

ANA PAULA ALMEIDA FERRAZ

**CORRELAÇÃO ENTRE VISCOSIDADE E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
POLPAS KRAFT EM SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO LIVRES DE
CLORO ELEMENTAR**

Guaratinguetá - SP
2018

ANA PAULA ALMEIDA FERRAZ

**CORRELAÇÃO ENTRE VISCOSIDADE E PROPRIEDADES MECÂNICAS
DE POLPAS KRAFT EM SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO LIVRES DE
CLORO ELEMENTAR**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

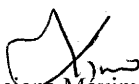
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrone

Ferraz, Ana Paula Almeida
F381c Correlação entre viscosidade e propriedades mecânicas de polpas Kraft em seqüências de branqueamento livres de cloro elementar / Ana Paula Almeida Ferraz – Guaratinguetá, 2018.
106 f : il.
Bibliografia: f. 88-100

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrone

1. Celulose. 2. Eucalipto. 3. Polpa de madeira. I. Título.

CDU 661.728(043)


Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

ANA PAULA ALMEIDA FERRAZ

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

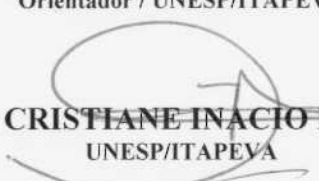
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof.ª. Dr.ª. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Orientador / UNESP/ITAPEVA


Prof.ª. Dr.ª. CRISTIANE INACIO DE CAMPOS
UNESP/ITAPEVA


Prof. Dr. FABIO MINORU YAMAJI
UFSCAR/SOROCABA

DADOS CURRICULARES

ANA PAULA ALMEIDA FERRAZ

NASCIMENTO	29.07.1993 – ITAPEVA / SP
FILIAÇÃO	Francisco Ferraz Maria Madalena de Almeida Rosa Ferraz
2011/2015	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeireira na Universidade Estadual Paulista do Campus de Itapeva.
2016/2018	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

*Ao Senhor Deus que tornou possível todas as
minhas conquistas.*

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Campus de Itapeva, que possibilitaram a realização do curso de pós-graduação.

À Capes pela concessão da bolsa de estudos ao longo do curso.

Ao meu orientador *Prof. Dr. Gustavo Ventorim* pela orientação dessa dissertação, pelos conselhos valiosos, pela paciência e pela amizade durante o planejamento e execução deste trabalho.

Aos professores doutores *Fabio Minoru Yamaji* e *Cristiane Inácio de Campos* por aceitarem o convite para participação na defesa desta dissertação.

Aos meus pais *Francisco* e *Madalena* pela compreensão, pelo apoio e pelo amor concedido. Sem vocês nada disso seria possível.

Aos meus familiares pelos momentos de descontração. Sou imensamente grata pela família maravilhosa que Deus me deu.

Ao meu amor *Allison*, meu companheiro e meu amigo, que fez parte de todos os momentos da minha vida. Obrigado pela paciência, pelo carinho e por seu amor incondicional.

Às minhas colegas, *Ana Paula*, *Nádia*, *Camila* e *Aline*, pela amizade e pelos bons momentos durante esse curso.

Ao técnico *Anderson* do Laboratório de Celulose e Papel do Campus de Itapeva, pela disponibilidade e pela colaboração durante a realização da pesquisa.

Ao laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa pela realização dos ensaios.

E sobre tudo agradeço imensamente a DEUS PAI, fonte de vida e de misericórdia, que ilumina meu caminho e guia meus passos.

Obrigada!

“Creia em si, mas não duvide sempre dos outros.”

Machado de Assis

FERRAZ, A. P. A. **Correlação entre viscosidade e propriedades mecânicas de polpas kraft em sequências de branqueamento livres de cloro elementar**. 2018. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018.

RESUMO

O presente estudo tem por objetivo elucidar sobre a correlação entre a viscosidade e as propriedades mecânicas da polpa. O material utilizado foi uma amostra de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Os cavacos foram submetidos a cozimentos com tempos de polpação de 90 e 120 minutos. Para as polpas produzidas com tempo de 90 minutos, realizou-se a deslignificação com oxigênio com temperatura de 95°C e para as polpas produzidas com o tempo de 120 minutos, a temperatura do estágio de deslignificação com oxigênio foi de 115°C, objetivando uma maior diferença de viscosidade entre as amostras. Ambas as polpas foram branqueadas a partir das sequências ECF OD(E+P)DD, OA_{HT}D(E+P)DP e OD(E+P)(PO). Posteriormente as polpas foram refinadas em moinho PFI e avaliadas quanto ao índice de rasgo, tração e arrebetamento, segundo as normas da TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*). Os resultados indicam que o aumento do tempo de cozimento em 30 minutos e aumento da temperatura da deslignificação com oxigênio de 95°C para 115°C afetam significativamente a viscosidade da polpa. O refino foi afetado pela diminuição da viscosidade das sequências produzidas com deslignificação com oxigênio à temperatura de 115°C. O índice de rasgo apresentou decréscimo quanto menor a viscosidade da polpa em todas as sequências de branqueamento deste estudo. Os índices de tração e arrebetamento apresentaram decréscimo de acordo com a diminuição da viscosidade em uma mesma sequência, entretanto, quando a comparação foi feita entre diferentes sequências de branqueamento, não houve relação entre os índices de tração e de arrebetamento com a viscosidade da polpa.

PALAVRAS-CHAVE: Celulose. Eucalipto. Índice de rasgo. Índice de tração. Índice de arrebetamento.

FERRAZ, A. P. A. **Correlation between viscosity and mechanical properties of kraft pulps in elemental chlorine free bleaching sequences.** 2018. 106 f. Thesis (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018.

ABSTRACT

This study aims to elucidate the correlation between the viscosity and the mechanical properties of the pulp. The material used was a sample of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. The chips were cooked with cooking times of 90 and 120 minutes. For the pulps produced in 90 minutes, the delignification with oxygen at temperature of 95°C was performed and for the pulps produced in 120 minutes, the temperature of the oxygen delignification stage was 115°C, aiming a greater difference of viscosity between the samples. Both pulps were bleached from the sequences ECF OD(E+P)DD, OD(E+P)(PO) and OA_{HT}D(E+P)DP. Later, the pulps were refined in PFI mill and assessed for the tear, tensile and burst indexes, according to the TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*) standards. The results indicate that the increase of cooking time in 30 minutes and the increase of temperature in oxygen delignification from 95°C to 115°C affect significantly the pulp viscosity. The refining was affected by the viscosity reduction of the sequences produced with delignification with oxygen at temperature of 115°C. Tear index decreased as the pulp viscosity was lower, in all the bleaching sequences. Tensile and burst indexes presented decrease with the decrease of the viscosity in the same sequence, however, when comparing different bleaching sequences, there was no relation between the tensile and burst indexes with the pulp viscosity.

KEYWORDS: Celulose. Eucalyptus. Tear Index. Tensile Index. Burst Index.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pré deslignificação com oxigênio.....	48
Figura 2 - Alvura final para cada sequência de branqueamento.....	59
Figura 3 - Reversão de alvura para cada sequência de branqueamento.	61
Figura 4 - Viscosidade final de cada sequência de branqueamento.	63
Figura 5 – Seletividade após o estágio (E+P) de cada sequência de branqueamento.	66
Figura 6 - Curva de refino para cada sequência de branqueamento nas temperaturas de (a) 95°C e (b) e 115°C aplicadas na pré-O ₂	71
Figura 7 - Resultados do índice de rasgo para as sequências de branqueamento às temperaturas de (a) 95°C e (b) 115°C aplicadas na pré-O ₂	75
Figura 8 - Resultados do índice de tração para as sequências de branqueamento às temperaturas de (a) 95°C e (b) 115°C aplicadas na pré-O ₂	79
Figura 9 - Resultados do índice de arrebentamento para as sequências de branqueamento às temperaturas de (a) 95°C e (b) 115°C aplicadas na pré-O ₂	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições gerais empregadas no cozimento.....	46
Tabela 2 - Métodos para análise da polpa.	47
Tabela 3 - Condições empregadas no branqueamento.	49
Tabela 4 - Metodologias utilizadas para análises da polpa.	51
Tabela 5 - Procedimentos para análise das folhas.	52
Tabela 6 - Resultados da polpação kraft.....	54
Tabela 7 - Resultados da pré deslignificação com oxigênio.	56
Tabela 8 – Reagente aplicado (sequências com pré-O ₂ à 95°C).	68
Tabela 9 – Reagente aplicado (sequências com pré-O ₂ à 115°C).	68
Tabela 10 - Consumo de energia para cada sequência de branqueamento.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°SR	Grau Schopper-Riegler
a.s.	Absolutamente seca
AHex	Ácido hexenurônico
D ₀	Branqueamento com dióxido de cloro no primeiro estágio
D ₁	Branqueamento com dióxido de cloro no segundo estágio
D ₂	Branqueamento com dióxido de cloro no terceiro estágio
E+P	Estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio
ECF	Livre de cloro elementar (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
FK	Fator kappa
P	Estágio com peróxido de hidrogênio
PO	Estágio com peróxido de hidrogênio pressurizado
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TCF	Totalmente livre de cloro (<i>Totally Chlorine Free</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
	2.1 Objetivos específicos	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
	3.1 Polpação	17
	3.2 Pré deslignificação com oxigênio.....	20
	3.2.1 Temperatura na deslignificação com oxigênio	22
	3.3 Princípios gerais do branqueamento.....	23
	3.3.1 Hidrólise ácida.....	26
	3.3.2 Dióxido de cloro	28
	3.3.3 Extração alcalina.....	30
	3.3.4 Peróxido de hidrogênio.....	31
	3.3.5 Peróxido de hidrogênio pressurizado	34
	3.4 Viscosidade.....	35
	3.5 Refino	38
	3.6 Propriedades mecânicas.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
	4.1 Materiais	46
	4.2 Métodos	46
	4.2.1 Polpação	46
	4.2.2 Pré deslignificação com oxigênio (Pré-O ₂)	47
	4.2.3 Branqueamento	49
	4.2.3.1 Hidrólise ácida em alta temperatura (A _{HT})	49
	4.2.3.2 Branqueamento com dióxido de cloro.....	50
	4.2.3.3 Extração alcalina.....	50
	4.2.3.4 Branqueamento com peróxido de hidrogênio.....	50
	4.2.3.5 Branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado	51
	4.2.4 Métodos de análise da polpa.....	51
	4.2.5 Refino	51
	4.2.6 Consumo de energia de refino	52
	4.2.7 Testes mecânicos	52

4.2.7.1 Resistência ao rasgo.....	52
4.2.7.2 Resistência à tração	53
4.2.7.3 Resistência ao arrebentamento	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Polpação	54
5.2 Pré deslignificação com oxigênio.....	55
5.3 Alvura	58
5.4 Reversão de alvura.....	60
5.5 Viscosidade.....	63
5.6 Seletividade	65
5.7 Reagente aplicado.....	67
5.8 Refino	70
5.9 Consumo de energia de refino	73
5.10 Testes Mecânicos.....	74
5.10.1 Resistência ao rasgo.....	75
5.10.2 Resistência à tração	78
5.10.3 Resistência ao arrebentamento	82
6 CONCLUSÃO.....	86
REFERÊNCIAS	88
APÊNDICE A- PARÂMETROS DE CONTROLE	101
APÊNDICE B- PROPRIEDADES MECÂNICAS	103

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca no cenário mundial por ser uma potência em produção de celulose e papel e ocupa o 4º lugar na produção de celulose. Desde 1960, a produção de celulose no Brasil tem crescido em taxas muito superiores às taxas de outros produtores mundiais, e segundo dados do Ibá (2017), a produção de celulose em 2017 foi de 17,66 milhões de toneladas, totalizando um crescimento de 3,3% sobre o volume do mesmo período de 2016.

Em termos de perspectivas, o setor florestal pode ter grande destaque, pois a expectativa é de que o Brasil salte do 4º para o 2º lugar em produção mundial de celulose já nos primeiros meses de 2018, ultrapassando Canadá e China (IBÁ, 2017).

Para Tran e Villarroel (2011), as fábricas mais modernas do mundo para a produção de celulose se encontram na Escandinávia, Ásia e Brasil. Portanto, o Brasil possui destaque no cenário mundial de produção de celulose.

Dentre os diversos usos da celulose, a produção de papel é sem dúvida, o setor que representa a maior demanda de utilização da mesma. O papel é um dos produtos que mais está presente no cotidiano das pessoas, seja por meio de comunicação, informação e lazer (revistas, jornais, livros, etc.); como no meio comercial para armazenamento e transporte de produtos (embalagens), e também na sua utilização para a higiene.

O cenário de celulose é positivo para os produtores brasileiros, porém é possível aumentar a qualidade dos produtos para aumentar a competitividade com o mercado internacional. Devido à crescente demanda por celulose de alta qualidade, a indústria de celulose tem buscado aperfeiçoar sua produção a fim de atender as necessidades de um mercado cada vez mais competitivo. Nesse contexto, as indústrias têm se preocupado cada vez mais com as variáveis envolvidas na polpação, e também no branqueamento da polpa celulósica.

A qualidade da polpa celulósica é um fator de suma importância para a fabricação de produtos de alta qualidade final e de baixo custo. Sabe-se que as condições da polpação e de branqueamento afetam significativamente a qualidade da polpa e, conseqüentemente, do produto final (AZEVEDO, 2011).

O conhecimento detalhado da operação de branqueamento é de grande importância para a indústria de celulose e papel, pois é uma etapa do processo que exige um grande investimento inicial, por conter vários estágios, alto custo operacional devido aos reagentes de branqueamento, e também por ser a etapa do processo onde será determinada a qualidade da polpa, permitindo até mesmo a diferenciação de produtos.

Durante o branqueamento da polpa pode ocorrer fragmentação e consequentemente degradação da celulose e de outros componentes, diminuindo o seu rendimento e ainda influenciando na resistência do papel que será formado.

A viscosidade é uma das propriedades mais discutidas quando se refere à qualidade do produto final. Frequentemente ela é relacionada com as propriedades de resistência da polpa. Entretanto existe muita controvérsia sobre a validação desse parâmetro, pois as correlações entre viscosidade e as propriedades de resistência dependem dos processos de cozimento e branqueamento. Fatores como cristalinidade, anatomia das fibras e forma como o esforço é distribuído ao longo da fibra são também de grande importância (SHIN; MERA, 1994; SALVADOR et al., 2001; CAUX et al., 2010; POUYET et al., 2012).

Diversos trabalhos publicados indicam que modificações nos processos de cozimento ou novas sequências de branqueamento muitas vezes produzem polpas com menores viscosidades, porém, em muitos casos, as propriedades mecânicas foram preservadas, ou até mesmo, melhoradas (CARNEIRO; WEHR; MANFREDI, 1995).

No entanto, ainda não há muitas pesquisas envolvendo a análise da viscosidade com as propriedades mecânicas considerando diferentes sequências de branqueamento. Nesse contexto, o grande desafio deste estudo é dirimir se há uma correlação entre a viscosidade da polpa celulósica e as propriedades mecânicas da polpa, tendo em vista que existem divergências de opiniões. Pois para alguns autores a viscosidade possui uma relação direta com as propriedades mecânicas da polpa, e para outros autores, isso não é verdadeiro.

2 OBJETIVOS

O objetivo desse estudo foi avaliar a correlação entre a viscosidade e as propriedades mecânicas da polpa kraft em diferentes sequências de branqueamento livres de cloro elementar, e também, em uma mesma sequência de branqueamento com diferentes viscosidades.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar a polpa branqueada quanto à alvura, reversão de alvura e viscosidade.
- Analisar o efeito dos diferentes estágios de branqueamento na refinabilidade e nas propriedades mecânicas da polpa.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Polpação

A produção de polpa celulósica a partir da madeira envolve várias etapas cujo objetivo principal é a individualização das fibras da madeira. Os processos de polpação vão desde a separação física das fibras até a degradação química e remoção de lignina (DENCE; REEVE, 1996). As fibras provenientes dos processos mecânicos de polpação contém essencialmente toda a lignina da madeira original e são obtidas com rendimento de quase 100%.

A polpação química é baseada no princípio de que a lignina pode ser degradada seletivamente usando reagentes químicos apropriados que permitam a separação das fibras sem destruir a celulose ou a forma das fibras (BAMBER, 1985¹ apud SANTOS, 2005). Atualmente, nenhum dos processos químicos de polpação é completamente seletivo para a remoção da lignina, durante o processo, grande parte das hemiceluloses e pequena parte da celulose é dissolvida.

O processo de produção de polpa química mais difundido no mundo é o processo kraft, que é utilizado em larga escala para a produção de papéis branqueados, especialmente no Brasil. Para Maitam, Costa e Costa (2012), o processo kraft é a principal rota para a obtenção de celulose. Esse processo consiste em dissolver a lignina da madeira utilizando uma solução contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) em uma temperatura média de 165°C.

Segundo Gomide e Gomes (2015), a deslignificação da madeira ocorre em três fases: inicial, com ligeira remoção da lignina; principal, quando a maior parte da lignina é removida; e residual, onde há pouca remoção da lignina.

Durante a fase inicial, cerca de 7% da lignina é removida, essa etapa compreende a dissolução das frações de lignina que resultam da clivagem de ligações α e β arila em unidades fenólicas da lignina. Na fase de deslignificação principal, aproximadamente 85% da lignina é removida devido à clivagem das ligações éter β -arila das unidades não fenólicas da lignina. Já na fase de deslignificação residual, cerca de 4% da lignina é removida. A deslignificação na fase residual é atribuída às quebras das ligações carbono-carbono, que só

¹ BAMBER, R. K. The Wood anatomy of eucalyptus and paper making. **Appita Journal**, v.38, n.3, p.210-216, 1985.

ocorrem em elevada temperatura e alta alcalinidade, nesta fase a concentração de álcali é relativamente baixa, dificultando essas reações (GOMIDE e GOMES, 2015).

A temperatura de cozimento deve ser controlada para favorecer a máxima deslignificação da madeira, preservando o rendimento e a viscosidade da polpa, e também visando os menores custos de produção. Quanto menor for a temperatura máxima de cozimento, menor será a energia demandada na forma de vapor (CARDOSO et al., 2011).

Segundo Cardoso et al. (2011), temperaturas inferiores a 170°C produzem polpas com maiores rendimentos. Entretanto, os autores salientam que não devem ser utilizadas temperaturas inferiores a 145°C, pois essa é a temperatura de solubilização da lignina.

Em geral, o uso temperaturas máximas de cozimento até 180°C não afetam drasticamente a qualidade da polpa. Acima de 180°C, no entanto, ocorre redução do rendimento e acima de 190°C ocorre redução significativa no rendimento de polpação e perda de resistência das fibras devido à maior degradação dos carboidratos (SMOOK, 1987).

O processo kraft pode ser utilizado com várias espécies, e possui a grande vantagem de recuperação mais fácil do licor negro comparada ao processo de polpação sulfito. Em geral, o rendimento obtido para as principais espécies utilizadas é baixo, sendo de 40 a 45% para as coníferas e de 45 a 54% para as folhosas (D'ALMEIDA, 1988; SIXTA, 2006).

Outra vantagem é a produção de polpas com maior resistência mecânica. Quando comparado com os processos mecânicos e semi mecânicos, os papéis produzidos pela polpação kraft apresentam um maior número de ligação entre as fibras e uma maior resistência do papel produzido. Portanto, o processo kraft é muito empregado em processos onde a resistência do papel é um fator de grande importância (TUTUS; ATES; DENIZ, 2010).

As reações que ocorrem durante o cozimento resultam na degradação dos carboidratos e da lignina. A degradação da lignina, que age como uma substância ligante resulta em cavacos cozidos e facilmente desfibráveis. Com base na dissolução da lignina, durante a deslignificação, deve-se encerrar o cozimento no momento em que o decréscimo do rendimento não seja aumentado pela degradação química (MARQUES, 1979).

De acordo com D'Almeida (1988), o cozimento kraft apresenta seletividade relativamente baixa na remoção de lignina. Durante o cozimento, removem-se extrativos, lignina e também uma parte dos carboidratos. Ao fim do processo de cozimento a taxa de remoção dos carboidratos aumenta e, conseqüentemente, a viscosidade decresce.

Enkvist (1957)², apud Gomide e Gomes (2015) ainda salienta que tanto a celulose como as hemiceluloses são instáveis em soluções alcalinas, e que durante o cozimento alcalino ocorre quebra das ligações glicosídicas. Essas reações de degradação resultam na formação de compostos solúveis de baixo peso molecular e, conseqüentemente, em decréscimo de rendimento e também da viscosidade.

Sixta (2006) afirma que a viscosidade correlaciona-se positivamente com o rendimento, uma vez que rendimentos mais altos estão relacionados com menor degradação dos carboidratos e, conseqüentemente, com viscosidade mais elevada. Sendo assim, é de suma importância controlar as variáveis do processo de polpação.

Em todos os processos químicos de polpação, ocorrem alterações na composição química das fibras. Algumas dessas mudanças são intencionais, outras são conseqüências inevitáveis do procedimento (DENCE; REEVE, 1996).

Uma dessas características é a viscosidade. Alencar (2002) afirma que madeiras com maior teor de lignina, necessitam de uma carga alcalina maior para que se possa manter o nível de deslignificação da polpa, acarretando numa maior degradação dos carboidratos e dissolução dos polissacarídeos de baixo peso molecular, causando redução de rendimento, decréscimo na viscosidade e nas propriedades de resistência da polpa.

Marques (1979), estudou os efeitos de diferentes tempos à temperatura máxima (18, 29 e 67 min) e de várias temperaturas máximas (160, 167 e 174°C) mantendo em 2 horas o tempo até a temperatura máxima. O autor afirma que pode-se obter polpas com maiores rendimentos, maiores viscosidades e maiores resistências à tração e ao arrebentamento, quando o cozimento for conduzido a temperaturas baixas e por tempos mais longos à temperatura máxima.

O mesmo autor ainda afirma que o tempo e a temperatura de cozimento são parâmetros fundamentais para aumentar a produção de polpa kraft sem prejudicar suas características. Observou também, que o número kappa, o rendimento e a viscosidade decresceram com o aumento do tempo de cozimento, decorrente da maior degradação dos carboidratos.

Carvalho (1999), estudando as diversas variáveis de cozimento nas características químicas da polpa, observou que o aumento do tempo de cozimento acarreta redução na viscosidade da polpa decorrente da hidrólise alcalina das ligações glicosídicas.

² ENKVIST, T. Determinations of the consumption of alkali and sulfur at various stages of sulfate, soda and alkaline and neutral sulfite digestion of spruce wood. *Svensk Papperstidning*, v. 60, p. 616-620, 1957.

3.2 Pré deslignificação com oxigênio

A tecnologia de branqueamento por meio do uso do oxigênio já está bem estabelecida atualmente e seu uso nas indústrias permite ganhos significativos, tanto na parte ambiental quanto na parte econômica (SANTOS, 2013).

O processo de polpação remove grande parte da lignina, no entanto, há necessidade do branqueamento para retirar a lignina remanescente na polpa (CALDEIRA, 2007). A pré deslignificação com oxigênio é também conhecida como pré-O₂ e, segundo Biermann (1996) foi criada a partir da necessidade de se utilizar sequências de branqueamento não tão agressivas ao meio ambiente. Dentre todos os reagentes utilizados no branqueamento da celulose, o oxigênio é o mais barato, porém, é também o menos seletivo. Portanto, nesse estágio ocorre decréscimo da viscosidade da polpa. Além disso, o processo de deslignificação com oxigênio é pouco eficiente quando aplicado em polpas que contêm elevada quantidade de ácidos hexenurônicos; os quais são formados na polpação; pois o oxigênio não reage com estes ácidos (COLODETTE; MARTINO, 2015).

É uma tecnologia bem estabelecida e, além da deslignificação contribui para a redução da carga orgânica no efluente. Também contribui com a redução do consumo de reagentes químicos alvejantes da polpa (CORREIA, 2002).

A pré-O₂ consiste na reação da polpa com oxigênio e álcali (NaOH ou licor branco oxidado), e visa a remoção da fração substancial da lignina remanescente na polpa após o cozimento e lavagem da polpa marrom (BONALDO, 1998). É considerada uma extensão do processo de polpação, pois a ação desse estágio é mais deslignificante do que alvejante (SALVADOR et al., 2001).

É um estágio de suma importância no processo de branqueamento, pois remove a lignina residual da polpa marrom, diminuindo a quantidade de compostos clorados no primeiro estágio de dioxidação. E ao longo das últimas décadas, a pré deslignificação com oxigênio tem sido a maneira mais econômica de remover lignina antes do processo de branqueamento (GAVRILESCU; PUITEL, 2015).

Após esse estágio, a massa passa por depuradores com intuito de remover as impurezas menores para posteriormente ser submetida às etapas de branqueamento, visando o aumento da alvura da polpa ao final de todo o processo (BONALDO, 1998).

O objetivo principal desse estágio é a redução de 30-40% do número kappa da polpa com a mínima redução da viscosidade. Mokfienski (2004) relata que nesse estágio a temperatura deve ser controlada visando a maior seletividade do processo, isso é, menor

redução de viscosidade da polpa por número kappa reduzido. Considerando também o fator econômico, o mesmo autor afirma que a faixa de temperatura utilizada pela indústria é em torno de 90 °C à 105 °C.

Dence e Reeve (1996) afirmam que o aumento da temperatura eleva quase que linearmente a taxa de deslignificação. Esse aumento é decorrente de uma maior remoção de estruturas fenólicas livres condensadas.

De acordo com Salvador et al. (2001), a pré deslignificação com oxigênio pode remover cerca de 50% da lignina, contudo a viscosidade e a resistência da polpa podem ser reduzidas. Para Bajpai (2012), a pré-O₂ permite a produção de polpas com baixos números kappa sem que sérios problemas ocorram com a polpa, desde que a remoção de lignina não exceda 50%.

Dentre as principais vantagens da pré deslignificação com oxigênio pode-se citar a melhora da qualidade do efluente e a redução dos custos dos reagentes químicos de branqueamento. Suas principais desvantagens são o aumento da demanda sobre o sistema de recuperação química da fábrica, o alto custo para a implementação do estágio e a seletividade limitada (SOUZA, 2016).

A pré-O₂ apresenta baixa eficiência para polpas de eucalipto, pois estas madeiras geralmente possuem elevado teor de ácidos hexenurônicos e o oxigênio não reage com esses grupos (COLODETTE et al., 2006). Os ácidos hexenurônicos não reagem com oxidantes nucleofílicos que operam sob condições alcalinas, como oxigênio e peróxido de hidrogênio (VUORINEN et al., 1996).

O oxigênio em meio alcalino atua preferencialmente nas estruturas fenólicas livres da lignina. Devido a essa reação a lignina é fragmentada em estruturas solúveis que são removidas da polpa (SALVADOR et al., 2001). Todavia, ocorre também a formação de peróxido de hidrogênio e radicais livres. O peróxido de hidrogênio atua como alvejante da polpa, portanto é desejável no processo, entretanto, os radicais livres atacam os carboidratos, promovendo redução no seu grau de polimerização (DENCE; REEVE, 1996).

Os mesmos autores ainda relatam que durante a deslignificação com oxigênio, a clivagem das ligações glicosídicas levam a uma diminuição da viscosidade e redução das propriedades de resistência da polpa.

A seletividade da pré deslignificação com oxigênio depende muito do teor de metais de transição presentes na polpa. A maioria das polpas contém apreciáveis quantidades de ferro, manganês e cobre e a presença desses metais durante a pré-O₂ promove a geração de espécies

radicais nocivas aos carboidratos da polpa (SUESS, 2010; COLODETTE; MARTINO, 2015).

Bajpai (2012) revela que durante a pré-O₂, existe pouco efeito no rendimento da polpa, contudo sua viscosidade é reduzida, podendo reduzir também a resistência da polpa. Para Venson (2008), a grande desvantagem da utilização da pré-O₂ está na baixa seletividade desse estágio (quando comparado ao dióxido de cloro), sendo também inconveniente a utilização da pré-O₂ em temperaturas mais elevadas (acima de 100°C) por conta do elevado custo de implantação de sistemas de vapor superaquecido.

A pré-O₂ é a etapa de branqueamento que provoca a maior redução na viscosidade da polpa (SALVADOR et al., 2001). Várias podem ser as causas para essa redução, em geral as maiores diminuições são observadas em polpas com alto teor de metais de transição que conduzem a formação de radicais livres altamente reativos (COLODETTE; EIRAS; VENTORIM, 2002).

As reações que degradam os polissacarídeos podem ser divididas em duas categorias: a clivagem das ligações glicosídicas, que podem ocorrer em qualquer ponto da cadeia celulósica; e as reações de descascamento, onde ocorre a remoção sucessiva dos grupos terminais redutores. Essas duas reações podem ocorrer durante a pré-O₂, sendo a primeira reação a mais significativa e mais sensível aos metais de transição. Devido à clivagem das ligações glicosídicas ocorre a diminuição da viscosidade da polpa, podendo até mesmo acarretar redução nas propriedades de resistência da mesma (COLODETTE; MARTINO, 2015).

3.2.1 Temperatura na deslignificação com oxigênio

Assim como a polpação, a pré-O₂ depende de algumas variáveis que controlam a sua eficiência. Carga alcalina e temperatura são fatores determinantes para o resultado final do processo. Já o tempo de retenção e a pressão de O₂, são variáveis pouco significativas em relação à qualidade final da polpa (ZOU et al., 2000; ZOU, 2002).

A uma dada concentração de álcali fixa, a redução do número kappa em função do tempo apresenta duas fases distintas. Inicialmente há uma diminuição rápida do número kappa, seguida por uma fase mais lenta. Isso acontece devido à presença de ligninas fenólicas e não fenólicas que diferem quanto a sua facilidade de remoção. No início da pré-O₂, a deslignificação é mais intensa, portanto, uma grande quantidade de lignina é extraída em um curto período de tempo. Posteriormente, a taxa de deslignificação se torna cada vez mais

lenta, e isso depende da quantidade de lignina restante da primeira etapa do estágio pré-O₂ (MCDONOUGH, 1989).

Essas duas fases de deslignificação são paralelas às duas fases de despolimerização da celulose. Entretanto, se for fornecida uma maior quantidade de álcali, o número kappa continuará a diminuir (D'ALMEIDA, 1988).

O aumento significativo na taxa de deslignificação da polpa decorrente do aumento da temperatura pode ser explicado pelo aumento de energia de ativação propiciada, pois a remoção de estruturas fenólicas livres condensadas como as bifenilas e estilbenos é dificultosa devido a sua baixa reatividade em relação ao oxigênio (ARGYROPOULOS; LIU, 2000).

Venson (2008) observou que a redução do número kappa teve uma maior influência da temperatura do que da carga alcalina utilizada no estágio de deslignificação com oxigênio. O autor ainda relatou que a temperatura de 115°C durante a pré-O₂ possibilitou grande deslignificação da polpa, entretanto, a viscosidade foi severamente reduzida.

O aumento da temperatura aumenta a eficiência da deslignificação, porém tem efeito negativo na seletividade do processo. A máxima seletividade é alcançada em temperaturas próximas a 75°C. Portanto, é de grande importância avaliar a eficiência e a seletividade de deslignificação na hora de se escolher a temperatura ótima de reação (COLODETTE; MARTINO, 2015).

3.3 Princípios gerais do branqueamento

Na polpação kraft, aproximadamente 90-95% da lignina da madeira é solubilizada durante o processo de cozimento. Os 5-10% restantes de lignina são responsáveis pela cor marrom da polpa kraft e do papel não-branqueado (BAJPAI, 2012).

O branqueamento é um processo químico que tem por objetivo melhorar a alvura e a limpeza da polpa celulósica, tornando-a adequada para diversas aplicações. Esse objetivo é alcançado pela remoção e/ou modificação de grupos cromóforos presentes na polpa, e deve ser realizado de modo a minimizar a danificação química e física das fibras, a perda de rendimento, perda de viscosidade, o custo e os impactos ao meio ambiente (SANTOS, 2013).

Como citado por Demuner (2014), a alvura da polpa branqueada é um parâmetro de extrema importância para alguns tipos de papéis, como por exemplo, os papéis de escrita e impressão.

Defini-se como alvura a reflectância da luz visível azul da amostra quando comparada com a reflectância de uma superfície padrão, por exemplo, o óxido de magnésio (MgO)

utilizando luz com comprimento de onda de 457 nm (SMOOK, 1987). Portanto como descrito por Colodette e Santos (2015), o branqueamento eleva a quantidade de luz azul refletida pela polpa celulósica, pois diminui a concentração de compostos cromóforos da polpa, que são compostos que absorvem luz.

A alvura exigida depende da utilização final da polpa celulósica, sendo 90% ISO para uma polpa a ser comercializada no mercado internacional e 60-70% ISO no caso de uma polpa semibranqueada (DENCE; REEVE, 1996). Além da alvura, outro parâmetro importante é a limpeza, ou seja, a ausência de partículas que possam causar manchas na superfície de impressão do papel, ou que possam de alguma forma afetar a qualidade visual do produto final.

O branqueamento é um processo que visa a obtenção de elevados valores de alvura, mas também objetiva a estabilidade dessa alvura, para que não ocorra perda de alvura com o decorrer do tempo. Esse efeito é denominado reversão de alvura.

Para Comelato (2011), a reversão de alvura pode ser causada quando são utilizados reagentes incapazes de remover toda a lignina da polpa. Porém é importante salientar que a alvura da polpa branqueada não é permanente e a reversão é acelerada pela exposição à luz, calor, umidade, produtos químicos e oxigênio. Para evitar que esse efeito ocorra, é necessário controlar as condições ambientais (umidade e temperatura), a presença de metais de transição na polpa, a oxidação de carboidratos, o kappa final (idealmente abaixo de 1), a eliminação dos ácidos hexenurônicos da polpa e também o pH final da polpa.

Portanto, um processo de branqueamento adequado requer um conjunto de características que permitam produzir polpas celulósicas de boa qualidade, com a mínima agressão ao meio ambiente, e principalmente, que atenda ao mercado consumidor.

O processo de branqueamento é normalmente efetuado em estágios, esse procedimento é importante, pois os compostos que causam cor a polpa são constituídos de frações de diferente reatividade e de localização, assim, se torna inviável a remoção simultânea desses compostos com apenas um estágio de branqueamento. Desse modo, é mais eficiente e econômico a aplicação de pequenas quantidades de reagentes em estágios sucessivos intercalados com lavagens e extrações (HORTAL; LLUCIÁ, 1984).

O aumento da alvura é o objetivo principal do branqueamento, visando adequar a polpa para a fabricação de papéis para diferentes usos. A remoção e/ou modificação de alguns constituintes da polpa marrom, como a lignina e seus produtos de degradação, extrativos, íons metálicos e impurezas de vários tipos são fundamentais para obter uma elevada alvura,

principalmente para papéis de impressão e escrita que possuem como requisito de qualidade uma maior alvura (NAVARRO, 2004).

No branqueamento, são utilizados reagentes específicos para a remoção da lignina e dos ácidos hexenurônicos da polpa. Entretanto, o processo não é totalmente seletivo, ocorrendo também a remoção de hemiceluloses da polpa (PEDRAZZI et al., 2010). Para a escolha desses reagentes de branqueamento é também importante analisar diversos fatores como a capacidade de branqueamento desse reagente, o custo, e o impacto que ele causa na natureza (DENCE; REEVE, 1996).

Para D'Almeida (1988), um reagente de branqueamento é considerado ideal, quando é capaz de reagir seletivamente com a lignina e extrativos, causando pouco ou nenhum dano aos carboidratos. Além disso, o processo de produção desse reagente deve ser econômico.

Por questões ambientais, por volta de 1990, os produtores de polpa química de celulose foram obrigados a desenvolver sequências de branqueamento sem cloro elementar (COLODETTE et al., 2011). A completa substituição do cloro elementar pelo dióxido de cloro deu origem à tecnologia de branqueamento conhecida como ECF (*Elemental Chlorine Free*), que hoje é uma tecnologia bem estabelecida no mercado. Devido a essa mudança, houve uma melhora significativa na qualidade do efluente gerado no branqueamento, especialmente pela redução dos compostos organoclorados. Na produção de polpa celulósica branqueada, o branqueamento ECF é o processo mais utilizado mundialmente, pois produz polpas com bom rendimento, alta resistência e alta estabilidade de alvura (SUESS; LEPORINI FILHO; SCHMIDT, 2000).

Mais recentemente, surgiram também as sequências de branqueamento TCF (*Totally Chlorine Free*), onde se utiliza reagentes de branqueamento menos poluentes como o peróxido de hidrogênio, o ozônio e até mesmo enzimas (SUESS, 2010).

A tecnologia de branqueamento ECF-*light* foi desenvolvida nos anos 2000. Essa tecnologia é semelhante à tecnologia ECF, com a diferença de que são usadas baixas dosagens de dióxido de cloro durante o processo de branqueamento (COLODETTE et al., 2011).

Apesar de existirem argumentos ambientais desfavorecendo o branqueamento ECF, ele ainda se mostra como a melhor opção, pois as polpas provenientes do branqueamento TCF não apresentam níveis de alvura adequados para todas as aplicações, não tem estabilidade dessa alvura, e apresentam propriedades de resistência inferiores às polpas branqueadas pelo processo ECF (SILVA, 1996).

Pryke (1994) afirma que os compostos organoclorados que são gerados durante o branqueamento ECF são insignificantes, além disso, o processo ECF é uma tecnologia bem estabelecida no mercado.

Para Azevedo (2011), o branqueamento deve ser realizado preferencialmente, com o mínimo de degradação dos carboidratos, de perda de rendimento, de consumo de reagentes e de impacto ao meio ambiente. Portanto, um processo de branqueamento adequado produz polpas de alta qualidade e alto rendimento, minimizando os custos de produção e o impacto ambiental visando satisfazer o cliente final.

3.3.1 Hidrólise ácida

Até a década de 1980, acreditava-se que a principal estrutura da polpa responsável pelo consumo de reagentes químicos de branqueamento era a lignina. No entanto, alguns anos depois, descobriu-se que os ácidos hexenurônicos (AHex's) eram também significativos. Esses ácidos são gerados durante o cozimento kraft e consomem os reagentes químicos de branqueamento. Os AHex's são encontrados principalmente em polpas celulósicas provenientes de madeira de fibra curta, e representam cerca de 3-6 unidades de número kappa da polpa marrom (GELLERSTEDT; LI, 1996).

Os AHex's são formados a partir da reação do álcali com ácido 4-O-metil-glucurônico; um grupo lateral das xilanas, uma das hemiceluloses mais importantes tanto em madeiras de folhosas como de coníferas. Essas substâncias são geradas durante a polpação kraft, e sua quantidade na polpa é influenciada pelo tipo de madeira e pelas condições do branqueamento como o álcali e a temperatura empregada no processo (VUORINEN et al., 1996).

Para polpas não branqueadas a presença de ácidos hexenurônicos não é de muita relevância, porém, a presença destes compostos em polpas a serem branqueadas é um fator preocupante (REIS, 2013).

Os AHex's são incolores, porém, não devem permanecer na polpa, pois podem formar produtos coloridos, aumentando assim os custos do branqueamento, pois consomem dióxido de cloro, ozônio e ácido peracético (LI et al., 2011).

Os AHex's também reagem com permanganato de potássio (KMnO_4) utilizado na medição do número kappa das polpas celulósicas, e especialmente na celulose kraft de folhosas, os ácidos hexenurônicos correspondem à grande parte do número kappa, e chegam a corresponder 1/3 do volume utilizado no ensaio (REIS, 2013).

A presença deste componente em celuloses branqueadas pode acarretar amarelecimento da polpa (LI et al., 2011). Por isso, os AHex's devem ser removidos da polpa celulósica antes do branqueamento (CLAVIJO et al., 2012).

Segundo Vuorinen et al. (1999) outro problema recorrente da permanência dos ácidos hexenurônicos na polpa, é que eles atuam como quelantes, fixando metais. Os ácidos hexenurônicos são fontes de ácido oxálico, que em grandes quantidades causam incrustações em fábricas. Portanto são indesejáveis na polpa celulósica.

Segundo Vuorinen et al. (1996), os ácidos hexenurônicos podem ser eliminados com uma hidrólise ácida à alta temperatura (A_{HT}). O uso de um estágio de hidrólise ácida antes do branqueamento pode reduzir o número kappa em até 50%, resultando em redução no consumo de reagentes de branqueamento, ela pode ser utilizada tanto em sequências ECF quanto TCF. Sob condições ácidas, os ácidos hexenurônicos são hidrolisados muito mais rápido do que outras estruturas de carboidratos e ao mesmo tempo, o número kappa diminui.

Para Eiras (2002) o estágio ácido é interessante por várias razões: é aplicável tanto para sequências ECF como TCF; possibilita economia de reagentes de branqueamento; aumenta a estabilidade da alvura da polpa; reduz a formação de incrustações em equipamentos para o branqueamento e auxilia na remoção de metais de transição, sendo um estágio de grande importância para o branqueamento da polpa.

Comelato (2011) observou em seus estudos que sequências de branqueamento com o estágio A_{HT} demandam menor quantidade de dióxido de cloro, e consequentemente, o custo total do branqueamento é diminuído, já que o dióxido de cloro apresenta custo superior ao ácido sulfúrico. Os resultados encontrados por Ragauskas (2000) foram semelhantes, com o acréscimo do estágio A_{HT} nas sequências DEDED e ODED o autor obteve grande economia de reagente de branqueamento.

Entretanto pode ocorrer perda de rendimento pela degradação de carboidratos causada pelo estágio de hidrólise ácida, conforme relatado por Silva (2001).

Para Colodette e Gomes (2015), as principais desvantagens do estágio A_{HT} , incluem a demanda elevada de vapor para operar em alta temperatura e a perda de viscosidade da polpa, com potenciais efeitos negativos nas suas propriedades físicas e mecânicas. A remoção dos AHex's no estágio A_{HT} está fortemente correlacionada com a perda de rendimento e de viscosidade, visto que os AHex's fazem parte da fração de carboidratos da polpa. Os autores salientam que o decréscimo na viscosidade é o principal efeito negativo da hidrólise ácida.

Henricson (1997)³, apud Eiras (2002) observou que o estágio ácido reduz a viscosidade da polpa, esse fato ocorre devido a hidrólise dos carboidratos durante o estágio. O autor observou também que a perda de rendimento no estágio ácido é da ordem de 1% para cada quatro unidades de kappa reduzidas.

Ragauskas (2000), estudando a influência dos AHex's no branqueamento de celulose em sequências ECF observou decréscimo de 24,8% na viscosidade da polpa com o acréscimo do estágio ácido na sequência ODED e um decréscimo de 16,5% na viscosidade para o acréscimo do estágio A_{HT} na sequência DEDED.

3.3.2 Dióxido de cloro

O branqueamento de polpas por tecnologia ECF tem se tornado cada vez mais importante devido a fatores ambientais e mercadológicos. Esse tipo de branqueamento não utiliza o cloro elementar (Cl₂), sendo sua química fortemente substanciada no uso de dióxido de cloro (COSTA et al., 2002; EIRAS, 2002). Batalha et al. (2015) destacam que por volta de 80% de toda polpa branqueada no mundo é obtida por meio de tecnologias ECF.

O dióxido de cloro (ClO₂) é uma substância altamente reativa e instável, que se decompõe à 30°C e explode acima de 50°C, tem odor forte e é tóxico (IPT, 1988). Foi usado pela primeira vez para branqueamento de celulose em 1964. Atualmente, grande parte das polpas kraft são branqueadas com dióxido de cloro. A rápida adoção desse reagente para branqueamento de celulose pode ser atribuído à sua alta seletividade na destruição de lignina sem degradar significativamente os polissacarídeos (DENCE; REEVE, 1996).

O dióxido de cloro é um composto eletrofílico que ataca, predominantemente, os anéis aromáticos com grupos hidroxílicos fenólicos livres. Começou a ser utilizado em escala industrial a fim de substituir o cloro elementar, seu propósito inicial era aumentar a seletividade do processo de branqueamento, e assim, reduzir as perdas de resistência da polpa ocasionadas no branqueamento (BATALHA et al., 2015). É também o alvejante mais indicado para o ataque à lignina residual (MOKFIENSKI, 2004).

Quando o dióxido de cloro substitui o cloro elementar há uma redução significativa de compostos organoclorados no efluente (EIRAS, 2002). Ele pode ser utilizado para a maioria das polpas celulósicas em que alvura elevada e boas propriedades mecânicas são exigidas. Além disso, pressões ambientais quanto ao emprego de cloro elementar (Cl₂) favorecem o

³HENRICSON, K. Ahl Stage – A new bleaching stage for kappa reduction and metal profile control. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Proceedings...** Orlando: 1997. p. 9-13.

maior uso do dióxido de cloro. Como consequência, o uso de cloro elementar foi aos poucos sendo extinguido, enquanto que a utilização do dióxido de cloro foi sendo aumentada (BATALHA et al., 2015).

Brasileiro et al. (2001), afirmam que o dióxido de cloro é o reagente de branqueamento mais utilizado no mundo, e devido a isso sua tecnologia está bem estabelecida no mercado. Apesar de ser um pouco mais caro do que os outros reagentes de branqueamento, o dióxido de cloro oferece melhores resultados, que justificam o custo mais alto (COMELATO, 2011).

Por ser mais seletivo, preserva os carboidratos da polpa, e mesmo utilizando uma alta carga de dióxido de cloro no branqueamento, há uma pequena degradação dos carboidratos. (SMOOK, 1987).

O dióxido de cloro é altamente seletivo, uma vez que ele promove eficiente degradação da lignina sem causar significativa degradação dos carboidratos, preservando assim a resistência e a qualidade da polpa. O branqueamento com o ClO_2 é recomendado quando se deseja produzir polpas de alvuras altas e estáveis, limpas e com boas propriedades de resistência (BATALHA et al., 2015). Para Eiras (2002), o estágio com utilização de dióxido de cloro deve ocorrer em dois momentos durante o branqueamento, acrescentando uma extração alcalina entre esses dois estágios, para que a alvura seja mantida alta e estável.

O objetivo principal de um estágio inicial de dioxidação é deslignificar a polpa no princípio do branqueamento por meio da oxidação da lignina residual e da criação de grupos carboxílicos. Estágios finais de dioxidação têm como principal objetivo o aumento da alvura (BATALHA et al., 2015).

Para polpas que contém alto conteúdo de lignina residual, o dióxido de cloro reage rapidamente, mesmo em temperaturas baixas. Entretanto, para a oxidação de pequenas quantidades de lignina, como nos estágios finais de branqueamento, o aquecimento é necessário para que o tempo de reação não seja tão longo (DANILAS, 1988; REIS, 2013).

O emprego do dióxido de cloro tornou-se generalizado nas indústrias de celulose devido às vantagens apresentadas por este reagente. Dentre as vantagens, pode-se destacar: a obtenção de polpa com alvura elevada, a boa estabilidade de alvura, boa velocidade de reação, a diminuição do impacto ambiental (comparando-o aos estágios convencionais com cloro elementar) e a alta seletividade (REIS, 2013).

Para Basta, Waine e Mueller (1995) a degradação da celulose e a diminuição do grau médio de polimerização da mesma, podem acarretar decréscimo nas propriedades de resistência da polpa. Assim, espera-se que reagentes de branqueamento mais seletivos, como é

o caso do dióxido de cloro produzam polpas com maiores viscosidades e maior resistência mecânica.

Para Barroca et al. (2001), a degradação causada aos carboidratos durante o estágio D é muito baixa se comparada à degradação durante um estágio de deslignificação com oxigênio, independentemente do número kappa e da viscosidade inicial da polpa. Entretanto, se uma mesma polpa marrom for submetida a um estágio de deslignificação com oxigênio, e depois a um estágio D, a seletividade do dióxido de cloro não será a mesma se comparada a um estágio D utilizado diretamente em uma polpa marrom. Pois a seletividade do estágio D é maior quando a polpa contém uma quantidade elevada de lignina.

Embora a perda de viscosidade em estágios de branqueamento com o dióxido de cloro seja normalmente muito baixa, em condições mais agressivas, isto é, com temperaturas mais elevadas e pH entre 2 e 3, pode ocorrer degradação dos carboidratos. A geração do cloro e do ácido hipocloroso durante a dioxidação degradam a celulose, todavia, durante a reação do dióxido de cloro com a polpa, praticamente não há degradação e sim, o branqueamento (DENCE; REEVE, 1996).

3.3.3 Extração alcalina

Com o desenvolvimento do branqueamento ECF, o dióxido de cloro passou a ser utilizado nos estágios iniciais, em substituição ao cloro elementar. O primeiro estágio de dioxidação da sequência de branqueamento é geralmente seguido por uma etapa de extração alcalina (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015). A extração alcalina durante o branqueamento tem por objetivo remover os componentes coloridos que se encontram na polpa, e que, em soluções alcalinas são solubilizados (ELIAS, 2007).

A extração alcalina pode se tornar mais eficiente com relação à remoção da lignina e resultar em melhor alvura, caso oxidantes nucleofílicos sejam adicionados ao licor de extração, como o oxigênio, o peróxido de hidrogênio e hipoclorito (CALDEIRA, 2007).

Durante a extração alcalina, comumente é utilizado o peróxido de hidrogênio como agente oxidante, visto que em meios alcalinos, esse reagente se torna muito eficiente no branqueamento. Assim, enquanto o hidróxido de sódio remove a lignina degradada, o peróxido de hidrogênio promove o alveijamento da polpa, possibilitando o acontecimento de dois mecanismos em um mesmo estágio (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015). Para Dence e Reeve (1996), a principal razão de se incluir o peróxido de hidrogênio no estágio de extração alcalina é para diminuir a quantidade de dióxido de cloro utilizada na

sequência de branqueamento e, conseqüentemente, a formação de compostos organoclorados que contaminam a polpa e o efluente.

Para Navarro (2004), a extração alcalina é um estágio de branqueamento seletivo, não causando degradação na celulose. Por outro lado, pode ocorrer solubilização das hemiceluloses, sendo necessário controle adequado da temperatura e da concentração de hidróxido de sódio para amenizar o problema. A solubilização das hemiceluloses pode acarretar diminuição da viscosidade e uma demanda maior de energia requerida para o refino da polpa (CAUX et al.; 2010).

Em geral, menores quantidades de oxidante são requeridas nos estágios posteriores de branqueamento quanto maior for a remoção de lignina no estágio de extração alcalina (COSTA et al., 2009; JARDIM; SANTOS, 2015). Existe uma pequena fração de lignina ligada aos carboidratos da polpa, que mesmo após o tratamento com dióxido de cloro não se torna solúvel, nem em meio ácido nem em meio alcalino. Essa lignina residual que permanece na polpa deverá ser removida nos estágios finais da sequência, na chamada fase de alveamento (NAVARRO, 2004; PEDRAZZI et al., 2009; ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015).

As extrações alcalinas oxidativas são tecnologias bem estabelecidas, que contribuem para a diminuição dos custos de branqueamento e também dos compostos organoclorados no efluente (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015). São consideradas um complemento essencial no branqueamento, pois removem ligninas oxidadas, resinas e ácidos graxos, além de estabilizar a alvura da polpa por meio da eliminação de compostos carbonílicos formados nos estágios oxidativos (SIXTA, 2006).

As vantagens de se incluir um estágio de extração alcalina são: maior facilidade para atingir alvuras elevadas, maior estabilidade da alvura, economia de outros reagentes de branqueamento e melhores propriedades físicas da polpa branqueada (CALDEIRA, 2007).

3.3.4 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um reagente nucleofílico, pouco deslignificante e que não causa degradação da celulose diretamente. No entanto, durante a decomposição do H_2O_2 são gerados radicais livres que são responsáveis pela deslignificação e degradação dos carboidratos durante o processo de branqueamento (PESSOTTI, 2000).

O H_2O_2 é um excelente oxidante em meio alcalino, sendo de fácil manuseio e de baixa toxicidade. Os produtos de sua decomposição (oxigênio e água) não são poluentes, o que

potencializa sua utilização como reagente de branqueamento, principalmente devido à conscientização ambiental promovida nos últimos anos (JARDIM; SANTOS, 2015).

Colodette et al. (1993), afirmam que os radicais gerados na decomposição do H_2O_2 são fortes agentes eletrofílicos, capazes de promover a oxidação de estruturas fenólicas e não fenólicas da lignina, degradando-as. Todavia, ocorre também a degradação da celulose e hemiceluloses através do ataque desses radicais livres.

Uma das propriedades do H_2O_2 é a sua instabilidade em meio alcalino aquoso, na presença de metais de transição. Pessotti (2000) relata que a decomposição do H_2O_2 gera radicais hidroxila, espécies altamente reativas que, por meio de ataque eletrofílico, deslignificam a polpa, mas causam também despolimerização da cadeia de celulose, afetando as propriedades de resistência da polpa. Assim, há diminuição no poder oxidante do H_2O_2 , reduzindo sua capacidade de alveamento. Idealmente, a concentração dos íons metálicos nas polpas deve ser reduzida pelo uso de estágios ácidos ou quelantes antes do estágio com peróxido de hidrogênio, pois os metais catalisam as reações de decomposição do H_2O_2 .

O peróxido de hidrogênio é um reagente químico bem conhecido no branqueamento de celulose. É utilizado em meio alcalino gerando o íon peridroxila (HOO^-), um oxidante poderoso e muito seletivo (SIQUEIRA; SILVA FILHO, 2003). A alcalinidade durante o branqueamento com H_2O_2 deve ser mantida durante o processo, de modo que se tenha sempre no sistema a presença do HOO^- , ao qual é atribuída a ação branqueante.

Segundo Dence e Reeve (1996), as alvuras obtidas pelo branqueamento com peróxido de hidrogênio são em torno de 80-83% ISO sem dissolução substancial de lignina. O efeito do branqueamento do peróxido de hidrogênio tem sido atribuído a sua capacidade de reagir com vários compostos que causam cor a polpa. O H_2O_2 alcançou uma posição de destaque nos processos de branqueamento de polpas, ele pode ser aplicado tanto no pré-branqueamento, na extração, ou no branqueamento final da celulose (SIQUEIRA; SILVA FILHO, 2003).

As aplicações do peróxido de hidrogênio no branqueamento ECF visam reduzir a quantidade de AOX (compostos orgânicos clorados) do efluente, suprir deficiências da geração de ClO_2 , permitir a obtenção de polpas com alvuras mais elevadas e minimizar a reversão de alvura da polpa quando aplicado no fim das sequências de branqueamento (JUNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015).

Com o aumento da utilização do peróxido de hidrogênio na indústria, a quantidade de reagente de branqueamento (como cloro), foi reduzida, o que resultou em uma diminuição da carga de cloro no efluente (CALDEIRA, 2007). A sua utilização no branqueamento de polpas

celulósicas tem sido limitada aos estágios finais, para evitar o excesso do consumo de reagentes de branqueamento e também para melhorar a alvura e sua estabilidade (SMOOK, 1987). Para Suess, Leporini Filho e Schmidt (2000), o branqueamento final com um único estágio D pode chegar a 90% ISO, entretanto, a demanda de dióxido de cloro será muito elevada.

As vantagens do peróxido de hidrogênio são a facilidade de manipulação e aplicação, a sua versatilidade e a baixa toxidez de seus produtos de reação. Ele pode ser transportado facilmente e armazenado em forma de soluções aquosas com concentração de até 70% em massa. É pouco volátil e sua decomposição gera apenas oxigênio e água. A principal desvantagem é o seu preço elevado (BIERMANN, 1996).

Vuorinen et al. (2003) verificaram em seus estudos que um estágio P final é mais favorável para polpas de folhosas do que um estágio D final, já que foi observado a presença de quinonas após o estágio D final e a ausência dessas estruturas após o um estágio final P. A destruição das estruturas quinonóides é uma das principais reações do peróxido de hidrogênio alcalino em processos de branqueamento de folhosas, e contribui para o aumento da alvura e da estabilidade dessa alvura.

Para Gomes et al., (2013), a implementação de um estágio P final em sequências de branqueamento, melhora a alvura da polpa e qualidade do efluente, sem comprometer a qualidade da polpa.

O peróxido de hidrogênio em meio alcalino praticamente não ataca os carboidratos, mas os metais de transição possuem uma ação negativa na estabilidade desse reagente, causando sua decomposição. Essa decomposição do peróxido de hidrogênio, além de consumi-lo durante a reação, diminui a branqueabilidade da polpa, aumentando a degradação de seus carboidratos (DENCE; REEVE, 1996).

Na indústria de papel e celulose, um composto muito empregado é o silicato de sódio que é utilizado para diminuir a degradação do peróxido de hidrogênio por metais de transição (Fe, Cu, Mn) (SIXTA, 2006).

O manganês (Mn), que está presente naturalmente na madeira, tem se mostrado como o metal de transição mais problemático, pois decompõe o peróxido de hidrogênio rapidamente sob condições alcalinas. Por outro lado, o cobre e o ferro, estão fortemente ligados às fibras, sendo cataliticamente menos ativo que o manganês (JUNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015).

As reações de decomposição, que são catalisadas por metais de transição causam o desperdício do H_2O_2 , pois levam a perda do íon peridroxila. Além disso, essa decomposição causa danos aos polissacarídeos (ALÉN, 2000).

Embora o estágio de peroxidação promova maior estabilidade de alvura, sabe-se que este estágio é mais prejudicial à viscosidade da polpa do que o estágio de dióxido de cloro (LOUREIRO et al., 2008; SANTOS, 2011; CARVALHO; LOUREIRO; EVTUGUIN, 2012; ANDRADE; COLODETTE; OLIVEIRA, 2013).

Tendo em vista esses aspectos, a remoção dos metais de transição se tornou muito importante para o uso do peróxido de hidrogênio no branqueamento da polpa. Comumente, a concentração dos íons metálicos na polpa é controlada com estágios ácidos ou de quelação antes do estágio de branqueamento utilizando o peróxido de hidrogênio.

3.3.5 Peróxido de hidrogênio pressurizado

Como alternativa para melhorias na eficiência do processo convencional de branqueamento com peróxido de hidrogênio, o branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado foi proposto por Tibbling e Dillner (1993)⁴, apud Pessotti (2000). Tal processo permite o uso de temperaturas de reação mais elevadas, diminuindo significativamente o tempo de reação.

O processo de peroxidação pressurizada caracteriza-se pela aplicação de um estágio pressurizado de 4,5 a 7 atmosferas, com 10 a 15 kg/t de peróxido de hidrogênio alcalino, em uma faixa de temperatura de 100 a 115°C, e um tempo de torre de 90 a 120 minutos (DENCE; REEVE, 1996).

Segundo Vilas Boas (2005) a pressurização do estágio de peróxido de hidrogênio é uma medida que intensifica a deslignificação e o branqueamento da celulose. Ajuda também a reduzir significativamente a demanda de dióxido de cloro na sequência de branqueamento. Porém, é pouco utilizado na indústria devido principalmente ao seu custo alto de instalação.

Karim, Islam e Malinen (2011), verificaram que a substituição do estágio D no final da sequência por (PO) aumenta a estabilidade de alvura, pois o estágio de peróxido de hidrogênio pressurizado no final da sequência de branqueamento possui o poder de estabilizar os grupos carbonílicos na celulose e hemiceluloses, gerados durante o branqueamento.

O aumento de temperatura no estágio (PO) só é benéfico se houver prévia remoção de metais da polpa. O manganês parece ser o metal mais crítico no branqueamento com

⁴ TIBBLING, P.; DILLNER, B. TCF can be carried out with different bleaching systems. In: EUROPEAN PULP AND PAPER TECHNICAL CONFERENCE, 25, 1993. Viena. **Proceedings...** Viena: 1993. 65 p.

peróxido, e quantidades superiores a 1 ppm afetam, negativamente, a eficiência do processo (STROMBERG; SZOPINSKI, 1994).

Para Li et al. (2015) outro metal de transição que causa problemas no processo é o cobre, que embora tenha pouca influência na alvura da polpa, causa diminuição na viscosidade devido à decomposição do peróxido.

Pereira (1995), estudou o branqueamento de polpas kraft de eucalipto com peróxido de hidrogênio pressurizado, e concluiu que o aumento da temperatura de 90°C para 110°C melhora a eficiência do branqueamento. Também concluiu que é um processo viável, pois reduz o consumo de dióxido de cloro, e consequentemente a emissão de compostos tóxicos ao meio ambiente. Em fábricas que encontram dificuldades em obter polpas com alto grau de alvura, o estágio de (PO) pode ser uma alternativa, pois melhora a qualidade do produto final.

Para Stromberg e Szopinski (1994), a viscosidade da polpa branqueada com H_2O_2 , em sistemas pressurizados, não é drasticamente afetada pelo aumento da temperatura, o principal motivo é o controle reacional do estágio com peróxido de hidrogênio, eliminando o máximo possível os metais de transição.

Porém, Pessotti (2000) analisou o efeito da temperatura do estágio (PO) na viscosidade e concluiu que o aumento da temperatura durante o estágio acarreta perdas significativas na viscosidade, indicando maior degradação dos carboidratos.

3.4 Viscosidade

Uma das características mais importantes da polpa é sua resistência mecânica, para a qual contribuem todos os fatores do processo de cozimento e também a extensão da degradação da celulose durante o branqueamento. Esta degradação tem como consequência a diminuição do grau de polimerização da celulose. A extensão dessa degradação pode ser quantificada pela viscosidade, que frequentemente é usada como parâmetro de controle no branqueamento (DENCE; REEVE, 1996). D'Almeida (1988) define a viscosidade como uma medida indireta do grau médio de polimerização da celulose. Essa medida está ligada a degradação da celulose resultante da ação do aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes.

Durante o branqueamento da polpa celulósica pode ocorrer degradação da celulose e de outros componentes, causando uma diminuição no rendimento, que pode influenciar as propriedades de resistência no papel a ser formado. Para a determinação do grau de degradação da celulose, é necessária a determinação do comprimento médio das cadeias de

celulose. Essa determinação é feita através da dissolução da polpa em um solvente de celulose seguida por uma medição de viscosidade dessa solução (DENCE; REEVE, 1996).

A viscosidade está relacionada com o comprimento das cadeias de celulose existentes na polpa. Ela é frequentemente utilizada como parâmetro para monitorar a degradação da polpa celulósica durante seu processo de produção. Maiores valores de viscosidade indicam maior seletividade do processo (DENCE; REEVE, 1996).

Carneiro, Wehr e Manfredi (1995) relataram que existe uma relação entre a viscosidade e o rendimento da polpa celulósica, onde maiores rendimentos são observados em polpas com maiores viscosidades.

Durante o branqueamento, ocorre degradação dos carboidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis do controle do branqueamento, como tempo, temperatura e quantidade de reagentes para cada estágio de branqueamento (VENTORIM et al., 2009).

Marques (1979) demonstrou que tempos mais longos e temperaturas mais baixas durante a polpação, geram polpas com menores graus de degradação aos carboidratos, expressos por maiores viscosidades. Durante a etapa de branqueamento, Comelato (2011) observou que sequências de branqueamento com estágios mais agressivos, como a hidrólise ácida e a peroxidação final, produzem polpas celulósicas com menores viscosidades.

Em estudos, Comelato (2009) verificou que ocorre diminuição da viscosidade conforme o aumento do fator kappa utilizado. Durante o estágio de dioxidação, ocorre a formação de produtos de reação, como o cloro, que ataca severamente os carboidratos, o que implica na diminuição da viscosidade. Ainda de acordo com a autora, menores viscosidades foram encontradas em sequências finalizadas com um estágio P, devido a menor seletividade deste reagente.

Smook (1987) relata que quando a viscosidade decresce abaixo de certo nível, as cadeias de celulose encontram-se mais curtas, ou seja, mais degradadas. Assim, a medição da viscosidade é uma indicação da degradação das cadeias de celulose durante a polpação ou branqueamento.

Um fator que está diretamente relacionado com a diminuição da viscosidade é a utilização de temperaturas elevadas durante o branqueamento, como observado por Suess, Leporini Filho e Schmidt (2000).

Porém, dentre todas as variáveis do processo, a carga alcalina é a que mais afeta a viscosidade, sendo a deslignificação com oxigênio a etapa de branqueamento que concentra

maior redução na viscosidade da polpa (SALVADOR et al., 2001). Colodette, Eiras e Ventorim (2002), relataram que as menores viscosidades são observadas em polpas celulósicas que apresentam altos índices de metais de transição que acarretam a formação de radicais livres altamente reativos que despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose.

Para Ramires (2013), a viscosidade pode ser um indicativo de qualidade quando se compara polpas resultantes do mesmo processo de fabricação, porém, se o processo é diferente para cada amostra, torna-se inviável seu uso como comparativo.

Segundo Almeida (2010), existe uma relação entre a viscosidade da polpa e as propriedades mecânicas, onde polpas com maiores viscosidades apresentam melhores propriedades mecânicas como o índice de rasgo e índice de tração. Porém, Ramires (2013), afirma que elevadas viscosidades podem ser indicadoras de boa qualidade da polpa celulósica, mas não necessariamente determinam alta resistência mecânica polpa.

O impacto do branqueamento nas propriedades mecânicas da polpa ficou mais evidente com a criação das sequências de branqueamento TCF, nessas sequências são utilizados agentes de branqueamento como o oxigênio, o ozônio e peróxido de hidrogênio, que são menos seletivos, portanto causam maior degradação aos carboidratos, que reflete em perda da viscosidade e propriedades inferiores de resistência (POUYET et al., 2012).

Pouyet et al. (2012) demonstraram que uma das maneiras para minimizar a perda de viscosidade das polpas branqueadas por sequências de branqueamento TCF é eliminar os metais de transição (Fe, Cu, Mn), pois estes causam despolimerização terminal da celulose.

A relação entre a resistência da polpa celulósica e o grau de polimerização das cadeias tem sido estudada por vários autores. Acredita-se que a diminuição das cadeias celulósicas tem um impacto negativo sobre as propriedades de resistência da polpa, pois a viscosidade é afetada (SIXTA, 2006; ALMEIDA, 2010).

O índice de rasgo é uma propriedade fortemente ligada à resistência intrínseca da fibra. Portanto quanto maior a degradação da mesma, menor sua resistência (SAMISTRARO et al., 2009). Para Sixta (2006) à medida que a viscosidade decresce, o índice de rasgo também decresce, o que indica maior ataque aos carboidratos. Entretanto, autores como Shin e Mera (1994) concluíram que não existe correlação entre a viscosidade da polpa branqueada e o índice de rasgo, portanto, a viscosidade não deve ser utilizada para avaliar esse parâmetro. Todavia, os mesmos autores encontraram uma correlação linear entre a viscosidade e o índice de tração e o índice de arrebentamento. Ainda sobre a viscosidade, os autores relatam que a

viscosidade não prediz a resistência mecânica da polpa, mas sim a degradação dos carboidratos, devido à ação dos reagentes químicos utilizados ao longo do processo.

O valor crítico em que a viscosidade começa a causar perdas de resistência na polpa é difícil de se definir, entretanto, não se recomenda terminar o branqueamento da polpa com valores abaixo de $750 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (GOMES; ALVES, 2015).

3.5 Refino

As fibras, em geral, devem ser submetidas a um tratamento que as modifique, possibilitando o aumento do número de ligações entre elas durante a formação da folha e também conferindo propriedades mínimas necessárias às exigências de qualidade comercial de cada tipo de papel (D'ALMEIDA, 1988). Os requisitos para o refino dependem da utilização final da polpa, mas em geral, é necessário algum grau de refino para fabricação de papel (COLODETTE et al., 2011).

O refino mecânico das fibras é uma operação de suma importância para quase toda a indústria papelreira, pois possibilita que as fibras adquiram características que melhoram seu potencial no processo de formação do papel.

Segundo Ifju e McLain (1982)⁵, apud Silva (1996) o refino, ou a moagem, pode ser definido como um tratamento mecânico no qual as fibras de celulose sofrem alterações em sua morfologia e em sua estrutura física e química, a fim de melhorar a formação e a resistência mecânica do papel, o que torna essa etapa um dos parâmetros operacionais mais importantes na fabricação do papel.

Ele visa a obtenção de uma melhor distribuição e homogeneização da polpa celulósica, evitando a formação de aglomerados. Também proporciona aumento na flexibilidade das fibras (CAMPOS, 1997). Todo o processo deve acontecer com a mínima demanda possível de energia (YASUMURA; D'ALMEIDA, PARK; 2008). A celulose ideal é aquela que consome pouca energia durante o refino e conserva ao máximo as suas propriedades (SMOOK, 1987).

O refino é um processo que consome grande quantidade de energia, sendo um parâmetro muito importante em relação ao custo de fabricação de papéis que precisam ser refinados (MOREIRA, 2007). No geral, o consumo de energia na indústria de papel e celulose é alto, contribuindo em muitos casos com 18 a 25% do custo de produção (GIL et al., 2007).

⁵IFJU, G.; MCLAIN, T. E. Quantitative wood anatomy based on stereological methods and its use for predicting paper properties. In: Research and Development Conference, Proc Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1982, Atlanta. **Proceedings...**Atlanta: TAPPI PRESS. 1982. p. 15-28.

As modificações provocadas pelo refino mecânico na superfície das fibras dependem de algumas variáveis fundamentais nesse processo. Quando se avalia os benefícios do refino na qualidade e formação do papel, observa-se uma grande influência do tipo de refinador (PUBLIO, 2012).

Atualmente são utilizados três tipos de refinadores, são eles: Holandesa, refinador cônico e refinador de discos. Cada qual com suas vantagens e desvantagens (D'ALMEIDA, 1988).

Giertz (1989) afirma que o conceito de refinação é o mesmo desde o surgimento do pilão holandês no início do século XVII, o objetivo do refino é submeter as fibras a ação de forças demasiadamente repetitivas quando uma lâmina metálica passa por outra, estacionária. As guarnições do equipamento de refino são providas de ranhuras que possibilitam o tratamento da fibra. Isso acarreta a modificação da estrutura das fibras, dando-lhes características necessárias a uma boa formação do papel. A polpa se encontra em consistências baixas, de 3% a 6%, e a água presente no processo tem papel fundamental, pois serve como um lubrificante, protegendo assim a polpa. O desenvolvimento do pilão holandês foi, sem dúvida, um dos maiores progressos observados na história da fabricação do papel, nenhum outro equipamento para preparação da massa foi submetido a tantos estudos como este.

Segundo D'Almeida (1988), o tanque da holandesa geralmente é feito em alvenaria, madeira, ou ferro fundido. Nesse tanque existe um rotor que possui lâminas, que podem ser fabricadas a partir de diversos materiais, como o aço carbono, bronze, aço inoxidável ou bronze fosforoso. Logo abaixo do rotor, é colocado um estator, que é constituído de tiras de metal, unidas por pinos. A massa a ser refinada flui entre essas tiras e então é jogada para outro tanque. Ao longo dos anos várias modificações foram introduzidas nesse modelo inicial, mesmo assim a holandesa possui uma série de desvantagens como o grande consumo de energia por tonelada de massa, necessidade de grande espaço, falta de controle da ação do refino, entre outros. Esses inconvenientes têm levado as indústrias a substituírem a holandesa por outros equipamentos de refinação.

D'Almeida (1988) afirma que o refinador cônico é constituído por um cone girando dentro de uma carcaça cônica. Os dois (cone e carcaça), possuem lâminas na direção axial. Em uma das extremidades do refinador cônico existe um volante de regulação, cuja finalidade é regular a distância entre as lâminas do rotor e do estator e assim, variar a pressão exercida nas fibras. A polpa a ser refinada é introduzida por uma abertura na parte superior do

refinador, e se encontra em consistência média de 4%. Segundo Smook (1987), a polpa flui por entre as lâminas que realizam o refino. Para a maioria dos refinadores cônicos, o ângulo do cone é superior a 15°, principalmente em torno de 16 a 17°, alguns chegam até a 20°, já nos chamados refinadores cônicos amplos, o ângulo do cone varia de 45 a 60°, o que permite trabalhar com polpas que possuam maiores consistências.

Ao longo dos anos, várias modificações foram feitas no modelo original para melhorar sua eficiência, os refinadores mais modernos podem ser ajustados automaticamente e com grande precisão. Muitos modelos são construídos de forma a manter o refinador sempre completo de massa celulósica. O tratamento que o refinador cônico amplo oferece as fibras difere do refinador cônico, pode-se notar principalmente o menor corte, a maior fibrilação e o menor dano à fibra. Em geral o refinador cônico amplo é utilizado para tratamento de polpa kraft de coníferas (D'ALMEIDA, 1988).

Outro tipo de refinador é o refinador de discos, que consiste em um elemento estacionário e um elemento giratório, a diferença em relação ao refinado cônico é que as lâminas estão no sentido perpendicular ao eixo de rotação, o que possibilita maior contato com as fibras, também são mais econômicos, pois necessitam de menos energia para a operação (D'ALMEIDA, 1988). Esse tipo de configuração possibilita melhor aproveitamento das lâminas, pois a área de refinação é maior, o que faz com que mais fibras sejam tratadas ao mesmo tempo, acarretando maior eficiência no processo do refino. Devido a esse diferencial, é possível melhorar a utilização da energia e reduzir o seu consumo por tonelada. São fabricados três tipos de refinadores: o refinador de discos simples, o refinador de discos duplos e o refinador de discos duplos rotativos. Assim como nos refinadores cônicos, pode-se ajustar a distância do rotor e do estator, causando maior ou menor pressão nas fibras. Cada disco pode ser equipado com diferentes guarnições, que depende de cada fabricante. As variáveis são: largura, altura e ângulo das lâminas, assim como a distância entre elas. Deve-se escolher o tipo de refinador de acordo com o tratamento desejado nas fibras (SMOOK, 1987).

Clark (1985)⁶, apud Ferreira (2000) afirma que dentre os refinadores laboratoriais mais utilizados destacam-se o refinador Valley, que nada mais é do que uma Holandesa em proporções menores; o refinador Escher Wyss, que é um refinador do tipo cônico; o moinho Jokro e o moinho PFI.

⁶CLARK. J. d'A. **Pulp technology and treatment for paper**. 2. ed. São Francisco: Miller Freeman Publications, 1985.

O moinho PFI apresenta inúmeras vantagens sobre os demais refinadores laboratoriais, sua ação de refinação é bem próxima a de um refinador industrial, e também há possibilidade de se trabalhar com menores quantidades de polpa (cerca de dezesseis vezes menos) (FERREIRA, 2000).

O refinador PFI compreende, basicamente, um cilindro estacionário com 25 cm de diâmetro, e um rotor que fica no interior desse cilindro. O rotor possui 33 lâminas, cada uma com comprimento de 50 mm e largura de 5 mm, que são dispostas radialmente, paralelas ao eixo do rotor. A refinação ocorre devido à pressão que as lâminas exercem sobre a polpa que foi depositada nas laterais do cilindro. A pressão de refinação é obtida por uma carga, aplicada por uma alavanca, que pressiona o rotor contra a parede do estator (ABTCP, 1994⁷ apud SILVA, 2011).

Durante o processo do refino, a polpa em suspensão entra em contato com as guarnições do equipamento, causando corte, esmagamento e fricção entre as fibras (ABTCP, 1994 apud SILVA, 2011).

Para Ito (1977), a refinação produz mudanças irreversíveis nas fibras, que influenciam diretamente as propriedades mecânicas da polpa. Durante o refino, são desenvolvidas propriedades que irão direcionar o uso da polpa para aplicações específicas. Isso é possível devido às ações do refino, que promovem fibrilação externa, fibrilação interna, corte das fibras e produção de finos.

No início da refinação, para baixos valores de energia aplicada, completa-se a remoção da parede primária das fibras, e ocorre a remoção parcial da camada S1 da parede secundária (que é removida totalmente em estágios mais avançados), esse fenômeno é denominado fibrilação externa. A remoção da parede primária expõe a parede secundária e permite a hidratação e a flexibilidade da fibra. Como consequência de maiores quantidades de água na fibra e a ação mecânica do refinador ocorre a ruptura das ligações intermoleculares nas camadas S2 e S3, e o grupos hidroxilas, que foram liberados, se unem de novo, desta vez, com moléculas de água, que entram na fibra devido à fibrilação externa (SANTOS, 2005).

Devido ao arrancamento das paredes externas da fibra, as microfibrilas são expostas na superfície das fibras, resultando em um grande aumento na sua área superficial. Como as microfibrilas são constituídas basicamente de hemiceluloses, a possibilidade de formação de

⁷ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL (ABTCP). Apostila do curso Técnicas de fabricação de papéis e cartões para embalagens. São Paulo. 1994.

ligações com as fibras vizinhas é maior que antes do refino, pois as camadas exteriores impediam que as microfibrilas fossem liberadas (SMOOK, 1987).

Para Vaz (2005), o principal efeito desejado e esperado da refinação é a liberação das microfibrilas, cujo objetivo é aumentar a área de ligação entre fibras. Esse efeito é desejado principalmente quando o foco é a melhoria de propriedades mecânicas da polpa.

Segundo Jang et al. (1995)⁸, apud Silva (1996), o corte das fibras pode ocorrer devido a ações mecânicas muito drásticas, onde a fibra absorve energia superior àquela de sua resistência intrínseca, causando seu rompimento. De acordo com Samistraro et al., (2009), o encurtamento das fibras tem efeito negativo na resistência ao rasgo. Já as propriedades de resistência à tração e arrebentamento, dependem basicamente das ligações de hidrogênio entre as fibras.

Durante o refino, algumas partes das fibras são trituradas, resultando em finos, partículas com tamanho médio de 75 µm que são formadas a partir do arrancamento das paredes externas da fibra, principalmente a parede primária e a secundária, que foram rompidas no início do processo (ITO, 1977).

Para Santos (2005) a fibrilação externa pode ser considerada o efeito mais importante do ponto de vista de desenvolvimento da aptidão papelreira das fibras. Quanto maior a extensão da fibrilação externa, melhor é a ação da refinação, desde que a resistência intrínseca da fibra não seja excessivamente afetada ao ponto de seu efeito se sobrepor ao efeito do aumento de ligações entre as fibras no desenvolvimento de melhores propriedades de resistência. Já o corte das fibras é prejudicial para algumas propriedades mecânicas, como a resistência ao rasgo, por exemplo.

Yasumura, D'Almeida e Park (2008) apresentam em seu trabalho a diferença do efeito sobre a fibra dos refinadores industriais de disco e moinho PFI. Os refinadores de disco provocam maior efeito de fibrilação externa nas fibras, enquanto o moinho PFI provoca maior efeito de fibrilação interna, gerando uma maior flexibilidade das fibras. Os autores encontraram maiores valores de resistência interna, índice de tração e permeância ao ar nas folhas formadas com fibras refinadas em PFI comparadas as folhas fabricadas com fibras refinadas em refinador de disco.

⁸JANG, H. F. AWIRI, R. SETH, R. S. KARNIS, A. Fiber characterization using confocal microscopy-collapse behavior of mechanical pulp fibers. **Tappi journal**, v. 79, n. 4, p. 203-210, 1996.

O tempo de refinação da polpa é uma variável que está diretamente relacionada com o consumo de energia. O prolongamento da operação do refino provoca decréscimos em algumas propriedades como opacidade, porosidade e resistência ao rasgo (MANFREDI; VILELA; SILVA JÚNIOR, 1986), portanto, tem-se que a celulose ideal é aquela que tem baixo consumo de energia e que conserva ao máximo as propriedades importantes para cada tipo de papel.

O consumo total de energia para o refino é um fator de suma importância para a indústria papelreira. Segundo Gil et al. (2007), o consumo de energia na indústria de papel e celulose é alto e representa um grande custo de produção. Devido a isso, quanto menor for o consumo de energia para atingir um mesmo grau de refinação, maior será a economia da empresa. Devido ao esgotamento dos recursos energéticos e do seu elevado custo, tem se tornado importante a conservação de energia dentro da indústria. Portanto, todo tratamento na polpa que promova economia de energia durante a operação do refino é muito benéfico para a indústria.

Em relação às propriedades da polpa, tem-se que o prolongamento do refino aumenta as propriedades de arrebatamento e tração, devido ao grande contato fibra-fibra (SMOOK, 1987). Segundo Campos (1997) o aumento do grau de refinação da polpa resulta no aumento do número de ligações interfibras, contribuindo para a melhora da resistência à tração no papel. Entretanto, altos níveis de refinação da polpa podem causar efeitos negativos, como perda de resistência da fibra, devido aos danos físicos causados a ela (SANTOS, 2005). Já a propriedade de rasgo sofre decréscimo com o aumento do refino, devido ao grande número de cortes nas fibras (SMOOK, 1987).

3.6 Propriedades mecânicas

Todos os tipos de papéis necessitam de certa resistência, não apenas para satisfazer o consumidor final, mas também devido as operações de conversão da polpa ao papel. E devido às exigências modernas, as indústrias buscam alternativas para melhorar as propriedades de resistência dos papéis visando a maior qualidade final (HE, 2005).

O papel e seus artefatos comumente são comercializados com base em especificações, de acordo com a sua utilização final. Para assegurar a qualidade do papel, que foi definida através das especificações, vários testes são efetuados a fim de proporcionar um produto de qualidade e que atenda a demanda do consumidor final. As propriedades dos papéis são determinadas em ambiente padronizado por serem muito dependentes do conteúdo de umidade (HE, 2005).

Os testes podem ser de natureza mecânica, óptica, elétrica e química. As propriedades mecânicas incluem, entre outras: gramatura, resistência à tração, resistência ao rasgo, resistência ao arrebentamento e rigidez. As propriedades ópticas incluem, entre outras: alvura, cor, opacidade e espelhamento de luz. As propriedades químicas incluem, entre outras: pH, umidade, solubilidade em soda e número de cobre. As propriedades elétricas incluem rigidez dielétrica e condutividade. E por fim as propriedades superficiais, como a lisura. (D'ALMEIDA, 1988).

A maneira do papel resistir à ação de forças externas, da umidade e do calor, depende de sua composição fibrosa e de sua formação. A resistência do papel é muito importante nos casos onde o papel deve resistir à um esforço aplicado (KLOCK et al., 2004).

Caux et al. (2010), a realização dos ensaios é uma característica comum de todas as operações industriais, e os objetivos principais dos ensaios nos papéis são: controle do processo, controle da qualidade, programação do processo e controle econômico.

As propriedades mecânicas das polpas podem fornecer informações importantes sobre a qualidade dessa polpa e sobre a eficiência do processo empregado (COMELATO, 2011). Dentre as variáveis que mais influenciam a qualidade do papel produzido estão o comprimento das fibras, a espessura da parede celular, os danos físicos durante o processo de refinação, e os danos químicos devido aos processos de polpação e branqueamento (SAMISTRARO et al., 2009).

Testes mecânicos permitem a observação do comportamento do papel quando são submetidos à determinados esforços (SMOOK, 1987). Porém Klock et al. (2004) reportam que apenas um ensaio mecânico não é significativo para avaliar se o papel reúne as condições necessárias para determinado uso. Existem vários ensaios mecânicos que podem ser feitos no papel, e os mais comuns são a resistência à tração, a resistência ao arrebentamento ou estouro, e a resistência ao rasgo. Nenhum desses ensaios é uma medida exata, mas sim uma combinação de vários fatores como comprimento e espessura das fibras, flexibilidade das fibras individuais, número de ligações entre fibras e da resistência dessas ligações.

A seguir, algumas propriedades são explicadas segundo D'Almeida (1988).

Resistência ao rasgo: Por definição, a resistência ao rasgo é o trabalho necessário, executado por um pêndulo, para rasgar por completo um conjunto de folhas, após realizar o corte inicial das amostras, e é medida em um aparelho do tipo *Elmendorf*. A resistência ao rasgo é influenciada pela resistência intrínseca da fibra, pelo comprimento da fibra, pela espessura da parede celular e pela ligação entre as fibras.

Resistência à tração: É a força de tensão necessária para arrebentar o papel, quando aplicada longitudinalmente ou transversalmente. Para a realização desse teste utiliza-se um dinamômetro e submete-se o corpo de prova a um esforço de tração uniformemente crescente até a sua ruptura. A resistência individual das fibras, comprimento médio, formação e estrutura do papel afetam esse teste. A resistência à tração pode ser expressa pelo comprimento de auto-ruptura, que é o comprimento necessário para uma fita de papel romper-se devido ao seu próprio peso quando suspensa por uma de suas extremidades.

Resistência ao arrebentamento: Definida como a pressão necessária para produzir a ruptura do material transmitida por um diafragma elástico de área circular, igual 962 mm^2 . O aparelho mais utilizado é o do tipo *Mullen*. A resistência ao arrebentamento é afetada por fatores como grau de refinação, resistência da fibra e número de ligações.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para este estudo foram utilizados cavacos de madeira obtidos a partir de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (*Eucalyptus urograndis*) com 7 anos de idade provenientes de uma empresa do ramo de celulose da região de Itapeva.

4.2 Métodos

4.2.1 Polpação

O processo para obtenção de polpa química foi o *kraft* convencional. Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo laboratorial da marca Regmed, com quatro reatores individuais de capacidade de 1,5 litros cada, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro. As condições dos cozimentos estão apresentadas na Tabela 1. Os cavacos foram inseridos nas cápsulas junto com o licor de cozimento e a água.

Tabela 1 - Condições gerais empregadas no cozimento.

Variável	Condição
Álcali ativo (% como Na ₂ O)	21
Relação licor:madeira	4:1
Sulfidez (%)	25
Temperatura (°C)	160
Tempo até temperatura (min)	60
Tempo de cozimento (min)	90,120

Fonte: Autoria própria.

Após o término do cozimento, as polpas foram retiradas das cápsulas do reator e lavadas com água à temperatura ambiente. A individualização das fibras foi realizada em liquidificador laboratorial. Para o processo de depuração da polpa celulósica, utilizou-se um depurador laboratorial dotado de placa com fendas de 0,2 mm. Após esse processo, a polpa foi desaguada em centrífuga até uma consistência de aproximadamente 30% e, em seguida, armazenada em sacos plásticos de polietileno.

Os cozimentos foram analisados de acordo com os parâmetros da TAPPI, descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Métodos para análise da polpa.

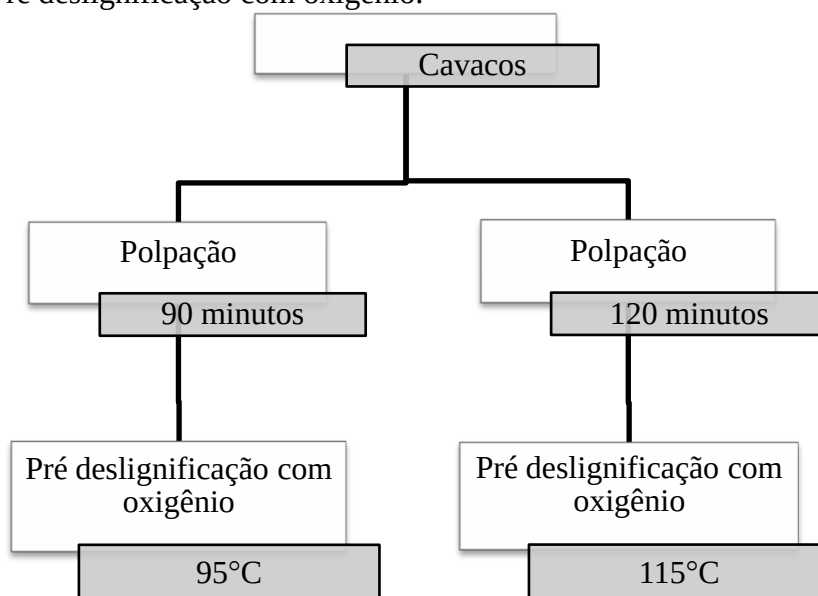
Parâmetro utilizado	Norma
Alvura	TAPPI 525 om - 92
Confecção de folhas	TAPPI 205 sp - 95
Número kappa	TAPPI 236 om - 99
Viscosidade	TAPPI 230 om - 99

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Pré deslignificação com oxigênio (Pré-O₂)

A polpa marrom foi submetida a diferentes condições de deslignificação com oxigênio de modo a se obter diferentes viscosidades. As pré-deslignificações com oxigênio foram realizadas em um reator rotativo laboratorial da marca Regmed, aquecido eletricamente e dotado de 4 cápsulas com capacidade de 1,5 litros cada. As polpas marrons foram homogeneizadas juntamente com o hidróxido de sódio para ajuste de pH, e água para ajuste da consistência, em sacos de polietileno. Em seguida, o material foi adicionado nas cápsulas do reator. Os reatores foram aquecidos até a temperatura desejada e só então, o gás oxigênio foi injetado e o tempo de reação iniciado. Foram realizadas deslignificações com 2 temperaturas diferentes. A polpa marrom proveniente do processo de polpação à 90 minutos foi pré deslignificada à 95°C e a polpa marrom proveniente do processo de polpação à 120 minutos foi pré deslignificada à 115 °C, conforme a Figura 1. Esse procedimento foi adotado de modo a aumentar a diferença entre as viscosidades das polpas antes do processo de branqueamento.

Figura 1 - Pré deslignificação com oxigênio.



Fonte: Autoria própria.

Em seguida as polpas foram lavadas com água à temperatura ambiente utilizando tela de aço inox de 150 *mesh*. Após a lavagem, a polpa celulósica foi desaguada em uma centrífuga, a uma consistência de cerca de 30%, posteriormente, foi armazenada em saco de polietileno e mantida em ambiente refrigerado.

Após o estágio pré-O₂ foram utilizados os métodos de análise da polpa descritos da Tabela 2. Também foram analisadas a seletividade e eficiência do processo segundo as Equações (1) e (2).

$$S = \frac{\Delta k}{\Delta v} = \frac{k_i - k_f}{v_i - v_f} \quad (1)$$

Onde: S – Seletividade;

k_i – número kappa da polpa antes da pré-O₂ (polpa marrom);

k_f – número kappa da polpa após a pré-O₂;

v_i – viscosidade da polpa antes da pré-O₂ (polpa marrom);

v_f - viscosidade da polpa após a pré-O₂.

$$\varepsilon = \frac{\Delta k}{k_i} \times 100 = \frac{k_i - k_f}{k_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde: ε – Eficiência da deslignificação

4.2.3 Branqueamento

Nesse estudo realizaram-se três sequências de branqueamento pelo processo ECF, para cada temperatura na pré-O₂, sendo elas: OD(E+P)DD, OA_{HT}D(E+P)DP e OD(E+P)(PO) cujas condições são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições empregadas no branqueamento.

Condições	Estágios de branqueamento							
	O	A _{HT}	D ₀	(E+P)	D ₁	D ₂	P	PO
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min)	60	120	30	60	180	180	120	60
Temperatura (°C)	95/115	95	60	70	70	70	95	105
Pressão (kPa)	-	-	-	-	-	-	-	500
pH final	11	3	3	10,5	3,8	4,5	10,5	10,5
NaOH, kg/t	20	-	-	10	-	-	6	10
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	Otim.	Otim.	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t como Cl ₂	-	-	FK ¹	-	8	2	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	2	9
O ₂ , kg/t	18	-	-	-	-	-	-	4

Fonte: Autoria própria.

¹Fator kappa é a relação da porcentagem de cloro pelo número kappa da polpa (foi utilizado fator kappa de 0,20 e 0,24 na dioxidação para as temperaturas de 95°C e 115°C respectivamente no estágio de deslignificação com oxigênio.

Otim.=reagente aplicado para ajuste de pH.

4.2.3.1 Hidrólise ácida em alta temperatura (A_{HT})

O estágio de hidrólise ácida foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 200 g a. s. O licor de branqueamento contendo H₂O e H₂SO₄ (ácido sulfúrico) foi adicionado à polpa em temperatura ambiente, e misturado manualmente. O material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo descrito na Tabela 3. Terminado o tratamento, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para retirada da água e transferida para novos sacos de polietileno. O estágio foi realizado em duplicata.

4.2.3.2 Branqueamento com dióxido de cloro

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 200 g de polpa a.s. nas condições apresentadas na Tabela 3. Foram adicionados inicialmente o H_2SO_4 (ácido sulfúrico) e H_2O a polpa, logo então se adicionou o ClO_2 e fez-se a mistura manual em sacos de polietileno em temperatura ambiente. Após mistura manual, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo descrito na Tabela 3. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. A polpa foi lavada com $9\text{m}^3/\text{t}$ de água destilada. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para retirada da água e transferida para novos sacos de polietileno. Todas as etapas de branqueamento com dióxido de cloro (ClO_2) foram realizadas em duplicatas.

4.2.3.3 Extração alcalina

A extração oxidativa com peróxido de hidrogênio foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 200 g a.s e nas condições apresentadas na Tabela 3. O licor de branqueamento contendo H_2O , NaOH e H_2O_2 foi adicionado a polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido por tempo pré estabelecido. Depois de terminada a reação, a polpa foi lavada com o equivalente a $9,0\text{ m}^3/\text{t}$ de água destilada e então centrifugada para retirada do excesso de água. Foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. O estágio foi realizado em duplicata.

4.2.3.4 Branqueamento com peróxido de hidrogênio

O estágio com peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 170 g a.s e nas condições apresentadas na Tabela 3. O licor de branqueamento contendo H_2O , NaOH e H_2O_2 foi adicionado a polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido por tempo pré estabelecido. Depois de terminada a reação, a polpa foi lavada com o equivalente a $9,0\text{ m}^3/\text{t}$ de água destilada e então centrifugada para retirada do excesso de água. Foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. O estágio foi realizado em duplicata.

4.2.3.5 Branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado

Esse estágio foi efetuado em um digestor rotativo laboratorial, da marca Regmed, com quatro reatores individuais de aço inox, com capacidade de 1,5 litros cada, com ajuste de temperatura e pressão. Em cada cápsula foram colocadas aproximadamente 70g a.s de polpa. Foi adicionado à polpa uma mistura de água para ajuste da consistência, NaOH para ajuste do pH e H_2O_2 para o branqueamento. Após atingir a temperatura estabelecida, sob o efeito da rotação constante do digestor, foi aplicada a carga de oxigênio mantendo a pressão desejada. Terminada a reação, a pressão do digestor foi aliviada para retirar a polpa das cápsulas. Foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno. O estágio foi realizado em duplicata.

4.2.4 Métodos de análise da polpa

Após o branqueamento foi realizada a análise da polpa celulósica. Os métodos utilizados foram as metodologias da TAPPI, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4 - Metodologias utilizadas para análises da polpa.

Parâmetro utilizado	Norma
Alvura	TAPPI 525 om - 92
Confecção de folhas	TAPPI 205 sp - 95
Número kappa	TAPPI 236 om - 99
Reversão de alvura	TAPPI 525 om - 92
Viscosidade	TAPPI 230 om - 99

Fonte: Autoria própria.

4.2.5 Refino

Após o branqueamento iniciou-se o processo de refinação da polpa celulósica em moinho laboratorial PFI. Cada uma das polpas branqueadas foi submetida a uma curva de refino com quatro níveis: 0, 1000, 2000, 3000 revoluções do moinho. Para cada nível de refino foram utilizadas 30g de polpa absolutamente seca (a.s.), que foram hidratadas previamente durante 24h a uma consistência de 10%. Após o refino, foram pesadas 160g de polpa de cada nível de refino, que foi dispersa em 2 litros de água e submetida à ação de 14.000 revoluções no desagregador e logo após, foi diluída em 8 litros de água no

homogeneizador. Para se avaliar a intensidade do refino foi realizada a determinação do grau Schopper Riegler (°SR), de acordo com a metodologia TAPPI 248 cm-85.

A partir da polpa que estava sob ação de agitação mecânica no homogeneizador foram fabricadas folhas com gramatura de aproximadamente $60 \pm 2 \text{ gm}^{-2}$. Para cada amostra foram confeccionadas 10 folhas, que foram submetidas à climatização com umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ e temperatura de $23,0 \pm 1,0 \text{ °C}$ para secagem. A produção de folhas obedeceu a norma TAPPI descrita na Tabela 4

4.2.6 Consumo de energia de refino

O consumo de energia durante operação do refino foi medido por meio do equipamento através da potência consumida no processo. O consumo de energia necessário para refinação da polpa foi dado pelo produto entre a potência consumida registrada pelo equipamento e o tempo levado para cada processo, sendo o consumo de energia dado em kWatts x hora (kW.h).

4.2.7 Testes mecânicos

Para a realização deste estudo, foram produzidas folhas para todos os níveis de refino. Os testes realizados na polpa celulósica estão descritos na Tabela 5, e foram realizados de acordo com as metodologias descritas pela TAPPI.

Tabela 5 - Procedimentos para análise das folhas.

Parâmetro utilizado	Norma
Resistência ao rasgo	TAPPI 414 om - 98
Resistência à tração	TAPPI 494 om - 96
Resistência ao arrebentamento	TAPPI 403 om - 97

Fonte: Autoria própria.

4.2.7.1 Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo se relaciona com o trabalho necessário para um pêndulo rasgar um conjunto de folhas. Esse teste foi realizado em um aparelho *Elmendorf*. A resistência ao rasgo é medida em Newtons e o índice de rasgo é calculado pela divisão da força média para o rasgo da folha pela gramatura da mesma. Esse ensaio foi conduzido com 6 repetições para cada amostra.

4.2.7.2 Resistência à tração

A resistência à tração do papel é medida para se avaliar a força máxima de uma amostra submetida a esforços de tração. A resistência à tração é medida em Newtons, e o índice de tração relaciona a força máxima necessária para causar ruptura da amostra com sua gramatura. Esse ensaio foi conduzido com 10 repetições para cada amostra.

4.2.7.3 Resistência ao arrebentamento

A resistência ao arrebentamento é definida como a pressão necessária para produzir o arrebentamento do papel ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente transmitida por um diafragma elástico de área circular de 962 mm². É medida em kPa, e o índice de arrebentamento relaciona a pressão limite no momento da ruptura com a gramatura da amostra. Esse ensaio foi realizado em um equipamento *Müllen*, e foi conduzido com 10 repetições para cada amostra.

4.2.8 Tratamento estatístico dos dados

Para se avaliar a diferença estatística entre as médias de viscosidade e eficiência do processo utilizou-se o teste T. Esse teste se aplica quando se deseja comparar duas populações quanto a uma variável quantitativa. Para se averiguar as diferenças entre os valores das propriedades mecânicas da polpa para cada nível de refino nas seis sequências de branqueamento estudadas, utilizou-se a análise de variância ANOVA. Essa análise permite verificar se a diferença entre as médias dos valores de resistência da polpa foram significativas. Testes de comparação múltipla de Tukey foram realizados entre as sequências de branqueamento a fim de saber qual dessas sequências apresentava maiores diferenças. O nível de significância adotado nas análises estatísticas foi de 5%. Para evidenciar as diferenças entre as médias, foi utilizado o princípio de letras associadas aos resultados, onde médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si ao nível de significância adotado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse estudo buscou-se avaliar a correlação entre viscosidade e propriedades mecânicas de polpas kraft que foram produzidas com diferentes condições de polpação (90 e 120 minutos), e pré deslignificadas com duas temperaturas diferentes (95°C e 115°C).

A viscosidade é um parâmetro que indica o grau de degradação dos carboidratos, e frequentemente é relacionada com a resistência do papel. Portanto objetivou-se correlacioná-la com as propriedades mecânicas em uma mesma sequência de branqueamento e em diferentes sequências.

5.1 Polpação

Nesse trabalho foram realizados cozimentos com diferentes tempos de polpação objetivando a obtenção de polpas com diferentes viscosidades para uma melhor avaliação entre viscosidade e propriedades mecânicas da polpa. Apresenta-se na Tabela 6 os resultados referentes à polpação kraft.

Tabela 6 - Resultados da polpação kraft.

Tempos de cozimento	90 min	120 min
Viscosidades, cP	51,1 a	40,4 b
Rendimento depurado, %	52,8	50,5
Número kappa	16,5	14,5

Fonte: Autoria própria.

* As médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste T a 5% de significância.

De acordo com a Tabela 6, nota-se que com o aumento do tempo de cozimento ocorre uma redução de 20% na viscosidade da polpa. O teste T acusou diferença significativa entre as amostras à um nível de 5% de significância. Os resultados obtidos encontram-se em conformidade com os resultados obtidos por Pouyet et al. (2012) que afirmam que essa diminuição ocorre devido ao aumento do grau de degradação química da celulose decorrida do processo de polpação a um tempo maior. Foelkel (1977), Gullichsen (2000) e Sixta (2006) argumentam que o decréscimo da viscosidade com o aumento do tempo de cozimento ocorre porque o álcali degrada os polissacarídeos constantemente, principalmente as hemiceluloses que possuem cadeia curta, sendo assim um maior tempo de contato dos carboidratos com o álcali produzirá polpas com menores viscosidades.

Analisando a Tabela 6 foi possível avaliar que o aumento do tempo de cozimento acarretou diminuição no rendimento de polpação. Assim como verificado neste estudo, a

realização do cozimento com menor tempo de retenção produziu polpas com maiores rendimentos depurados nos trabalhos realizados por Forsström, Basta e Blom (2006) e Frinhani e Daltoé (2012). Nota-se também que o cozimento realizado no menor tempo de cozimento (90 minutos à temperatura máxima), além de aumentar o rendimento depurado também preservou a viscosidade da polpa, resultados coerentes com os resultados encontrados por Gomide et al. (2000) e Ventorim et al. (2009) em seus estudos. Sarto e Sansígolo (2010) explicam que na fase residual do cozimento existe uma grande degradação dos carboidratos quando comparado com a degradação da lignina, o que explica o rendimento mais baixo no cozimento 120 minutos.

Ao analisar a Tabela 6 percebe-se que o número kappa também sofre uma redução devido ao aumento do tempo de cozimento, o mesmo comportamento foi observado pelos autores Marques (1979), Sixta (2006) e Sixta e Rutkowska (2007) em seus estudos. As maiores viscosidades verificadas neste estudo também foram observadas para as polpas com maiores números kappa, estando em conformidade com os resultados obtidos por Carvalho, Silva e Colodette (2015). Entretanto, a redução do número kappa foi muito pequena comparada com a redução da viscosidade.

Para Foelkel (1977) no final do cozimento, a taxa de remoção dos carboidratos aumenta enquanto que a degradação da lignina diminui, portanto, mesmo utilizando tempos mais longos de polpação, a diminuição do número kappa é pequena.

Para Gomide e Gomes (2015), 90 minutos é o tempo em que o processo alcança a fase de deslignificação residual. Portanto, mesmo com o aumento do tempo de cozimento, a taxa de remoção da lignina residual diminui, pois para a sua remoção, são necessárias alta alcalinidade e alta temperatura.

Os resultados das análises de todos os cozimentos realizados podem ser visualizados na Tabela A1 e A2 (Apêndice A).

5.2 Pré deslignificação com oxigênio

O estágio pré-O₂ possui a vantagem principal de diminuir o número kappa, por isso é aplicado principalmente no início da sequência de branqueamento. No entanto não apresenta alta seletividade (MCDONOUGH, 1996). O oxigênio é um agente oxidante que fragmenta as moléculas de lignina e que posteriormente são solubilizadas pelo hidróxido de sódio. A Tabela 7 apresenta os resultados de alvura, número kappa, eficiência de deslignificação, seletividade e viscosidade para as deslignificações com oxigênio com diferentes temperaturas.

Tabela 7 - Resultados da pré deslignificação com oxigênio.

Temperaturas	95°C	115°C
Alvura, %ISO	48,2	56,3
Número kappa	10,5	8,9
Deslignificação, %	33,5 a	35,8 b
Seletividade, %	0,35	0,32
Viscosidade, cP	34,2 a	22,6 b

Fonte: Autoria própria.

* As médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste T a 5% de significância.

As alvuras após o estágio de deslignificação com oxigênio apresentaram resultados semelhantes aos descritos na literatura. O mais alto valor de alvura apresentado por Longue Junior et al. (2009) dentre as condições avaliadas em seu trabalho foi de 54,4% ISO para polpa de eucalipto pré deslignificada à 103°C. Zou et al. (2000) obtiveram aproximadamente 45% ISO em seu trabalho para a polpa depois do estágio com oxigênio à 95°C.

Conforme citado na literatura (MCDONOUGH, 1996; PEREIRA, 2010), a alvura é influenciada pela temperatura do estágio pré-O₂ e, no presente estudo, o aumento da temperatura em 20°C possibilitou um aumento de 16,8% na alvura da polpa. Como já era esperado, e de acordo com os estudos encontrados na literatura, a deslignificação da polpa é influenciada pela temperatura (ARGYROPOULOS; LIU, 2000; SIXTA, 2006; VENSON, 2008). Esse ganho está relacionado à maior remoção da lignina na temperatura de 115°C, conforme reportado por Rabelo (2006).

O aumento da alvura decorrente do aumento da temperatura durante a pré-O₂ encontrado nesse estudo condiz com os resultados reportados por Lino (2013), que observou um ganho de alvura de 16,2%, aumentando a temperatura do estágio pré-O₂ de 95°C para 105°C. Rabelo (2006), estudando a influência da temperatura da pré-O₂ na alvura da polpa encontrou um ganho de alvura de 20% aumentando a temperatura do estágio de 100°C para 115°C.

Na Tabela 7 observa-se que o aumento da temperatura de retenção de 95°C para 115°C elevou a eficiência de deslignificação do estágio de 33,5% para 35,8%. O teste T encontrou valores significativamente diferentes em relação à eficiência de deslignificação em diferentes temperaturas da pré-O₂.

Em seus estudos Colodette et al. (1996) verificaram que as polpas com maiores números kappa inicial apresentaram uma pré-O₂ mais eficiente. Porém, Ventorim et al. (2006), não observaram essa tendência. Neste estudo a eficiência da deslignificação com

oxigênio não apresentou relação com os valores de kappa inicial das polpas, condizendo com os relatos de Ventrone et al. (2006).

O aumento da eficiência do estágio O nesse estudo corresponde à 6,9%. Os resultados encontrados estão de acordo com os relatos de Violette (2003), Gomes (2010) e Santos (2013), que afirmam que a eficiência do estágio O aumenta com o aumento da temperatura.

Para Rabelo (2006), a temperatura de 115°C durante a pré-O₂ é considerada ideal para polpas de eucalipto, pois melhora a deslignificação da polpa. Venson (2008) observou que a temperatura de 115°C durante a pré-O₂ possibilitou grande deslignificação, entretanto, as polpas apresentaram expressivas perdas de viscosidade. Argyropoulos e Liu (2000) afirmam que a maior eficiência de deslignificação ocorre devido à retirada de estruturas fenólicas livres condensadas da lignina, como as bifenilas, que possuem baixa reatividade com o oxigênio quando comparadas somente com as fenólicas β -O-4. De acordo com os mesmos autores, a remoção de estruturas fenólicas ocorre devido tanto ao aumento da temperatura, como do tempo durante o estágio pré-O₂.

De acordo com Giacomini (2015) a seletividade é um fator importante para avaliação do processo de deslignificação com oxigênio, uma vez que durante pré-O₂ ocorrem perdas significativas de viscosidade devido à alta degradação da celulose, sendo este um processo oxidativo pouco seletivo com relação a outros estágios de branqueamento.

Para Colodette e Martino (2015), o aumento da temperatura aumenta a eficiência da deslignificação, mas tem efeito negativo na seletividade. Resultados que foram observados também nesse estudo, como pode ser verificado na Tabela 7.

A literatura tem demonstrado que amostras com menor número kappa inicial apresentam maior seletividade na pré-O₂, por apresentarem baixas viscosidades iniciais, sendo menor a variação da viscosidade nestes casos (FAVARO, 2015).

Essa tendência não foi observada nesse estudo, pois a polpa com menor kappa inicial apresentou seletividade menor do que a polpa com o maior kappa inicial. A menor seletividade foi observada com o aumento da temperatura na pré-O₂. Nesse estudo, a maior temperatura no estágio pré-O₂ apresentou maior efeito na seletividade da polpa do que o número kappa, pois com o aumento da temperatura do estágio ocorreu diminuição na viscosidade da polpa, o que penalizou a seletividade.

Zou et al. (2000) obtiveram viscosidade de aproximadamente 33 cP após o estágio pré-O₂ realizado à 90°C. Salvador et al. (2001) encontraram resultados de viscosidade após a pré-

O₂ realizada à 95°C de 32,3 cP. Santos (2013) avaliando diferentes temperaturas durante a pré-O₂, encontrou viscosidade de 20,2 cP para a temperatura de 112°C.

Com base nos resultados apresentados por esses autores, podemos observar que as viscosidades encontradas nesse estudo estão de acordo com a literatura.

Embora o estágio pré-O₂ possibilite diminuição do número kappa e aumento da alvura, essa etapa do branqueamento tem o inconveniente de provocar perda de viscosidade (SALVADOR et al., 2001). Nesse estudo, o aumento da temperatura durante esse estágio provocou decréscimo de 33,9% na viscosidade da polpa, valores que são estatisticamente diferentes segundo o teste T realizado em nível de 5% de significância.

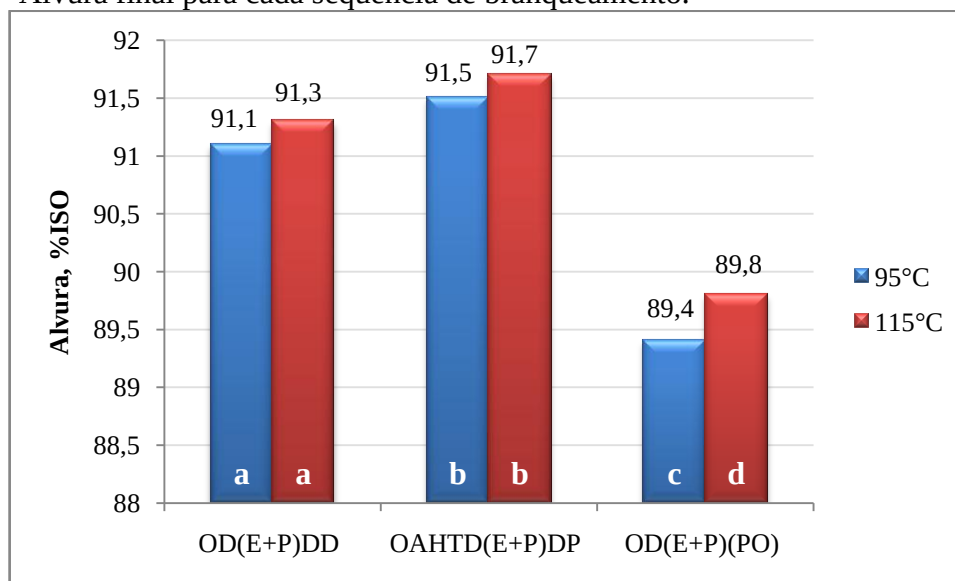
Os resultados encontrados foram semelhantes aos resultados reportados por Venson (2008), que observou uma redução de 40% na viscosidade da polpa quando a temperatura do estágio pré-O₂ foi aumentada de 95°C para 115°C, o que mostra o forte efeito exercido pela temperatura na degradação dos carboidratos presentes na polpa. Gomes (2010) também observou decréscimo na viscosidade da polpa como o aumento da temperatura do estágio pré-O₂ de 85°C para 105°C. O autor afirma que temperaturas elevadas são prejudiciais aos carboidratos. Apesar de proporcionarem maiores deslignificações, fazem com que o processo seja menos seletivo e os carboidratos sejam mais atacados.

5.3 Alvura

A alvura é uma característica de suma importância para a análise da polpa celulósica, pois o mercado consumidor tem como um dos critérios de qualidade mais importantes a alvura final da polpa de celulose, que fica em torno de 90%±0,5.

A Figura 2 apresenta a alvura final para as sequências de branqueamento estudadas.

Figura 2 - Alvura final para cada sequência de branqueamento.



Fonte: Autoria própria.

* As médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey a 5% de significância.

Nesse estudo, foram realizadas sequências de branqueamento com diferentes tempos de cozimento e diferentes temperaturas durante a pré-O₂. Para todas as sequências a alvura esperada era de 90±0,5% ISO. Entretanto, pelo gráfico é possível notar que para as sequências OD(E+P)DD e OA_{HT}D(E+P)DP, a alvura foi maior que o esperado. Essas sequências apresentaram uma branqueabilidade maior que a esperada.

O teste Tukey aplicado em nível de 5% de significância indica que as alvuras da sequência referência OD(E+P)DD à 95°C e à 115°C e a sequência OA_{HT}D(E+P)DP à 95°C e 115°C não diferem estatisticamente.

Os resultados referentes às sequências OD(E+P)DD e OA_{HT}D(E+P)DP estão em conformidade com a literatura. Loureiro et al. (2012), encontrou valores de 91% ISO para a sequência OD(E+P)DD. Camargo (2016) encontrou alvura de 92% ISO para a sequência OA_{HT}D(E+P)DP.

A primeira comparação entre essas duas sequências pode ser focada na introdução do estágio A_{HT} e a substituição do estágio D por um estágio P.

O estágio A_{HT} comumente não apresenta grandes ganhos na alvura, como observado por alguns autores (VENTORIM et al., 2009; RABELO et al., 2009) uma vez que esse estágio é destinado principalmente à remoção de metais e de ácidos hexenurônicos. Durante o branqueamento, uma fração dos reagentes químicos que promovem ataque eletrofílico em meio ácido (cloro, dióxido de cloro, ozônio e perácidos) é consumida pelos ácidos

hexenurônicos (REIS, 2013). Portanto, a eliminação desses ácidos possibilita melhor ação do dióxido de cloro na sequência para reagir com os outros agentes cromóforos presentes na polpa, refletindo em maiores alvuras. Foi relatado por Siqueira e Silva Filho (2003) que o estágio de hidrólise ácida proporciona uma redução considerável do número kappa.

Nesse estudo a redução do kappa após a hidrólise ácida na sequência $OA_{HTD}(E+P)DP$ foi de 12,4% para a polpa com pré- O_2 de 95°C e 23,6 para a polpa com pré- O_2 de 115°C, como pode ser observado nas Tabelas A5 e A6 do apêndice A.

A maior alvura da sequência $OA_{HTD}(E+P)DP$ pode ser explicada porque o peróxido de hidrogênio é um reagente altamente oxidante, e tem um poder de alveamento ainda maior, proporcionando um teto mais elevado de alvura que o dióxido de cloro (BARNA et al, 1996; LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015). Loureiro et al. (2012), em seu trabalho encontrou alvura de 91,5% ISO para sequência com peroxidação final, e 91% ISO para dioxidação final, reforçando o efeito positivo da substituição do estágio D por um estágio P.

Dentre as três sequências estudadas, a única sequência que não atingiu a alvura de 90% ISO foi a sequência $OD(E+P)(PO)$. Como foi observado por Pereira (1995), o incremento do estágio (PO) elimina com eficácia os grupos cromóforos da polpa celulósica colaborando para um ganho de alvura. Porém, embora essa sequência tenha o estágio (PO), que é conhecido como um estágio altamente eficaz (EIRAS, 2002), a sequência $OD(E+P)(PO)$ não chegou a 90% ISO de alvura. Analisando as Tabela A7 e A8 do Apêndice A é possível observar que por conta da ausência do estágio D entre a extração alcalina e o (PO), o número kappa ainda era muito alto, o que dificultou a ação do peróxido de hidrogênio pressurizado (PESSOTTI, 2000). O estágio de dióxido de cloro não foi realizado para intensificar o peróxido pressurizado para melhor avaliação de seu efeito na viscosidade e nas propriedades mecânicas da polpa.

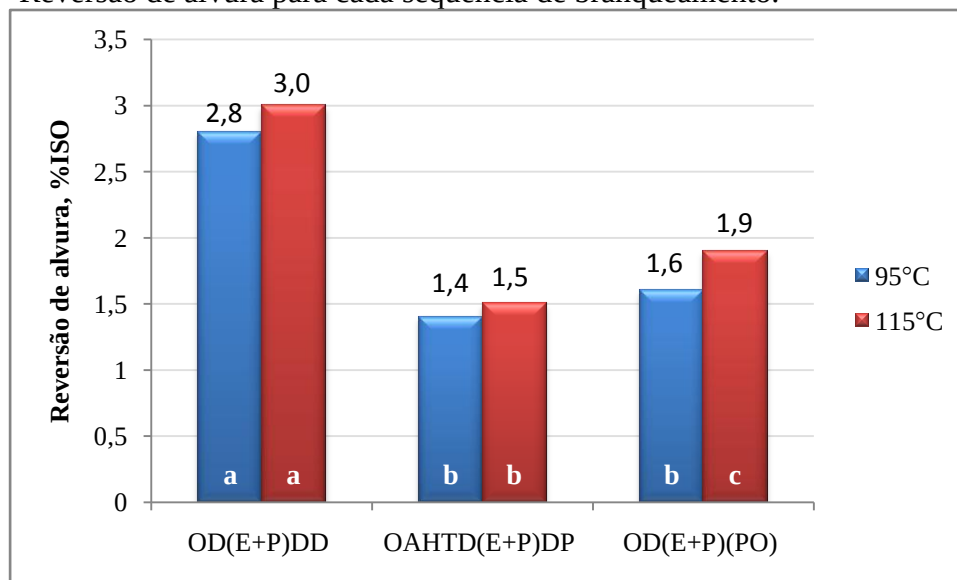
5.4 Reversão de alvura

A alvura é um importante indicador de qualidade da polpa branqueada de mercado, contudo, ela tende a diminuir com o tempo, sob efeito de fatores como a exposição à luz, calor, umidade, produtos químicos e oxigênio. O fenômeno de decréscimo da alvura com o tempo, também chamado de reversão de alvura, é influenciado por diversos fatores. Os fatores ambientais a serem considerados são: umidade, temperatura, luz ultravioleta, oxigênio, etc. Já os fatores químicos incluem traços de lignina residual, extrativos, metais de transição, grupos

carboxilas, grupos carbonilas, pH, etc. (OLIVEIRA et al., 2006). A reversão de alvura pode causar significativa perda de valor comercial do produto.

A Figura 3 apresenta a reversão de alvura para cada uma das sequências estudadas.

Figura 3 - Reversão de alvura para cada sequência de branqueamento.



Fonte: Autoria própria.

*As médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey a 5% de significância.

A Figura 3 demonstra que as reversões de alvura das polpas pré branqueadas à 95° C e 115°C não diferiram estatisticamente para as sequências OD(E+P)DD e OA_{HT}D(E+P)DP. Entretanto, os reagentes de branqueamento utilizados nas diferentes sequências afetaram significativamente os resultados.

Na Figura 3, observa-se que a sequência referência OD(E+P)DD apresentou os maiores valores de reversão de alvura. A sequência OD(E+P)DD é uma das mais utilizadas mundialmente para o branqueamento de polpa celulósica, por ser eficiente e seletiva. Porém, a estabilidade de alvura, a refinabilidade e as propriedades de resistência das polpas branqueadas por esta sequência podem ser melhoradas (BARNA et al.,1996). Um exemplo é a utilização de um estágio ácido e a substituição do estágio D por um estágio P final.

A sequência OA_{HT}D(E+P)DP apresentou menores valores de reversão de alvura comparada à sequência referência OD(E+P)DD. O acréscimo do estágio A_{HT} e a substituição do estágio D pelo P provocaram uma redução na reversão de alvura. A utilização do estágio ácido possibilita a remoção dos ácidos hexenurônicos, que causam reversão de alvura, e ainda funcionam como quelantes fixando os metais, substâncias coloridas que também causam reversão de alvura como relatado por Eiras (2002).

Tem sido relatado por alguns autores (EIRAS; COLODETTE; CARVALHO, 2005; PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007; VENTORIM et al., 2009; CARVALHO; LOUREIRO; EVTUGUIN, 2012), que sequências de branqueamento com o último estágio sendo feito com o peróxido de hidrogênio em substituição ao estágio D, apresentam menor reversão de alvura. Para Azevedo (2011), a utilização do peróxido de hidrogênio no estágio final tem como objetivo aumentar a estabilidade da alvura, levando a consideráveis ganhos. Segundo Rabelo (2006) e Loureiro et al. (2010), o peróxido de hidrogênio é um reagente efetivo na eliminação de grupos carbonílicos e estruturas quinonóides, proporcionando a produção de polpas com baixa reversão de alvura.

Os resultados encontrados nesse estudo estão de acordo com os resultados reportados por Comelato (2009), que observou que a substituição do estágio final com dióxido de cloro por peróxido de hidrogênio trouxe melhores resultados com relação à estabilidade da alvura. Para Oliveira et al. (2006) as condições alcalinas usadas no estágio P final, quando comparadas com as condições ácidas de um estágio D final, são a razão pela qual sequências de branqueamento terminadas com o P final apresentam uma menor reversão de alvura. Em condições alcalinas de peroxidação final, a maior parte dos compostos oxidados degradados são lixiviados da polpa (LOUREIRO et al., 2012).

Ao analisar a Figura 3 verifica-se que a sequência OD(E+P)(PO) apresentou menores valores de reversão de alvura comparada à sequência referência OD(E+P)DD. Tem sido relatado por alguns autores que o estágio (PO) acarreta uma alta estabilidade na alvura devido a seu alto poder oxidativo e sua capacidade de remover os grupos carbonílicos presentes na polpa, que são responsáveis pela reversão de alvura (COLODETTE et al., 1993; BARNA et al, 1996; LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015). Portanto, o incremento do estágio (PO) provocou decréscimo significativo na reversão de alvura comparada à sequência referência.

Por fim, comparando a sequência OD(E+P)(PO) com a sequência $OA_{HT}D(E+P)DP$, foi possível notar pela Figura 3, que a sequência OD(E+P)(PO) teve uma maior reversão de alvura, que pode ser explicada pelo fato dessa sequência não possuir o estágio de hidrólise ácida. Como exposto anteriormente, o estágio A_{HT} possibilita a remoção dos ácidos hexenurônicos, que são estruturas precursoras de cor e provocam o amarelecimento da polpa, conforme descrito na literatura (VUORINEN et al., 1996; EIRAS; COLODETTE; CARVALHO, 2005).

Outra possível explicação foi o fato dessa sequência não apresentar um estágio D entre

o estágio de extração e o estágio (PO), assim sendo, o número kappa ainda era muito alto, dificultando a ação do peróxido de hidrogênio pressurizado (PESSOTTI, 2000). As Tabelas A7 e A8 do Apêndice A apresentam os resultados para a polpa branqueada pela sequência OD(E+P)(PO).

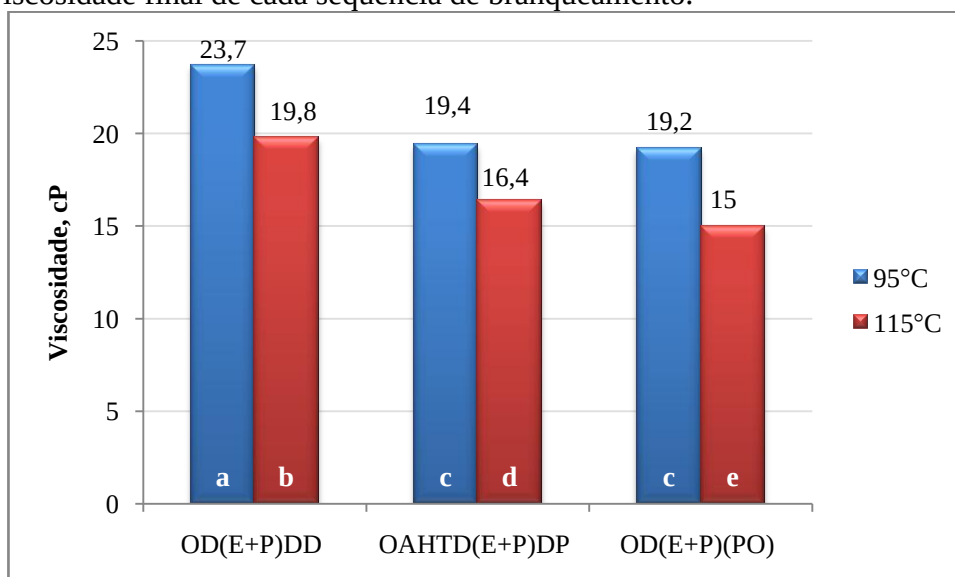
5.5 Viscosidade

A viscosidade é uma medida indireta da resistência da polpa, por isso, torna-se importante a sua correlação com as condições de polpação e branqueamento. É utilizada para controle de qualidade da polpa tanto nas diferentes fases do processo de produção, quanto ao final do processo.

A viscosidade de uma amostra isolada não permite avaliar as propriedades mecânicas da mesma, pois a correlação entre viscosidade e resistência depende da matéria-prima utilizada, dos processos de polpação e também do branqueamento. Entretanto, de maneira geral, maiores viscosidades indicam maior preservação dos carboidratos. E, conseqüentemente, melhores propriedades de resistência (ALMEIDA, 2003).

Apresenta-se na Figura 4, os valores referentes às viscosidades encontradas em cada uma das sequências de branqueamento estudadas.

Figura 4 - Viscosidade final de cada sequência de branqueamento.



Fonte: Autoria própria.

*As médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey a 5% de significância.

Observa-se na Figura 4 que todas as sequências de branqueamento apresentaram menores viscosidades na temperatura de 115°C durante a pré-O₂. O teste Tukey acusou

diferença significativa entre as viscosidade das polpas pré branqueadas à 95°C e as polpa pré branqueadas à 115°C em uma mesma sequência de branqueamento.

Colodette e Martino (2015) relataram que embora o aumento da temperatura durante a pré-O₂ aumente a eficiência da deslignificação, a seletividade do processo é afetada negativamente. O decréscimo observado na Figura 4 foi decorrente do maior ataque aos carboidratos da polpa. Os resultados encontrados também estão em conformidade com os resultados reportados por Pessotti (2000), que verificou que o aumento da temperatura durante a pré-O₂ afeta significativamente a viscosidade da polpa; e Santos (2013) que observou um decréscimo de aproximadamente 22% aumentando a temperatura da pré-O₂ de 95°C para 112°C.

Essa diferença evidencia a seletividade dos reagentes de branqueamento, onde as viscosidades encontradas na sequência referência são maiores devido a seletividade do dióxido de cloro. Já nas sequências que contém o estágio de hidrólise ácida, peroxidação final e peroxidação com reforço do oxigênio há diminuição da viscosidade.

A explicação para a maior viscosidade encontrada na sequência referência OD(E+P)DD está diretamente relacionada à seletividade apresentada pelo estágio D. Sabe-se que o dióxido de cloro é um reagente mais seletivo do que reagentes como peróxido de hidrogênio, ozônio, etc. (NAVARRO, 2004; JARDIM; SANTOS, 2015).

Através da Figura 4, verifica-se que o acréscimo do estágio A_{HT} e a substituição do estágio D final por um estágio P, ocasionaram decréscimo na viscosidade, indicando maior degradação da celulose quando comparada à sequência referência. Silva (2001) afirma que a utilização de um estágio ácido para remoção dos ácidos hexenurônicos pode causar perdas de viscosidade. Comelato (2011) relatou em seus estudos que maiores viscosidades são encontradas em sequências sem hidrólise ácida.

Como pode ser visto na Figura 4, o estágio P final de fato apresenta maior agressividade com relação à degradação dos carboidratos. Os resultados encontrados condizem com os resultados observados por Ventrone et al. (2009), que relataram diminuição da viscosidade da polpa devido a substituição do estágio D final por um estágio P. Para Costa et al., (2002) devido a decomposição do peróxido de hidrogênio, ocorre formação de radicais livres que despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose. Embora o peróxido de hidrogênio seja um reagente de branqueamento muito eficiente, sabe-se que sua utilização provoca redução na viscosidade da polpa (EIRAS; COLODETTE; CARVALHO, 2005; LOUREIRO et al., 2008; SANTOS, 2011; ANDRADE; COLODETTE; OLIVEIRA, 2013).

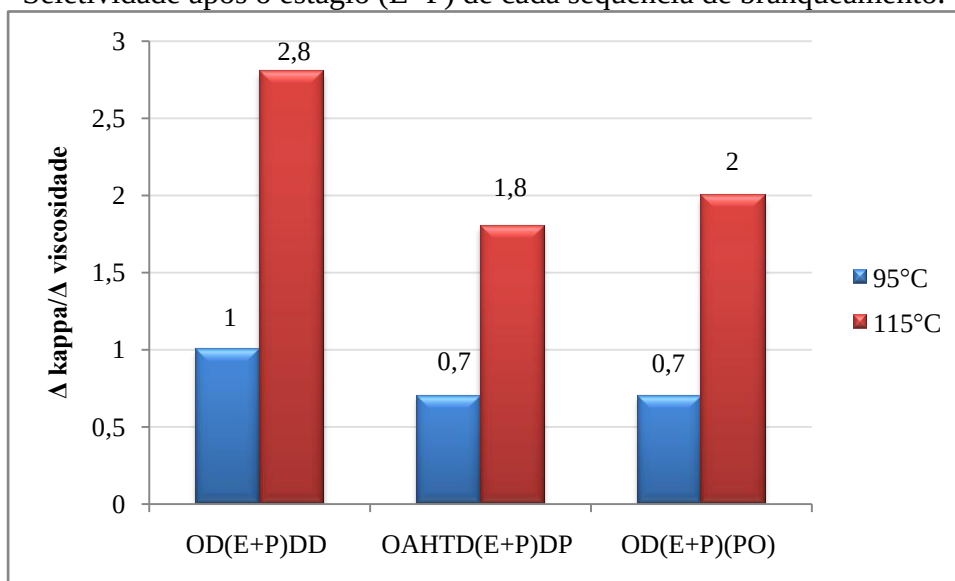
O incremento do estágio (PO) e a retirada do estágio D na sequência referência OD(E+P)DD, acarretaram decréscimo significativo na viscosidade da polpa. Karim, Islam e Malinen (2011), verificaram que a substituição do estágio D final por (PO) é benéfica para a alvura e estabilidade da alvura, entretanto resulta em perdas de viscosidade devido à agressividade do estágio. Dentre as sequências estudadas, a sequência OD(E+P)(PO) foi a sequência que apresentou os menores valores de viscosidade, indicando maior degradação dos carboidratos. Acredita-se que a diminuição da viscosidade pode ser devido à geração de radicais livres, que são formados pela decomposição do peróxido em contato com os metais de transição (MCDONOUGH, 1996), pois nessa sequência não foi utilizado o estágio de hidrólise ácida. Um dos fenômenos que ocorrem a partir da decomposição de H_2O_2 é o ataque desses radicais livres aos carboidratos, o que pode justificar possíveis decréscimos na viscosidade da polpa celulósica. Tem sido demonstrado na literatura que o estágio A_{HT} promove a remoção de metais de transição de forma eficiente e contribui para a melhor ação do peróxido de hidrogênio (REIS, 2013).

A viscosidade é uma determinação indireta do grau de polimerização da celulose, e é uma propriedade muito simples para realmente avaliar os danos físicos e químicos que a parede celular sofre. Embora esse parâmetro seja um indicativo do grau de degradação das cadeias de celulose, não necessariamente deve ser utilizado como um indicativo da qualidade da polpa (SALVADOR et al., 2001), somente os testes mecânicos que serão apresentados posteriormente podem indicar se houve verdadeira perda das propriedades mecânicas.

5.6 Seletividade

Durante o processo de branqueamento, os reagentes químicos removem a lignina, e consequentemente causam a degradação dos carboidratos. A seletividade é a relação entre a variação do número kappa e a redução da viscosidade (Δ kappa/ Δ viscosidade), e é utilizada como parâmetro para se avaliar a eficiência dos estágios de branqueamento. Maiores valores de seletividade indicam uma maior preservação dos carboidratos da polpa, o que é desejável para o processo de branqueamento. De acordo com a Figura 5, a seletividade medida após o estágio (E+P) foi melhor para a sequência referência OD(E+P)DD pré branqueada à 115°C e a pior seletividade foi encontrada na sequência $OA_{HT}D(E+P)DP$ pré branqueada à 95°C.

Figura 5 – Seletividade após o estágio (E+P) de cada sequência de branqueamento.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 5 demonstra que as polpas pré branqueadas à 115°C apresentaram maior seletividade. A literatura relata que amostras pré deslignificadas à temperaturas mais baixas apresentam maiores seletividades (SANTOS, 2013). Essa tendência não foi observada nesse estudo, uma vez que as polpas provenientes do estágio pré-O₂ à 115°C apresentaram maiores seletividades.

Recorrendo as Tabelas A3, A4, A5, A6 A7 e A8 do Apêndice A, é possível observar que em uma mesma sequência de branqueamento a redução da viscosidade para a polpa pré branqueada à 115 °C é muito pequena comparada à redução da viscosidade da polpa pré branqueada à 95 °C. Por apresentarem menor viscosidade inicial, a variação desse parâmetro foi menor para as polpas com pré-O₂ de 115 °C, o que resultou em maiores seletividades.

A alta seletividade encontrada na sequência OD(E+P)DD é atribuída ao fato dessa sequência apresentar 3 estágios de dioxidação. O ClO₂ é conhecido por ser um reagente altamente seletivo (NAVARRO, 2004; JARDIM; SANTOS, 2015).

A sequência OA_{HT}D(E+P)DP apresentou menores valores de seletividade quando comparada com a sequência referência OD(E+P)DD tanto para a temperatura de 95 °C quanto para a temperatura de 115 °C durante a pré-O₂. Esse fato pode ser explicado pela inclusão do estágio A_{HT}. Como relatado por Sixta (2006), o estágio de hidrólise ácida é agressivo aos carboidratos, o que contribui para menores seletividades nas sequências que utilizam esse estágio.

Siqueira e Silva Filho (2003) afirmam que uma desvantagem do estágio ácido é a sua baixa seletividade. Os metais alcalinos terrosos, como magnésio, também são retirados da

polpa de celulose. Esses metais são benéficos, já que inibem a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais que podem danificar as fibras de celulose.

Além do estágio A_{HT} , o estágio P final também apresenta agressividade com relação à degradação dos carboidratos. Segundo Suess (2010), as reações do peróxido com a lignina têm efeito positivo para o processo, levando a diminuição do kappa e aumento da alvura da polpa. Já as reações de decomposição do peróxido, promovem a formação de água, oxigênio e ânion hidroxila (HO^-) a partir do peróxido, produzindo ainda espécies intermediárias radicalares (radical hidroxila - $HO^\bullet$ e ânion radical superóxido - $^\bullet O_2^-$), que são indesejáveis no processo, pois apesar de contribuírem na deslignificação da polpa, reagem também com os carboidratos (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015) afetando a eficiência do branqueamento e causando perdas de viscosidade da polpa, fato que foi observado nesse estudo, como pode ser visto na Figura 4. Portanto, a seletividade da sequência $OA_{HT}D(E+P)DP$ foi menor do que a sequência referência.

Ao comparar a sequência $OD(E+P)(PO)$ com as demais sequências, percebe-se que essa sequência apresentou seletividade menor do que a sequência referência $OD(E+P)DD$. Como descrito anteriormente, a literatura afirma que a presença de metais de transição ocasiona decomposição do peróxido de hidrogênio, gerando radicais livres que atacam os carboidratos e contribuem para menores seletividades (SIXTA, 2006; SUESS, 2010; JARDIM; SANTOS, 2015). Assim sendo, o fato dessa sequência não apresentar o estágio ácido, contribuiu com a diminuição da seletividade.

5.7 Reagente aplicado

O consumo total de reagentes utilizado no branqueamento é calculado a fim de se alcançar no último estágio de branqueamento os padrões de alvura exigidos pelo mercado, buscando um consumo mínimo de reagentes, visando menores custos de processo. A dosagem correta de reagentes proporciona otimização das reações de branqueamento. O excesso de reagente de branqueamento causa degradação dos carboidratos e, conseqüentemente, diminuição da viscosidade da polpa, e a falta dos mesmos levam à baixa eficiência na deslignificação e remoção dos cromóforos.

As Tabelas 8 e 9 apresentam a quantidade de reagente aplicado expresso como cloro nas seis sequências de branqueamento utilizadas neste trabalho, onde o peróxido está incluso como equivalente em cloro.

A sequência que teve a maior quantidade de reagente aplicado como cloro foi a sequência referência OD(E+P)DD. Menores quantidades de reagentes como cloro foram observados nas sequências com estágio de hidrólise ácida.

Tabela 8 – Reagente aplicado (sequências com pré-O₂ à 95°C).

Resultados	Sequências de branqueamento		
	OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
ClO₂ (kg/t como Cl₂)	33,8	28,4	28,5
H₂O₂ (kg/t como Cl₂)	6,3	10,4	25,1
Total de reagentes (kg/t como Cl₂)	40,1	38,8	53,6

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Reagente aplicado (sequências com pré-O₂ à 115°C).

Resultados	Sequências de branqueamento		
	OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
ClO₂ (kg/t como Cl₂)	28,1	21,5	21,8
H₂O₂ (kg/t como Cl₂)	6,3	10,4	25,1
Total de reagentes (kg/t como Cl₂)	34,4	31,9	46,9

Fonte: Autoria própria.

Ao analisar as Tabelas 8 e 9 foi possível notar que para uma mesma sequência de branqueamento, as sequências pré branqueadas à 115°C apresentaram economia dos reagentes de branqueamento.

Dentre as sequências de branqueamento utilizadas nesse trabalho, a sequência OD(E+P)DD requereu o maior consumo de dióxido de cloro como cloro tanto para a temperatura de 95°C quanto para a temperatura de 115°C durante a pré-O₂. O que pode ser explicado pelos 3 estágios de dioxidação.

Outra explicação para o maior consumo de reagente como cloro na sequência OD(E+P)DD pode ser atribuída ao fato dessa sequência não apresentar o estágio A_{HT}. A hidrólise ácida é um estágio de suma importância para as sequências de branqueamento, ela retira os ácidos hexenurônicos da polpa, que são conhecidos por consumirem reagentes de branqueamento (DENCE; REEVE, 1996). Sem esse estágio, o consumo de reagente aumenta consideravelmente.

O consumo de reagente como cloro para a sequência referência OD(E+P)DD pré branqueada à 95°C está em conformidade com os resultados descritos por Camargo (2016), que encontrou um valor de 32,9 kg de cloro/t a.s. para a sequência OD(E+P)DD.

Ao analisar as Tabelas 8 e 9 é possível notar que a sequência A_{HT}D(E+P)DP demandou menor quantidade de dióxido de cloro como cloro quando comparada à sequência referência OD(E+P)DD, o que corresponde à uma redução de aproximadamente 16% para as sequências pré branqueadas à 95°C. Já para as sequências pré branqueadas à 115°C a redução foi ainda maior, em torno de 23,5%. Essa redução era esperada, uma vez que nessa sequência foi utilizado o estágio ácido.

Em estudos conduzidos por Frossrad (2003), foi verificado uma economia significativa de reagentes de branqueamento em sequências com o estágio A_{HT}. O autor afirma que a remoção dos ácidos hexenurônicos da polpa antes do branqueamento tem impacto significativo no consumo de dióxido de cloro. Siqueira e Silva filho (2003) afirmam que a substituição do estágio D por um P final é benéfica para o consumo de reagente de branqueamento e também contribui para o aumento e estabilização da alvura da polpa.

Comparada à sequência referência OD(E+P)DD, a sequência OD(E+P)(PO) demandou menor carga de dióxido de cloro como cloro em ambas as temperaturas do estágio pré-O₂, entretanto a quantidade de H₂O₂ foi muito superior. Devido a retirada do estágio D entre a extração e o estágio final de peroxidação pressurizada; que foi feito visando a obtenção de diferentes viscosidades; a quantidade de peróxido requerida para o estágio era muito grande, e mesmo assim, essa sequência não atingiu 90% ISO, como pode ser analisada na Figura 2.

Quando se é utilizado o peróxido com o reforço do oxigênio, existe a possibilidade de se aumentar a temperatura do processo, possibilitando redução da carga de reagente, pois a pressão e a temperatura exercem uma grande influência no alveamento da polpa, conforme relatado por Pessoti (2000). Entretanto, como não havia um estágio D após o estágio (E+P), era necessária uma alta carga de peróxido para compensar a ausência do estágio de dioxidação.

Outra explicação é a ausência do estágio A_{HT}. Como exposto anteriormente, sequências que utilizam peróxido de hidrogênio devem ser tratadas de modo a eliminar os metais de transição da polpa, pois estes causam a decomposição do peróxido e evitam que o branqueamento ocorra de forma eficaz (REIS, 2013).

Para ambas as temperaturas, as sequências OD(E+P)(PO) e A_{HT}D(E+P)DP apresentaram resultados semelhante quanto a carga de dióxido de cloro utilizada. Embora o

estágio (PO) possibilite economia de reagente de branqueamento (SIQUEIRA e SILVA FILHO, 2003).

Tendo em vista que o objetivo geral do branqueamento é a realização de um processo que alcance alvuras elevadas com um menor consumo de reagentes, percebe-se a influência do estágio ácido na economia de reagentes. A sequência $A_{HT}D(E+P)DP$ foi a sequência de branqueamento que demandou a menor quantidade de reagente como cloro, estando de acordo com as observações feitas pelos autores Colodette e Gomes (2015) e Vuorinen et al. (1996), que afirmam que isso é possível devido ao estágio ácido. Isso ocorre possivelmente pela remoção dos ácidos hexenurônicos presentes na polpa, os quais proporcionam maior consumo de reagentes de branqueamento devido suas duplas ligações, portanto sua remoção possibilita uma economia nos reagentes (EIRAS, 2002). Em estudo, os autores Ventorim et al. (2009), encontraram uma economia de 23% no consumo de dióxido de cloro acrescentando o estágio A_{HT} na sequência $OD(E+P)DD$, que acarretou também redução dos custos de branqueamento.

5.8 Refino

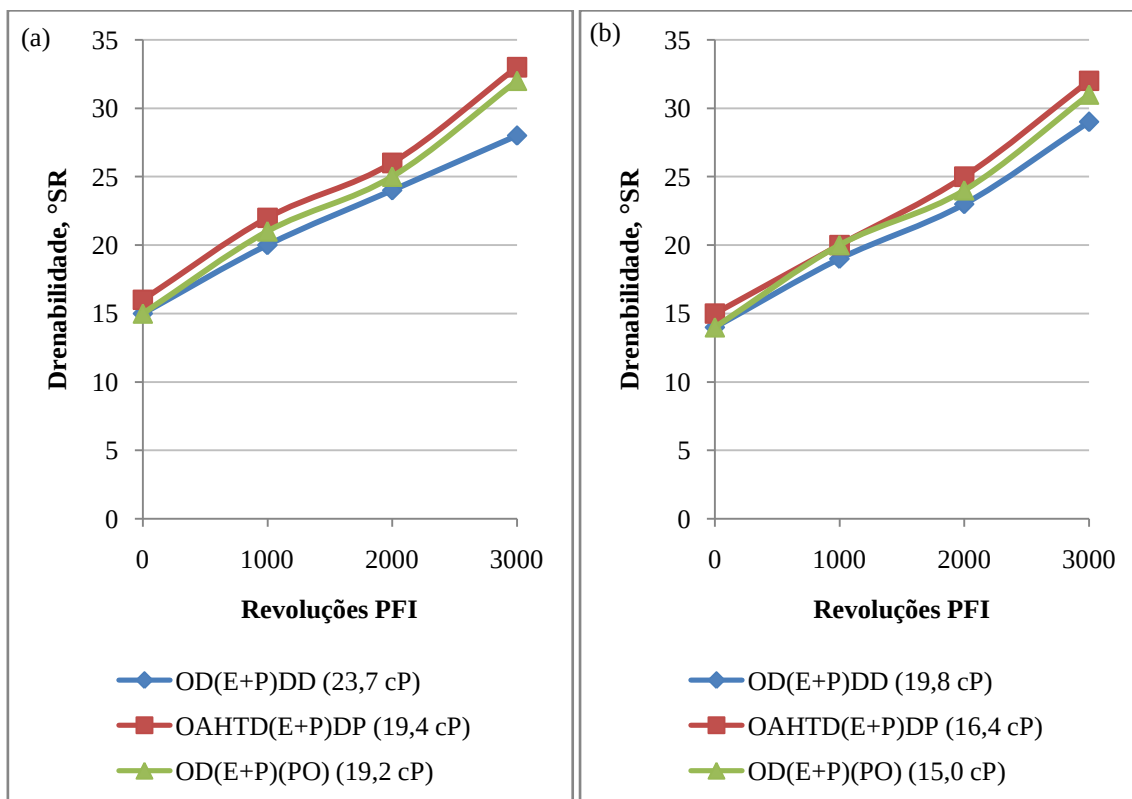
As polpas branqueadas pelas diferentes sequências de branqueamento foram submetidas à avaliação quanto a sua refinabilidade. A refinabilidade da polpa pode ser definida como a quantidade de energia necessária para alcançar um certo grau de resistência à drenabilidade. Quanto maior a energia aplicada nessa etapa, maior será a intensidade do refino

Para se avaliar a intensidade do refino, é necessário a determinação do grau Schopper Riegler ($^{\circ}SR$), que avalia a quantidade de água que escoar através da polpa celulósica. Quanto maior o grau Schopper Riegler, maior a sua resistência à drenagem de água (AZEVEDO, 2011).

O refino é um processo que consome grande quantidade de energia, sendo um parâmetro importante em relação ao custo de fabricação do papel que necessita ser refinado. Portanto, polpas com boa refinabilidade são desejáveis.

A Figura 6 apresenta a relação entre ao número de revoluções do refinador com o $^{\circ}SR$ de cada polpa branqueada para as temperaturas de 95°C e 115°C na pré- O_2 .

Figura 6 - Curva de refino para cada sequência de branqueamento nas temperaturas de (a) 95°C e (b) 115°C aplicadas na pré-O₂.



Fonte: Autoria própria.

* Os valores entre parênteses apresentam as viscosidades finais de cada sequência de branqueamento.

Comparando uma mesma sequência de branqueamento com viscosidades diferentes, é possível avaliar pela Figura 6, que as polpas pré branqueadas à 115°C apresentaram menores °SR, resultados que também foram observados por Pereira (2010), que constatou que a temperatura mais elevada durante o estágio O refletiu em uma suave tendência de redução no grau de refino. Sendo que a única exceção foi a sequência referência OD(E+P)DD pré branqueada à 115°C em um nível de refino de 3000 revoluções.

Uma possível explicação para este fato é a remoção das hemiceluloses com o maior tempo de cozimento e aumento da temperatura durante a pré-O₂. A literatura tem demonstrado que as hemiceluloses podem afetar as ligações interfibras de forma positiva (MOKFIENSKI et al., 2008; SILVA, 2011). Segundo Caux et al. (2010), as hemiceluloses facilitam o refino da polpa celulósica devido ao maior inchamento. Elas auxiliam na hidratação da fibra, pois absorvem a água, tornando a fibras mais suscetíveis ao refino, com redução no consumo de energia nessa operação (PEDRAZZI, 2009).

Anjos, Santos e Simões (2005) também observaram que polpas provenientes de condições mais drásticas de polpação e branqueamento apresentam menores °SR devido ao

menor teor de hemiceluloses. Um maior teor de hemiceluloses significa maior refinabilidade da polpa, maior resistência à tração e ao arrebentamento e menores valores de opacidade e resistência ao rasgo (considerando o mesmo grau de refino), pois as fibras incham e se tornam mais flexíveis, o que promove maior quantidade de ligações fibra-fibra (SIXTA, 2006).

Focando nas diferentes sequências de branqueamento em uma mesma temperatura, é possível analisar pela Figura 6 que o incremento do estágio A_{HT} e a substituição do estágio D por um estágio P, gerando a sequência $OA_{HT}D(E+P)DP$ possibilitaram o aumento do °SR comparada à sequência referência $OD(E+P)DD$. Durante o estágio ácido, as fibras acabam sendo mais degradadas e seu tamanho é reduzido, portanto, o refino é facilitado. Para Sixta (2006), fibras mais degradadas absorvem mais água, facilitando assim o refino. Portanto a hidrólise ácida afeta positivamente a refinabilidade da polpa. Já o estágio P final melhora a refinabilidade da polpa devido ao seu pH alcalino, que possibilita maior hidratação das fibras, como descrito por Parthasarathy e Colodette (2007).

Loureiro et al. (2010) observaram em seus estudos, que sequências finalizadas com estágio P final necessitam de um menor número de revoluções para atingir um mesmo °SR em comparação com polpas branqueadas com um estágio D final. Os autores afirmam que o estágio P alcalino provoca o inchamento das fibras, que reduz a energia mecânica necessária no processo de refinação da polpa. Santos e colaboradores (2000) também observaram maiores °SR em polpa provenientes da sequência de branqueamento $D(E+P)DP$ comparada à sequência $D(E+P)DD$. Os autores afirmam que como a única diferença entre essas sequências é o estágio final de branqueamento, o maior °SR pode ser atribuído ao estágio P final.

A sequência $OD(E+P)(PO)$ apresentou maiores valores de °SR do que a sequência referência $OD(E+P)DD$. O estágio (PO) é conhecido por ser muito agressivo, pois são utilizadas pressões e temperaturas altas, que acabam degradando mais os carboidratos, facilitando assim, o processo de refinação (DENCE; REEVE, 1996).

A tendência foi observada tanto nas sequências com pré- O_2 de 95°C como nas de 115°C.

Nesse estudo foi verificado que as sequências finalizadas em pH alcalino ($A_{HT}D(E+P)DP$ e $OD(E+P)(PO)$), apresentaram valores mais altos de °SR. Esse resultado está em conformidade com os resultados apresentados por Silva (2012), que investigou os efeitos do pH na refinabilidade da polpa celulósica e encontrou evidências de que o pH alcalino melhora a refinabilidade da polpa, pois melhora o inchamento da fibra. No estudo de Silva (2012), altos valores de °SR foram encontrados para polpas com pH 8,0, quando comparadas

aos valores de °SR encontrados para polpas com pH 5,0. Os resultados do pH de cada estágio de branqueamento estão disponíveis nas Tabelas A3, A4, A5, A6, A7 e A8 do Apêndice A.

5.9 Consumo de energia de refino

O consumo de energia de refino da polpa está relacionado com o número de revoluções no moinho PFI. Essa é uma determinação fundamental, pois a energia gasta durante esse processo é um dos maiores custos na fabricação do papel. Quanto menor for o consumo de energia para atingir o mesmo grau de refino, maior será a economia para a indústria.

Na Tabela 10 são apresentados os valores referentes ao consumo de energia para refinar as polpas branqueadas pelas diferentes sequências de branqueamento.

Tabela 10 - Consumo de energia para cada sequência de branqueamento.

Revoluções PFI	Consumo de energia para o refino (kW.h)		
	1000	2000	3000
OD(E+P)DD (95°C)	0,912	1,614	2,298
OD(E+P)DD (115°C)	0,860	1,603	2,290
OA _{HT} D(E+P)DP (95°C)	0,833	1,590	2,251
OA _{HT} D(E+P)DP (115°C)	0,817	1,458	2,130
OD(E+P)(PO) (95°C)	0,845	1,661	2,304
OD(E+P)(PO) (115°C)	0,843	1,655	2,279

Fonte: Autoria própria.

De forma geral, quanto maior o tamanho da fibra, mais difícil é o refino (DENCE; REEVE, 1996). Pela Tabela 10, ao comparar as mesmas sequências com diferentes temperaturas durante a pré-O₂, percebe-se que o aumento da temperatura ocasionou um consumo menor de energia para o refino. Durante o estágio pré-O₂, as fibras acabam sendo mais degradadas e seu tamanho é reduzido, portanto, o refino é facilitado (DENCE; REEVE, 1996). Portanto o aumento da temperatura desse estágio é benéfico para o consumo de energia no refino. Todas as sequências apresentaram esse mesmo comportamento.

Ao comparar as sequências OD(E+P)DD e OA_{HT}D(E+P)DP, é notável a influência do estágio A_{HT} e do estágio P no consumo de energia. Foi relatado por alguns autores como Dence e Reeve (1996), que o efeito da hidrólise ácida no consumo de energia para o refino é benéfico, pois aumenta a degradação dos carboidratos da polpa. Segundo Pouyet (2012) e Siqueira e Silva Filho (2003) o peróxido de hidrogênio é um excelente oxidante em meio alcalino, entretanto, esse estágio é mais prejudicial a viscosidade da polpa do que o dióxido de cloro. Do ponto de vista econômico, a substituição do estágio D por um estágio P final é benéfica, e pode ser atrativa para muitos fabricantes de papéis.

Podemos observar que a sequência OD(E+P)(PO) apresentou menor consumo de energia para o refino comparada a sequência referência OD(E+P)DD. Pela Tabela 10 percebe-se que o estágio (PO) influenciou de maneira positiva o consumo de energia. Esse estágio é conhecido por ser muito agressivo, pois são utilizadas pressões e temperaturas altas, que acabam degradando mais os carboidratos, facilitando assim, o processo de refinação (PESSOTTI, 2000). É válido lembrar que devido a ausência de um estágio D após o estágio (E+P), a quantidade de peróxido utilizada no estágio (PO) foi alta, aumentando ainda mais o potencial de degradação desse estágio. Isso pode ser confirmado ao analisar a Figura 4, onde é possível verificar que a viscosidade dessa sequência foi a menor dentre todas as sequências estudadas.

A próxima comparação pode ser focada nas sequências OA_{HT}D(E+P)DP e OD(E+P)(PO). Para todos os níveis de refino, a sequência OA_{HT}D(E+P)DP demandou menos energia, essa afirmação pode ser comprovada ao analisar a Figura 6 onde é possível observar que a essa sequência apresentou maior °SR comparada as demais sequências. Uma possível explicação para esse fato é a presença do estágio A_{HT} e do P final. Embora a sequência OD(E+P)(PO) contenha o estágio (PO) que é conhecido por ser um estágio agressivo, a sequência OA_{HT}D(E+P)DP, apresentou um menor consumo de energia para o refino. Como já citado anteriormente, a implementação do estágio ácido ocasiona decréscimo na viscosidade da polpa, portanto é benéfica para o processo de refino. Por ser um estágio mais agressivo, a hidrólise ácida degrada mais os carboidratos. Fibras mais degradadas absorvem mais água, facilitando assim o refino (SIXTA, 2006).

A energia de refino aplicada depende do tipo de sequência de branqueamento utilizada e da viscosidade das polpas (DENCE; REEVE, 1996). Porém alguns autores como Silva et al. (2011) e Silva (2012) encontraram evidências de que o pH da polpa afeta a sua refinabilidade e o consumo de energia requerido para o refino. Em seus estudos, Silva (2012) afirma que pH ligeiramente básico (8,0) é mais favorável do que o ácido (4,5) para a economia de energia durante o processo de refino.

5.10 Testes Mecânicos

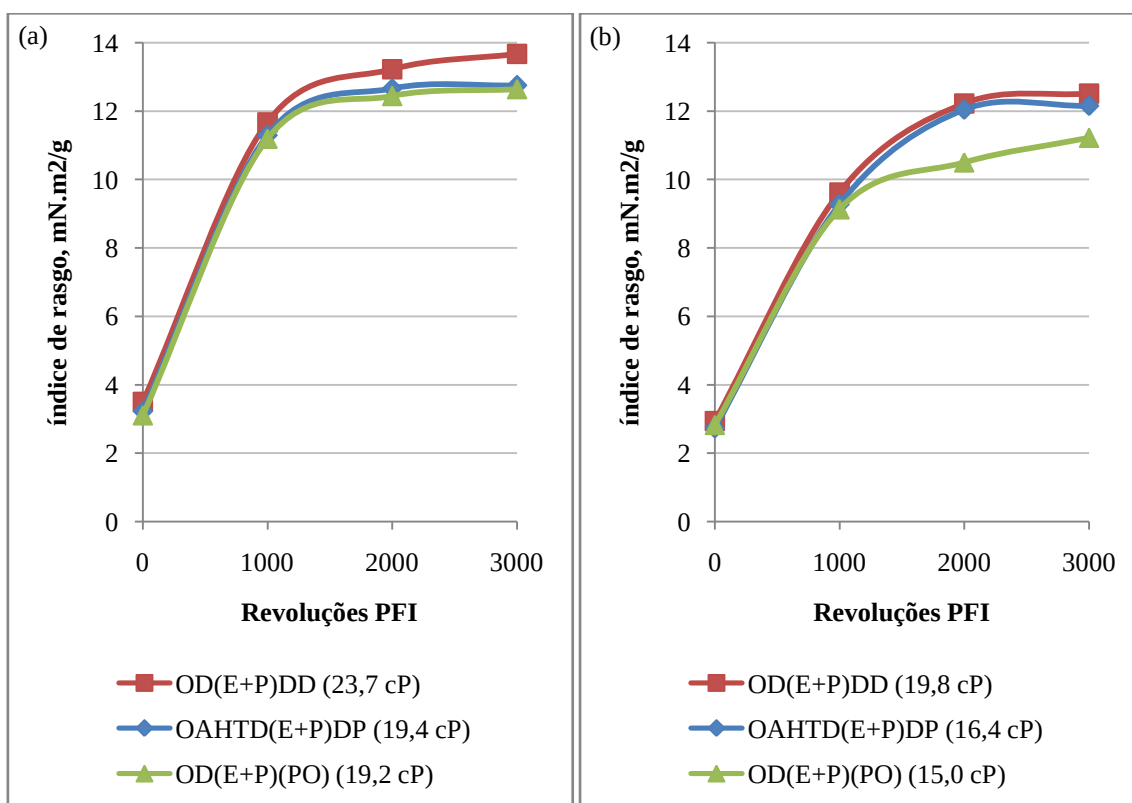
Para avaliar o impacto do refino e das sequências de branqueamento nas propriedades mecânicas da polpa, realizou-se três testes: resistência ao rasgo, à tração e ao arrebitamento. De maneira geral, o aumento do refino possibilita aumento das propriedades mecânicas. Isso acontece porque o refino causa uma mudança estrutural nas fibras, cujo objetivo direto é a

melhora das propriedades de resistência do papel.

5.10.1 Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo depende, no mínimo, de três fatores: comprimento da fibra, resistência da fibra e grau de ligação entre fibras. O comprimento e a espessura da parede celular das fibras participam efetivamente na reação da força que se opõe ao deslocamento do pêndulo no momento do teste (SIXTA, 2006). A Figura 7 apresenta os índices de rasgo encontrados para todas as sequências estudadas.

Figura 7 - Resultados do índice de rasgo para as sequências de branqueamento às temperaturas de (a) 95°C e (b) 115°C aplicadas na pré-O₂.



Fonte: Autoria própria.

* Os valores entre parênteses apresentam as viscosidades finais de cada sequência de branqueamento.

Foi observado que comparando a mesma sequência de branqueamento com diferentes viscosidades, a sequência com menor viscosidade apresentou também menor índice de rasgo. A literatura tem demonstrado que índice de rasgo é uma propriedade fortemente ligada à resistência intrínseca da fibra. Portanto quanto maior a degradação da mesma, menor sua resistência (SAMISTRARO et al., 2009).

As Tabelas B1, B2, B3 e B4 (Apêndice B) apresentam os resultados obtidos pelo teste Tukey, que acusou diferença significativa para índice de rasgo com a diminuição da viscosidade considerando uma mesma sequência de branqueamento.

Para Salvador et al. (2001), a viscosidade é um parâmetro que pode ser associado ao desempenho de resistência ao rasgo da polpa, principalmente em níveis de refino mais altos. Segundo esses autores, cadeias de celulose maiores (indiretamente observadas por maiores viscosidades), podem beneficiar o número de ligação entre as fibras, resultando em maiores valores para o índice de rasgo a altos níveis de refino. Entretanto, Yasumura, Koga e Park (2012) salientam que a resistência ao rasgo é uma propriedade mais complexa do que a resistência a tração, por exemplo, portanto, não deve ser relacionada à apenas uma característica morfológica da fibra.

Os resultados encontrados estão de acordo com os resultados reportados por Carneiro, Wehr e Manfredi (1995), que verificaram em seus estudos uma clara tendência de redução do índice de rasgo com o decréscimo da viscosidade em todos os níveis de refino da polpa. Caux et al. (2010) também observaram redução no rasgo máximo com o decréscimo da viscosidade da polpa em uma mesma sequência de branqueamento. Em estudos, Gomes et al. (2013) encontraram menores índices de rasgo para polpas com menores viscosidades, em sequências diferentes de branqueamento.

Este resultado evidencia o fato de a redução da viscosidade foi realmente acompanhada de redução da resistência intrínseca da parede celular que tradicionalmente é reportada como fator decisivo para a resistência ao rasgo (SMOOK, 1987).

Os resultados encontrados nesse estudo condizem com os resultados descritos por Pereira (2010), que investigou o efeito da temperatura da pré-O₂ em propriedades físico-mecânicas, e constatou que a temperatura do estágio O influencia significativamente o índice de rasgo da polpa. O autor encontrou menores valores de índice de rasgo em sequências pré branqueadas à temperaturas mais elevadas.

A sequência que apresentou os melhores índices de rasgo foi a sequência referência OD(E+P)DD, pois possui três estágios de dióxido de cloro, que é altamente seletivo (DENCE; REEVE, 1996). Essa sequência também apresentou maiores viscosidades dentre as demais sequências, como pode ser verificado na Figura 4.

Para Carneiro, Wehr e Manfredi (1995), a viscosidade se relaciona com a degradação da celulose, portanto influi de maneira mais acentuada nas propriedades que dependem da resistência intrínseca da fibra, como a resistência ao rasgo. Porém para Macleod et al. (1994),

a viscosidade não prediz a resistência de uma polpa, é apenas uma medida indireta do grau de degradação dos carboidratos, em razão dos diferentes reagentes químicos utilizados durante o processo, e não deve ser utilizada para prever a resistência mecânica de uma polpa celulósica.

Mounteer (1992) diz que a correlação entre resistência ao rasgo e viscosidade final em diferentes sequências de branqueamento só é válida em polpas provenientes do mesmo processo de produção.

A sequência $OA_{HT}D(E+P)DP$ apresentou menor viscosidade e índice de rasgo do que a sequência referência $OD(E+P)DD$. O teste Tukey aplicado em um nível de 5% de significância indica que os índices de rasgo encontrados na sequência $OA_{HT}D(E+P)DP$ diferem dos índices de rasgo da sequência referência, como pode ser verificado nas Tabelas B1, B2, B3 e B4 do Apêndice B.

Os resultados encontrados nesse estudo estão em conformidade com os encontrados por Comelato (2011), que observou que o estágio ácido afeta as propriedades da polpa. Como foi observado por Sixta (2006), o estágio de hidrólise ácida pode causar perda de rendimento, decorrente da degradação dos carboidratos, conseqüentemente o potencial de resistência intrínseca das fibras é diminuído. Pedrazzi et al. (2010) relatou que para a propriedade de resistência ao rasgo é interessante que a fibra permaneça na sua integridade, pois assim, a resistência da fibra não será afetada.

Além disso, a redução do índice de rasgo da sequência $OA_{HT}D(E+P)DP$ também é atribuída ao estágio P final. O estágio P é mais agressivo que o estágio com dióxido de cloro, portanto gera uma maior degradação das fibras e um menor índice de rasgo (LOUREIRO et al., 2010), isso pode ser confirmado observando a Figura 4, onde a sequência $OA_{HT}D(E+P)DP$ apresentou menor viscosidade do que a sequência referência $OD(E+P)DD$.

Dentre as três sequências estudadas, a sequência que obteve menor índice de rasgo foi a sequência $OD(E+P)(PO)$. O teste Tukey realizado a um nível de 5% de significância acusou diferença significativa dos valores de índice de rasgo comparados com as demais sequências de branqueamento (Tabelas B1, B2, B3 e B4). Isto pode ser explicado pelas condições de branqueamento utilizadas, o que provocou uma diminuição na viscosidade da polpa. Sequências que utilizam o peróxido de hidrogênio pressurizado são conhecidas por serem sequências mais agressivas e que causam perda de rendimento, e também de viscosidade, como relatado por Sixta (2006).

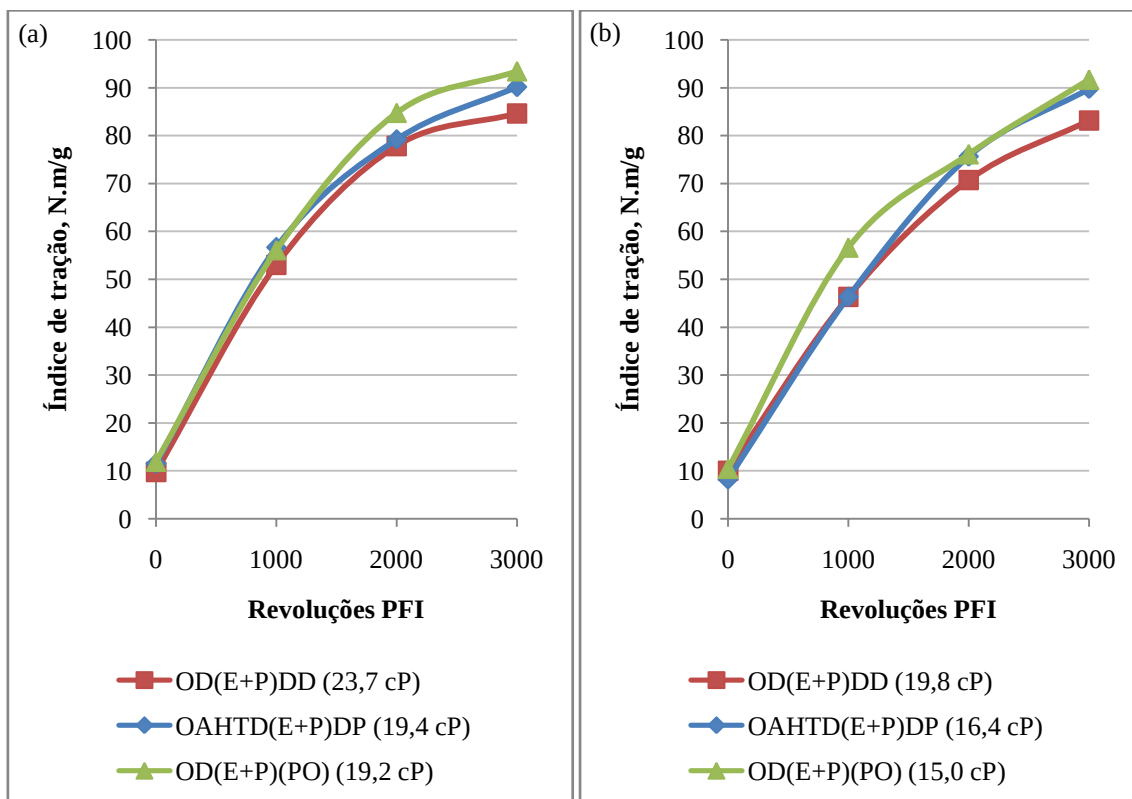
Silva (1996) relatou que as fibras que possuem paredes mais espessas apresentam melhores resultados de índice de rasgo, e que fibras branqueadas por sequências de branqueamento agressivas; como as sequências que utilizam o estágio (PO); apresentam baixos índices de rasgo, devido à degradação dos polissacarídeos da polpa. Smook (1987), afirma que as características mais importantes para a fibra são o comprimento e a espessura da fibra. Um comprimento mínimo é necessário para garantir a interação entre as fibras, e o comprimento da fibra é proporcional à resistência ao rasgo da polpa. Em seus estudos, Comelato (2011) observou que o estágio de peróxido de hidrogênio pressurizado afeta negativamente a resistência ao rasgo da polpa, pois acarreta maior degradação aos carboidratos.

5.10.2 Resistência à tração

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

A resistência à tração é um dos maiores atributos de qualidade dos papéis de escrita e impressão, e essa propriedade é desenvolvida através do refino. A Figura 8 apresenta os índices de tração para cada sequência de branqueamento com diferentes viscosidades.

Figura 8 - Resultados do índice de tração para as sequências de branqueamento às temperaturas de (a) 95°C e (b) 115°C aplicadas na pré-O₂.



Fonte: Autoria própria.

* Os valores entre parênteses apresentam as viscosidades finais de cada sequência de branqueamento.

A relação entre a resistência da polpa celulósica e o grau de polimerização das cadeias de celulose, o qual é medido indiretamente através da viscosidade tem sido observada por vários autores como Carneiro, Wehr e Manfredi (1995) e Ramires (2013).

Ao analisar a Figura 8 nota-se que houve uma relação direta entre a viscosidade e a resistência mecânica da polpa, quando comparada a mesma sequência de branqueamento com viscosidades diferentes. As Tabelas B5, B6, B7 e B8 do Apêndice B apresentam os resultados estatísticos referentes aos índices de tração encontrados para todos os níveis de refino nas temperaturas de 95°C e 115°C.

Para Shin e Stromberg (2006), a resistência à tração da polpa é penalizada pela redução da viscosidade. Os autores observaram decréscimos significativos no índice de tração quando a viscosidade atingiu valores abaixo de 1250 dm³/kg.

Essa tendência foi observada para todas as sequências de branqueamento deste estudo com viscosidades diferentes.

Focando nas diferentes sequências de branqueamento a uma mesma temperatura na pré-O₂, é possível analisar pela Figura 8, que dentre as sequências estudadas, a sequência referência OD(E+P)DD apresentou os menores índices de tração, porém essa sequência apresentou a maior viscosidade final dentre as sequências estudadas (Figura 4), indicando que não houve relação entre a viscosidade e o índice de tração.

Embora alguns autores relacionem a viscosidade com a resistência mecânica da polpa, pode-se observar nesse estudo, que a viscosidade é um parâmetro que pouco se relaciona com o índice de tração, assim como afirmam Carneiro, Wehr e Manfredi (1995). Mesmo a sequência OD(E+P)DD tendo apresentado maior viscosidade, a propriedade de índice de tração não foi melhorada.

As diferenças de viscosidade encontradas foram proporcionadas pelos diferentes estágios de branqueamento (A_{HT}, P ou (PO)) utilizados nas três sequências.

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), estudaram o efeito do estágio P final em diferentes propriedades da polpa celulósica e concluíram que sequências terminadas em P apresentam melhores índices de tração do que as sequências terminadas em D final. Os autores afirmam que sequências terminadas com um estágio P apresentam melhor refinabilidade, que favorece propriedades que são desenvolvidas através do refino, como é o caso do índice de tração.

Em estudos conduzidos por Pessotti (2000), o autor observou perdas significativas na viscosidade da polpa celulósica com a utilização do estágio (PO), indicando alta degradação dos carboidratos da polpa. Com já citado anteriormente, a refinabilidade das sequências com o estágio (PO) é melhorada, o que pode acarretar melhor interação entre as fibras.

Para Yasumura, D'Almeida e Park (2008) o aumento no índice de tração relaciona-se com um maior grau de ligação entre as fibras, seja por fibrilação externa, ou por fibrilação interna.

Caux et al. (2010), não verificaram correlação entre viscosidade e o índice de tração, os autores afirmam que o resultado do ensaio de tração é reflexo da resistência das fibras e interação entre elas. A resistência da fibra pode ser afetada por diversos fatores, dentre eles, o grau de polimerização, que pode ser relacionado com a viscosidade. Porém, outros fatores como cristalinidade e características anatômicas também devem ser considerados.

Para essa dissertação, não houve correlação entre a viscosidade de diferentes sequências de branqueamento e índice de tração, embora hajam referências na literatura indicando que

maiores viscosidades estão relacionadas com maiores índices de tração mesmo em diferentes sequências de branqueamento (GOMES, 2010).

Em geral é reconhecido que a diminuição do grau de polimerização afeta negativamente a resistência a tração da polpa celulósica, pois afeta a sua integridade. Porém, polpas com maior viscosidade consomem uma maior quantidade de energia para atingir o mesmo grau Schopper Riegler resultando em uma fibra com menor desfibramento externo, diminuindo o número de ligações entre as fibras, que conseqüentemente causam a redução do índice de tração.

Além disso, é importante salientar que as sequências $OA_{HT}D(E+P)DP$ e $OD(E+P)(PO)$ foram terminadas em pH alcalino e a sequência referência $OD(E+P)DD$ foi terminada em pH ácido. O efeito do pH final no índice de tração tem sido relatado por alguns autores (SILVA et al., 2011; SILVA, 2012). Em seus estudos, Silva (2012), encontrou maiores índices de tração em sequências de branqueamento terminadas em pH 8,0 quando comparadas com sequências terminadas em pH 4,5. A explicação para esse fato é a maior hidratação das fibras no pH 8,0, que possibilitam uma melhor refinabilidade da polpa e também economia no consumo de energia requerido para a operação do refino.

Parthasarathy e Colodette (2007), também observaram em seus estudos que sequências de branqueamento terminadas em DP apresentaram maior índice de tração do que as sequências terminadas em DD para um mesmo grau de refino. Os autores afirmam que a operação de refino de polpas branqueadas em pH alcalino é mais fácil do que em pH ácido.

De acordo com Carvalho et al. (1998), o meio alcalino favorece intensamente os processos de hidratação e inchamento da fibra, esse fenômeno, somado à ação de refino, elevam o potencial de fibrilação das fibras, acarretando aumento na área de ligações interfibrilares e, conseqüentemente, na resistência à tração da folha formada.

Nesse estudo, os maiores índices de tração foram encontrados nas sequências $OA_{HT}D(E+P)DP$ e $OD(E+P)(PO)$, que foram terminadas em pH alcalino. É válido notar que essas sequências tiveram um menor consumo de energia para o refino quando comparadas com a sequência referência $OD(E+P)DD$. Os resultados foram semelhantes aos resultados encontrados por Carvalho et al. (1998) e Silva (2012).

Portanto, acredita-se que o pH também tenha influenciado os resultados para o índice de tração das sequências propostas nesse estudo.

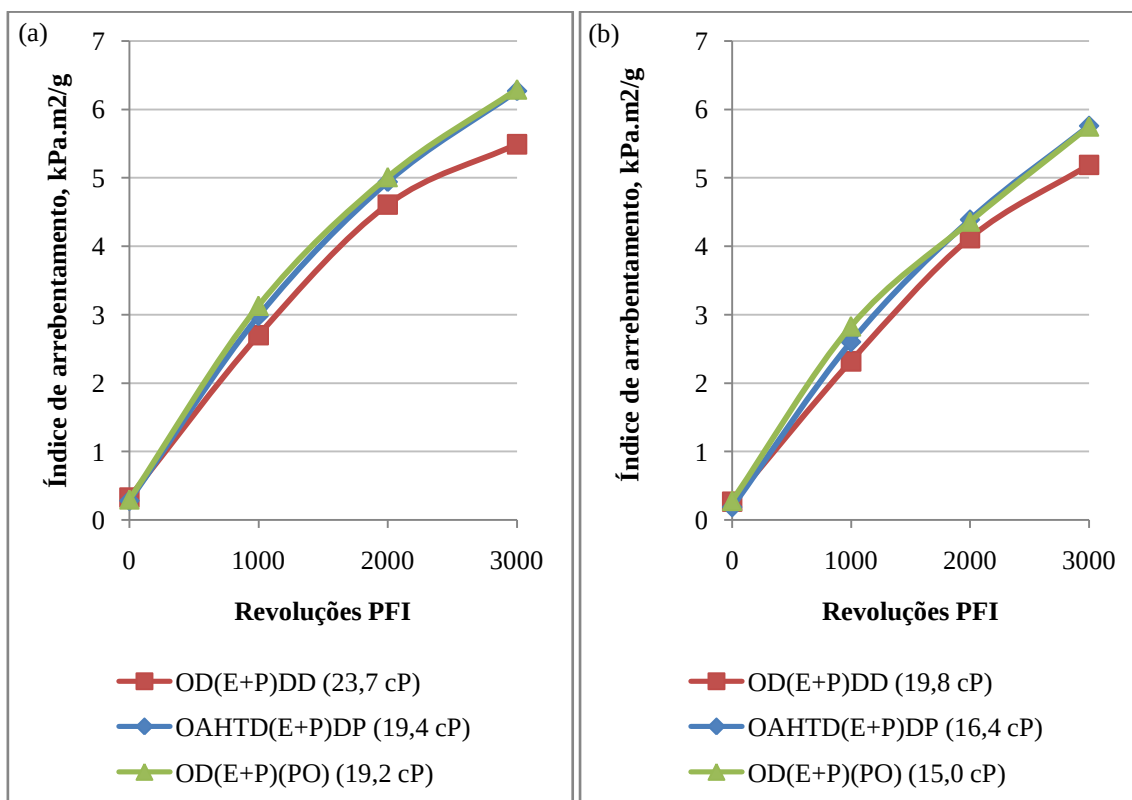
5.10.3 Resistência ao arrebentamento

A resistência ao arrebentamento é definida como a força necessária para promover o arrebentamento da folha de papel ao aplicar uma pressão crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular (SMOOK, 1987). O índice de arrebentamento é determinado ao dividir a resistência ao arrebentamento pela gramatura do papel testado.

O índice de arrebentamento é influenciado, principalmente, pelo número de ligações entre as fibras e pela força destas ligações, portanto, com o aumento do grau de refino, ocorre colapsamento das fibras resultando em maior compactação e maior área de contato entre elas, favorecendo o número e a força das ligações. Com isso, ocorre aumento da resistência ao arrebentamento. Todavia, o excesso de refinação faz com que o índice de arrebentamento decresça. A baixa resistência ao arrebentamento pode ser atribuída ao corte das fibras durante o processo de refinação (COMELATO, 2011).

Apresentam-se na Figura 9 os índices de arrebentamento encontrados para cada sequência de branqueamento estudada.

Figura 9 - Resultados do índice de arrebentamento para as sequências de branqueamento às temperaturas de (a) 95°C e (b) 115°C aplicadas na pré-O₂.



Fonte: Autoria própria.

* Os valores entre parênteses apresentam as viscosidades finais de cada sequência de branqueamento.

Para Samistraro et al. (2009), o índice de arrebentamento é melhorado conforme o maior entrelaçamento entre as fibras, o contato fibra-fibra e a sua colapsabilidade. É uma propriedade que é beneficiada pela ação do refino. Assim, como consequência aos efeitos causados pelo aumento do refino da polpa, ocorre o aumento da resistência ao arrebentamento.

Comparando as mesmas sequências de branqueamento com diferentes viscosidades nota-se que as polpas que foram pré branqueadas à 115°C apresentaram menores índices de arrebentamento. Esse decréscimo do índice de arrebentamento com a diminuição da viscosidade foi observado para as três sequências estudadas.

As análises estatísticas para os índices de arrebentamento estão apresentadas nas Tabelas B9, B10, B11 e B12, que estão contidas no Apêndice B. Nas Tabelas citadas, é possível observar que a partir de 1000 revoluções, os valores de índice de arrebentamento diferem estatisticamente devido a menor viscosidade da polpa, indicando que a diminuição da viscosidade prejudicou o índice de arrebentamento em uma mesma sequência de branqueamento.

Focando nas diferentes sequências de branqueamento à uma mesma temperatura na pré-O₂, é possível analisar pela Figura 9, que dentre as três sequências de branqueamento estudadas, as sequências OA_{HT}D(E+P)DP e OD(E+P)(PO) apresentaram os melhores resultados de índice de arrebentamento. O teste Tukey não acusou diferença significativa a um nível de 5% de significância entre os índices de arrebentamento nas sequências OA_{HT}(E+P)DP e OD(E+P)(PO). Todavia, quando comparadas à sequência referência OD(E+P)DD, os valores diferiram estatisticamente.

A combinação entre a hidrólise ácida e o estágio P final melhoraram a refinabilidade da polpa, possibilitando maior número de ligações entre as fibras, resultando em maiores índices de arrebentamento. Para Samistraro et al. (2009), um aumento no processo de refinação provoca aumento da resistência ao arrebentamento, consequência da melhor interação entre as fibras.

Sixta (2006) afirma que o estágio (PO) facilita o refino, pois causa maior degradação as fibras. A refinação confere flexibilidade e melhor conformabilidade às fibras, levando por sua vez a uma maior compactação e área de contato entre as mesmas (KLOCK, 2000; AZEVEDO, 2011; MENEGAZZO, 2012).

A sequência referência OD(E+P)DD apresentou os valores mais baixos de índice de arrebentamento, porém essa sequência apresentou a maior viscosidade dentre as sequências

estudadas, como pode ser observado na Figura 4. Como exposto anteriormente, a sequência OD(E+P)DD não possui boa refinabilidade. Moreira (2007) salienta que o índice de arrebetamento é influenciado, em maior intensidade, pelo número de ligações entre as fibras e pela força dessas ligações, que é conseguido através da operação do refino.

Em estudos, Carneiro, Wehr e Manfredi (1995) não observaram correlação entre a viscosidade e o índice de arrebetamento para níveis de refino de 0, 1000, 2000 e 3000. Em todos os casos as amostras com diferentes viscosidades não apresentaram diferenças significativas quanto ao índice de arrebetamento. Os autores ainda salientam que a viscosidade é um fraco indicativo da resistência mecânica da polpa para propriedades que dependem do entrelaçamento e ligação entre as fibras, como é o caso da resistência ao arrebetamento.

Campos et al. (2000) também não encontraram correlação entre a viscosidade e o índice de arrebetamento, considerando diferentes sequências de branqueamento. Portanto, os resultados encontrados nesse estudo estão em conformidade com os resultados apresentados pelos autores citados.

Os resultados encontrados para essa propriedade foram semelhantes aos encontrados para o índice de tração, e está em conformidade com os resultados descritos por Moreira (2007), que afirma que o índice de arrebetamento está fortemente ligado ao índice de tração, pois as interações entre as fibras que aumentam as resistências mecânicas são as mesmas para os índices de tração e arrebetamento.

Conforme descrito para a propriedade de tração, a hidratação e inchamento das fibras é potencializada, principalmente pela introdução de grupos -OH nos carboidratos quando submetidos a tratamentos alcalinos, como consequência é esperada uma maior refinabilidade da polpa e uma elevação do potencial de ligações interfibras, o que é um fato importante para a melhora do índice de arrebetamento (CARVALHO et al., 1998).

O refino possui influência positiva no índice de arrebetamento, uma vez que confere maior flexibilidade às fibras, aumentando sua superfície de contato e consequentemente aumentando o número de ligações entre as fibras (BARROS, 2008). Isso leva ao aumento dos valores de índice de arrebetamento, como pode ser visto na Figura 9.

Parthasarathy e Colodette (2007) observaram maiores índices de arrebetamento na sequência D(E+P)DP (pH= 9,0) quando comparada a sequência D(E+P)DD (pH= 4,0) a um número de 3000 revoluções, o que reforça a influência do pH na refinabilidade da polpa.

Portanto, para essa propriedade, acredita-se que o pH alcalino influenciou de maneira positiva o índice de arrebatamento.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que o aumento do tempo de cozimento em 30 minutos ocasionou decréscimo no rendimento, número kappa e viscosidade da polpa. A maior temperatura do estágio pré-O₂, possibilitou maior eficiência de deslignificação e redução significativa na viscosidade da polpa celulósica.

A alvura e a reversão de alvura da polpa não foram afetadas significativamente pelo maior tempo de cozimento e a maior temperatura na pré-O₂ nas sequências OD(E+P)DD e OA_{HT}D(E+P)DP, entretanto, os reagentes de branqueamento utilizados nas diversas sequências apresentaram efeito na alvura e reversão de alvura final da polpa.

Com relação à viscosidade tem-se que essa propriedade foi significativamente afetada pelo maior tempo de cozimento e pela maior temperatura de retenção do estágio pré-O₂. Os reagentes de branqueamento utilizados também afetaram a viscosidade da polpa.

Para uma mesma sequência de branqueamento, a menor viscosidade acarretou economia dos reagentes de branqueamento. Focando nas diferentes sequências de branqueamento foi possível concluir que a sequência OA_{HT}D(E+P)DP utilizou o menor quantidade de reagente de branqueamento devido aos estágios de branqueamento nela utilizados.

A diminuição da viscosidade em uma mesma sequência de branqueamento ocasionou decréscimo no °SR. Comparando as diferentes sequências de branqueamento conclui-se que o refino foi facilitado conforme a agressividade da sequência de branqueamento.

O índice de rasgo correlacionou-se com a viscosidade da polpa celulósica para uma mesma sequência de branqueamento, onde o menor índice de rasgo foi observado na polpa com menor viscosidade. A comparação dos índices de rasgo entre as diferentes sequências de branqueamento também mostrou uma relação direta com a viscosidade.

O índice de tração apresentou uma relação com a viscosidade para uma mesma sequência de branqueamento, observou-se decréscimo dessa propriedade devido à diminuição da viscosidade. Entretanto, a comparação entre os índices de tração com a viscosidade em diferentes sequências de branqueamento não mostrou relação entre esses dois parâmetros, visto que a sequência referência OD(E+P)DD apresentou a maior viscosidade entre as sequências e também o menor índice de tração.

O índice de arrebatamento apresentou resultados semelhantes ao índice de tração. O decréscimo na viscosidade afetou negativamente o índice de arrebatamento considerando uma mesma sequência de branqueamento. Entretanto, quando a comparação entre a

viscosidade e o índice de arrebatamento foi realizada considerando as diferentes sequências de branqueamento, não observou-se essa tendência.

A partir dos resultados obtidos, é possível sugerir alguns tópicos para estudos futuros, como a análise da correlação entre viscosidade e propriedades mecânicas em sequências TCF, bem como sua comparação com sequências ECF. Além disso, é possível explorar ainda mais o tema proposto nesse estudo, e avaliar a correlação entre viscosidade e demais propriedades físico-mecânicas da polpa, como o índice de compressão, lisura, resistência à dobras, ascensão capilar Klemm, entre outras.

REFERÊNCIAS

- ALÉN, R. Basic chemistry of Wood delignification. **Forest products chemistry**, p. 58-104, 2000.
- ALENCAR, G.S.B. **Estudo da qualidade da madeira para produção de celulose relacionada à precocidade na seleção de híbrido E. grandis x E. urophylla**. 2002. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais)-Escola Superior de Agricultura" Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, 145 f.
- ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeiras de eucalipto**. 2003. 131 f. Tese (Doutorado)- Recursos Florestais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ALMEIDA, D. P. **Influência do grau de deslignificação na produção de polpa kraft branqueada de eucalipto**. 2010. 89 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.
- ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, F. L. Evaluation of bleachability on pine and eucalyptus kraft pulps. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, p. 433-439, 2013.
- 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. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, 2015, cap. 5, p. 437-460.
- ANJOS, O.; SANTOS, A.; SIMÕES, R.. Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade do papel produzido com fibra de Eucalipto. In: 5. ° Congresso Florestal Nacional, Viseu, 19-19 Maio, 2005. SPCF, 2005.
- ARGYROPOULOS, D. S.; LIU, Y. The role and fate of lignin's condensed structures during oxygen delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 3, p. 107-113, 2000.
- AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- BAJPAI, P. **Biotechnology for pulp and paper processing**. 1. ed. Springer Science & Business Media, 2012.
- BARNA, J.; SALVADOR, E.; PEREIRA, E. R.; COLODETTE, J. L. Branqueamento com peróxido pressurizado e perácidos: uma alternativa para processos ECF e TCF. **O Papel**, São Paulo, v. 57, p. 69-77, 1996.
- BARROCA, M. J. M. C.; MARQUES, P. J. T. S.; SECO, I. M.; CASTRO, J. A. A. M. Selectivity studies of oxygen and chlorine dioxide in the pre-delignification stages of a hardwood pulp bleaching plant, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 40, p. 5680-5685, 2001.

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. 115-133 p.

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. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015, cap. 3, p. 353-405.

BIERMANN, C. J. **Handbook of pulping and paper making**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1996. 754 p.

BONALDO, M. R. **Estudo de branqueamento de polpa kraft de eucalipto utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante**. 1998. 88 f. Tese (Doutorado)– Curso de Química, UNESP, Araraquara, 1998.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos no branqueamento e na deslignificação de polpa kraft. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 819-829, 2001.

CALDEIRA, A. F. **Efeito das condições de processo sobre a produção de ácidos hexenurônicos em polpas celulósicas** -São Carlos, 2007. 113 p.

CAMARGO, S. K. C. A. **Variáveis que influenciam a estabilidade da alvura de polpas branqueadas em sequências ECF**. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

CAMPOS, E. S. **Análise comparativa de pastas celulósicas branqueadas de eucaliptos para a fabricação de papéis de impressão e escrita**. 1997. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS.

CAMPOS, E. S.; MARTINS, M. A. L.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Seleção de critérios para a especificação de pastas celulósicas branqueadas de eucaliptos na fabricação de papéis para impressão “offset”. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 10, n. 1, p. 57-75, 2000.

CARDOSO, G.; BOCHETTI FOELKEL, C. E., FRIZZO, S. M. B, DA ROSA, C. A. B, DE ASSIS, T. F.; de Oliveira, P. Efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* Labill no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, 2011.

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, H. G.; OLIVEIRA, R.C.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose Kraft branqueada de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 31., São Paulo, 1998. **Anais** São Paulo: ABTCP, 1998. p.367-381

CARVALHO, M. G. V. S. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pasta kraft**. 1999. 282 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.

CARVALHO, M. G. V. S.; LOUREIRO, P. E. G.; EVTUGUIN, D. V. The role of xylan on the brightness gain and stability of eucalypt bleached pulp in relation to the final bleaching stage. In: ABTCPINTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS, IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH, 7, 2012, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, 2012.

CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Estudo da branqueabilidade da polpa kraft de eucalipto. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 185-197, 2015.

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, jun. 2010. Mensal.

CLAVIJO, L.; CABRERA, M. N.; KUITUNEN, S.; LIUKKO, S., RAUHALA, T.;VUORINEN, T. Changes in a eucalyptus kraft pulp during a mild acid treatmentat high temperature. **O Papel**, v. 73, n. 4, p. 59-64, 2012.

COLODETTE, J.L., OLIVEIRA, R.C., GOMIDE, J.L., GHOSH, A.K., SINGH, R.P. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 26, 1993, São Paulo. **Anais...**São Paulo: ABTCP, 1993. p. 71-90.

COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., SALLES, D.V.C., BRITO, A.S.C.H. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, Orlando. **Proceedings...** Orlando: 1996. p. 1-20.

COLODETTE, J L; EIRAS, K. M. M; VENTORIM, G, Efeito do conteúdo de lignina lixiviável e de ácidos hexenurônicos da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio, CIADYP-Congresso Iberoamericano dse investigation en: **Celulosa e Papel**, 2002.

COLODETTE, J. L.; GOMES, C. M.; RABELO, M. S.; EIRAS, K. M. M.; GOMES, A. F.; OLIVEIRA, K. D. Branqueamento de polpa kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos. **O Papel**, São Paulo, v. 67, n. 9, p. 88-111, 2006.

COLODETTE, J.L.; LONGUE JR, D.; PEDRAZZI, C., OLIVEIRA, R.C.; GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. Pulpability and bleachability of xylan- depleted eucalyptus wood chips. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 4, p. 1847-1852, 2011.

COLODETTE, J. L.; GOMES, V. J. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Estágio ácido para remoção de ácidos hexenurônicos. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015, cap. 2, p. 313-352.

COLODETTE, J. L.; MARTINO, D. C. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Deslignificação com oxigênio. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado.** Viçosa: UFV, 2015, cap. 1, p. 267-312.

COLODETTE, J. L.; SANTOS, V. L. S. Seção III: Princípios gerais do branqueamento. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado.** Viçosa: UFV, 2015. p. 173-202.

COMELATO, J. S. **Influência da lignina residual no estágio final de branqueamento com peróxido de hidrogênio.** 2009. 55 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2009.

COMELATO, J. S. **Efeito dos reagentes de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose kraft de eucalipto.** 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

CORREIA, F. M. Deslignificação com oxigênio. 2002. **Monografia (Tecnologia de Celulose e Papel–Lato sensu)–Universidade Federal de Viçosa, Viçosa,** 2002.

COSTA, M. M.; FONSECA, M. J.; PIMENTA, D. L.; COLODETTE, J. L. Minimizando investimentos na otimização de sequência ECF para aumento de capacidade de produção na Cenibra. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002. CD-Room.

COSTA, M. M.; SANTOS, C. A.; GARCÍA, J. C.; BARBERÀ, L.; VILASECA, F.; PÊLACH, M. A.; MUTJÉ, P.; COLODETTE, J. L. Low environmental impact bleaching sequences for attaining high brightness level with eucalyptus spp pulp. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 11-22, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322009000100002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 17 nov. 2017.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel** - Tecnologia de fabricação do papel. 2. ed. São Paulo: SENAI-IPT. v. 2. 1988. 964p.

DANILAS, R. M. Branqueamento de Pastas Celulósicas. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, IPT, 1988. v.1. Cap. IX, p. 427-512.

DEMUNER, I. F. **Influência da sequência de branqueamento na reversão de alvura de polpa kraft de eucalipto.** 2014. 38 f. Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Florestal, Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice.** Atlanta: Tappi Press. 1996. 800p.

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

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Estudo das causas de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 4, p. 354-368, 2005.

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

FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2015. 180 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

FERREIRA, P.J.T. **Estudos de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*: Características estruturais e aptidão papeleira**. 366p. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra. Coimbra, 2000.

FOELKEL, C.E.B. Processo kraft. In: **Química dos processos de produção de celulose**. Belo Oriente: CENIBRA/UFV, 1977. 73 p.

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.

FRINHANI, E. M. D., DALTOÉ, R. Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas. **Unoesc & Ciência**, Chapecó – ACET, v. 3, n. 1, p. 65-74, 2012.

GAVRILESCU, D.; PUITEL, A. C. Bleaching of softwood kraft pulp with oxygen and peroxide. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 49, n. 3-4, p. 341-346, 2015.

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

GIACOMIN, A. R. Estabilidade na designificação com oxigênio com auxílio de controle multivariável. **O Papel**, Aracruz - Es, v. 76, n. 12, p.83-89, dez. 2015.

GIERTZ, H. W. A influência da moagem sobre as fibras individuais e seus efeitos sobre as propriedades do papel. **O papel**, v. 50, n.1, p. 62-66, jan. 1989

GIL, N.; Gil, C., AMARAL, M. E.; COSTA, A. P.; DUARTE, A. P. Biorefinação– Uso de enzimas no melhoramento da refinação de uma pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus*. In: ENCONTRO NACIONAL TECNCELPA, 20, 2007, Tomar. **Anais...Tomar: Tecnicelpa**, 2007. Disponível em: <http://www.tecnicepa.com/files/TrabalhoPremioTecnicepa2007.pdf>. Acesso em: 01/08/2017.

GOMES, F. J. B. **Aperfeiçoamento do branqueamento de polpa kraft da mistura de madeira de *Pinus spp.* e *Eucalyptus spp.* pela sequência OQD* (PO)D e OQD*(PO)DP**. 2010. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

GOMES, F. J. B. COLODETTE, J. L., MARTINELLI, S. H. S.; BATALHA, B. B. Opportunities for saving chlorine dioxide in the pulp bleaching using the high density tower. **European International Journal of Science and Technology**, v. 2, p. 207-216, 2013.

GOMES, F. J. B.; ALVES, E. F. Seção X: Propriedades de polpas branqueadas. Propriedades físicas. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015, cap.4, p. 721-734.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GIRARD, R.; ARGYROPOULOS, D.. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas Kraft de Eucalyptus 2: Influência de parâmetros da polpação. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP-TAPPI, 2000.

GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. B. Seção II: Produção e composição das polpas não branqueadas. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015, cap.1, p. 59-115.

GULLICHSEN, J. **Paper making science and technology chemical pulping**. Helsinki: AppiRess, 2000.

HE, J. **Quantitative Study of Paper Structure at the Fibre Level for Development of a Model for the Tensile Strength of Paper**. 196p. (PhD Thesis at Department of Chemical Engineering). Australian Pulp and Paper Institute. Monash University. 2005.

HORTAL, J. A. G.; LLUCIÀ, T. V. **Blanqueo de pastas em la industria papeleria**. Barcelona: ETSSI de Terassa, 1984. 370 p.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Cenários Ibá**. 43. ed. São Paulo: IBÁ, 2017. 7 p. Disponível em: < http://iba.org/images/shared/Cenarios/43_cenarios.pdf>. Acesso em: 30. dez. 2017.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Celulose e Papel**: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2ª São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT, 1988.

ITO, M. H. Refinação da fibra de Eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 25, 1977, São Paulo. **Congresso**. São Paulo: ABTCP, 1977, p. 79 – 93.

JARDIM, C. M.; SANTOS, V. L. S. Seção IV: Química do branqueamento. Reações químicas de branqueamento. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015, cap.2, p. 216-266.

JUNIOR, D. L.; 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. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015, cap.7, p. 479-506.

KARIM, M. R.; ISLAM, M. N.; MALINEN, R. O. Response of *Eucalyptus camaldulensis* and *Acacia mangium* kraft pulp in different ECF bleaching options. **Wood Science and Technology**, v.45, n.3, p.473-485, 2011.

KLOCK, U.; de ANDRADE, A. S.; BITTENCOURT, E.; MOCELIN, E. Z.; CREPALDI, C. Propriedades do papel kraft a partir de madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H.E. Moore e *Pinus taeda* L. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 34, n. 1, p.33-43, abr. 2004

LEE, C. L.; HUNT, K.; MURRAY, R. W. Activated oxygen, a selective bleaching agent for chemical pulps. Part I: laboratory bleaching with isolated and in-situ-generated activated oxygen. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 20, n. 5, 1994.

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

LI, Z.; LI, J.; XU, J.; MO, L. H. Clean bleaching engineering practice for bagasse pulp: totally chlorine-free and elemental chlorine-free bleaching realized with the same production line. **Bio Resources**, v. 10, n. 2, p. 2667-2680, 2015.

LINO, J. M. **Aperfeiçoamento da deslignificação com oxigênio e do branqueamento de polpa celulósica kraft de eucalipto para dissolução**. 2013. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

LONGUE JUNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B.; ANDRADE, M. F. Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira no desempenho do processo Kraft. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 37, n. 84, p.405-413, dez. 2009.

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. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, 2015, cap. 7, p. 479-506.

LOUREIRO, P. E. G.; FERREIRA, P. J.; EVTUGUIN, D. V.; CARVALHO, M. G. V. S. Effect of the final ECF bleaching stage on eucalyptus kraft pulp properties – a comparison between hydrogen peroxide and chlorine dioxide. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2008, Quebec. **Proceedings...** Quebec: PAPTAC, 2008.

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: **XXI TECNICELPA Conference and Exhibition/VI CIADICYP** Lisbon, Portugal. 2010. p. 12-15.

LOUREIRO, P.E.G.; DOMINGUES, M. R.; FERNANDES, A. & EVTUGUIN, D.V. 2012. Discriminating the brightness stability of cellulosic pulp in relation to the final bleaching stage. *Carbohydrate Polymers*, 88, 2012. p. 726–733

MACLEOD, J. M.; MCPHEE, J. F.; KINGSLAND, K. A.; O'HAGAN, T. J. Pulp strength delivery along complete kraft mill fibre lines. In: **Tappi Pulping Conference**. TAPPI PRESS, 1994. p. 183-183.

MAITAM, M. V. G.; COSTA JR., E. F.; COSTA, A. O. S. Modelagem fenomenológica e em regime estacionário do processo de recuperação Kraft. **Revista Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 8, n. 15, p. 2393-2402, 2012.

MANFREDI, V.; VILELA, C. B.; SILVA JÚNIOR, C. Efeitos das variáveis operacionais do refino na evolução das propriedades da polpa refinada. In: CONGRESSO ANUAL DAABTCP. 19., 1986. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1986. p. 189-207.

MARQUES, A. R. **Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida**. 1979. 66 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1979.

MCDONOUGH, T. J. Oxygen bleaching processes: an overview. **Georgia Institute of Technology**, Appleton, Jan. 1989. Disponível em: <<https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/2685/tps-132.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

MCDONOUGH T. J. Oxygen Delignification. In: Dence C.W., Reeve D.W. (Eds.), **Pulp Bleaching – Principles and Practice**. Tappi Press; Atlanta, Georgia, 1996.p. 213-239.

MENEGAZZO, M. L. **Características morfológicas de celuloses branqueadas de pinus e eucalyptus em analisador óptico automático de fibras**. 2012. 65 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Faculdade de Ciências Agrônômicas Campus de Botucatu, Botucatu, 2012.

MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus* sp. no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft**. 2004. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; LADEIRA CARVALHO, A. M. M. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento da polpa e na qualidade do produto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 3, p.401-413, 29 jan. 2008. Bimestral.

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft**. 2007. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

MOUNTEER, A. H. **Alternativas para o branqueamento de polpas kraft de eucalipto sem cloro molecular**. 1992. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1992.

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), FEQ-UNICAMP, 2004.

OLIVEIRA, R. L. et al. The effect of Wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. **Revista Árvore**, v.30, n.3, p.439-450, 2006.

PARTHASARATHY, V. R.; COLODETTE, J. L. Influence of final bleaching stage on ECF brightness development, refineability and pulp properties. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. **Anais...** Viçosa, CD-Room, 2007.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; MUGUET, M. C. S.; GOMIDE, J. L. O processo AD(EO)D – um novo conceito. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 2, p. 215-224, 2009.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; de OLIVEIRA, R. C.; SANTOS MUGUET, M. C. D.; GOMIDE, J. L. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de polpas produzidas por novas sequências de branqueamento. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 1, p.123-135, jan.-mar. 2010.

PEREIRA, E. R. **Branqueamento de polpa kraft de eucalipto com perácidos e peróxido pressurizado**. Universidade Federal de Viçosa, 1995. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.

PEREIRA, F. A. **Avaliação do efeito da temperatura na deslignificação com oxigênio nas propriedades do papel**. 2010. 108 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2010.

PESSOTTI, J. P. **Otimização da sequência O/ODED (PO) D de um processo industrial de branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. Universidade Federal de Viçosa, 2000. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, 2000

POUYET, F. LACHENAL, D.; DAS, S.; CHIRAT, C. Minimizing viscosity loss during totally chlorine free bleaching of hardwood Kraft pulp. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 238-249, 2012.

PRYKE, D. C. **ClO₂ - Strong Performer, Bright Future**. Paper Age. v. 110, n. 4, p 18-19, Abril, 1994.

PUBLIO, R. **Aplicação de celulasas no refino de fibras celulósicas kraft branqueadas de eucalipto**. 2012. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

RABELO, M.S. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 242 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2006.

RABELO, M. S.; SILVA, V. L.; BARROS, D. P.; COLODETTE, J. L.; SACON, V. M.; SILVA, M. R. Branqueamento de polpa celulósica kraft de eucalipto com peróxido ácido ativado por molibdênio. **Química Nova**,[São Paulo], v. 32, n. 5, p. 1095-1098, 2009.

RAGAUSKAS, A. J. **Influence of Hexenuronic Acids on Kraft Bleaching chemistry**, **Tappi Journal**, v. 83, n. 1, p. 168-175, 2000.

RAMIRES, H. O. R. **Alternativas tecnológicas para melhoria de propriedades mecânicas de papéis tissue e sua aplicação para diferentes polpas kraft de eucalipto**. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

REIS, H. M. Processos de branqueamento e recuperação química. In: SENAI-SP, **Celulose**. São Paulo: SENAI, 2013.

SALVADOR, E.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA R.C.; Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft, **O Papel**, n. 62, v.2, p.75-95, fev. 2001.

SAMISTRARO, G.; MUNIZ, G. I. B.; de 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, jul. 2009.

SANTOS, L. N. D.; GALA, P. A. M.; ROBLES Y. A. M.; ALMEIDA, J. M. Mudança da tecnologia DEopDD por DeopDP: experiência industrial da Jarcel. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 40., **Anais...** São Paulo, 2000.

SANTOS, S. R. **Influência da qualidade de madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 178 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Recursos Florestais, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SANTOS, R. **Produção de polpa solúvel a partir de *Eucalyptus urograndis***. 2011. 72 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2011.

SANTOS, R. **Avaliação da deslignificação com oxigênio utilizando residual da planta química do dióxido de cloro do licor branco oxidado**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 324, n. 3, p.227-235, 2010.

SHIN, N. H.; MERA, F. E. The impact of RDH extended delignification on ECF and TCF bleaching. In: **TAPPI PULPING CONFERENCE**. TAPPI PRESS, 1994. p. 167-167.

SHIN, N. H.; STROMBERG, B. Xylan's impact on eucalyptus pulp yield and strength – Myth or reality? In: WORKSHOP ON CHEMICAL PULPING PROCESS, 1., **Proceedings...** Karlstand, 2006

SILVA, D.J. **Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento, e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto**. 1996. 117 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, 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- MG.

SILVA, J. C. **Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de papéis reciclado**. 2011. 184 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

SILVA, V. L. **Estudos do efeito dos ácidos hexenurônicos na estabilidade de alvura e nas propriedades de polpas branqueadas, do impacto de complexos lignina-carboidratos na polpação kraft e de pré-tratamentos de biomassa lignocelulósica para produção de etanol**. 2012. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

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. **Anais...** Viçosa, CD-Room, 2003.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006.1316p.

SIXTA, H.; RUTKOWSKA, E.W. Estudo cinético abrangente da polpa kraft de Eucalyptus globulus. O Papel, São Paulo, v. 68 , n. 2, p. 68-81, 2007.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & papertechnologists**. 4.ed. Atlanta: TAPPI Press, 1987. 396p.

SOUZA, G. S. L. B. **Efeito da impregnação prolongada de cavacos no rendimento e branqueabilidade da polpa kraft de eucalipto**. 2016. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

STROMBERG, B.; SZOPINSKI, R. Pressurized hydrogen peroxide bleaching for improved TCF bleaching. In: **Proceedings, 1994 International Pulp Bleaching Conference**. 1994. p. 199-209.

SUESS, H. U.; LEPORINI FILHO, C.; SCHMIDT, K. Bleaching of eucalyptus kraft pulp to very high brightness. In: PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS AND EXHIBITION, 33, 2000, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, Tappi Press, 2000.

SUESS, H. U. **Pulp bleaching today**. Berlin: De Gruyter, 2010. 310 p.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Test methods. Atlanta. 2000-2001. TAPPI PRESS, 2000.

TRAN, H.; VILLARROEL, R. Challenges in Black liquor recovery in modern kraft pulp mills. In: INTERNACIONAL COLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 5, 2011. Porto Seguro. **Proceedings...** Viçosa: UFV. 2011.

TUTUS, A.; ATEŞ, S.; DENİZ, I. Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and modified kraft methods. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n.11, p. 1648-1654, 2010.

VAZ, A. **A Refinabilidade de pastas químicas papeleras: Um contributo para a sua avaliação utilizando o refinador Valley**. 2005. 271 p. Tese (Doutorado em Engenharia do Papel). Universidade da Beira Interior. Corvilhã. 2005.

VENSON, I. **Estudos em deslignificação de polpas kraft de *Pinus* spp. com oxigênio e peróxido**. 2008. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

VENTORIM, G.; OLIVEIRA, K. D.; COLODETTE, J. L.; COSTA, M. M. Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. **Scientia Forestalis**, n. 71, p.87-97, 2006.

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

VILAS BOAS, L. A. **Identificação de constituintes químicos potencialmente envolvidos na reversão de alvuras de polpa Kraft branqueada pelas sequências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP**. 2005. 154 f. Tese (Pós Graduação) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

VIOLETTE, S. M. **Oxygen delignification kinetics and selectivity improvement**. 2003. Tese (Doutorado) - University of Maine, Orono, 2003.

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

VUORINEN, T. FAGERSTRÖM, 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 of pulp and paper science**, v. 25, n. 5, p. 155-162, 1999.

VUORINEN, T.; HEIKKILÄ, M. Mechanism of transition metal ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in pulp bleaching. In: Proceedings of the 28th EUCEPA Conference. 2003, Lisbon. **Proceedings...** Lisbon p. 46- 51, 2003.

YASUMURA, P. K.; D'ALMEIDA, M. L.; PARK, S. W. Ações de refino em moinho PFI em refinador industrial de disco. **O Papel**, v. 69, n. 8, p. 63-72, 2008.

YASUMURA, P. K.; KOGA, M. E. T.; PARK, S. W. Physical properties of pulps refined in pfi mills. Part ii. Morphological aspects of fibers. In: THE 45th ABTCP INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS AND VII IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH, 2012, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP/RIADICYP, 2012. 8p.

ZOU, H.; LIUKKONEN, A.; COLE, B.; GENCO, J.; MILLER, W. Influence of Kraft pulping on the kinetics of oxygen delignification. **Tappi Journal**, v. 83, n. 2, p. 65-71, Feb. 2000.

ZOU, H. **Effect of Kraft pulping on oxygen delignification**. 2002. 246 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Maine, Maine, 2002.

APÊNDICE A- PARÂMETROS DE CONTROLE

Resultados dos diversos cozimentos realizados.

Tabela A1 - Valores médios obtidos para pH final, álcali residual, teor de rejeitos, rendimento total e rendimento depurado para a polpa produzida à 90 minutos.

Cozimentos	pH final	Álcali ativo residual (g/L) NaOH	Teor de rejeitos	Rendimento total (%)	Rendimento depurado (%)
Cozimento 1	13,4	7,1	0,02%	52,9	52,9
Cozimento 2	13,4	7,5	0,02%	51,9	51,9
Cozimento 3	13,3	7,4	-	53,3	53,3
Cozimento 4	13,4	7,4	-	53,0	53,0

Fonte: Autoria própria.

Tabela A2 - Valores médios obtidos para pH final, álcali residual, teor de rejeitos, rendimento total e rendimento depurado para a polpa produzida à 120 minutos.

Cozimentos	pH final	Álcali ativo residual (g/L) NaOH	Teor de rejeitos	Rendimento total (%)	Rendimento depurado (%)
Cozimento 1	13,0	6,9	-	50,1	50,1
Cozimento 2	13,3	6,8	-	50,6	50,6
Cozimento 3	13,1	7,1	-	50,3	50,3
Cozimento 4	13,4	6,9	-	51,1	51,1

Fonte: Autoria própria.

Resultados das análises comumente utilizadas para controle de qualidade da polpa branqueada.

Tabela A3 - Resultados para a polpa branqueada pela sequência OD(E+P)DD (pré-O₂ à 95°C).

Parâmetro	Estágios de branqueamento				
	O	D	(E+P)	D	D
pH	12,2	3,2	11,4	4,1	5,0
Alvura, %ISO	48,2	73,1	80,8	88,4	91,1
Número kappa	10,5	-	4	-	-
Viscosidade, cP	34,2	-	27,4	-	23,7

Fonte: Autoria própria.

Tabela A4 - Resultados para a polpa branqueada pela sequência OD(E+P)DD (pré-O₂ à 115°C).

Parâmetro	Estágios de branqueamento				
	O	D	(E+P)	D	D
pH	11,3	3,8	11,9	4,3	5,1
Alvura, %ISO	56,3	74,2	82,3	89,8	91,3
Número kappa	8,9	-	3,1	-	-
Viscosidade, cP	22,6	-	20,6	-	19,8

Fonte: Autoria própria.

Tabela A5 - Resultados para a polpa branqueada pela sequência OA_{HT}D(E+P)DP (pré-O₂ à 95°C).

Parâmetro	Estágios de branqueamento					
	O	A _{HT}	D	(E+P)	D	P
pH	12,2	3,4	2,8	11,6	4,3	11,4
Alvura, %ISO	48,2	54,3	73,5	82,6	89,9	91,5
Número kappa	10,5	9,2	-	4,5	-	-
Viscosidade, cP	34,2	29,4	-	25,9	-	19,4

Fonte: Autoria própria.

Tabela A6 - Resultados para a polpa branqueada pela sequência OA_{HT}D(E+P)DP (pré-O₂ à 115°C).

Parâmetro	Estágios de branqueamento					
	O	A _{HT}	D	(E+P)	D	P
pH	11,3	3,1	2,9	11,8	4,6	11,4
Alvura, %ISO	56,3	60	75,4	85,6	90,2	91,7
Número kappa	8,9	6,8	-	3,8	-	-
Viscosidade, cP	22,6	22,3	-	19,8	-	16,4

Fonte: Autoria própria.

Tabela A7 - Resultados para a polpa branqueada pela sequência OD(E+P)(PO) (pré-O₂ à 95°C).

Parâmetro	Estágios de branqueamento			
	O	D	(E+P)	(PO)
pH	12,2	3,2	11,6	10,8
Alvura, %ISO	48,2	72,1	81,1	89,4
Número kappa	10,5	-	4,4	-
Viscosidade, cP	34,2	-	25,7	19,2

Fonte: Autoria própria.

Tabela A8 - Resultados para a polpa branqueada pela sequência OD(E+P)(PO) (pré-O₂ à 115°C).

Parâmetro	Estágios de branqueamento			
	O	D	(E+P)	(PO)
pH	11,3	3,4	11,8	11,0
Alvura, %ISO	56,3	74,2	82,9	89,8
Número kappa	8,9	-	4,2	-
Viscosidade, cP	22,6	-	20,2	15

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B- PROPRIEDADES MECÂNICAS

A seguir são apresentadas as médias e os desvios referentes aos índices de rasgo de cada sequência de branqueamento para cada nível de refino.

Tabela B1 - Médias e desvios dos índices de rasgo para polpas não refinadas.

Refino 0		Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	3,50 a	3,23 b	3,11 b
		(0,12)	(0,03)	(0,05)
	115°C	2,84 cd	2,73 c	2,94 d
		(0,12)	(0,05)	(0,17)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

Tabela B2 - Médias e desvios dos índices de rasgo para polpas refinadas com 1000 revoluções.

Refino 1000		Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	11,67 a	11,29 b	11,19 c
		(0,09)	(0,03)	(0,05)
	115°C	9,62 d	9,28 e	9,13 f
		(0,04)	(0,03)	(0,07)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

Tabela B3 - Médias e desvios dos índices de rasgo para polpas refinadas com 2000 revoluções.

Refino 2000		Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	13,23 a	12,66 b	12,44 c
		(0,04)	(0,03)	(0,05)
	115°C	12,23 d	12,04 e	10,50 f
		(0,03)	(0,11)	(0,13)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

Tabela B4 - Médias e desvios dos índices de rasgo para polpas refinadas com 3000 revoluções.

Refino 3000		Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	13,67 a	12,75 b	12,64 c
		(0,04)	(0,04)	(0,07)
	115°C	12,52 d	12,15 e	11,22 f
		(0,03)	(0,05)	(0,06)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

A seguir são apresentadas as médias e os desvios referentes aos índices de tração de cada sequência de branqueamento para cada nível de refino.

Tabela B5 - Médias e desvios dos índices de tração para polpas não refinadas.

Refino 0		Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	9,82 a	11,54 b	11,93 c
		(0,09)	(0,08)	(0,07)
	115°C	10,08 d	8,25 e	10,44 f
		(0,11)	(0,06)	(0,06)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

Tabela B6 - Médias e desvios dos índices de tração para polpas refinadas com 1000 revoluções.

Refino 1000		Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	53,01 a	56,65 b	56,07 c
		(0,12)	(0,06)	(0,07)
	115°C	46,32 d	46,31 d	56,64 b
		(0,07)	(0,06)	(0,07)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

Tabela B7 - Médias e desvios dos índices de tração para polpas refinadas com 2000 revoluções.

	Refino 2000	Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	78,03 a	79,24 b	84,76 c
		(0,12)	(0,07)	(0,07)
	115°C	70,71 d	75,64 e	74,10 f
		(0,09)	(0,06)	(0,10)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

Tabela B8 - Médias e desvios dos índices de tração para polpas refinadas com 3000 revoluções.

	Refino 3000	Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	84,61 a	90,14 b	93,41 c
		(0,11)	(0,07)	(0,09)
	115°C	83,13 d	89,78 e	91,68 f
		(0,08)	(0,07)	(0,07)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

A seguir são apresentadas as médias e os desvios referentes aos índices de arrebetamento de cada sequência de branqueamento para cada nível de refino.

Tabela B9 - Médias e desvios dos índices de arrebetamento para polpas não refinadas.

	Refino 0	Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	0,33 a	0,28 a	0,30 a
		(0,06)	(0,06)	(0,06)
	115°C	0,27 ab	0,19 b	0,28 a
		(0,07)	(0,04)	(0,06)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

Tabela B10 - Médias e desvios dos índices de arrebentamento para polpas refinadas com 1000 revoluções.

	Refino 1000	Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	2,68 a	2,98 b	3,11b
		(0,06)	(0,09)	(0,06)
	115°C	2,32c	2,60 a	2,83d
		(0,09)	(0,04)	(0,04)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

Tabela B11 - Médias e desvios dos índices de arrebentamento para polpas refinadas com 2000 revoluções.

	Refino 2000	Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	4,61 a	4,94 b	5,02 b
		(0,06)	(0,09)	(0,09)
	115°C	4,13 c	4,39 d	4,34 d
		(0,06)	(0,04)	(0,08)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.

Tabela B12 - Médias e desvios dos índices de arrebentamento para polpas refinadas com 3000 revoluções.

	Refino 3000	Sequências		
		OD(E+P)DD	OA _{HT} D(E+P)DP	OD(E+P)(PO)
Temperaturas	95°C	5,49 a	6,27 b	6,30 b
		(0,07)	(0,06)	(0,05)
	115°C	5,19 c	5,76 d	5,75 d
		(0,07)	(0,07)	(0,06)

Fonte: Autoria própria.

*Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

** Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey.