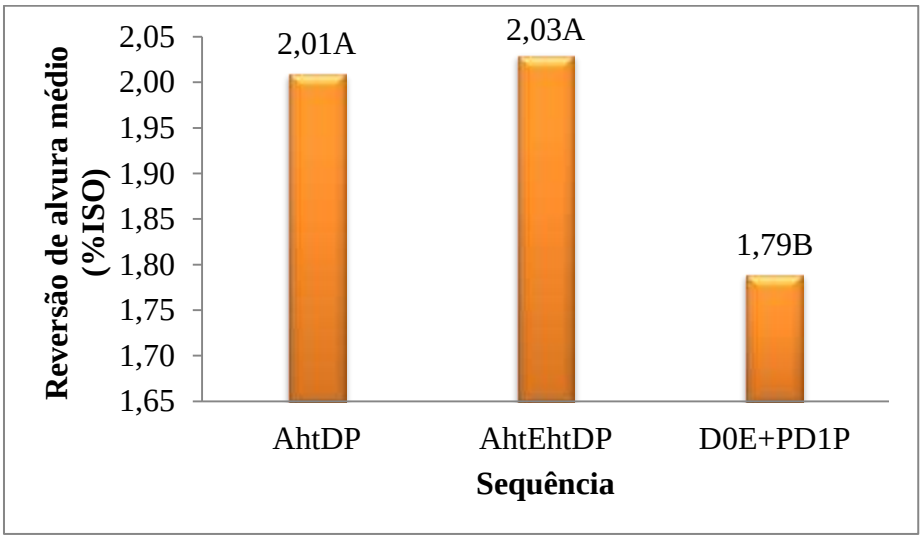
O estágio com dióxido de cloro (D) utilizado foi realizado em pH mais elevado de 5,5, em relação ao D_1 tradicional utilizado na sequência referência. Este reagente pode possuir ação deslignificante e alvejante, em faixas mais elevadas de pH funciona principalmente com alvejante proporcionando ganho de alvura a polpa, conforme observado. Resultados semelhantes foram observados por Ventorim (2014) em seu estudo.

Segundo os resultados encontrados por Dence e Reeve (1996) e Colodette e Gomes (2015) em seus estudos, o estágio P é principalmente alvejante, elevando a alvura da polpa sem remover considerável quantidade de lignina e ácidos hexenurônicos. A sequência $A_{HT}DP$ consumiu a mesma quantidade de peróxido de hidrogênio, quando comparada a referência para alcançar a alvura objetivo. Já a sequência $A_{HT}E_{HT}DP$ permitiu um consumo menor se comparadas ás outras duas, demostrando que a adição do estágio E_{HT} permite a maior remoção de lignina tornando a pasta mais fácil de branquear.

5.1.2 Resultados de reversão de alvura

Os resultados médios obtidos para reversão de alvura em %ISO são apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Resultados médios de reversão de alvura (%ISO).



*As médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si em nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.
Fonte: Autor.

Conforme apresentado na Figura 12, as três sequências estudadas apresentaram valores de reversão de alvura dentro da média aceitável para polpa branqueada de 1,6-2,2% ISO, indicada por Mokfienski et al. (2008).

Os valores reversão de alvura médios obtidos para as polpas produzidas com auxílio das sequências $A_{HT}DP$ e $A_{HT}E_{HT}DP$ não apresentaram diferenças significativas no nível de 5% pelo teste Tukey, exibindo valores superiores a sequência $D_0(E+P)D_1P$. Frigieri (2016) comparou as sequências $A_{HT}DP$ e $D_0(E+P)D_1P$ e verificou que esta última apresenta menor

valor de reversão de alvura, pois possui dois estágios iniciais D_0 e E+P que combinados permitem uma maior extração de ácidos hexenurônicos, componentes mais significativos na reversão de alvura do que outras estruturas de lignina e demais compostos.

A adição do estágio E_{HT} após A_{HT} não resultou em uma menor reversão de alvura final para a polpa, visto que as condições dessa etapa favorecem muito mais a solubilização da lignina do que dos ácidos hexenurônicos. Dessa forma, conforme afirmam Li et al. (2011) e Lombardi (2013), a permanência desses ácidos na polpa branqueada provoca reações formando produtos coloridos levando a reversão de alvura.

5.1.3 Resultados de número Kappa

Os números Kappas médios, para as três sequências de branqueamento realizadas, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultado de número Kappa médios obtidos.

	Números Kappa Médios				
	Inicial	**D**	**A_{HT}**	**E_{HT}**	**E+P**
A_{HT}DP	9,5	-	5,2A	-	-
$A_{HT}E_{HT}$DP	9,5	-	5,2A	4,4B	-
D_0(E+P)D_1P	9,5	-	-	-	4,5B

*As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si em nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: Autor.

Como observado nos resultados apresentados na Tabela 6 o uso do A_{HT} promoveu a queda em 4,3 unidades de Kappa para as sequências A_{HT}DP e $A_{HT}E_{HT}$DP. A remoção dos ácidos hexenurônicos da polpa celulósica antes da aplicação dos reagentes de branqueamentos através da adição de um estágio de hidrólise ácida (A_{HT}) permite tornar o branqueamento mais eficaz e econômico, pois esses compostos produzidos durante a polpação kraft, contribuem para a coloração da polpa e ainda consomem reagentes de branqueamento. Segundo Gellerstedt e Li (1996) esses ácidos podem representar de 3-6 unidades do número Kappa da polpa marrom.

Enquanto a hidrólise ácida remove principalmente os ácidos hexenurônicos, os estágios alcalinos promovem a solubilização da lignina (MILAGRES et. al, 2011). Como a lignina é o principal agente cromóforo das polpas marrons e está presente independente do processo de polpação utilizado, a maior parte das sequências de branqueamento utilizada na indústria hoje faz uso do estágio de extração alcalina.

A adição da etapa de extração alcalina a quente (E_{HT}) após a hidrólise ácida promoveu a redução do número Kappa da polpa em 0,8 unidades, conforme observado na Tabela 6. A combinação $A_{HT}E_{HT}$ permitiu a obtenção de uma polpa com Kappa igual à sequência referencia após o (E+P) sem utilização do dióxido de cloro em estágio inicial (D_0). Segundo Mounteer (2015), quanto menor o número Kappa da polpa que entra no estágio D, menor será a necessidade da adição de dióxido e menor a geração de compostos organoclorados, proporcionando assim menor impacto ambiental, além de redução no custo do processo.

5.1.4 Resultados de viscosidades

Os valores médios para a viscosidade das polpas, para as três sequências de branqueamento realizadas, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores médios de viscosidades obtidos em cP.

	Viscosidades médias				
	Inicial	**A_{HT}**	**E_{HT}**	**E+P**	**P**
A_{HT}DP	22,7	19,5	-	-	11,6[a]
$A_{HT}E_{HT}$DP	22,7	19,3	18,5	-	12,5B
D_0(E+P)D_1P	22,7	-	-	19,8	14,2C

*As médias seguidas pela mesma letra dentro de uma mesma coluna linhas não diferem entre si em nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: Autor.

O incremento do estágio A_{HT} nas sequências A_{HT}DP e $A_{HT}E_{HT}$DP ocasionou queda de viscosidade na polpa, Tabela 7. Como relatado por Silva (2001) a hidrólise ácida, $A_{HT,}$ possui a finalidade de remover os ácidos hexenurônicos, mas pode causar perdas de viscosidade, por se tratar de um estágio ácido à alta temperatura.

Conforme verificado neste estudo, a adição do E_{HT} na sequência ocasionou a redução da viscosidade da pasta, Tabela 7. Segundo Basta (1995) e Colodette (2001) a extração alcalina reduz a viscosidade da polpa, devido à remoção dos grupos carbonilas presente na celulose quando reage com os álcalis do estágio alcalino.

O estágio P reduziu a viscosidade das três sequências. Esta redução na viscosidade segundo Perez (2011) e Ventorim (2010) pode ocorrer devido à produção de radicais livre durante o branqueamento com o peróxido de hidrogênio, os quais aumentam a degradação dos carboidratos. A sequência A_{HT}DP, na qual foi utilizada uma maior quantidade deste reagente no estágio final, apresentou o menor valor de viscosidade quando comparada com a sequência

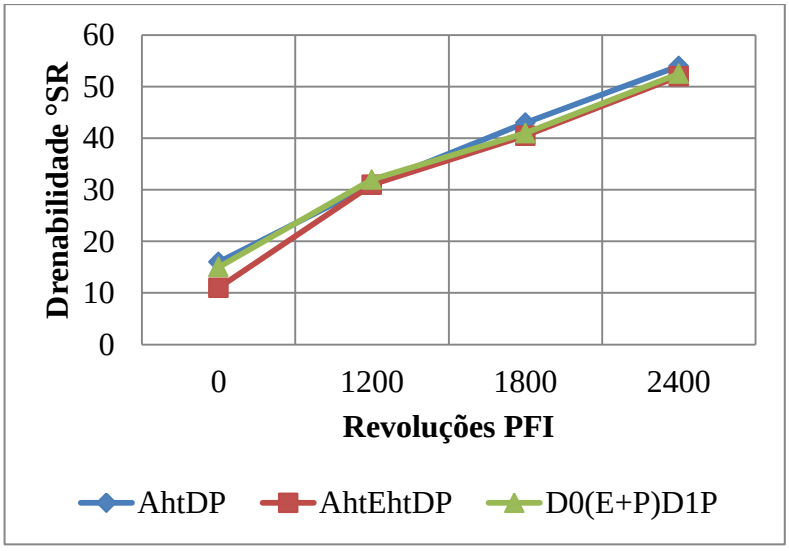
$A_{HT}E_{HT}DP$. O uso da estatística como ferramenta de comparação entre as médias das viscosidades mostrou que as três médias das viscosidades finais são diferentes ao nível de 5% de significância.

Em seu trabalho, Ferraz (2017) observou que polpas com menores viscosidades resultaram em uma corresponde menor resistência mecânica quando proveniente da mesma polpação e sequência de branqueamento, mas não se aplicando em diferentes sequências de branqueamento. Segundo Costa e Colodette (2001) a viscosidade é uma propriedade muito simples para realmente demonstrar os danos físicos e químicos que a parede celular da fibra possa estar sofrendo, assim sendo esse parâmetro sozinho não é capaz de indicar a verdadeira perda de qualidade da polpa, somente com os testes físicos e mecânicos das fibras, que serão apresentados posteriormente, pode se verificar esta relação é real.

5.2 REFINO

A refinabilidade de cada amostra foi quantificada em função de sua drenagem. Expressa em graus Schopper Riegler (°SR), a resistência à drenagem indica a dificuldade que a água tem de escoar através da camada de fibras. O grau de refino é maior com o aumento de revoluções aplicadas no moinho PFI (CAMPOS, 2010; ITO, 1977). Para a determinação da facilidade de refino foi determinada uma curva para cada polpa produzida, tendo por base o comportamento da resistência à drenagem em função das revoluções aplicadas, Figura 13.

Figura 13 - Curva de refino para cada sequência de branqueamento.



Fonte: Autor.

A resistência à drenagem 40°SR é a mais utilizada por muitos fabricantes de papéis. Com base nos dados de refino obtidos, através da análise de regressão linear, foi determinado o ponto ideal de refino para que cada curva atingisse 40 °SR, obtendo: $A_{HT}DP$ – 1600 rpm, $A_{HT}E_{HT}DP$ – 1730 rpm e D(E+P)DP – 1670 rpm.

O número de revoluções exigidas no refino em moinho PFI é um parâmetro importante para se avaliar o consumo de energia, quanto maior o número de revoluções maior o gasto de energia do processo (COMELATO, 2011). A polpa produzida com a sequência $A_{HT}D_{HT}P$ apresentou o menor requerimento de refino, indicando assim menor consumo de energia. Polpas de menor viscosidade tendem a apresentam maior facilidade de refino devido ao maior grau de degradação das fibras (SMOOK, 1992), esta relação se verificou quando comparada a sequência $A_{HT}DP$ com a referência $D_0(E+P)D_1P$, mas não quando se comparou a sequência $A_{HT}E_{HT}DP$.

5.3 PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DAS POLPAS PRODUZIDAS

5.3.1 Lisura (resistência à passagem de ar)

A lisura do papel produzido a partir das polpas foi medida através da resistência à passagem de ar, quanto maior a resistência à passagem do ar mais liso tende a ser o papel. Os valores médios dos tempos, em segundos, para a passagem do ar obtidos para as três sequências utilizadas em relação ao grau de refino é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores médios dos tempos em segundos obtidos para resistência à passagem do ar em relação ao grau de refino realizado.

	Revoluções PFI			
Sequência	**0**	**1200**	**1800**	**2400**
$A_{HT}D_{HT}P$	12A	60C	93E	123F
$A_{HT}E_{HT}D_{HT}P$	10B	62C	91E	107G
$D_0(E+P)D_1P$	13A	55D	90E	102G

*As médias seguidas por letras diferentes dentro de uma mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Fonte: Autor.

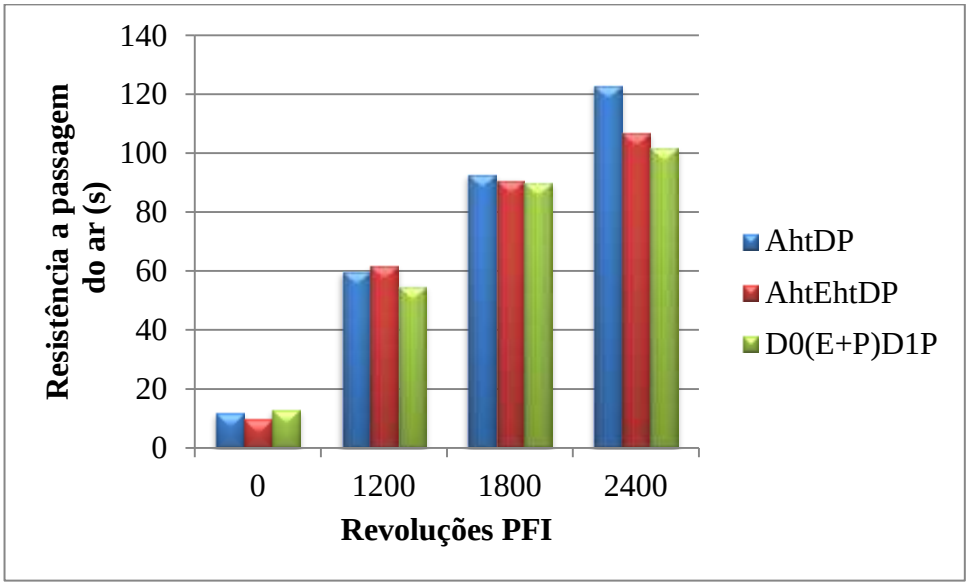
Analisando os tempos requerido para resistências à passagem do ar das polpas produzidas sem refino foi verificado, com base nos dados apresentado na Tabela 8, que a

sequência $A_{HT}DP$ não se apresentou diferente estatisticamente da referência, sendo que estas apresentaram os maiores valores de lisura quando comparadas a sequência $A_{HT}E_{HT}DP$.

Após o refino com 1200 revoluções as folhas produzidas pelas polpas das sequências $A_{HT}DP$ e $A_{HT}E_{HT}DP$ apresentaram maior lisura quando comparadas a sequência referência, não apresentando diferença significava entre si. No refino com 1800 revoluções obteve-se a igualdade da resistência à passagem do ar para as três sequências. Quando utilizadas 2400 revoluções PFI a folha produzida pela pasta branqueada com a sequência $A_{HT}DP$ apresentou maior lisura quando comparadas as outras duas.

Para melhor visualização dos dados, Figura 14 apresenta a distribuição dos valores médios obtidos para cada sequência utilizada em relação ao número de rotações utilizadas nos refinos.

Figura 14 - Relação entre o tempo para passagem de ar e o grau de refino utilizado.



Fonte: Autor.

Conforme observado na Tabela 8 e na Figura 14, o aumento do número de revoluções PFI utilizadas resultou no aumento da lisura do papel produzido. O mesmo foi observado por Rossi (2005), segundo o autor o papel torna-se menos poroso e menos absorvente quanto maior o grau de refinação das fibras, pois há um aumento nas ligações entre as fibras devido a maior formação de finos, a quebra das ligações internas e o desfibrilamento externo das fibras, ocasionando uma melhoria na lisura. Esta propriedade é bastante importante uma vez que influencia diretamente os aspectos de printabilidade do papel, pois deficiências de lisura podem causar variações na absorção e ancoragem da tinta.

5.3.2 Índice de Rasgo

O índice de rasgo mede o trabalho total necessário para rasgar completamente o papel depois de o rasgo ter iniciado a uma distância fixada. A Tabela 9 apresenta os valores médios obtidos de índice de rasgo para cada sequência em relação aos graus de refino utilizados.

Tabela 9 - Valores médios de índice de rasgo ($mN.m^2/g$) relação ao grau de refino realizado.

	Revoluções PFI			
Sequência	**0**	**1200**	**1800**	**2400**
$A_{HT}DP$	2,7A	8,0B	10,4D	10,6D
$A_{HT}E_{HT}DP$	2,4A	9,6C	10,7D	10,6D
$D_0(E+P)D_1P$	2,4A	9,6C	10,3D	11,6E

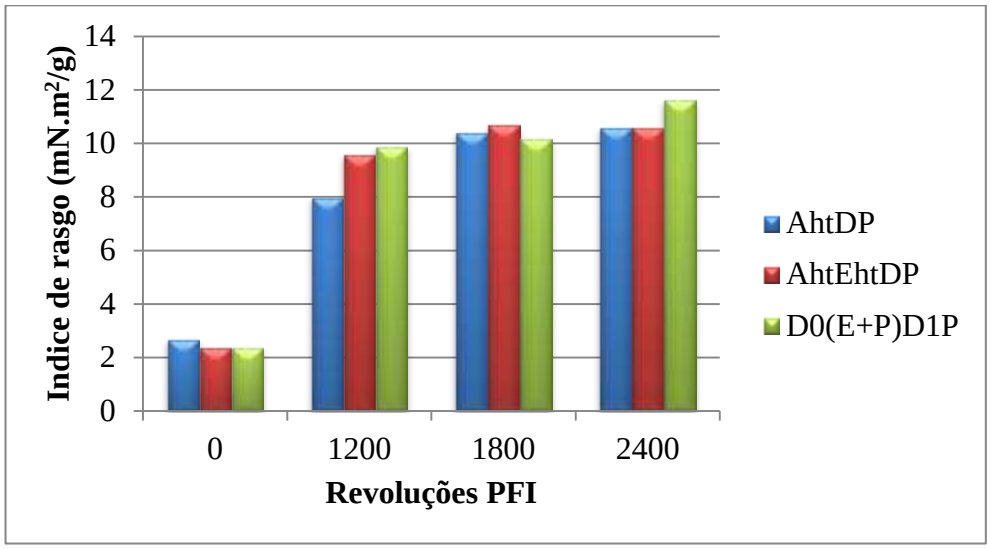
*As médias seguidas por letra diferente dentro de uma mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Fonte: Autor.

Segundo Samistraro et. al (2009) e Sixta (2006) o índice de rasgo tem relação direta com a resistência da fibra, quanto maior a degradação destas menor sua resistência e consequentemente menor o índice de rasgo. Contudo o mesmo não foi observado por Shin e Mera (1994), de acordo com esses autores não se pode correlacionar à viscosidade da polpa branqueada e o índice de rasgo.

Conforme apresentado a Tabela 9, o índice de rasgo foi igual para as polpas sem refino, independente das viscosidades das mesmas. O Refino com 1200 revoluções resultou em um índice de rasgo para sequências maior e igual para as sequências $D_0(E+P)D_1P$ e $A_{HT}E_{HT}DP$ comparadas a sequência $A_{HT}DP$. Com 1800 revoluções PFI as amostras apresentaram o mesmo valor entre si para o índice de rasgo. Já com o uso de 2400 revoluções as sequências $A_{HT}DP$ e $A_{HT}E_{HT}DP$ não diferiram entre si e com relação ao refino anterior realizado, enquanto a referência aumentou. Esses dados são apresentados na forma gráfica na Figura 15, para melhor visualização.

Figura 15 - Relação entre o índice de rasgo e o grau de refino para as polpas produzidas.



Fonte: Autor.

Conforme observado na Figura 15, as três amostras apresentaram aumento no índice de rasgo até o refino realizado com 1800 revoluções PFI demostrando um aumento de ligações entre as fibras melhorando esta propriedade. A partir do refino com 2400 revoluções para as polpas $A_{HT}DP$ e $A_{HT}E_{HT}DP$ foi observada uma estabilização no índice de rasgo, enquanto que a sequência $D_0(E+P)D_1P$ teve-se ainda o aumento dessa propriedade.

De acordo com Carneiro et. al (1995) e Caux et. al (2010) o índice de rasgo é relatado como resistência intrínseca da fibra, mas está também muito relacionado às ligações interfibras, um maior número de revoluções utilizadas aumenta os números de ligações entre as fibras, contudo também ocasiona o corte nas fibras reduzindo seu comprimento, assim em uma fase inicial de refino a resistência ao rasgo, e portanto o índice de rasgo, aumenta pois as ligações entre as fibras se tornam mais fortes, contudo em certo ponto a resistência intrínseca das fibras diminuiu pois o número de cortes na fibra aumenta, e o índice de rasgo começa a decrescer.

Ferras (2017) que observou que a adição do estágio ácido na sequencia afeta as propriedades da polpa reduzindo sua resistência ao rasgo. Essa relação foi observada após o refino com 2400 revoluções, onde a sequência $D_0(E+P)D_1P$ que não faz uso desse estágio apresentou o melhor resultado. Nos demais refinos realizados não se observou essa correlação.

De acordo com Ferraz (2017) e Colodete e Gomes (2015) sequências com maior uso de dióxido de cloro tendem a apresentar melhores índices de rasgo, pois é um reagente

altamente seletivo. Nesse estudo essa relação foi observado apenas após o refino realizado com 2400 revoluções, quando a sequência $D_0(E+P)D_1P$, a qual fez uso de dois estágios D, apresentou resultados melhores comparada as demais.

Os dados apresentados permitem verificar ainda, que a adição do estágio E_{HT} em relação às sequências $A_{HT}DP$ e $A_{HT}E_{HT}DP$ apresentou diferença significativa segundo o teste Tukey nível de 5% de significância, apenas quando realizado o refino com 1200 revoluções, nos demais essa diferença não foi observada.

Em sua grande maioria é indesejado que os papéis se rasguem durante seu uso. Portanto, é necessário que a resistência ao rasgo apresente valores que garantam o bom desempenho do produto final. Gomes et. al (2014b) em seu estudo encontrou índices de 3 á 9 $mN.m^2/g$ para polpas krafts de eucaliptos branqueadas. Ferraz (2017) teve como resultados índices de rasgo variando entre 2,5 e 13 $mN.m^2/g$, para diferentes sequências de branqueamento. Neste trabalho os índices de rasgo variaram entre 2,4 e 11,6 $mN.m^2/g$ para as três amostras produzidas, demonstrando a viabilidade, com relação a esta propriedade, do uso das sequências estudadas, pois a sequência $A_{HT}DP$ permitiu a redução no numero de estágios e a $A_{HT}E_{HT}DP$ possibilitou a redução no consumo de dióxido de cloro, quando comparadas a referência $D_0(E+P)D_1P$.

5.3.3 Resistência à tração

A resistência à tração, expressa pelo índice de tração, mede a resistência do papel ao ser tracionado, calculado pela força de tração responsável pela ruptura do corpo de prova, em relação a sua gramatura. A Tabela 10 apresenta os índices médios de tração obtidos, para as amostras produzidas, em relação ao grau de refino realizado.

Tabela 10 - Valores médios de índice de tração (kNm/g) em relação ao grau de refino realizado.

	Revoluções PFI			
Sequência	**0**	**1200**	**1800**	**2400**
$A_{HT}DP$	9,5A	44,4B	62,2E	74,8H
$A_{HT}E_{HT}DP$	9,6A	42,9C	57,8F	72,4I
$D_0(E+P)D_1P$	9,3A	46,8D	60,8G	78,7J

*As médias seguidas por letra diferente dentro de uma mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Fonte: Autor.

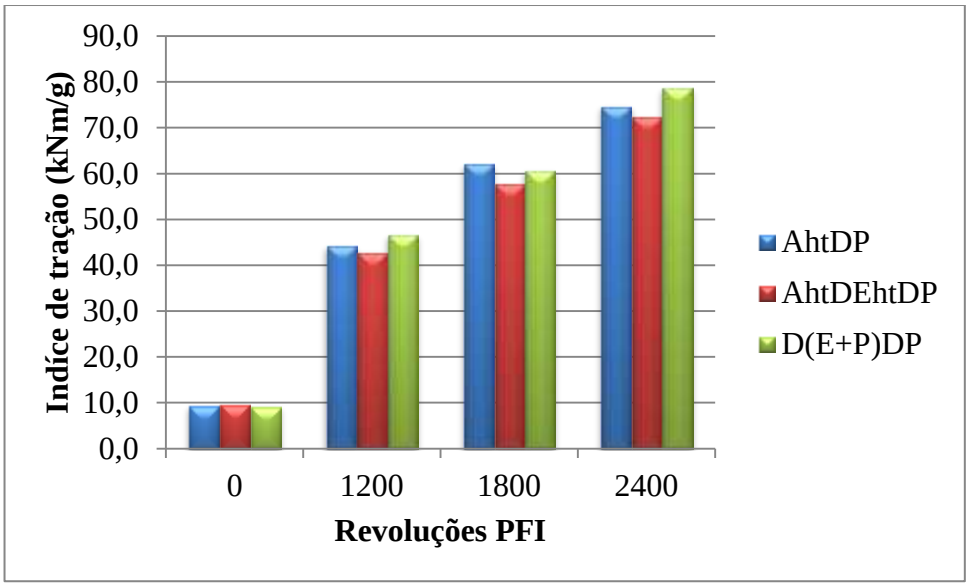
Segundo os autores Shin e Mera (1994) a resistência à tração está diretamente correlacionada com a viscosidade da polpa, pois a viscosidade prediz a degradação das fibras de acordo com os reagentes utilizados O mesmo foi observado por Ferraz (2017) e Gomes e Alves (2015) os quais verificaram que sequências com menores viscosidades resultam em menores índices de tração.

A relação entre viscosidade e resistência à tração não foi observada diretamente neste estudo conforme os dados apresentados na Tabela10, pois a sequência $A_{HT}DP$ a qual apresentou menor viscosidade final comparada à $A_{HT}E_{HT}DP$ obteve, após o refino, melhores resultados de índice de tração.

Para as polpas sem refino as resistências à tração não se apresentaram diferentes estatisticamente. Quando realizado o refino com 1200 e 2400 revoluções o maior índice de tração foi verificado para a sequência $D_0(E+P)D_1P$. Para o refino realizado com 1800 revoluções os melhores resultados foram observados para as sequências $A_{HT}DP$ e $D_0(E+P)D_1P$.

Os dados apresentados na Tabela 10 foram organizados na forma gráfica, Figura 16, para melhor análise.

Figura 16 - Relação entre o índice de tração e o grau de refino para as polpas produzidas.



Fonte: Autor.

Conforme observado na Figura 16, o aumento do grau de refino da polpa resultou no aumento da resistência a tração do papel produzido para as três sequências de branqueamento utilizadas, o mesmo foi observado por Smook (1992) e Ferraz (2017).

A sequência $A_{HT}E_{HT}DP$ apresentou os menores valores de índices de tração após os refinos realizados, o que pode ser ocasionado pela combinação dos estágios $A_{HT}E_{HT}$. Segundo Silva (2001) a hidrólise ácida pode causar perdas de viscosidade e rendimento, e que pode acarretar diminuição nas propriedades mecânicas da polpa. Já o uso do estágio E_{HT} no branqueamento solubiliza as hemicelulose e celuloses muito degradas presentes na polpa, resultando na diminuição das ligações entre as fibras, o que pode ocasionar perda de resistência da polpa

Segundo Gomes et. al (2014b) papéis do tipo P&W possuem um índice de tração desejável em torno de 60 N.m/g, esse valor pode ser obtido para as sequências $A_{HT}DP$ e $D_0(E+P)D_1P$ quando refinadas com 1800 revoluções PFI.

A resistência à tração esta relacionada diretamente com a durabilidade e utilidade dos papéis, por exemplo, para produção de embalagens, papeis para impressão entre outros usos sujeitos a tensão direta. Portanto, uma propriedade de grande valor para a indústria.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados de qualidade da polpa, custo de reagentes e propriedades físico mecânicas do papel, apresentados foi verificado a viabilidade do uso na planta de branqueamento das duas novas sequências estudadas, considerando as propriedades estudadas com relação ao consumo de reagentes, alvura, reversão de alvura, número kappa, viscosidade, lisura, resistência ao rasgo e a tração.

O uso do estágio A_{HT} e a inclusão do E_{HT} permitiu a remoção dos ácidos hexenurônicos e de uma grande quantidade de lignina da polpa, respectivamente, reduzindo o número Kappa e tornando a polpa mais fácil de branquear. Além disso, a inclusão desses estágios possibilitou a redução do custo de reagentes utilizados, principalmente para a sequência $A_{HT}E_{HT}DP$, a qual apresentou um menor custo em relação às demais, devido ao menor consumo de dióxido de cloro.

A sequência $D_0(E+P)D_1P$ apresentou menor reversão de alvura quando comparada as demais. Já adição do estágio E_{HT} não interferiu significativamente nesta qualidade da polpa.

A sequência $A_{HT}DP$ apresentou uma maior facilidade de refino quando comparada as demais, indicando uma possível economia de energia para a obtenção do grau de refinabilidade desejado.

As sequências $A_{HT}DP$ e $A_{HT}E_{HT}DP$ apresentaram valores finais de viscosidades menores quando comparadas a referência $D_0(E+P)D_1P$, contudo, sem afetar em geral, significativamente a resistência das fibras, permitindo a obtenção de lisura, índices de rasgo e tração satisfatórios para o papel, quando comparados com a referência.

Ao final desse estudo verificou-se ainda que a possibilidade de redução no consumo de dióxido de cloro proporcionado pelo uso da sequência $A_{HT}E_{HT}DP$ mantendo-se a qualidade da polpa produzida dentro dos parâmetros exigidos industrialmente, apresenta caráter vantajoso para o setor de papel e celulose, visto que, além de proporcionar a redução no custo do processo, propicia a menor formação de compostos organoclorados garantindo uma planta de branqueamento mais sustentável, favorável ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L.; BATALHA, L. A. R. Seção V: branqueamento de polpas químicas para papel. Extração alcalina convencional e oxidativa. *In*: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (ed). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015. v. 1, cap. 5, p. 437-460.

BAJPAI, P. **Biermann's handbook of pulp and paper**. 3. ed. Kanpur: Elsevier, 2018.

BASSA, A. **Processos de polpação kraft convencional e modificado com madeiras de *E. grandis* e híbrido (*E. grandis x E. urophylla*)**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Madeiras) – Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BASTA, J.; WANE, G.; MUELLER, L. New aspects of ECF bleaching on eucalyptus pulps. *In*: PULP AND PAPER ANNUAL MEETING, 28., 1995, São Paulo. **Anais** […]. São Paulo: ABTCP, 1995. p. 115-133.

BATALHA, L. R.; COLODETTE, J. L.; ANDRADE, M. F.; MOUNTEER, A. H. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Deslignificação e branqueamento com dióxido de cloro. *In*: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (ed.). **Branqueamento de polpa celulósica:** da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015. v. 1, cap. 3, p. 353-405.

BERRY, R. Section IV: the technology of chemical pulp bleaching. (Oxidative) alkali extraction. *In*: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching:** Principles and practice. Atlanta: Tappi Press, 1996. v. 1, chap. 4, p. 291-320.

CAMPOS, E. da S. **Curso básico de fabricação de papel**: com ênfase nas propriedades dos papéis de fibra curta. Aracruz: Eucalyptus, 2010. *E-book.*

CARNEIRO, C. J. G.; WEHR, T. R.; MANFREDI, V. A. I. L. Efeito da viscosidade nas propriedades físico-mecânicas de polpas branqueadas. *In*: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 28., 1995, São Paulo. **Anais** [...]. São Paulo: ABTCP, 1995. p. 227-234.

CARVALHO, D. M.; SILVA, M.R.; COLODETTE, J. L. Efeito da qualidade da madeira no desempenho da polpação *kraft*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 24, n. 3, p. 677-684, 2014.

CASTRO, H. F.; GRABAUSKAS, D. **Indústria de papel e celulose:** branqueamento da polpa celulósica. Lorena: USP-EEL, 2013. *E-book.*

CAUX, L. S.; AMORIM, S. C.; BARONY, B. S.; FROSSARD, V. A. Limitações da viscosidade da polpa branqueada de eucalipto como determinante para sua qualidade. **O Papel**, Belo Oriente, v. 77, n. 6, p. 43-55, 2010.

CHAI, X.-S.; LUO, Q.; YOON, S-H.; ZHU, J. Y. The fate hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 27, n. 12, p. 403-406, 2001.

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

COLODETTE, J. L. **Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa kraft de eucalipto.** 1981. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.

COLODETTE, J. L.; SANTOS, V. L. S. Seção III: princípios gerais do branqueamento. *In*: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (ed.). **Branqueamento de polpa celulósica:** da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015. v. 1, cap. 1, p. 176-202.

COLODETTE, J. L.; GOMES, V. J. S. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Estágio ácido para remoção de ácidos hexenurônicos. *In*: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (ed.). **Branqueamento de polpa celulósica:** da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015. v. 1, cap. 2, p. 319-352.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa kraft – O_2 na sua branqueabilidade. *In*: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., 2001, São Paulo. **Anais** [...]. São Paulo: ABTCP, 2001. p. 185-197.

D´ALMEIDA, M. L. O. **Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988.

DAVIES, D; LALLY, J.; SUESS, H. U. A comparison of options to improve brightness stability of chemical pulp. **Pulp & Paper Canada**, Westmount, v. 110, n. 8, p. 142-148, 2009.

DIEZ, M. C.; RUBILAR, O.; CEA, M.; NAVIA, R.; MARTINO, A; CAPASSO, R. Recovery and characterization of the humate-like salified polymeric organic fraction (lignimerin) from Kraft cellulose mill wastewater. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 9, p. 1798- 1805, 2007.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching:** principles and practice. Atlanta: Tappi Press, 1996. *E-book*.

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

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. Investigation of eucalyptus kraft pulp brightness stability. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 31, n. 1, p. 13-18, 2005.

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

FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *eucalyptus grandis x eucalyptus urophylla***. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) –

Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

FERREIRA, P. J. T. **Estudos de pastas kraft de Eucalyptusglobulus:** características estruturais e aptidão papeleira. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2000.

FERRAZ, A. P. A. **Correlação entre viscosidade e propriedades mecânicas de polpas kraft em sequências livres de cloro elementar.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

FORSSTRÖM, A.; BASTA, J.; BLOM, C. Kappa ótimo de cozimento: uma ferramenta versátil para a melhoria do desenvolvimento financeiro de uma planta de celulose de eucaliptos. **O Papel**, São Paulo, v. 67, n. 6, p. 96-100, 2006.

FRIGIERI, T. C. **O efeito da lignina residual e dos ácidos hexenurônicos na geração de organoclorado com dióxido de cloro**. 2016. 87 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2016.

FROSSARD, V. A. **Fechamento de circuito dos efluentes na planta de branqueamento.** 2003. Monografia (Especialização *Latu Sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

GELLERSTEDT, G.; LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 294, [*s.n.*], p. 41-51, 1996.

GOMES, V. J.; LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; RIBEIRO, R. A. The effect of eucalypt pulp xylan content on its bleachability, refinability and drainability. **Cellulose**, London, v. 21, n. 1, p. 607-614, 2014a.

GOMES, V. J.; LONGUE JR, D.; COLODETTE, J. L.; RIBEIRO, R. A.; BRAUN, H. Influência do conteúdo de xilanas na branqueabilidade, propriedades higroscópicas, físico-mecânicas e óptica de polpas branqueadas de eucalipto. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 221-226, 2014b.

GOMES, F. J. B.; COLODETTE, J. L. Seção X: propriedades de polpas branqueadas. estabilidade de alvura. *In*: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (ed.). **Branqueamento de polpa celulósica:** da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015. v. 1, cap. 2, p. 693-704.

GOMES, F. J. B.; ALVES, E. F. Seção X: Propriedades de polpas branqueadas. Propriedades físicas. *In*: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (ed.). **Branqueamento de polpa celulósica:** da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015. v. 1, cap. 4, p. 723-734.

GOMIDE, J. L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira. durante polpação alcalina. **O Papel**, São Paulo, v. 40, n. 11, p.119-128, 1979.

HENRICSON, K. AHL Stage: a new bleaching stage for Kappa reduction and metal profile control. *In*: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1., 1997, Orlando. **Proceedings** […]. Orlando: IETCE, 1997. p. 9-13.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório anuário estatístico da IBÁ**: ano base 2018. Brasília, DF: IBÁ, 2019. Disponível em: https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf. Acesso em: 12 jun. 2020.

ITO, M. H. Refinação da fibra de eucalipto. *In*: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 25., 1977, São Paulo. **Anais** [...]. São Paulo: ABTCP, 1977, p. 79-93.

JERÔNIMO, L. H.; FOELKEL, C. E. B; FRIZZO, S. M. B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2000.

KUTNEY, G. W.; HOLTON, H. H.; ANDREWS, D. H.; DUMANOIR, J. R.; DONNINI, G. P. A review of low versus high ClO_2 substitution in the C stage: part I pulp quality. **Pulp & paper Canada**, Westmount, v. 85, n. 5, p. 29-38, 1984.

LOMBARDI, L. R. **Qualidade da madeira de Eucalipto e Acacia mangium consorciadas para produção de polpa kraft branqueada**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; MARTINO, D. C. Seção V: branqueamento de polpas químicas para papel. Branqueamento com peróxido de hidrogênio *In*: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (ed.). **Branqueamento de polpa celulósica:** da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015. v. 1, cap. 7, p. 483-506.

LOUREIRO, P. E. G.; SANTOS, A. S. M.; EVTUGUIN, D. V.; CARVALHO, M. G. V. S Performance of a final hydrogen peroxide stage in different ECF bleaching sequences. *In*: TECNICELPA CONFERENCE AND EXHIBITION/VI CIADICYP, 21., 2010, Lisbon. **Anais** […]. Lisbon: TECNICELPA/ RIADICYP, 2010. p. 12-15.

LI, J.; SHI, C.; LINDSTRÖM, M.; HENRIKSSON, G. O grupo metóxi do ácido 4-O-metil-glucurônico é fundamental para a formação de ácido hexenurônico durante a polpação Kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 72, n. 1, p. 54-65, 2011.

MILAGRES, F. R.; COLODETTE, J. L.; RABELO, M. S.; CARVALHO, D. M. Branqueamento de polpa de eucalipto com sequências curtas. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 159-166, 2011.

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Relative importance of wood density and carbohydrate content on pulping yield and product quality. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 3, p. 401-413, 2008.

MOUNTEER, A. H. Seção XII: impacto ambiental da operação de branqueamento. *In:* COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (ed.). **Branqueamento de polpa celulósica:** da produção da polpa marrom ao produto acabado, Viçosa: UFV, 2015. v.1, cap. 4, p. 769-780.

MOURA, J. M. de; SOUZA, T. M. de; LOURENÇO, G. Z.; VILLEGAS, T. A.; PINZÓN, F. M. **Análise da eficiência energética em segmentos industriais selecionados:** segmento celulose e papel. Disponível em: epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-314/topico-407/PRODUTO%204_Vpublicacao.pdf **.** Acesso em: 07 abr. 2020.

MORBECK, F. L. **Efeitos dos estágios de branqueamento com oxigênio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio na qualidade das polpas kraft de *pinus taeda* e de *eucalyptus spp***. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Crus das Almas, 2013.

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.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

OLIVEIRA, R. L.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M.; VENTORIM, G. The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. **Revista Árvore** Viçosa, v. 30, n. 3, p. 439-450, 2006.

PEREIRA, E. R. **Branqueamento de polpa kraft de eucalipto com perácidos e peróxido pressurizado**. 1995. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

PEREZ, B. B. **Otimização da extração alcalina com peróxido de hidrogênio em sequência de branqueamento com aplicação de baixo fator Kappa.** 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Campus Experimental de Itapeva, Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2011.

ROBLES, Y. A. M.; SOUZA L. C.; FILHO, C. L. Avaliação de diferentes tecnologias de branqueamento para obtenção de polpa *kraft* de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v. 67, n. 7, p. 62-78, 2006.

ROSSI FILHO, S. **Propriedades do papel de impressão**. São Paulo: Tecnologia Gráfica Ltda, 2005. *E-book.*

SANSIGOLO, C. A. **Efeitos da viscosidade nas propriedades da polpa de *eucalyptus saligna***. 1988. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 1988.

SAMISTRARO, G.; MUNIZ, G. I. B.; PERALTA-ZAMORA, P.; CORDEIRO, G. Previsão das propriedades físicas do papel kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 37-41, 2009.

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel, como se fabrica?. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 14, p. 3-7, 2001.

SEVASTYANOVA, O.; FORSSTRÖM, A.; WACKERBERG, E.; LINDSTRÖM, M E. Bleaching of eucalyptus kraft pulps with chlorine dioxide: factors affecting the efficiency of the final d stage. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 11, n. 3, p. 43-53, 2012.

SILTALA, M.; WINBERG, K.; ALENIUS, M.; HENRICSON, K.; LÖNNBERG, B. Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCF Bleaching on kraft pulp. *In:* INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1., 1998, Hessinki. **Proceedings** […]. Helsinki: Finnish Pulp and Paper Research Institute, 1998. p. 279-287.

SILVA, D. J. **Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento, e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto.** 1996. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

SILVA, M. R. **Estudo laboratorial e industrial do estágio de hidrólise ácida no branqueamento de polpa kraft de eucalipto.** 2001. 120f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SILVA, C. A. F.; BUENO, J. M.; NEVES, M. R. **Guia ABTCP Fornecedores e Fabricantes celulose e papel:** a inovação é o que faz a diferença entre um líder e um seguidor. Ano base 2016/2017. São Paulo: ABTCP. p. 16-28. Disponível em: http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/edicoes_impressas/10.pdf. Acesso em 18 maio 2020.

SIQUEIRA, J. L. D.; SILVA FILHO, L. L. Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto: o papel do peróxido de hidrogênio. *In:* COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 4., 2003, Viçosa. **Anais** [...]. Viçosa: Eucalyptus, 2003. CD-ROM.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co., 2006.

SHIN, N. H.; MERA, F. E. The impact of RDH extended delignification on ECF and TCF bleaching. *In:* TAPPI PULPING CONFERENCE, 8., 1994, San Diego. **Proceedings** […]. San Diego: TAPPI Press, 1994. p. 167-167.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 2.ed. Atlanta: TAPPI Press, 1992.

SUESS, H. U.; LALLY, J.; DAVIES, D. Progress bleanching to top brightness with low reversion. **Pulp & Paper,** Canada, v. 106, n. 10, p. 204-209, 2005.

SUESS, H. U. **Pulp bleaching today**. Berlin: De Gruyter, 2010.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi test methods**. Atlanta: TAPPI press, 1998.

VENTORIM, G. **Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio.** 2004. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 373-377, 2009.

VENTORIM, G. **Química e tecnologia do branqueamento de celulose**. Itapeva: Universidade Estadual Paulista, 2010. *E-book.*

VENTORIM, G. **Processo de branqueamento de celulose e de produção de derivados de celulose.** Depositante: Gustavo Ventorim. BR102014016690. Depósito: 15 ago. 2008. Concessão: 14 ago. 2014.

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, 2., 1996, Washington, D.C. **Proceedings** […] Washington, D.C.: Tappi, v. 1, 1996, p. 43-51.

VUORINEN, T.; FAGERSTROM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. **Journal Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 5, p. 155-162, 1999.

ZAMBIASI, G. V. **Avaliação do estágio ácido na etapa de pré-branqueamento em uma indústria produtora de celulose de eucalipto**. 2019. Trabalho de Conclusão Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Do Vale Do Taquari, Lajeado, 2019.