

SÂMIQUE KYENE DE CARVALHO ARAÚJO CAMARGO

**VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A ESTABILIDADE DA
ALVURA DE POLPAS BRANQUEADAS EM SEQUÊNCIAS
ECF**

SÂMIQUE KYENE DE CARVALHO ARAÚJO CAMARGO

**VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A ESTABILIDADE DA
ALVURA DE POLPAS BRANQUEADAS EM SEQUÊNCIAS
ECF**

Defesa 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

Guaratinguetá
2016

C172v	Camargo, Sâmique Kyene de Carvalho Araújo Variáveis que influenciam a estabilidade da alvura de polpas branqueadas em sequências ECF / Sâmique Kyene de Carvalho Araújo Camargo. – Guaratinguetá, 2017. 92 f : il. Bibliografia: f. 85 – 92 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017. Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim 1. Espectroscopia de infravermelho. 2. Lignocelulose. 3. Branqueamento. I. Título CDU 543.422.3-74(043)
-------	---

SAMIQUE KYENE DE CARVALHO ARAUJO CAMARGO

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Orientador/UNESP/ITAPEVA



Prof. Dr. CRISTIANE INÁCIO DE CAMPOS
UNESP/ITAPEVA



Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO
UNESP/BOTUCATU

Fevereiro de 2017

DADOS CURRICULARES

SÂMIQUE KYENE DE CARVALHO ARAÚJO CAMARGO

NASCIMENTO	21.09.1992 – ITAPEVA/SP
FILIAÇÃO	Nilton Célio de Araújo Claudinéia Rodrigues de Carvalho Araújo
2008/2009	Técnico Industrial Madeireiro – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
2010/2014	Curso de graduação em Engenharia Industrial Madeireira – Universidade Estadual Paulista – Campus Experimental de Itapeva
2015/2017	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

CAMARGO, S.K. DE C.A. **Variáveis que influenciam a estabilidade da alvura de polpas branqueadas em sequências ECF**. 2017. 93 f. Defesa (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do *Campus* de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

RESUMO

O branqueamento objetiva a remoção de compostos que dão cor à polpa: lignina, extrativos, grupos carbonilas e carboxilas, complexo lignina carboidrato (LCC's) e metais, para atingir a alvura mínima de $90 \pm 0,5\%$ ISO, exigida para comercialização da polpa e esta deve se manter estável em todo processo que compreende o transporte, manuseio e armazenamento, até o consumidor final. A utilização de diferentes reagentes de branqueamento efetiva a melhor eficiência na remoção destes compostos e, conseqüentemente, melhoram a estabilidade da alvura. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito das diferentes sequências de branqueamento na remoção dos grupos cromóforos, especialmente dos grupos carbonilas, minimizando assim a reversão de alvura. Para isso utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho. Também foi avaliado o efeito do pH nos estágios finais de branqueamento na estabilidade da alvura. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Celulose da Unesp de Itapeva, onde foi efetuado o branqueamento das polpas de celulose deslignificada com oxigênio em sacos de polietileno, e para controle da temperatura utilizou-se o banho termostatizado. As sequências de branqueamento estudadas foram: $D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, $A_{HT}D_0(PO)D_1$, e $A_{HT}D_0(PO)$, após o branqueamento foram efetuadas as análises de alvura, viscosidade e reversão de alvura. O efeito do pH na estabilidade da alvura pôde ser observado variando o pH do estágio final na faixa de 3 a 10 e efetuando a reversão induzida. A análise por espectroscopia na região do infravermelho comprova a eficiência dos reagentes na remoção dos grupos carbonilas, pois com a utilização do peróxido de hidrogênio nos estágios P final e PO houve diminuição da intensidade da banda de absorção na região do infravermelho destes grupos. Pôde-se observar com este estudo que a hidrólise ácida melhorou a alvura e sua estabilidade, e proporcionou uma economia na quantidade de reagente como cloro. A substituição do estágio final com dióxido de cloro por peróxido de hidrogênio proporcionou uma maior alvura, menor reversão de alvura e consumo de reagente como cloro, no entanto, ocasionou queda na viscosidade. A utilização de peróxido de hidrogênio pressurizado com oxigênio trouxe melhor resultado de reversão de alvura, mas menor viscosidade, tanto no estágio final, como intermediário. Neste último, houve economia na quantidade de reagente como cloro utilizado.

Palavras-chave: grupos cromóforos, infravermelho, pH. .

CAMARGO, S.K. DE C.A. Variables that influence the stability of the whiteness of bleached pulps in ECF sequences. 2017. 93 f. Defense (degree in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do *Campus* de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

ABSTRACT

The bleaching process aims at the removal of compounds that give color to the pulp: lignin, extractives, carbonyl and carboxyl groups, lignin carbohydrate complex (LCC's) and metals, in order to reach the minimum whiteness of $90 \pm 0.5\%$ ISO, required for the commercialization of pulp. And it must remain stable throughout the process, including transportation, handling and storage, to the final consumer. The use of different effective bleaching reagents gives better efficiency in the removal of these compounds and, consequently, enhances the brightness stability. The objective of this work is to evaluate the effect of the different bleaching sequences on the removal of the chromophore groups, especially the carbonyl groups, thus minimizing the reversal of whiteness. And, for that, spectroscopy was used in the infrared region. The effect of pH in the final stages of bleaching on brightness stability was also evaluated. The experiments were carried out at the Pulp Laboratory of Unesp de Itapeva, where the pulps of cellulose pulp were delignified with oxygen in polyethylene bags and the thermostated bath was used to control the temperature. The bleaching sequences studied were $D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, $A_{HT}D_0(PO)D_1$, and $A_{HT}D_0(PO)$. After bleaching, of whiteness, viscosity and reversal of whiteness. The effect of pH on the brightness stability could be observed by varying the pH of the final stage in the range of 3 to 10 and effecting the induced reversal. The analysis by infrared spectroscopy proves the efficiency of the reagents in the removal of carbonyl groups, because with the use of hydrogen peroxide in the final stages P and PO there was a decrease in the intensity of the absorption band in the infrared region of these groups. It could be seen from this study that acid hydrolysis improved the brightness and stability, and provided savings in the amount of reactant as chlorine. The substitution of the final stage with chlorine dioxide by hydrogen peroxide provided a greater brightness, less reversion of brightness and consumption of reagent as chlorine, however, caused a drop in viscosity. The use of pressurized hydrogen peroxide with oxygen brought better blast reversion results, but lower viscosity, both in the final and intermediate stages. In the latter, there was savings in the amount of reagent such as chlorine used.

Keywords: Chromophore groups, infrared, pH.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fases de um estágio de branqueamento	5
Figura 2-Picos de carbonilas	27
Figura 3-Banho de Vapor Termostatzado	33
Figura 4-Digestor.....	34
Figura 5-Cápsulas do digestor	35
Figura 6- Acondicionamento das folhas para secagem	37
Figura 7- Equipamento DATACOLOR	37
Figura 8- pHmêtro	38
Figura 9-ATR Platinum.....	39
Figura 10- Efeito dos reagentes na reversão de alvura (%ISO)	42
Figura 11-Alvura dos estágios finais de branqueamento (% ISO)	45
Figura 12- Quantidade de reagente como Cloro (kg de cloro/t a.s.)	46
Figura 13-Viscosidade dos estágios finais de branqueamento (cP)	48
Figura 14- Espectros no Infravermelho: A – polpa branqueada até estágio D_1 ; B - Estágio final de branqueamento D_2	51
Figura 15- Espectros no Infravermelho da sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$: A – polpa branqueada até estágio D_1 ; B - Estágio final de branqueamento D_2	52
Figura 16- Espectros no Infravermelho $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$: A – polpa branqueada até estágio D_1 ; B -Estágio final de branqueamento D_2	53
Figura 17- Espectros no Infravermelho $A_{HT}D_0(PO)$: A – polpa branqueada até estágio D_0 ; B -Estágio final de branqueamento PO	54
Figura 18- Espectros no Infravermelho $A_{HT}D_0(PO)D_1$: A – polpa branqueada até estágio D_0 ; B -Estágio de branqueamento PO ; C - Estágio final de branqueamento D_1	56
Figura 19- Banda de absorção da carbonila para $D_0(E+P)D_1D_2$	57
Figura 20- Banda de absorção da carbonila para $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$	58
Figura 21- Banda de absorção da carbonila para $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$	60
Figura 22- Banda de absorção da carbonila para $A_{HT}D_0(PO)$	61
Figura 23- Banda de absorção da carbonila para $A_{HT}D_0(PO)D_1$	63
Figura 24-Efeito do pH na reversão de alvura do estágio D_2	65
Figura 25-Efeito do pH na reversão de alvura do estágio P	66
Figura 26-Efeito do pH na reversão de alvura do estágio PO	66

Figura 27-Efeito do pH na reversão de alvura no estágio de dioxidação final precedido de PO.	
.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tipos de ligações e suas bandas	24
Tabela 2- Condições gerais do processo de branqueamento.	32
Tabela 3- Métodos da TAPPI utilizados nas análises da polpa.	36
Tabela 4- Resultados médios de reversão de alvura, alvura e viscosidade acompanhados do desvio padrão.....	41
Tabela 5- Valores do pH residual comparando com a literatura.	64
Tabela 6-Influencia do pH na reversão de alvura.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.s.	Absolutamente seca
HexA	Ácido hexenurônicos
Alvura A.D.	Alvura de folhas secas ao ar (<i>Air Dry</i>)
Alvura O.D.	Alvura de folhas secas em estufa (<i>Oven Dry</i>)
D₀	Branqueamento com dióxido de cloro no primeiro estágio
D₁	Branqueamento com dióxido de cloro no segundo estágio
D₂	Branqueamento com dióxido de cloro no estágio final
E+P	Estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio
ECF	Livre de cloro elementar (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
FK	Fator kappa
ISO	<i>International Standart Organization</i>
LCC's	Complexos de carboidrato e lignina.
NK	Número 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.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Branqueamento	4
3.2. Estágios de branqueamento.....	7
3.2.1. Dióxido de Cloro (D)	7
3.2.2. Estágio com Peróxido de hidrogênio (P).....	9
3.2.3. Extração alcalina em presença do peróxido de hidrogênio (E+P)	12
3.2.4. Hidrólise ácida em alta temperatura.....	12
3.2.5. Peróxido pressurizado com oxigênio	13
3.3. Propriedades da polpa	13
3.3.1. Viscosidade	13
3.3.2. Alvura.....	14
3.4. Reversão de alvura.....	15
3.4.1. Grupos cromóforos.....	16
3.5. Fatores que influenciam a estabilidade da alvura	17
3.5.1. Efeito da matéria-prima.....	17
3.5.2. Efeito da lignina	18
3.5.3. Efeito dos extrativos.....	18
3.5.4. Efeito dos metais	19
3.5.5. Efeito das carbonilas e carboxilas	20
3.5.6. Efeito dos Ácidos hexenurônicos.....	21
3.5.7. Influência de LCC's	22
3.6. Infravermelho.....	23
3.2.1. Preparação da amostra.....	25

3.6.2. Grupos funcionais carbonilados	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Branqueamento	31
4.1.1. Hidrólise ácida em alta temperatura (A_{HT}).....	32
4.1.2. Branqueamento com dióxido de cloro (D_0 , D_1 e D_2)	33
4.1.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)	34
4.1.4. Branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado (PO)	34
4.1.5. Peróxido de hidrogênio (P)	35
4.2. Métodos de análise da polpa	36
4.2.1. Formação de folhas	36
4.2.2. Alvura A.D % ISO	37
4.2.3. Determinação de alvura O.D. % ISO (Reversão).....	38
4.3. Análise de pH.....	38
4.4. Análise de infravermelho	39
4.5. Análise estatística	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Estágio final de branqueamento.....	40
5.1.1. Reversão de alvura	41
5.1.2. Alvura.....	45
5.1.3. Quantidade de reagente como Cloro	46
5.1.4. Viscosidade	47
5.1.5. Análise conjunta dos resultados	49
5.2. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV).....	50
5.2.1. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $D_0(E+P)D_1D_2$	51
5.2.2. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$	52

5.2.3. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$	53
5.2.4. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $A_{HT}D_0(PO)$	54
5.2.5. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$	55
5.3. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas	57
5.3.1. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas da sequência de branqueamento $D_0(E+P)D_1D_2$	57
5.3.2. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas da sequência de branqueamento $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$	58
5.3.3. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas da sequência de branqueamento $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$	59
5.3.4. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas do estágio PO ..	61
5.4. Influência do pH	64
5.4.1. Efeito da variação do pH na reversão de alvura.....	64
6. CONCLUSÕES	69
7. REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

O setor de papel e celulose tem grande importância econômica no país, e a produção de polpa de celulose branqueada têm sido alvo de estudos para melhoria das propriedades do produto final. Uma das propriedades primordiais para qualificar a polpa no mercado é a alvura e sua estabilidade.

Após o branqueamento, a polpa deve atingir $90 \pm 0,5\%$ ISO de alvura e esta deve se manter estável em todo processo que compreende o transporte, manuseio e armazenamento, até o consumidor final. O branqueamento objetiva a remoção de grupos cromóforos, compostos que dão cor à polpa, tais como: lignina, extrativos, grupos carbonilas e carboxilas, complexos de carboidrato e lignina (LCC's), e metais, visando atingir a alvura mínima exigida para comercialização da polpa. A deficiência na remoção destes compostos causa reversão de alvura.

A utilização de diferentes reagentes de branqueamento efetiva a melhor eficiência na remoção dos grupos cromóforos e, conseqüentemente, melhoram a estabilidade da alvura. Deve-se tomar cuidado, no entanto, para não promover a degradação excessiva dos carboidratos com a utilização de reagentes menos seletivos, ou na utilização de reagentes em excesso. Portanto, nos estágios da sequência de branqueamento o objetivo é combinar reagentes que removam os grupos cromóforos, melhorando a estabilidade da alvura e evitando a redução significativa da viscosidade da polpa.

A hidrólise ácida em alta temperatura é eficiente na remoção dos ácidos hexenurônicos e dos metais, e reduz a viscosidade da polpa. A extração alcalina com peróxido de hidrogênio remove os extrativos e os componentes degradados no estágio anterior, proporcionando melhor eficiência dos reagentes nos estágios posteriores. A utilização do peróxido de hidrogênio visa à remoção de LCC's e grupos carbonilas, principalmente, por ser um reagente que causa certa degradação dos carboidratos. O dióxido de cloro é um reagente com alto poder de oxidação e, além disso, é seletivo. Portanto, o estudo de sequências de branqueamento com diferentes combinações traz grande vantagem competitiva no mercado.

Para verificar a eficiência dos reagentes químicos utilizados na sequência de branqueamento na remoção dos grupos cromóforos presentes na polpa, a análise de infravermelho é uma ferramenta primordial, visto que de acordo com as bandas de absorção dos diferentes grupos químicos é possível avaliar a presença dos mesmos na polpa. A análise das bandas de absorção dos grupos químicos visando evidenciar a presença dos mesmos após

a utilização do estágio de branqueamento em questão pode ser feita comparando a presença destes compostos antes e após o estágio.

Além dos compostos cromóforos presentes na polpa, os pH dos estágios de branqueamentos devem ser otimizados para minimizar seu efeito na reversão de alvura. A avaliação de uma faixa de pH ideal é de suma importância para melhorar as propriedades ópticas da polpa.

Visando obter o melhor resultado de estabilidade de alvura, o direcionamento do estudo deve aliar as vantagens de cada reagente de branqueamento na remoção dos grupos cromóforos, com a influência do pH final de cada sequência de branqueamento, com a menor degradação dos carboidratos e consumo de reagente como cloro.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar através da espectroscopia na região do infravermelho a eficiência dos diferentes reagentes de branqueamento na remoção dos grupos carbonilas. Avaliar também sua influência na remoção dos grupos cromóforos que causam reversão de alvura e, analisar o efeito do pH na estabilidade de alvura.

2.1. Objetivos específicos

- Realizar o branqueamento das polpas de celulose deslignificada com oxigênio em diferentes sequências de branqueamento;
- Avaliar a influência dos reagentes químicos utilizados na estabilidade da alvura;
- Analisar a influência do pH na reversão de alvura;
- Avaliar quais grupos químicos, quando removidos da polpa nos estágios de branqueamento promove melhor estabilidade da alvura, através da análise de infravermelho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentado o referencial teórico tomado como base para a realização deste trabalho. Serão tratados os assuntos relativos à reversão de alvura, reagentes de branqueamento, influência do pH nos estágios finais e compostos presentes na polpa que influenciam na estabilidade da alvura.

3.1. Branqueamento

Colodette e Santos (2015) definem o branqueamento como um tratamento físico-químico que melhora as propriedades da polpa celulósica, alvejando e limpando a polpa através da remoção de substâncias que absorvem luz. O objetivo do branqueamento é remover as substâncias cromóforas remanescentes na polpa após a polpação e deslignificação com oxigênio, visando à obtenção de uma alvura elevada e estável, sem comprometer suas características físicas, com menor consumo de reagente e com o mínimo de danos ao meio ambiente.

O branqueamento envolve reações que removam e/ ou alterem as substâncias cromóforas presentes na polpa. Qualquer substância química capaz de reagir e diminuir a conjugação de elétrons de uma molécula colorida é um potencial agente branqueador. Os elétrons conjugados emitem diversas cores, através da excitação dos elétrons ao absorver energia ou a luz na região visível. A alteração da conjugação das moléculas ocorre por redução ou oxidação das duplas ligações. No entanto, é importante utilizar um reagente de branqueamento que preserve a celulose, evitando sua oxidação ou hidrólise (COLODETTE, 2011).

Para a produção de um produto de maior competitividade no mercado de celulose e papel é necessário que as sequências de branqueamento, removam os grupos cromóforos presentes na polpa e resulte em uma alvura mínima de 90% ISO que se mantenha estável.

A escolha da sequência de branqueamento é de fundamental importância já que influencia a estabilidade da alvura da polpa final (BUCHERT et al.,1997 *apud* SÊCO, 2006). Isto é explicado através do fenômeno de reversão de alvura definida de acordo com os compostos residuais presentes na polpa (lignina residual, ácido hexenurônico, polissacarídeos oxidados, extrativos e metais de transição) e cujo teor depende do processo de branqueamento aplicado (SÊCO, 2006).

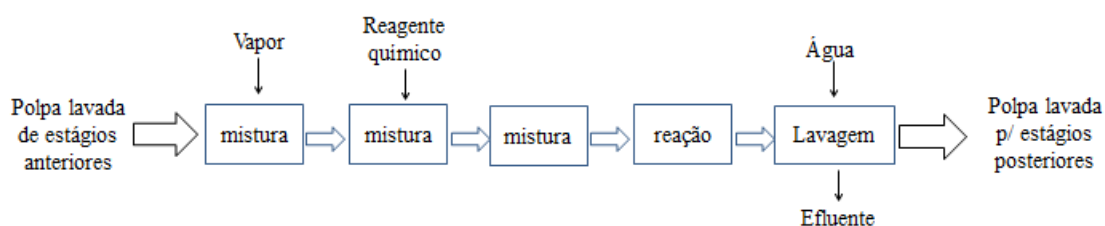
Chirat e La Chapelle (1999) em seu trabalho utilizaram sequências de branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free*) e TCF (*Totally Chlorine Free*), e verificaram que a polpa branqueada por sequências ECF apresentam índices de kappa residuais e teores de grupos carboxilas inferiores as de sequências TCF, além da maior estabilidade de alvura proporcionada.

Eiras, Colodette (2003) em seus estudos verificaram que a estabilidade da alvura em sequências ECF de polpas kraft de eucalipto pré-deslignificadas com oxigênio com estágio final de peróxido de hidrogênio é maior em relação às sequências com um estágio final de dióxido de cloro.

A aplicação moderada de reagentes distribuídos em vários estágios de branqueamento proporciona maior eficiência e seletividade. O motivo principal da utilização de estágios é a incapacidade de combinar, simultaneamente, a oxidação eficaz dos grupos cromóforos e a remoção do material oxidado (COLODETTE; SANTOS, 2015).

De acordo com Colodette et al. (2002) o processo de branqueamento industrial é efetuado em torres, em sequências de dois a nove estágios. O estágio consiste na mistura da polpa com reagentes químicos e vapor, na reação dessa mistura e na lavagem da polpa após a reação, como indicado na Figura 1.

Figura 1- Fases de um estágio de branqueamento



Fonte: Colodette et al. (2002).

Após cada estágio de branqueamento é necessário a lavagem da polpa, para remoção do que foi oxidado, que ao sair junto com a água expõem novas superfícies à ação do oxidante do estágio seguinte. O sistema de lavagem da polpa é em contracorrente, para economizar água, energia e reagentes químicos (COLODETTE et al., 2002).

Como foi dito anteriormente no branqueamento são aplicados reagentes químicos que modificam quimicamente as substâncias cromóforas, com posterior remoção através de lavagem, alvejando a polpa desta maneira. O branqueamento é considerado uma continuação da polpação e ocorre por oxidação e extração dos grupos cromóforos por meio de reagentes

apropriados, e em vários estágios. A sequência de branqueamento é dividida em três etapas: deslignificação, dissolução dos fragmentos da lignina em álcali (extração alcalina) e oxidação dos grupos cromóforos, alveamento (ALMEIDA et al., 2013).

Na sequência $D_0(E+P)D_1D_2$, por exemplo, a função dos estágios de branqueamento se dividem em: D_0 - pré- branqueamento, $E+P$ - deslignificação, D_1 e D_2 - alveamento.

As principais variáveis de cada etapa de branqueamento são temperatura, tempo, concentração de reagentes, consistência, pH e eficiência na lavagem:

- O pH influencia as reações de branqueamento e seu controle é feito com a adição de ácidos e álcalis antes da mistura do reagente de branqueamento com a polpa. Um cuidado deve ser tomado com relação a residuais elevados de reagentes, pois causam uma série de prejuízos (danos à polpa, perda de reagente, qualidade do efluente).
- A consistência afeta a concentração de reagentes, bem como a penetração dos mesmos e o tipo de equipamento a ser utilizado.
- A temperatura e o tempo estão associados. A temperatura é responsável pela velocidade de reação de acordo com a concentração de reagentes.

Mantendo todas as variáveis em equilíbrio é possível atingir o grau de alvura pretendido, com menor degradação dos carboidratos (COLODETTE; SANTOS, 2015).

O impacto devido às alterações químicas que ocorrem na polpa, degradação da celulose, devem ser consideradas em relação à estabilidade alvura da polpa. Os hidratos de carbono são muito vulneráveis ao ataque por vários agentes de oxidação (DENCE; REEVE, 1996).

Os grupos hidroxilas na estrutura da celulose fazem com que a molécula seja muito reativa com relação às numerosas reações químicas que ocorrem durante a formação da polpa e branqueamento, tendo por resultado a formação de grupos carbonila e carboxilas. E a presença desses grupos oxidados são prejudiciais à alvura da polpa branqueada. (WEIR; MILLER, 2000 *apud* BARBOSA et al., 2013).

De acordo com Colodette; Santos (2015) a eficiência do branqueamento é determinado pelos parâmetros:

- Propriedades ópticas da polpa: alvura, brancura, opacidade e reversão de alvura.
- Número Kappa: conteúdo de cromóforos presentes na polpa. O kappa determina o grau de deslignificação antes do branqueamento e é necessário no cálculo da quantidade de reagente nos estágios posteriores. O número kappa representa, além do teor de lignina residual, o teor de ácidos hexenurônicos e a presença de outras

estruturas oxidáveis na polpa. Em polpas kraft provenientes de folhosas, previamente deslignificada com oxigênio, mais de 50% do kappa pode ser corresponder à ácidos hexenurônicos (COSTA; COLODETTE, 2002).

- Viscosidade: um parâmetro que indica o grau de degradação dos carboidratos, esta relacionada com o grau de polimerização da celulose e, conseqüentemente com a resistência do papel.

A estabilidade da alvura é afetada pelo tempo de reação da polpa com os reagentes de branqueamento. Além disso, quanto mais tempo a polpa é mantida à temperatura muito elevada, mais intensa é a degradação dos carboidratos (VUORINEN et al., 2003).

O estágio final de branqueamento é determinante para os padrões de qualidade da celulose branqueada, pois influencia nas propriedades ópticas e também na resistência da polpa, no entanto essa é uma das áreas menos investigadas na produção de celulose. A dificuldade está na determinação da natureza dos cromóforos remanescentes nas últimas fases do processo de branqueamento (LOUREIRO, 2012).

3.2. Estágios de branqueamento

3.2.1. Dióxido de Cloro (D)

O Dióxido de cloro (ClO_2) é um gás amarelo, de odor penetrante, muito corrosivo e tóxico, tem como função oxidar, solubilizar e descolorir a lignina. Suas vantagens são: produção de polpa de elevada alvura, estabilidade da alvura, redução da toxidez, menor impacto ambiental, e seletividade (pouco dano aos carboidratos) (COLODETTE; SANTOS, 2015). É um agente eletrofílico que ataca predominantemente os anéis aromáticos de lignina contendo grupos fenólicos livres (ALMEIDA et al., 2013).

De acordo com Vantorim (2004) o uso industrial do dióxido de cloro iniciou-se visando a redução da formação de organoclorados no efluente de branqueamento, e o aumento da seletividade do processo, ou seja, efetuar um branqueamento eficaz, mas sem que os carboidratos fossem degradados. Este agente oxidante é muito eficaz na deslignificação e no ganho de alvura, e deve assegurar que a reversão de alvura seja a menor possível.

O dióxido de cloro é eficiente na obtenção de alvura elevada e boas propriedades mecânicas. Suas reações químicas são muito complexas, e a formação de produtos depende do pH e da temperatura de reação (SPENGEL et al., 1994).

De acordo com ALMEIDA et al. (2013), o Dióxido de Cloro é normalmente o primeiro estágio em fábricas que utilizam sequências ECF. A quantidade empregada depende da alvura desejada, do tipo de polpa e do teor de lignina, e é muito importante que haja um residual no final do estágio de dioxidação, evitando o amarelecimento da polpa. O pH deve ser mantido abaixo de 7 para manter a seletividade do estágio, numa planta com mais de um estágio de dioxidação trabalha-se com pH de 2 a 3 no primeiro estágio, e no segundo, um pH próximo de 5, pois essa faixa permite a produção do íon hipoclorito na reação com os carboidratos, eficiente na remoção dos cromóforos.

No branqueamento com dióxido de cloro pode ocorrer degradação dos carboidratos, não pela presença do dióxido, e sim por espécies químicas derivadas do dióxido, cloro e ácido hipocloroso (JARDIM; SANTOS, 2015).

As reações químicas do dióxido de cloro são muito complexas, e a formação dos produtos depende do pH e da temperatura de reação. Quando o dióxido de cloro reage com a polpa, pode ser convertido em cloro (Cl_2), ácido hipocloroso (HClO), íons clorito (ClO_2^-) e íons clorato (ClO_3^-). A proporção do clorito aumenta com o aumento do pH, enquanto os íons clorato diminui (DENCE; REEVE, 1996). O íon clorato deve ser evitado, pois diminui o poder de oxidação do dióxido. Já uma grande formação de clorito proporciona a regeneração do dióxido. A concentração mínima de íons clorato e clorito ocorre em pH 3,8 (HART; CONNELL, 2008 *apud* BATALHA et al., 2015).

Sob condições ácidas, os íons clorito se decompõem em dióxido de cloro e íons cloreto. O dióxido de cloro reage com a polpa, formando ácido hipocloroso, que em parte é convertido a cloro elementar, por hidrólise. O ácido hipocloroso e o cloro reagem com a polpa, produzindo íons cloreto e matéria orgânica clorada (DENCE; REEVE, 1996), devido à degradação da celulose.

O estágio D é ótimo em pH 3,5, no caso do D0, o poder de oxidação do dióxido se mantém constante mesmo quando o pH cai abaixo de 3. No estágio D1 e D2 a eficiência máxima é entre 3 e 4, para evitar a formação de clorato (BATALHA et al., 2015).

A dosagem de reagente de branqueamento deve ser adequada a cada polpa, de acordo com o número kappa da mesma. Costa et al. (2003), concluiu em seu estudo que a utilização de menor quantidade de dióxido de cloro resultou em maior estabilidade de alvura da polpa devido a menor formação de grupos carbonilas nesse estágio, pois a dosagem adequada dos reagentes minimizou a degradação dos carboidratos.

O dióxido de cloro proporciona maiores rendimentos no branqueamento. Além disso, melhora a alvura e sua estabilidade sem afetar negativamente a qualidade da fibra. (VUORINEN et al., 2003)

Segundo Basta (1995) e seus colaboradores a degradação da celulose, a diminuição da viscosidade, pode acarretar em uma menor ou maior queda da resistência física desta fibra. Deste modo, espera-se que agentes mais seletivos, como é o caso do dióxido de cloro, apresente maior resistência físico-mecânica que os agentes menos seletivos.

3.2.2. Estágio com Peróxido de hidrogênio (P)

Apesar do extraordinário desempenho do dióxido de cloro, em termos de seletividade no branqueamento, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) se apresenta como uma opção vantajosa no estágio final. O peróxido de hidrogênio (estágio P) está agora estabelecido como uma opção eficiente para o estágio final de branqueamento, principalmente em termos de remoção de cromóforos, e na estabilidade da alvura quando comparado ao dióxido de cloro (LOUREIRO et al., 2010). Outra vantagem observada foi à melhoria na refinabilidade e o aumento da resistência à tração da polpa (CARVALHO; CARVALHO; LOUREIRO, 2008).

O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , conquistou uma posição de destaque na atualidade, tanto na deslignificação com oxigênio, na extração alcalina, quanto no estágio final. Este reagente remove parcialmente a lignina e transforma, também, grupos cromóforos em grupos carboxílicos incolores, por meio da ação alvejante. As principais vantagens são a redução da reversão de alvura e a diminuição de produtos clorados no efluente. Mas não é um reagente seletivo, e, portanto causa degradação dos carboidratos. A dosagem deve ser feita de acordo com a matéria-prima, e o suficiente para manter um residual e evitar a reversão de alvura (ALMEIDA et al., 2013).

De acordo com Colodette e Santos (2015) o peróxido de hidrogênio possui a vantagem de produzir efluente livre de cloro, ter eficiência na oxidação e remoção da lignina.

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

Metais de transição como o manganês, o ferro e o cobre comprometem a eficiência deste estágio, pois podem participar das reações de degradação do peróxido de hidrogênio,

formando radicais hidroxilas, causando a oxidação das cadeias celulósicas e contribuindo para o escurecimento da polpa (BRASILEIRO, COLODETTE, PILÓ-VELOSO, 2001), portanto a remoção destes metais por hidrólise ácida em alta temperatura antes do branqueamento é vantajoso.

A faixa de pH adequada para se trabalhar com peróxido está entre 10,8 e 12,2. A partir desta faixa são obtidas as alvuras finais mais elevadas. Durante o branqueamento, o pH diminui em função da formação de ácidos orgânicos. A quantidade de reagente varia de acordo com o teor de peróxido e a consistência da pasta (NAVARRO, 2004).

De acordo com Silva (2001), o estágio de peróxido de hidrogênio (P) final é realizado nas seguintes condições: consistência de 10%, tempo de retenção de 120 minutos e pH final de 10,5.

O nível dos cromóforos carbonilas e carboxilas em sequências de branqueamento com estágio final P (DEDP) é menor que em estágio final D (DEDD) e pré-determina a maior estabilidade da alvura. Também ficou afirmado que sob condições alcalinas de peroxidação final, a maior parte dos compostos oxidados degradados são lixiviados da polpa (LOUREIRO et al., 2012). A explicação para tais resultados pôde ser confirmada pelo fato de que o peróxido de hidrogênio reage com as carbonilas convertendo-as em carboxilas, que são solúveis em meio alcalino e, portanto removidas neste estágio.

O peróxido de hidrogênio reage com os grupos carbonilas presentes na polpa e minimiza seu efeito na reversão de alvura (LACHENAL; NGUYEN-ITU, 1993). Oliveira et al. (2006) afirma que processos de branqueamentos que removem toda a lignina e, ou as carbonilas causam também o aumento dos grupos carboxílicos, removidos em estágios alcalinos, como no estágio de peroxidação.

No estudo de Comelato (2009), a substituição do estágio final com dióxido de cloro por peróxido de hidrogênio trouxe os melhores resultados com relação a estabilidade da alvura.

Colodette et al. (1993) também verificou em seu trabalho que a maior estabilidade de alvura pode ser verificada para as polpas terminadas em peróxido. Este fato aponta os grupos carbonilas como principais causadores da reversão de alvura. Sequências terminadas com P final produzem polpas com menor reversão, em relação às sequências terminadas com D, pois o peróxido de hidrogênio é reconhecido como um destruidor de grupos carbonilas.

Eiras, Colodette (2003) também observou em seus estudos a redução da reversão de alvura com sequências de branqueamento de peroxidação final, e explicou o resultado pela capacidade do peróxido de hidrogênio reagir com os grupos carbonilas presentes na polpa.

Sêco (2006) afirmou ainda que o efeito do peróxido de hidrogénio na redução do teor de grupos carbonilas é notório. No entanto, não é possível afirmar que a redução no teor de grupos carbonila justifica integralmente os resultados obtidos com a peroxidação final. Importa ainda referir que no caso da sequência DEDP, a diminuição no teor de grupos carbonilas não é acompanhada por um aumento no teor de grupos carboxilas, sugerindo que os ácidos carboxílicos formados durante o estágio P constituem uma fração solúvel devido à sua baixa massa molecular.

Vuorinen et al. (2003) verificaram em seu trabalho que um estágio P final é mais favorável 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 quinóides é uma das principais reações do peróxido de hidrogênio alcalino em processos de branqueamento.

Devido às diferenças notáveis em reversão de alvura entre as polpas branqueadas com dioxidação ou peroxidação final, sem correlacionar ao seu teor de HexA, pode-se atribuir a justificativa na eficiência da remoção das estruturas que foram oxidadas geradas no processo de branqueamento (LOUREIRO, 2012), e que causam reverão de alvura.

Em seu estudo Loureiro (2012) fez uma análise comparativa dos grupos cromóforos das polpas provenientes de estágios finais com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio e, particularmente, das xilanas presentes na polpa. Com a UV-visível reflectância difusa e UV-espectroscopia Raman foi possível observar que há diferença significativa na reversão de alvura entre polpas DED branqueada por um peróxido de hidrogênio final (DEDP) ou dióxido de cloro (DEDD), resultado de uma quantidade diferente de polissacarídeos parcialmente degradados e complexos de carboidrato lignina envolvido na decomposição hidrotérmica. O teor de estruturas parcialmente oxidado foi significativamente maior no DEDD que na polpa branqueada DEDP, explicando o fato de nesta sequência ser observado a maior reversão de alvura. No entanto, a quantidade de estruturas oxidadas na polpa não é exclusivamente o resultado de um reagente específico de branqueamento (grau de degradação), mas sim a consequência da retenção destas estruturas sob condições de branqueamento específicos. Nas condições alcalinas do branqueamento com peróxido a maior parte dos compostos oxidados degradadas são lixiviados da polpa, diminuindo, assim, a sua contribuição na reversão de alvura.

3.2.3. Extração alcalina em presença do peróxido de hidrogênio (E+P)

A extração alcalina tem por objetivo a remoção dos compostos coloridos da polpa parcialmente branqueada, solubilizando os compostos oxidados em solução alcalina. O peróxido de hidrogênio é empregado para diminuir a carga de regentes clorados nos estágios posteriores, com objetivo de elevar a alvura da polpa (ALMEIDA et al., 2013).

A extração alcalina intermediária às sequências remove a lignina clorada e oxidada presente na polpa celulósica elevando a alvura, e permite a redução da aplicação de dióxido de cloro nos estágios posteriores (COMELATO, 2009).

Para a utilização de peróxido de hidrogênio deve-se utilizar valores de pH próximos a 10,8. Portanto, o estágio de extração alcalina é um ponto ideal de adição de peróxido nas sequências de branqueamento convencionais. A remoção de uma quantidade maior de lignina ocorre quando se eleva o pH, que, ao final do estágio, deve estar em torno de 10,8 a 12,2. Acima de 12,2 haverá perda de soda e abaixo de 10,8 não haverá soda suficiente para completar a extração. A carga inicial do álcali é proporcional à lignina residual (NAVARRO, 2004).

3.2.4. Hidrólise ácida em alta temperatura

Segundo Almeida et al. (2013), a hidrólise ácida remove os ácidos hexenurônicos, levando a vantagem da redução no consumo de dióxido de cloro no branqueamento da polpa. Esse estágio é eficiente na remoção de metais, e redução da reversão de alvura.

Os HexA não reagem com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, mas reage com o dióxido de cloro (JARDIM; SANTOS, 2015). Como essas substâncias consomem muito reagente de branqueamento, por isso uma alternativa viável é a utilização da hidrólise ácida em alta temperatura que remove os HexA.

A hidrólise ácida a alta temperatura reduz o número kappa em até 50%, resultando em economia na quantidade de reagentes químicos nos estágios posteriores (VUORINEN et al. , 1997). Além disso, o estágio ácido tem potencial para elevar o valor e a estabilidade de alvura da polpa branqueada (COMELATO, 2009).

De acordo com Silva (2001) o estágio ácido para polpa kraft de eucalipto deve ser efetuado com as condições ideais: temperatura de 95°C, pH 3,0 e tempo de reação de 120 minutos.

A hidrólise ácida pode causar perdas de viscosidade e rendimento (SILVA, 2001) e, por isso, deve ser muito bem otimizada para cada polpa.

3.2.5. Peróxido pressurizado com oxigênio

O peróxido de hidrogênio pressurizado com oxigênio (PO) é dito como uma alternativa para melhorar a eficiência do processo convencional de branqueamento com peróxido de hidrogênio. O processo PO caracteriza-se pela aplicação de um estágio pressurizado de 4,5 a 7 atmosferas, com 10 a 15 kg/tsa 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).

No trabalho de Ventrone et al. (2009) o rendimento do branqueamento sofreu grande influência nos estágios alcalinos, rendimentos mais altos foram obtidos nas sequências contendo apenas um estágio de peróxido pressurizado. Também foi observado elevada alvura, isso ocorre pela alta eficiência de etapas alcalinas à quente, na remoção de impurezas da polpa. O controle da alvura final desejada foi obtido, simplesmente, pelo ajuste da dosagem de peróxido no último estágio do branqueamento. Uma alta flexibilidade do ponto de vista de teto de alvura é particularmente interessante no branqueamento de celulose com o estágio PO.

No trabalho de Eiras, Colodette e Carvalho (2005), sequências com PO resultaram em baixa reversão de alvura, ou seja, além da elevada alvura obtida neste estágio, é vantajosa ainda a estabilidade da mesma.

3.3. Propriedades da polpa

3.3.1. Viscosidade

D'Almeida (1998) define a viscosidade com uma medida indireta do grau médio de polimerização da celulose. Essa medida está ligada a degradação da celulose (decréscimo da massa molar) resultante da ação do aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes.

Durante o branqueamento, ocorre uma 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, quantidade de reagentes para cada um dos estágios a serem estudados (VENTORIM, 2009).

Comelato (2009) verificou em seu trabalho que ocorre diminuição da viscosidade conforme o aumento do fator kappa utilizado, apesar do dióxido de cloro não degradar carboidratos. Esta diminuição da viscosidade pode ser explicada pelo equilíbrio do dióxido de cloro com o cloro elementar no estágio de dioxidação. Com base neste argumento, conclui-se que cloro gerado no estágio de dioxidação ataca severamente os carboidratos, o que leva ao aumento da reversão de alvura. Ainda de acordo com a autora as menores viscosidades medidas foram nas amostras com P no estágio final, isso se deve a menor seletividade deste reagente. Portanto, os branqueamentos com dióxido do cloro no estágio final são mais seletivos que com peróxido de hidrogênio para todos os valores de fator kappa.

Basta, Wane, Mueller (1995) afirmam que a degradação da celulose, diminuição do grau médio de polimerização das cadeias de celulose na fibra, pode causar uma menor ou maior queda da resistência física desta fibra. De certa maneira a viscosidade também é um indicativo da resistência das fibras. Deste modo, espera-se que agentes mais seletivos, como é o caso do dióxido de cloro, produzam polpas com maior resistência físico-mecânica.

3.3.2. Alvura

A alvura é o valor da reflectância de um espécime na faixa azul do espectro visível, no comprimento de onda de 457nm (DENCE; REEVE, 1996). Polpas não branqueadas possuem coloração marrom porque absorvem fração significativa da luz azul através dos componentes cromóforos.

O termo alvura é muitas vezes confundido com brancura, embora ambos sejam utilizados para avaliar o grau de remoção dos compostos cromóforos da polpa, eles têm significados diferentes. A alvura é a medida física (reflectância 457nm), enquanto a brancura se baseia em como o olho humano percebe a interação visível com a superfície da folha (reflectância em toda faixa do espectro visível, 400 a 700nm) (COLODETTE; SANTOS, 2015).

Colodette (2000) define a alvura como um valor numérico de reflectância de um espécime na porção azul do espectro (457nm) quando comparada à reflectância no mesmo comprimento de onda de um padrão, cuja reflectância é de aproximadamente 100%, óxido de magnésio por exemplo. O intervalo de alvura vai de 0% (preto absoluto) a 100% (relativo ao padrão MgO, que possui alvura absoluta de cerca de 96%) e tem por objetivo avaliar a eficiência do branqueamento em remover os compostos cromóforos da polpa de celulose.

Comelato (2009) em seu estudo avaliou as sequências D(E+P)DP e D(E+P)DD, e verificou em seus resultados que os maiores valores de alvura foram atingidos pela sequência com peróxido de hidrogênio no estágio final. Para efeito de comparação, as amostras avaliadas na pesquisa da autora foram as que atingiram a alvura de 90% ISO e que necessitaram de menores cargas de ClO_2 ou H_2O_2 no estágio final, pois apresentam menores custos para a mesma eficiência.

3.4. Reversão de alvura

A estabilidade da alvura é um parâmetro de suma importância principalmente nos casos de exportação, onde a polpa fica armazenada em navios sob influência de luz e temperatura, até seu destino final. Portanto, a capacidade da polpa em permanecer com a alvura estável por um período de tempo é muito importante (COMELATO, 2009).

O fenômeno da 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 (incluindo ácidos hexenurônicos), grupos carbonilas, pH, etc. (OLIVEIRA et al., 2006).

A definição da reversão de alvura de acordo com Pinheiro (2005) está na estabilidade de alvura mensurada pela diferença entre a alvura antes e após o tratamento térmico em estufa (R457 %ISO). Ventorim (2009) cita que a formação de grupos cromóforos se dá quando a lignina residual reage com luz e/ou calor e oxigênio, ocasionando a formação de radicais.

A estabilidade da alvura é importante pelo fato de que polpas com alvuras de mercado contêm pequenas quantidades de substâncias com grupos leucocromóforos, ou seja, substâncias que ainda poderão vir a ser cromóforas (COSTA; COLODETTE, 2002).

A reversão de alvura depende muito da composição química da polpa. A contribuição na reversão de alvura é dependente tanto da matéria-prima de origem quanto dos processos de polpação e branqueamento. Mas o branqueamento é o que mais influencia na reversão, pois cria fontes de instabilidade de alvura e, ou não remove completamente os cromóforos (EIRAS; COLODETTE, 2005).

Durante o branqueamento também ocorre o ataque do grupo terminal redutor de aldeído e dos grupos hidroxilas em meio oxidativo, formando carboxilas e carbonilas em carboidratos degradados, responsáveis por reversão de alvura. Outros precursores da reversão são os ácidos hexenurônicos, traços de lignina residual, complexos lignina-carboidratos,

extrativos e metais de transição. Esses precursores são oxidados durante secagem, enfiamento, estocagem e transporte e causam o amarelamento da polpa (EIRAS; COLODETTE, 2005).

Eiras, Colodette, Carvalho (2005) também afirma que a reversão de alvura é atribuída, principalmente, aos grupos residuais presentes na polpa branqueada, tais como: lignina residual, carboidratos oxidados, ácidos hexenurônicos, extrativos e metais de transição.

Segundo Vilas Boas (2005) a reversão de alvura é resultado de reações químicas e térmicas que ocorrem antes, durante e após o processo de fabricação de celulose e papel. Essas reações podem ser ativadas ou catalisadas devido a diversos fatores externos e internos. O autor cita fatores externos, como sendo aqueles que estão relacionadas às condições atmosféricas de exposição da polpa, como luz, ar, calor, umidade e produtos químicos. Já os fatores internos estão relacionados com a presença de compostos na matéria-prima, como lignina e carboidratos e produtos remanescentes dos estágios de branqueamento anteriores e do cozimento.

A reversão de alvura da polpa é uma consequência da formação de grupos cromóforos e está diretamente relacionada com o teor de ácidos hexenurônicos (EIRAS; COLODETTE; BARBOSA, 2008) e grupos carbonila e carboxílicos. A presença de grupos carbonila em polpa potencializa o efeito de ácidos hexenourônicos na reversão de alvura (CHIRAT; LACHENAL, 1994). Em alguns casos, uma correlação positiva foi observada entre o número permanganato, uma medida indireta de materiais oxidáveis de celulose, e a reversão de alvura (COLODETTE et al., 2004).

Outro fator relacionado à reversão de alvura é a utilização de reagentes incapazes de remover toda a lignina da polpa ou mesmo pela deficiência na remoção desta lignina, que pode ser resultado de lavagem insuficiente conforme Suess e Leporini Filho (2005).

3.4.1. Grupos cromóforos

Grupos cromóforos são criados artificialmente na primeira fase da transformação química da madeira, a formação da pasta kraft, e somente com a utilização de produtos químicos mais seletivos no processo de branqueamento, a lignina residual e os grupos cromóforos podem ser removidos eficazmente, elevando, portanto, a alvura da polpa. No entanto, a alvura da polpa, parâmetro de qualidade mais importante para o mercado de polpa branqueada, pode diminuir seriamente na seção de secagem e durante o armazenamento e transporte dos fardos de celulose, a chamada reversão de alvura (LOUREIRO, 2012).

Os grupos funcionais que dão cor a polpa são chamados de substâncias cromóforas, e são compostas por substâncias orgânicas que possuem ligações insaturadas do tipo C=O, e C=C, originadas na lignina modificada e nos produtos de sua degradação, nos ácidos hexenurônicos, e extrativos. Substâncias cromóforas absorvem radiação na faixa ultravioleta e no espectro visível (ALMEIDA et al., 2013).

A polpa de celulose após remoção da lignina e demais cromóforos deveria ser branca, pois a celulose e a hemicelulose não absorvem luz no espectro visível, no entanto, a luz e a degradação dos carboidratos num ataque mais acentuado dos reagentes alcalinos, especialmente nas hemiceluloses, (ALMEIDA et al., 2013) produzem insaturações que causam reversão de alvura.

3.5. Fatores que influenciam a estabilidade da alvura

O efeito de cada fator ou constituinte químico que afeta a reversão de alvura da polpa será explicado a seguir.

3.5.1. Efeito da matéria-prima

As características morfológicas, físicas e químicas entre árvores de classes, famílias ou espécies distintas, bem como de árvores de uma mesma espécie e ao longo de uma mesma árvore diferem significativamente, evidenciando a anisotropia do material. (FORSSKÅHL, 2000). Colodette et al. (2003) mostraram em seu trabalho, que a variabilidade entre árvores de uma mesma espécie afeta a estabilidade da alvura da polpa após branqueamento. Neste, realizaram ensaios com amostras de madeira de eucalipto proveniente de clones de *E. grandis* × *E. urophylla* e as diferenças obtidas na reversão de alvura das polpas branqueadas foram atribuídas aos componentes da madeira (lignina, extrativos e metais) e ao teor de HexA. Colodette et al. (2003) verificaram ainda que a densidade da madeira, um dos principais parâmetros de qualidade, não se correlaciona com a reversão da alvura.

Em seu estudo Wayman, Anderson, Rapson (1968) verificaram que a região da árvore tem um efeito pronunciado na estabilidade da alvura, pois a reversão de alvura é mais pronunciada em polpa produzida a partir de madeira do cerne. Fato explicado pela elevada concentração de extrativos, sobretudo de natureza fenólica, na zona do cerne.

Com relação à matéria-prima utilizada, um fator importante é o armazenamento. O estudo de Whitman (1957) mostra que a estabilidade da alvura da polpa branqueada decresce

de acordo com o tempo de armazenamento da madeira. Também verificou que esta redução na alvura é menor quando a madeira é descascada antes de ser armazenada. Fenômeno explicado com base em estruturas fenólicas e taninos da casca que penetram na madeira durante o armazenamento ou em micro-organismos causadores de alteração de cor e cuja atividade é favorecida pela presença de casca.

3.5.2. Efeito da lignina

As condições de cozimento modificam a estrutura da lignina residual, afetam o teor de hemiceluloses e determinam a quantidade de HexA presentes na polpa. Deste modo, o cozimento influencia a branqueabilidade e a estabilidade da alvura. A estrutura da lignina residual na polpa depende das variáveis do processo de cozimento e pelo grau de deslignificação. A reatividade da lignina residual frente aos reagentes do branqueamento é dependente de sua estrutura e acessibilidade (DENCE; REEVE, 1996).

A lignina presente na polpa amarelece com o tempo devido à ocorrência de reações térmicas, oxidativas ou fotoquímicas, essas reações são mais intensas com a presença de luz e calor. A reversão de alvura causada pela lignina pode ser considerada como uma reação antioxidativa, que protege os carboidratos da polpa contra oxidação, formando em contrapartida alguns compostos coloridos prejudiciais à alvura (DENCE; REEVE, 1996).

A lignina residual é a principal fonte de instabilidade da alvura. No entanto, após o branqueamento ECF, ela já não é mais a causadora dessa reversão, visto que o residual nessas polpas é muito baixo. (EIRAS; COLODETTE; SILVA, 2009).

3.5.3. Efeito dos extrativos

Extrativos como triglicerídeos, terpenos e terpenóides são facilmente convertidos em grupos cromóforos induzidos pelo calor. Mas após o branqueamento o teor desses componentes é muito baixo, diminuindo assim o efeito negativo dos extrativos na reversão de alvura (COLODETTE; GOMES, 2015).

Sêco (2006) afirma ainda que os extrativos são compostos orgânicos de baixa massa molecular, total ou parcialmente solúveis em solventes orgânicos ou em água. Podem acarretar problemas, como a formação depósitos de *pitch*, quando presentes em quantidade significativa. Contudo, o cozimento e o branqueamento permitem reduzir o teor de extrativos

até níveis muito baixos, principalmente em estágios alcalinos, o que minimiza os efeitos destes componentes na qualidade da pasta final.

De acordo com Costa (1997), uma fração significativa de extrativos insaponificáveis são retidos na polpa marrom, tais como, hidrocarbonetos de cadeia longa, esteróides e fenóis, os quais afetam o processo de branqueamento, prejudicando a qualidade final do produto. Embora a maioria dos extrativos da madeira não apresente cor, existem extrativos de algumas espécies tropicais que contêm grupos fenólicos que contribuem para a formação de compostos coloridos, em decorrência de processos oxidativos (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

3.5.4. Efeito dos metais

Os íons metálicos participam em reações de oxidação-redução. Mesmo em pequena concentração, determinados íons são capazes de iniciar reações redox que desempenham um papel importante na formação de compostos coloridos na polpa (GUPTA, 1970 *apud* SÊCO, 2006). No entanto, os metais são removidos em estágios ácidos durante o branqueamento, o que, torna o seu efeito na reversão pouco significativo.

De acordo com Janson e Forsskåhl (1989), os cátions de ferro e de cobre presentes na madeira são considerados os maiores causadores de reversão de alvura. O efeito dos metais de transição na polpa é ainda mais relevante quando as sequências de branqueamento utilizam estágios com oxigênio, ozônio ou peróxido de hidrogênio. A eficiência e a seletividade destes estágios são negativamente afetadas pela presença de metais de transição. Assim, estes estágios são normalmente antecidos por estágios ácidos (ou lavagem ácida).

Agentes quelantes, grupos carboxilas, especialmente os ácidos hexenurônicos retêm os íons metálicos na polpa. De acordo com Olivera et al. (2006) a hidrólise ácida remove parte significativa dos metais minimizando seu efeito na reversão de alvura.

Forsström, Greschik (2007), analisaram em seus estudos que os metais de transição, tais como Fe, Cu e Mn, são facilmente retidos na polpa, devido a presença dos ácidos hexenurônicos. Ferro e cobre são mais prejudiciais para o envelhecimento em condições úmidas do que o manganês mesmo em baixas concentrações. Estes resultados indicam que o teor de metais da polpa deve ser controlado a fim de evitar grave reversão de alvura.

3.5.5. Efeito das carbonilas e carboxilas

Em seu trabalho Navarro (2004) afirma que embora a celulose e as hemiceluloses, não absorvam a luz na região visível, mas quando grupos carbonilas estão presentes nos carboidratos de uma pasta branqueada, observa-se um amarelamento, reversão de alvura. As carbonilas são resultados da degradação dos carboidratos e que ocorrem através do envelhecimento pela luz ou pelo ataque mais acentuado do álcali durante o cozimento levando a degradação dos carboidratos, especialmente das hemiceluloses.

A celulose e as hemiceluloses possuem carboidratos facilmente oxidados em condições alcalinas ou ácidas. O resultado dessa oxidação é a introdução de grupos carbonilas e carboxilas em várias posições das unidades de glicose presentes na cadeia de celulose, sendo os grupos hidroxilas e aldeídicos os mais susceptíveis ao ataque (D'ALMEIDA, 1988).

Durante o branqueamento ocorrem oxidações no C2, C3 e C6 dos anéis de glicopirranose da celulose, gerando grupos carbonílicos (aldeído e cetonas). Parte dessas estruturas oxidadas pode gerar cromóforos, devido à formação de ligações duplas conjugadas, como resultado de reações de tautomerização de grupos carbonílicos, com formação dos enóis correspondentes (JOHANSSON; GELLERSTEDT, 2000).

A presença de grupos oxidados nos polissacarídeos da pasta afeta a estabilidade da alvura. Theodor, Marraccini (1963) propuseram um mecanismo para a reversão da alvura, onde sugeriram que ocorre uma oxidação direta do grupo aldeído terminal dos polissacarídeos por ação do oxigênio molecular com formação de grupos perácidos. Estes produtos reagem com algumas das unidades da cadeia do polissacarídeo provocando a desidrogenação nas posições C2 e C3, provocando o aparecimento de estruturas insaturadas.

A presença de grupos carbonilas e carboxilas causam a reversão de alvura. Estágios de branqueamento alcalinos produzem polpa com alvura mais estáveis que os estágios ácidos. Esse comportamento é explicado pela eficiente remoção, em condições alcalinas, de traços de grupos carbonilas. (EIRAS; COLODETTE, 2003).

Sêco (2006) concluiu em seu trabalho que as estruturas insaturadas, carbonilas, são mais influentes na reversão de alvura do que os ácidos hexenurônicos.

Chirat e La Chapelle (1999) concluíram em seu estudo que a presença de grupos carbonilas e carboxilas levam a diminuição da alvura. Sendo o efeito mais ou menos pronunciado de acordo com a posição destes grupos funcionais na molécula de celulose.

No trabalho de Oliveira et al. (2006) o teor de grupos carbonilas mostrou boa correlação com a reversão de alvura, ou seja, o impacto negativo dos grupos carbonilas na reversão de alvura é significativo, e mais impactante que o causado pelos grupos carboxilas.

Em geral, o teor de grupos carboxilas de ácidos hexenurônicos presentes na polpa representa uma pequena fração do conteúdo total. Fato relevante uma vez que a presença de ácidos hexenurônicos na polpa afeta negativamente a estabilidade da alvura (SEVASTYANOVA; LI; GELLERSTED, 2006b). O principal contribuinte para o conteúdo total de grupos carboxilas presentes na polpa é o ácido 4-O-metil-glucurônico (BARBOSA et al., 2013).

No trabalho de Barbosa et al. (2013) foi evidenciado que a presença de grupos carboxílicos na polpa contribui significativamente para a reversão de alvura e degradação da celulose branqueada ao longo do tempo.

3.5.6. Efeito dos Ácidos hexenurônicos

Os HexAs são formados durante o cozimento kraft, e sua quantidade varia de acordo com o processo, convencional ou modificado, e, ainda, com condições de álcali e temperatura empregadas no cozimento (VUORINEN et al., 1999). Os HexAs são produtos da conversão do 4-O-metilglucurônico presente nas xilanas da madeira, durante o processo Kraft (JARDIM; SANTOS, 2015). São encontrados principalmente, em polpas de celulose provenientes de madeira de fibra curta, folhosas, pois apresentam maiores teores de hemiceluloses (GELLERSTEDT; LI, 1996).

Quando presentes nas polpas, os HexAs consomem reagentes químicos de branqueamento para serem eliminados. Quando não removidos da polpa de celulose, causam reversão de alvura e funcionam como quelantes, fixando os metais (VOURINEN et al., 1996).

Os HexAs não possuem cor, são classificados como substâncias leucromóforas, em seu estado natural, mas que podem vir a ser coloridos de acordo com alterações químicas por hidrólise e, ou oxidação (COLODETTE; SANTOS, 2015).

Os HexA remanescentes na polpa sofrem hidrólise ácida durante secagem, enfardamento, armazenamento e estocagem, originando cromóforos e leucromóforos (COLODETTE; JARDIM, 2015).

Os ácidos hexenurônicos reage essencialmente com o ozônio, dióxido de cloro e ácido peracético (reagentes eletrofílicos), o que leva ao aumento do consumo destes reagentes. O HexA pode igualmente ser degradado nos estágios de lavagem ácida. (SÊCO, 2006)

O HexA contribui para a formação de compostos clorados (estágios com dióxido de cloro) e do ácido oxálico (estágios com ozônio). Também afeta a branqueabilidade das pastas kraft (VUORINEN et al., 1997) e a sua degradação durante o tratamento térmico desempenha um papel ativo nas reações de reversão de alvura da pasta. Além disso, como este ácido é um quelante forte (GELLERSTEDT; DAHLMAN, 2003), durante a sua degradação pode ainda ocorrer a liberação de íons de metais de transição, podendo a presença destes potencializar o processo de reversão. (LAINE; STENIUS, 1997).

Vourinen et al. (1996) também afirma que os HexA's consomem reagentes químicos de branqueamento e causam reversão de alvura quando não eliminados, pois funcionam como quelantes, fixando os metais. A hidrólise ácida é de suma importância nas sequências de branqueamento, porque remove os ácidos hexenurônicos e os metais ligados aos mesmos.

3.5.7. Influência de LCC's

A existência de ligações covalentes de lignina em carboidratos ou o complexo chamado lignina carboidrato (LCC), como a primeira proposta por Bjorkman (1956), tem sido estudado de forma contínua, mas com incertezas quanto ao tipo, frequência e quantidade destes agregados presentes na polpa (SJÖSTRÖM, 1993).

Os complexos LCC's são muito questionados, pois seu papel ainda é considerado incerto (CHOI; CHOI; FAIX, 2007). A lignina faz ligação covalente com a glucomanana e com a xilana (GELLERSTEDT, 2007). No caso das polpas de eucalipto branqueadas, a hemicelulose principal é a xilana e, portanto, é necessária maior atenção a este componente e sua associação com a lignina. As estruturas condensadas LCC's podem sobreviver todo o processo de branqueamento, contribuindo negativamente na alvura e na reversão de alvura da polpa branqueada (LOUREIRO et al., 2010).

A xilana é uma fonte de cromóforos nos estágios finais de branqueamento da polpa de eucalipto. A análise de espectroscopia de UV-Raman (UV-RR), identificou estes cromóforos restantes como estruturas poli-insaturados pertencentes ao complexo de xilana de lignina (LOUREIRO et al., 2010). Por outro lado, a lavagem ácida (A), proporcionou uma alvura e estabilidade notável à polpa branqueada. Isto foi atribuído à hidrólise dos resíduos restantes de ácido hexenurônico (HexA) e LCC presentes nas polpas (LOUREIRO et al., 2012).

Nos estágios finais do processo de branqueamento a celulose e, especialmente, as hemiceluloses são vulneráveis à oxidação com reagentes de branqueamento. Portanto,

também se espera que o ganho de alvura e reversão seja sensível aos padrões de oxidação de hidratos de carbono com estes produtos químicos (LOUREIRO et al., 2010).

Barbosa et al. (2013) em seu estudo relataram que a maioria dos grupos carboxilas presentes na polpa foram derivadas de hemiceluloses.

3.6. Infravermelho

A espectrometria na região do infravermelho possibilita a determinação de grupos funcionais. Pois a presença de alguns grupos funcionais é de suma importância para o direcionamento de estudos, bem como para classificar algumas amostras com relação a critérios de qualidade estabelecidos.

A medida quantitativa de uma propriedade de interesse em um sistema químico é uma das práticas mais frequentes em química analítica. Na maioria dos casos, essa propriedade trata-se da concentração de uma espécie presente no meio. Contudo, quando se utilizam técnicas instrumentais de análise, a concentração é uma propriedade determinada indiretamente por meio de relação com outra grandeza, como absorção ou emissão de luz, medidas de condutividade ou potencial elétrico, numa prática conhecida como calibração (BARROS NETO et al., 2002).

Silverstein, Bassler e Morrill (1979) afirmam que o espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das micro-ondas é a chamada radiação infravermelha, através da qual é possível identificar e quantificar os compostos químicos presentes, através dos seus espectros.

A porção de maior utilidade neste trabalho está situada entre 4000 e 666 cm^{-1} ($2,5$ a $15\text{ }\mu\text{m}$), chamada infravermelho médio. As regiões do infravermelho próximo, e do infravermelho distante, são respectivamente, 14290 - 4000 cm^{-1} e 700 – 200 cm^{-1} .

Cada molécula possui um espectro característico, mesmo moléculas simples podem produzir espectros extremamente complexos, o que facilita a identificação dos mesmos. O espectro no infravermelho é característico da molécula como um todo, apesar disto, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula, o que facilita a identificação desses grupos bem como a obtenção de informações estruturais úteis, através de simples exames do espectro e consultas a tabelas, principalmente, quando a molécula completa é de uma estrutura complexa (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979). As posições das bandas são apresentadas

em comprimento de onda ou número de ondas. As bandas indicadas para cada tipo de ligação estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Tipos de ligações e suas bandas

C-C; C-O; C-N	1300-800 cm^{-1} (7,7-12,5 μm)
C=C; C=O; C=N; N=O	1900-1500 cm^{-1} (5,3-6,7 μm)
$\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{C}\equiv\text{N}$	2300-2000 cm^{-1} (4,4-5,0 μm)
C-H; O-H; N-H	3800-2700 cm^{-1} (2,6-3,7 μm)

De acordo com, Silverstein, Bassler e Morrill (1979) a radiação infravermelha de frequência na faixa de 10000-100 cm^{-1} quando absorvida é convertida em energia de vibração molecular. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para causar transições eletrônicas e a absorção desta radiação é muito restrita a espécies moleculares que possuem diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e rotacionais. Para absorver radiação infravermelha a molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional.

Quando uma molécula que possui essa variação do momento dipolar vibra, uma variação do momento dipolar ocorre e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular e a consequência é a absorção de radiação. (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

As vibrações são divididas em duas categorias: estiramentos e deformações angulares. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos podendo acontecer de forma simétrica ou assimétrica, enquanto que as deformações angulares são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações e podem acontecer no plano ou fora do plano da molécula. Além desses tipos de vibração, interações ou acoplamentos de vibrações podem ocorrer se as vibrações envolverem ligações de um mesmo átomo central e o resultado disso é uma variação nas características das vibrações envolvidas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Para a região da espectroscopia vibracional correspondente ao infravermelho, os sinais observados são essencialmente as bandas de combinação de estiramentos e deformações angulares de transições fundamentais de ligações X-H, em que X representa átomos de

oxigênio, nitrogênio, carbono, grupos aromáticos e também grupos funcionais importantes como os grupos carbonilas, entre outros que sofrem estiramento (WORKMAN, 1996).

Bandas de absorção provenientes de deformação axial, como C-H, O-H e C=O, permanecem fixos no espectro, independente de interações. A posição exata da banda revela detalhes relevantes a respeito da estrutura. (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979).

As bandas apresentadas para a frequência dos grupos é o resultado do exame de muitos compostos contendo esses grupamentos. Embora as faixas sejam bem definidas, a frequência ou comprimento de onda em que o grupo vai absorver depende de onde ele está na molécula. As frequências dos grupos dependem da ligação com outros grupos. As tabelas de frequência para cada grupo específico, bem como a determinação dos comprimentos de onda, podem ser facilmente encontradas nos apêndices no livro de Bellamy (1968).

A presença de grupos carbonilas causa aumento na reversão de alvura, portanto a espectrometria na região do infravermelho deste estudo visa o direcionamento ao comprimento de onda desse grupo funcional. A frequência de absorção do grupo carbonila no infravermelho depende do grupo químico com o qual está ligada.

3.2.1. Preparação da amostra

Podem-se obter espectros de infravermelho para gases, líquidos e sólidos (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979):

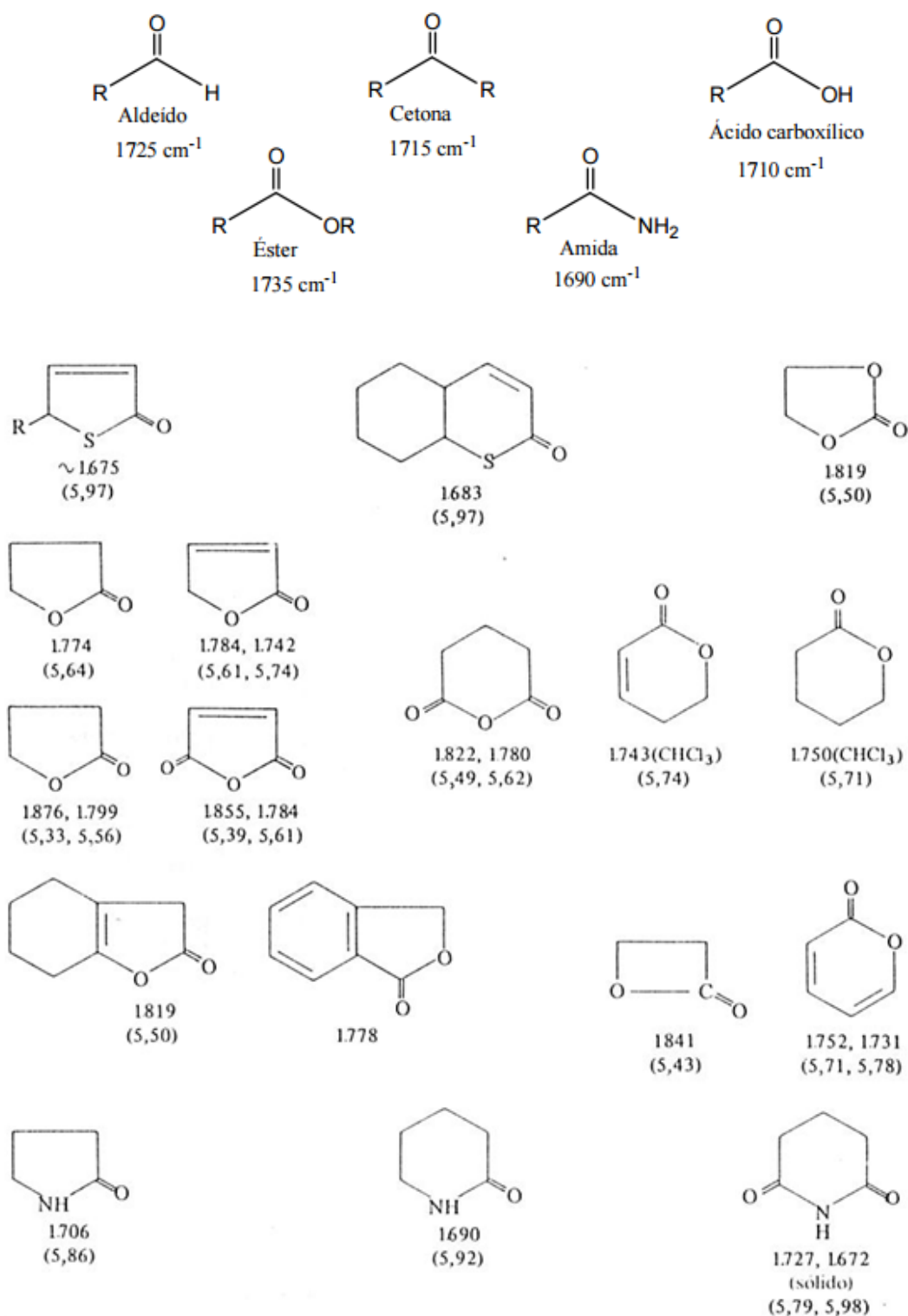
1. Pode-se obter o espectro dos gases ou de líquidos de baixo ponto de ebulição pela expansão da amostra no interior de uma célula previamente evacuada.
2. Os líquidos podem ser examinados em estado puro ou em solução. Os solventes utilizados devem estar seco e ser razoavelmente transparente na região de interesse.
3. Os sólidos são examinados como um pulverizado, um disco prensado ou como um filme vítreo depositado sobre uma placa transparente.

3.6.2. Grupos funcionais carbonilados

A espectroscopia na região do infravermelho é muito utilizada para análises de polpas de celulose oxidadas. A oxidação é caracterizada pela presença de bandas relativas às vibrações de estiramento de carbonilas, grupo responsável pelo aumento da reversão de alvura.

O grupo carbonila fornece um pico de absorção notável nos espectros no infravermelho. Esse grupo está presente nos aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, e demais funções. A frequência de estiramento da ligação dupla carbono-oxigênio dá um pico forte entre 1630 e 1850 cm^{-1} . A banda exata depende se a carbonila é proveniente de uma cetona, aldeído, ácido carboxílico, ou seja, vai depender do grupo funcional e vizinhanças. A Figura 2, exemplifica os grupos e suas respectivas faixas de absorção em cm^{-1} (ESPECTROSCOPIA... 2016). Além disso, a celulose possui alta afinidade com a água, que absorve em 1640 cm^{-1} , e o alargamento desta banda de absorção pode ocultar a absorção dos grupos carbonílicos, sendo necessária uma secagem rigorosa das amostras.

Figura 2-Picos de carbonilas



Fonte: Espectroscopia (2016)

Loureiro et al. (2012) afirmam em seu estudo que a introdução de um tratamento final com peróxido de hidrogênio alcalino em vez do estágio de dióxido de cloro no branqueamento melhora a estabilidade da alvura das polpas kraft de eucalipto branqueadas, baseado em um estudo focado em uma análise comparativa dos grupos cromóforos presentes nestas polpas, produtos derivados da degradação das estruturas de polissacarídeos. Avaliaram em seu trabalho as polpas parcialmente branqueadas (DED) e totalmente branqueadas (DEDD e DEDP) com alvuras respectivas de 87,3% ISO e 91% ISO, através da espectroscopia na região do infravermelho, na faixa espectral de $750\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, num tempo de coleta dos espectros de 30s. O estágio final com dióxido de cloro (DEDD) revelou o dobro da reversão de alvura quando comparado com o obtido numa fase final de peróxido de hidrogênio (DEDP), devido as diferentes quantidades de carbonilas presentes no branqueamento final com ClO_2 e H_2O_2 , onde o espectro na banda a cerca de 1600 cm^{-1} foi maior para a primeira. Também compararam os espectros da sequência antes do estágio final (DED) com os estágios finais DEDD e DEDP, e na região próxima de 1600 cm^{-1} houve uma redução no comprimento do espectro após o estágio final para a sequência DEDP, caracterizando a eficiência do peróxido de hidrogênio na remoção dos grupos carbonilas.

Azevedo (2005), analisou os espectros no infravermelho obtidos com a polpa branqueada pela sequência D(EP)DP e, após a reversão de alvura da mesma, obtendo para ambas espectros semelhantes, diferindo apenas nas intensidades das bandas. Os espectros apresentaram uma banda larga entre $3332\text{ - }3422\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento de OH, característicos de presença de álcoois e ácidos carboxílicos. As absorções muito intensas em $2976\text{ - }2848\text{ cm}^{-1}$, relativas aos estiramentos de ligações C-H, comuns em compostos alifáticos. E as bandas intensas em $1711\text{ e }1732\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento C=O de carbonilas de ácidos carboxílicos e ésteres, respectivamente. Pode-se observar a diferença da intensidade da banda entre $1710\text{ - }1730\text{ cm}^{-1}$ de (C=O) de carbonila, pois esta é aumentada nos espectros das polpas revertidas, resultado da oxidação dos carboidratos durante a reversão de alvura.

Boas (2005), comparou em seu trabalho com a análise por espectroscopia no infravermelho os extratos das polpas provenientes das sequências de branqueamento $\text{OZD}_{\text{HT}}(\text{PO})\text{D}$ e OZ/EDP os espectros no infravermelho antes e após os estágios finais e antes e após a reversão de alvura das duas sequências. Nos extratos da polpa $\text{OZD}_{\text{HT}}(\text{PO})\text{D}$ no estágio de peroxidação pressurizada (PO), observou-se que o extrato da polpa não revertida apresentou bandas de ligação OH em 3446 cm^{-1} e uma banda em torno de 600 cm^{-1} (referente à deformação angular de ligação OH), que não aparece no da polpa revertida. Na polpa

revertida, a banda em 1700 cm^{-1} (estiramento de $\text{C}=\text{O}$) foi mais intensa. A análise dos compostos desse estágio mostrou que após a reversão ocorreu um aumento de compostos carbonilados. Os espectros no infravermelho do extrato da polpa do estágio de dioxidação final (D), não apresentaram diferenças significativas do estágio PO, evidenciando a presença dos compostos carbonilados na polpa ainda neste estágio. Os espectros no infravermelho dos extratos da polpa OZ/EDP no estágio D evidenciaram espectros semelhantes a da sequência anterior tanto para polpas revertidas e não revertidas, e verificou-se que as bandas $\text{C}=\text{O}$ estiveram mais intensas após a reversão. No estágio final P, o espectro referente à banda de absorção da carbonila foi de menor intensidade que do estágio D, e mesmo após a reversão não houve diferença significativa do espectro na banda de absorção da carbonila se comparada com o estágio final P da polpa não revertida. Esses resultados explicam a eficiência dos estágios com peróxido de hidrogênio, que ao remover as carbonilas (iniciadoras do processo) diminuem o amarelecimento da polpa celulósica.

Pinheiro (2005) verificou em seu estudo, que para as amostras da sequência de branqueamento $\text{OD}_{\text{HT}}(\text{PO})\text{D}$ observam-se bandas em 2917 e 2849 cm^{-1} referentes ao estiramento CH de compostos alifáticos, uma banda em 1716 cm^{-1} (estiramento $\text{C}=\text{O}$) e em 1122 e 1073 cm^{-1} (estiramento C-O). O estágio PO dessa sequência mostrou uma diminuição na intensidade da banda típica de estiramento $\text{C}=\text{O}$, devido a remoção das carbonilas. Os espectros no infravermelho dos extratos referente ao estágio D final antes e após a reversão de alvura não diferiram do estágio anterior. A diferença entre os espectros antes e após a reversão de alvura desse estágio foi a intensidade da banda característica de estiramento $\text{C}=\text{O}$, que se apresentou bem mais intensa para a amostra revertida. A sequência de branqueamento $\text{OD}_{\text{HT}}(\text{PO})\text{DP}$ apresentou duas bandas em 2916 e 2849 cm^{-1} (estiramento CH) que sugerem a presença de compostos alifáticos, uma banda fina em 1686 cm^{-1} de estiramento $\text{C}=\text{C}$ e/ou $\text{C}=\text{O}$ conjugada com $\text{C}=\text{C}$ e em 1125 e 1017 cm^{-1} de estiramento C-O. Os espectros dos extratos para o estágio (PO) dessa mesma sequência antes e após a reversão de alvura não apresentaram diferenças. O espectro da amostra PO antes da reversão de alvura apresentou banda em 3351 cm^{-1} devido ao estiramento OH, indicando a presença de álcoois e/ou ácidos, em 2932 e 2850 cm^{-1} (estiramento CH) característico de compostos alifáticos, em 1722 cm^{-1} de estiramento $\text{C}=\text{O}$, em 1661 cm^{-1} de estiramento $\text{C}=\text{C}$ e em 1128 e 1042 cm^{-1} de estiramento C-O. O espectro da amostra (PO) revertida mostrou as mesmas bandas. Os espectros dos extratos do estágio D2 antes e após a reversão de alvura são muito semelhantes. Observou-se bandas em 2917 e 2849 cm^{-1} de estiramento CH referentes a compostos alifáticos, em 1707 cm^{-1} banda de carbonila (estiramento $\text{C}=\text{O}$) e em 1125 e 1075 cm^{-1} bandas

de estiramento CO. Os espectros no infravermelho para as amostras do estágio P final dessa mesma sequência não apresentaram diferenças significativas em relação aos espectros dos estágios anteriores, exceto na banda de absorção da carbonila, evidenciando a eficiência do peróxido de hidrogênio na remoção das carbonilas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho utilizou-se polpa kraft de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio proveniente de uma empresa do setor de celulose e papel. As características iniciais da polpa são: número kappa de 8, alvura de 65,2% ISO e, viscosidade de 27,3 cP.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Celulose da UNESP/Câmpus de Itapeva. Para execução dos procedimentos experimentais foram adotadas normas padrões internacionais.

Neste estudo, a sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ teve um estágio substituído ou acrescentado pelos estágios A_{HT} , (PO) e P, gerando as sequências $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, $D_0(E+P)D_1P$, e $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, $A_{HT}D_0(PO)D_1$. Posteriormente, foram efetuadas as análises de número kappa, alvura, reversão de alvura e viscosidade, conforme necessidade de cada estágio para caracterização da polpa branqueada e avaliação da eficiência de cada reagente de branqueamento.

O efeito das carbonilas na reversão de alvura pôde ser determinado pela análise espectroscópica na região do infravermelho médio (ATR) antes e após os estágios de branqueamento finais.

A influência do pH na reversão de alvura da polpa final branqueada foi observado na faixa de 3 a 10.

4.1. Branqueamento

Foram realizadas cinco sequências de branqueamento pelo processo livre de cloro elementar (ECF). As sequências de branqueamento foram divididas em estágios, onde cada estágio tem a dosagem de reagente, temperatura, pH, tempo e consistência adequado.

Os estágios de branqueamento foram feitos em sacos de polietileno, onde foram misturados à polpa manualmente os reagentes químicos e, em seguida, esta foi levada ao banho termostaticado, que faz o controle da temperatura por tempo pré-determinado.

As condições de branqueamento das sequências estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Condições gerais do processo de branqueamento.

Condições	Estágios de branqueamento							
	D ₀	D ₀ *	A _{HT}	P	(E+P)	D ₁	D ₂ *	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo, min.	30	120	120	120	60	180	180	60
Temperatura, °C	60	70	95	95	70	70	70	105
Pressão, kPa	-	-	-	-	-	-	-	500
pH final	2,7	3,8	2,0	11	11,2	3,8	4,1	10,5
NaOH, kg/t	-	Otim	-	Otim.	8,0	-	-	6,0
H ₂ SO ₄ , kg/t	Otim.	-	Otim.	6,0	-	-	0,3	-
ClO ₂ , kg/t como Cl ₂	FK ¹ =0,2	20,0	-	-	-	8,0	2,0	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3,0	3,0	-	-	3,0

¹Fatorkappa; D₀*-estágio que antecede o PO; *estágio D₁ após (PO) segue as mesmas condições do estágio D₂.

Para cada estágio de branqueamento foram adotadas condições operacionais constantes, conforme a Tabela 2, alterando-se as dosagens de reagentes visando o objetivo de alvura requerido em cada uma das sequências analisadas ($90 \pm 0,5\%$ ISO). Todos os estágios foram realizados com duas repetições.

4.1.1. Hidrólise ácida em alta temperatura (A_{HT})

Para o estágio de hidrólise ácida foi utilizado 200,0 g de polpa a.s. acondicionados em sacos de polietileno. O licor de branqueamento contendo água (para acerto da consistência, Tabela 2) e H₂SO₄ foi adicionado à polpa em temperatura ambiente, e misturado manualmente. O requerimento de H₂SO₄ para controle de pH foi realizado em estudo prévio com miniamostras. Em seguida, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostatzado (Figura 3), onde permaneceu pelo tempo estabelecido, de acordo com a Tabela 2. 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.

Figura 3-Banho de Vapor Termostatzado



Fonte: própria autoria

Posteriormente, centrifugou-se a polpa para eliminar excesso de água, sendo a mesma transferida para sacos de polietileno para dispersão e homogeneização. Retirou-se amostras para análise de alvura, viscosidade e número kappa.

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

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 200,0 g a.s de polpa. O licor de branqueamento contendo ClO_2 , H_2O , H_2SO_4 ou $NaOH$ foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de $NaOH$ ou H_2SO_4 para controle de pH foi realizado em estudo prévio com miniamostras de polpa. Em seguida, foi realizada a mistura manual e aquecido em forno micro-ondas até a temperatura desejada, transferindo, posteriormente, a mistura para um banho de vapor termostatzado (Figura 3), onde foi mantido pelo tempo estabelecido, de acordo com a Tabela 2. Terminado o tratamento, foram extraídas amostras para análise de pH. 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, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras para análise de alvura e viscosidade.

4.1.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 200 g de polpa a.s. Foi adicionado à polpa uma mistura de água para ajuste da consistência, NaOH e H₂O₂ para o branqueamento e ajuste do pH. Após a mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostatzado (Figura 3), onde foi mantida por 60 minutos. Terminada a reação, foram extraídas amostras para análise de pH. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca. Depois da lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para análise de alvura, viscosidade e número kappa.

4.1.4. Branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado (PO)

Neste estágio utilizou-se um digestor rotativo laboratorial, da marca Regmed (Figura 4), com quatro reatores individuais de aço inox, com capacidade de 1,5 litros cada, com ajuste de temperatura e pressão.

Figura 4-Digestor



Fonte: própria autoria

Foram colocadas 60,0g a.s. de polpa em cada cápsula (Figura 5) do digestor, e adicionado 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. Após 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 a.s., simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para análise de viscosidade e alvura.

Figura 5-Cápsulas do digestor



Fonte: própria autoria

4.1.5. Peróxido de hidrogênio (P)

Nesta etapa foi adicionado à polpa água, NaOH e H_2O_2 , sendo o primeiro para ajuste de consistência e os demais para o branqueamento e ajuste de pH. O procedimento foi efetuado em sacos de polietileno. Após a mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e depois levada a um banho de vapor termostaticado (Figura 3), onde foi mantida pelo tempo e temperatura determinados na Tabela 2. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água, transferida para sacos de polietileno, dispersada e homogeneizada. Retirou-se amostras de polpa para análise de alvura e viscosidade.

4.2. Métodos de análise da polpa

Os métodos de análise da polpa utilizados foram os padrões da TAPPI, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3- Métodos da TAPPI utilizados nas análises da polpa.

Parâmetro Utilizado	Metodologia
Confecção de Folhas	TAPPI - 205sp 95
Número kappa	TAPPI - 236 om 99
Viscosidade	TAPPI - 230 om 99
Alvura	TAPPI - 525 om 92
Reversão de Alvura	TAPPI - 525 om 92 (4 h, 105±3°C, 0% U.R.)

As análises realizadas em cada estágio foram:

D₀ – alvura A.D % ISO.

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

E+P e PO- alvura A.D % ISO, número kappa.

D₁ - alvura A.D % ISO.

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

D₂; D₁ após PO- alvura A.D e O.D % ISO, reversão de alvura, viscosidade.

4.2.1. Formação de folhas

A partir da suspensão de polpa, mantida continuamente sob agitação mecânica, foram fabricadas folhas em formadora tipo TAPPI, conforme o método TAPPI T205 sp-95. Em seguida, elas foram submetidas à climatização com umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ e temperatura de $23,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ para secagem (Figura 6), acondicionamento e realização dos testes.

Figura 6- Acondicionamento das folhas para secagem



Fonte: autoria própria

4.2.2. Alvura A.D % ISO

Equipamento

Datacolor 2000 (Figura 7), acoplado ao computador.

Procedimento

Para realização da leitura da alvura das folhas, foi necessário acondicioná-las em sala climatizada. A leitura da alvura é capturada pelo computador após incidência de um flash de luz pelo Datacolor sobre a superfície da folha. A alvura foi capturada em diversos pontos da folha, visto que o programa Datacolor fornece o valor médio das capturas.

Figura 7- Equipamento DATACOLOR



Fonte: autoria própria

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

Equipamentos

Datacolor 2000, acoplado ao computador; Estufa (105°C).

Procedimento

Após o procedimento de alvura A.D, as folhas são acondicionadas na estufa (105°C) durante 4 horas, para induzir a reversão de alvura. Em seguida, estas são resfriadas em sala climatizada. O procedimento da leitura da alvura O.D das folhas é o mesmo que da alvura A.D, diferindo somente por ser a alvura após a reversão induzida na estufa. A reversão de alvura é a diferença entre a alvura A.D e O.D.

4.3. Análise de pH

Após o branqueamento foi observado o efeito do pH na reversão de alvura da polpa final. Para tal foi utilizado 10 g a.s de amostra, proveniente de cada uma das sequências de branqueamento, dispersada em 1000 mL de água com auxílio do liquidificador. A faixa de pH avaliada foi de 3 a 10 para cada sequência de branqueamento, visando avaliar a reversão de alvura de cada uma delas nessa faixa de pH. Para acerto do pH foi adicionado ácido sulfúrico e/ou hidróxido de sódio na polpa dispersada, acompanhando com auxílio do pHmêtro (Figura 8) o valor do pH para posterior formação da folha. Com as folhas de cada sequência de branqueamento correspondentes a cada pH foi avaliada a alvura A.D % ISO. Em seguida, as folhas foram submetidas à reversão induzida na estufa de acordo com TAPPI - 525 om 92 (4 h, 105±3°C, 0% U.R.), para após o resfriamento realizar a leitura da alvura O.D % ISO e calcular a reversão de alvura de cada sequência na faixa de pH estipulada.

Figura 8- pHmêtro



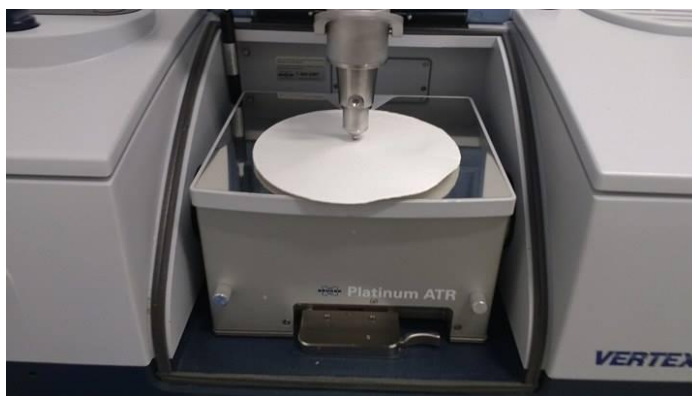
Fonte: Autoria própria

4.4. Análise de infravermelho

A influência dos estágios de hidrólise ácida, peróxido pressurizado com oxigênio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio final nos compostos químicos que promovem cor à polpa pode ser observado no infravermelho ATR. Foram efetuadas as análises no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Unesp, Campus de Araraquara. O equipamento utilizado foi o Platinum ATR, Bruker (Figura 9), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , 64 scans, com as folhas produzidas de acordo com a TAPPI T205 sp-95. A avaliação foi feita de acordo com a concentração das carbonilas em sua banda de absorção, antes e após cada dos estágios citados. A observação das bandas das carbonilas é o foco deste estudo, visto que são prejudiciais a estabilidade da alvura.

A folha é posicionada no equipamento, e a radiação na região do infravermelho médio promove o escaneamento da folha por 64s, fornecendo um espectrograma na faixa de absorção estipulada. O pico importante neste estudo é o compreendido na faixa de 1630 cm^{-1} e 1850 cm^{-1} , banda de absorção do grupo carbonila.

Figura 9-ATR Platinum



Fonte: Autoria própria

4.5. Análise estatística

A análise estatística dos resultados realizada foi a análise de variância ao nível 5% de probabilidade. E, também o teste de Tukey para a comparação entre médias dos tratamentos, ao nível de 5% de probabilidade. Visando evidenciar as diferenças entre os tratamentos, adotou-se o princípio da utilização de letras para a comparação entre médias pelo teste de Tukey: médias acompanhadas de mesma letra, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5% de probabilidade. As análises foram feitas no programa de estatística R.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nas análises ópticas da polpa branqueada com diferentes combinações de reagentes, bem como a comparação com a literatura. Também são apresentados os resultados da análise de pH e infravermelho da polpa, buscando identificar os fatores que influenciam a reversão de alvura.

5.1. Estágio final de branqueamento

Devido às questões ambientais, a busca de reagentes que reduzam a utilização de produtos derivados do cloro empregados em sequências de branqueamento de polpas celulósicas é vantajosa. Os estágios A_{HT} , PO e P foram estudados devido à sua ação eficiente de deslignificação e remoção de cromóforos, além de apresentarem algumas vantagens em relação ao efluente gerado e na estabilidade da alvura. Neste estudo, a sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ (referência) teve um estágio substituído ou acrescentado pelos estágios A_{HT} , PO e P, resultando em cinco tratamentos, sendo que cada um deles foi realizado com duas repetições. Os resultados foram discutidos separadamente em um primeiro momento. Os resultados pertinentes foram comparados em conjunto.

Os resultados obtidos em cada sequência de branqueamento estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Resultados médios de reversão de alvura, alvura e viscosidade acompanhados do desvio padrão

	D ₀ (E+P)D ₁ D ₂	A _{HT} D ₀ (E+P)D ₁ D ₂	A _{HT} D ₀ (E+P)D ₁ P	A _{HT} D ₀ (PO)	A _{HT} D ₀ (PO)D ₁
Reversão de	2,1 a*	1,8 b	1,1 c	1,0 d	1,0 d
alvura %ISO	(0,0548)	(0,0548)	(0,0816)	(0,0983)	(0,1033)
Viscosidade	22,77 a	21,75 a	19,8b	17,63c	19,8b
(cp)	(0,9309)	(1,4828)	(0,3213)	(0,0924)	(0,0658)
Alvura A.D	91,0 a	91,0 a	92,0 b	90,0 c	89,6 d
%ISO	(0,1643)	(0,0408)	(0,1169)	(0,0837)	(0,0894)
Alvura O.D	88,9	89,3	90,9	89,0	88,6
%ISO	(0,1673)	(0,0516)	(0,1169)	(0,1506)	(0,1366)
Quantidade de reagente como cloro (kg/t)	32,9	27,3	31,5	31,5	26,3
pH da polpa branqueada	5,8	5,7	8,9	8,5	7,1

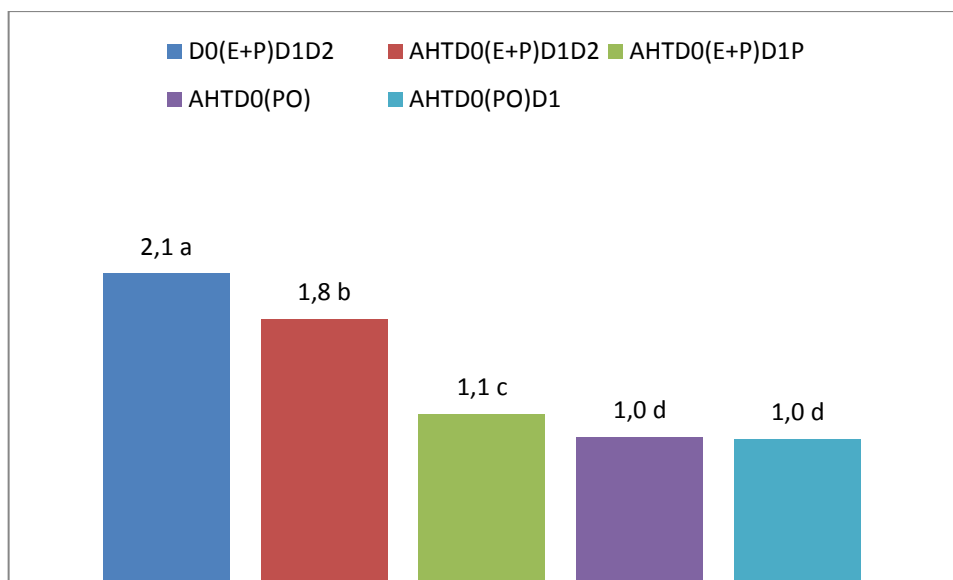
*Médias seguidas por mesmas letras não apresentam diferença estatística (Tukey, $\alpha = 0,05$).
Valores médios seguidos do desvio padrão entre parênteses.

5.1.1. Reversão de alvura

Neste trabalho pode-se observar a influência da utilização de diferentes combinações de reagentes de branqueamento na reversão de alvura da polpa branqueada, devido à melhor remoção dos cromóforos presentes na polpa.

Pode-se observar através da Figura 10, o efeito das sequências de branqueamento na reversão de alvura.

Figura 10- Efeito dos reagentes na reversão de alvura (%ISO)



*Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença estatística (Tukey, $\alpha = 0,05$).

A sequência de branqueamento $D_0(E+P)D_1D_2$, resultou na maior reversão de alvura observada neste trabalho. Ao adicionar a hidrólise ácida, $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, observou-se maior estabilidade de alvura, resultado explicado na literatura pela remoção de ácidos hexenurônicos e metais.

A sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, possui hidrólise ácida em alta temperatura e estágio final com peróxido de hidrogênio. O primeiro de acordo com a literatura removeu os ácidos hexenurônicos e metais e o segundo elevou a alvura e a sua estabilidade, devido a seu alto poder oxidativo e sua capacidade de remover os grupos carbonilas presentes na polpa. A melhor estabilidade de alvura é resultado da ação conjunta dos dois reagentes, sendo o efeito do peróxido de hidrogênio mais vantajoso.

Menor reversão de alvura pode ser observada ainda nas sequências, $A_{HT}D_0(PO)D_1$ e $A_{HT}D_0(PO)$, devido à eficiência do estágio com peróxido de hidrogênio pressurizado com oxigênio na remoção de grupos cromóforos, inclusive as carbonilas. E, portanto, analisando somente a reversão de alvura pode-se destacar essas duas como melhores opções.

Para afirmar o efeito dos reagentes de branqueamento na reversão de alvura, foi realizada a análise estatística entre as sequências de branqueamento $D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, $A_{HT}D_0(PO)D_1$ e $A_{HT}D_0(PO)$, e o p-value foi inferior a 5%, denotando a diferença estatística entre as sequências. O teste Tukey mostrou qual diferem entre si. As sequências $A_{HT}D_0(PO)D_1$ e $A_{HT}D_0(PO)$ não diferem entre si com relação a reversão de alvura, no entanto as demais sequências diferem destas primeiras e entre si.

5.1.1.1. Hidrólise ácida em alta temperatura

A introdução da hidrólise ácida resultou numa maior estabilidade de alvura quando comparada a sequência de referência, este fato foi explicado na literatura como resultado da remoção dos ácidos hexenurônicos, complexos LCC's e metais presentes na polpa.

Eiras, Colodette e Carvalho (2005), Forsström e Greschik (2016) e Vantorim, Caraschi e Sansigolo (2009) também encontraram em seus estudos maiores estabilidade de alvura nas sequências de branqueamento com hidrólise ácida em alta temperatura. Fato explicado por Eiras; Colodette (2003) como efeito positivo das condições operacionais desse estágio na eliminação dos ácidos hexenurônicos.

Sevastyanova, Li, Gellersted (2006b) afirmou que os metais de transição tais como Fe, Cu e Mn são facilmente retidos na polpa devido a complexação com os ácidos hexenurônicos, que são bons agentes quelantes, e, portanto, polpas com alto teor de HexA agravam a reversão de alvura.

Estudos realizados demonstram que a remoção dos ácidos hexenurônicos facilitam a remoção de metais de transição (Mn, Cu, Fe, Co, etc...) que estão ligados aos ácidos hexenurônicos, minimizando seu efeito na reversão de alvura.

5.1.1.2. Peróxido de hidrogênio

A substituição do dióxido de cloro pelo peróxido de hidrogênio no estágio final também trouxe uma vantagem com relação à reversão de alvura, pois a estabilidade de alvura foi maior para a sequência com peróxido de hidrogênio. Também foi possível observar a vantagem da peroxidação final pela presença da hidrólise ácida em alta temperatura, pois de acordo com Brasileiro, Colodette e Piló-Veloso (2001) a presença de metais pode desencadear reações de degradação do peróxido de hidrogênio, formando radicais hidroxilas, causando a oxidação das cadeias celulósicas e contribuindo para o escurecimento da polpa.

Vantorim; Caraschi; Sansigolo (2009) destacaram como neste trabalho que o estudo com diferentes sequências de branqueamento resultou numa maior estabilidade de alvura com a substituição do estágio realizado com dióxido de cloro pelo peróxido de hidrogênio.

A explicação aponta na direção dos grupos carbonilas como principais causadores da reversão de alvura, pois as sequências terminadas com P final possuem menor reversão e menor conteúdo de grupos carbonilas, em relação às sequências terminadas com D final. (LACHENAL; NGUYEN-THI,1993).

Loureiro et al. (2012) explicam que o fato do peróxido de hidrogênio reagir com as carbonilas pode ser comprovado em seu estudo com a comparação de uma quantidade distinta de polissacarídeos parcialmente degradadas e LCC's envolvidas na reversão de alvura entre polpas branqueadas DED com estágio final de peróxido de hidrogênio (DEDP) ou dióxido de cloro (DEDD). O teor de estruturas parcialmente oxidadas foi significativamente maior no DEDD que na polpa branqueada DEDP determinando a pior estabilidade de alvura da primeira. Explica ainda que sob as condições alcalinas do peróxido de hidrogênio, a maior parte dos compostos oxidados degradados são lixiviados da polpa diminuindo assim a sua contribuição para a formação de cromóforos durante o envelhecimento subsequente. E, portanto, pode-se atribuir ao resultado encontrado neste trabalho a mesma explicação.

Em seu trabalho Eiras, Colodette e Carvalho (2005), observaram que o estágio final de peroxidação resulta em polpa branqueada de alta estabilidade de alvura, e que neste estágio houve um decréscimo no teor de carbonilas. Oliveira et al. (2006) também observou o efeito do peróxido de hidrogênio na maior estabilidade da alvura.

O estágio de peroxidação final no trabalho de Loureiro (2012) evidenciou a remoção de ácidos hexenurônicos, e compostos LCC's de xilana e lignina, através da análise V-Resonance Raman Spectroscopy. Também demonstrou a eficiência deste estágio na remoção dos grupos carbonilas, através da redução do conteúdo das mesmas, pela diminuição da intensidade da banda de $1630-1750\text{ cm}^{-1}$. Para avaliar o conteúdo dos grupos carbonilas em cada sequência e afirmar o mesmo efeito encontrado pelo autor foi realizado e discutido posteriormente a espectrometria na região do infravermelho.

5.1.1.3. Peróxido de hidrogênio pressurizado

O estágio de peróxido pressurizado com oxigênio (PO) é altamente oxidativo e proporcionou uma vantagem com relação às outras sequências de branqueamento na estabilidade de alvura. Tanto a sequência $A_{HTD_0}(PO)$, que possui uma carga de dióxido maior no D_0 para atingir a alvura 90% ISO, quanto $A_{HTD_0}(PO)D_1$, com estágio final de dioxidação atingiram o melhor resultado de reversão de alvura observado neste trabalho.

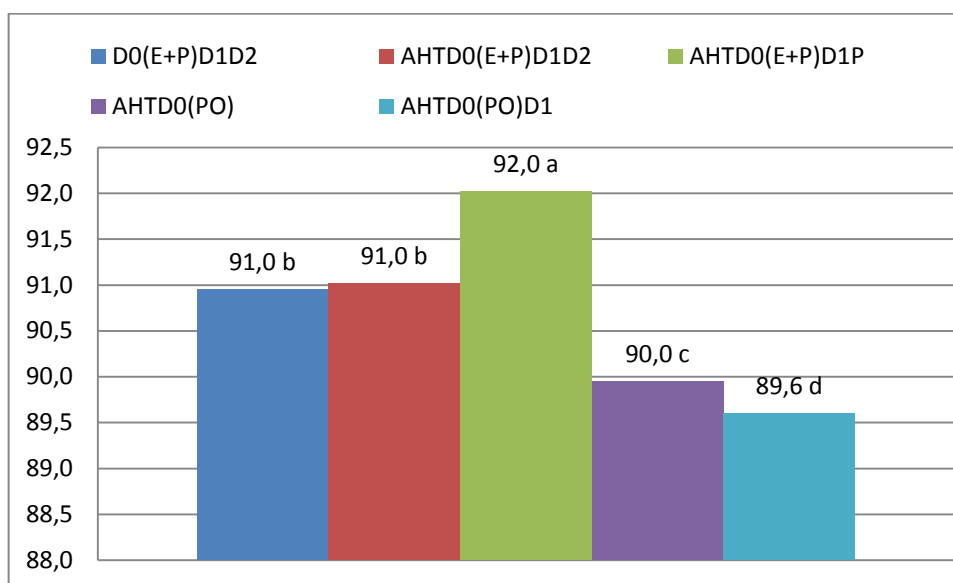
Eiras, Colodette e Carvalho (2005), encontraram resultados semelhantes ao desta pesquisa com relação ao estágio PO e concluíram em seu trabalho que presença do estágio de peroxidação pressurizado com oxigênio utilizado como último e segundo estágio de branqueamento resultou em menor reversão de alvura. Fato explicado pela remoção de grupos

carbonilas da polpa, pois houve diminuição do seu conteúdo e o aumento do conteúdo de grupos carboxila da polpa neste estágio.

5.1.2. Alvura

Os resultados obtidos quanto as alvuras das sequências de branqueamento estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11-Alvura dos estágios finais de branqueamento (% ISO)



*Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença estatística (Tukey, $\alpha = 0,05$).

Todas as sequências de branqueamento aqui estudadas atingiram a alvura mínima exigida pelo mercado de $90 \pm 0,5\%$ ISO podendo, portanto, serem comercializadas.

O peróxido de hidrogênio no estágio final proporcionou maior patamar de alvura observado neste trabalho. Mas menores alvuras foram observadas nas sequências $A_{HT}D_0(PO)D_1$ e $A_{HT}D_0(PO)$, sendo menor para a última, devido ao menor, número de estágios. O que não afetou significativamente, pois ainda atingiu o mínimo exigido pelo mercado.

Loureiro et al. (2016), em seu trabalho encontrou alvura de 91,5 % ISO para sequência com peroxidação final, e 91 % ISO para dioxidação final.

A introdução da hidrólise ácida também evidenciou um ganho na alvura. Isso se deve a remoção de compostos que dão coloração à polpa aumentando a branqueabilidade dos estágios posteriores.

Eiras, Colodette, Carvalho (2005) trabalharam com alvuras 90% ISO. Oliveira *et al.*, (2006) utilizaram alvuras de 90-91% ISO.

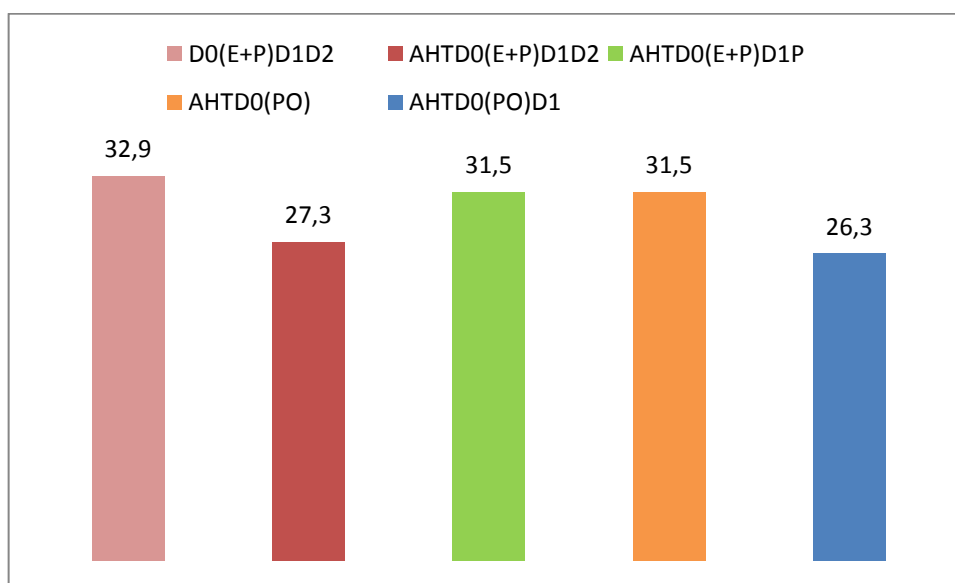
Alvuras de 91-92% ISO foram observadas no trabalho de Eiras, Colodette, Silva (2016).

5.1.3. Quantidade de reagente como Cloro

A dosagem correta de reagentes proporciona otimização das reações de branqueamento. O excesso de reagente de branqueamento causa degradação dos carboidratos e, conseqüente, reversão de alvura, e a falta dos mesmos leva à deficiência na deslignificação e remoção dos cromóforos. Neste aspecto os estágios foram otimizados visando atingir 90%ISO de alvura.

A Figura 12 apresenta a quantidade de reagente total expressa como Cloro nas sequências de branqueamento.

Figura 12- Quantidade de reagente como Cloro (kg de cloro/t a.s.)



Com relação à quantidade de reagente como cloro em cada sequência de branqueamento, pode-se observar uma economia nas sequências $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ se comparada com $D_0(E+P)D_1D_2$. A maior carga de reagente como cloro foi observada na sequência $D_0(E+P)D_1D_2$. A sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ é a segunda sequência com menor consumo de reagente, este fato pode ser explicado pela vantagem da remoção dos ácidos hexenurônicos no estágio de hidrólise ácida que consomem reagente de branqueamento e que resultou em maior estabilidade da alvura, comparando as duas sequências em questão.

A sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$ resultou em maior economia no consumo de reagente como cloro e na maior estabilidade da alvura obtida no estudo, no entanto, sua alvura foi a

menor obtida. A sequência $A_{HT}D_0(PO)$ de mesma estabilidade de alvura que a sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$ resultou no segundo maior valor de consumo de reagente como cloro, equivalente ao da sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, de maior reversão de alvura e maior alvura que ambas.

Portanto, a quantidade de reagente como cloro não é suficiente para explicar os fenômenos da reversão de alvura, visto que as sequências $A_{HT}D_0(PO)$ e $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, consumiram a mesma quantidade de reagente como cloro, e seus valores de reversão de alvura e alvura são diferentes, onde a sequência $A_{HT}D_0(PO)$ resultou em melhor estabilidade de alvura e menor alvura que a $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$. Já a sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$ consumiu a menor quantidade de reagente como cloro e sua reversão de alvura é igual ao da sequência $A_{HT}D_0(PO)$, sendo sua alvura a menor observada no estudo. O consumo de reagente para $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ foi o segundo menor observado, e sua reversão de alvura é a segunda maior. Por último pode-se colocar também que a sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ resultou em maior reversão de alvura e maior consumo de reagente como cloro que todas as sequências observadas.

No estudo de Ventorim, Caraschi e Sansigolo (2009), o estágio ácido promoveu uma economia de 23% no consumo do dióxido de cloro utilizado na sequência $OA_{HT}DEpDD$, proporcionando redução de custos.

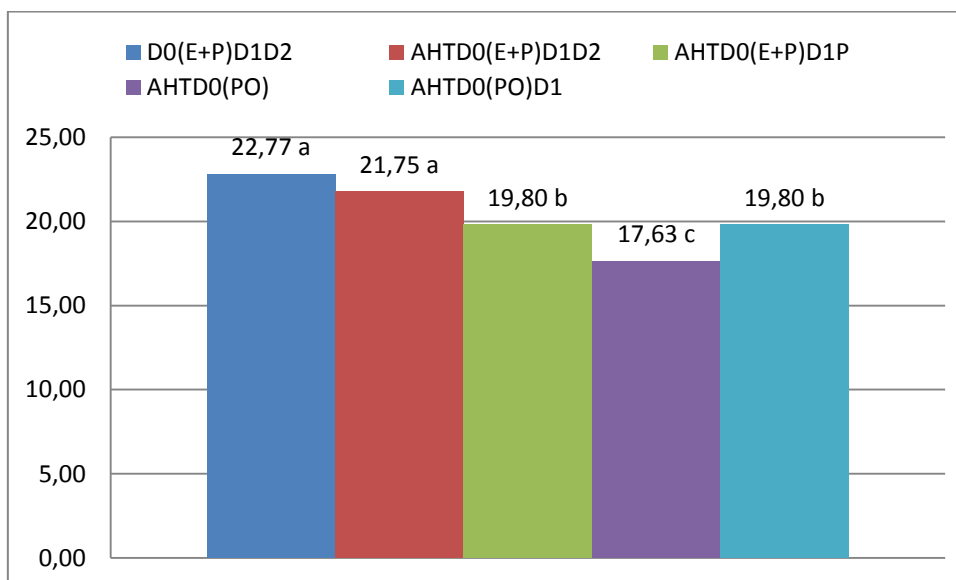
Em seu trabalho Eiras, Colodette e Carvalho (2005) também observaram que o estágio de hidrólise ácida reduz o consumo de reagente total como cloro, e calculou um valor de 7% de cloro ativo inferior a de sequências sem este estágio. Os mesmos autores ainda encontraram resultados semelhantes visto que em seu trabalho a sequência que apresentou o maior consumo de cloro ativo total foi a que resultou em polpa branqueada de maior estabilidade, contrariamente ao esperado, já que o excesso de oxidantes gera fontes de instabilidade de alvura.

5.1.4. Viscosidade

A escolha de reagentes de branqueamento que proporcionem uma maior estabilidade de alvura podem ocasionar perda de viscosidade, e se não houver um controle, haverá diminuição da resistência da polpa devido a degradação excessiva dos carboidratos.

A Figura 13 evidencia a diferença entre as viscosidades quando utilizado diferentes reagentes de branqueamento.

Figura 13-Viscosidade dos estágios finais de branqueamento (cP)



*Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença estatística (Tukey, $\alpha = 0,05$).

A seletividade do estágio final com dióxido de cloro em relação ao peróxido de hidrogênio é evidente, levando em consideração seus valores de viscosidades elevados. A viscosidade é diretamente relacionada à degradação dos carboidratos.

A análise de variância resultou em um p-value inferior a 5%, denotando a diferença estatística entre as sequências. O teste Tukey mostrou que a sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ e $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ não diferem entre si, e que seus valores de viscosidade são maiores que a das demais sequências. A sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$ e $A_{HT}D_0(PO)D_1$ também não diferem entre si com relação a viscosidade. Por último pode se afirmar que a sequência $A_{HT}D_0(PO)$ difere das demais, visto que sua viscosidade é a menor observada neste trabalho.

Neste trabalho foi observado que a hidrólise ácida não provocou queda significativa da viscosidade ao final da sequência de branqueamento, vantagem notável, visto que a introdução deste estágio trouxe benefício na estabilidade de alvura.

A substituição do estágio final com dióxido de cloro por peróxido de hidrogênio e o estágio PO da sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$ resultaram em uma viscosidade de 19,8 cP. Observa-se que houve queda na viscosidade da polpa, mas o valor manteve-se ainda dentro do mínimo aceito comercialmente de 14 cP. Portanto, a vantagem com relação a reversão de alvura desses estágios é válida.

O estágio final com peróxido pressurizado com oxigênio proporcionou a menor viscosidade observada neste trabalho. A explicação para tal ocorrência foi atribuída à utilização de uma alta carga de dióxido de cloro no estágio anterior e ao estágio PO. O estágio PO não é seletivo e degrada os carboidratos, e o excesso de dióxido de cloro, ocasiona a decomposição em cloro elementar que degradam a polpa de celulose.

Eiras, Colodette e Carvalho (2005) observaram em seu trabalho que para todos os reagentes utilizados, P, D, PO, DC e D_{HT} não houve degradação excessiva dos carboidratos. Por outro lado, as polpas de viscosidades elevadas, foram as de sequências iniciadas com estágios (DC) e D₀ cuja estabilidade de alvura foi prejudicada. No caso da sequência iniciada com o estágio hidrólise ácida em alta temperatura, apesar da menor viscosidade a reversão de alvura foi superior.

Em outro trabalho, a substituição do estágio final por peróxido de hidrogênio resultou em queda da viscosidade (VENTORIM; CARASCHI; SANSIGOLO, 2009). Esse efeito negativo do peróxido de hidrogênio na viscosidade já está bem estabelecido conforme OLIVEIRA et al. (2006).

5.1.5. Análise conjunta dos resultados

A sequência D₀(E+P)D₁D₂ atingiu 91% ISO de alvura, dentro do padrão exigido, mas resultou em maior consumo de reagente como cloro e na menor estabilidade de alvura observada neste trabalho, portanto, apesar da maior viscosidade observada não é a mais indicada.

A viscosidade e a alvura da sequência A_{HT}D₀(E+P)D₁D₂ são iguais a da sequência D₀(E+P)D₁D₂, e ao adicionar a hidrólise ácida observou-se maior estabilidade de alvura, e menor consumo de reagente como cloro. No entanto, apesar de ser a segunda melhor sequência com relação à economia de reagente, o ganho na estabilidade de alvura não foi significativo se comparado às demais sequências.

A sequência A_{HT}D₀(E+P)D₁P, possui hidrólise ácida em alta temperatura e estágio final com peróxido de hidrogênio o que proporcionou a maior alvura e a segunda maior estabilidade de alvura observada neste estudo. Seu consumo de reagente como cloro foi igual a da sequência A_{HT}D₀(PO) enquanto sua viscosidade igual a da sequência A_{HT}D₀(PO)D₁, que apesar de resultarem em maior estabilidade de alvura, possuem alvura inferior a mesma. Uma observação válida nesta comparação é que quanto maior a alvura maior será a reversão de alvura, e a sequência A_{HT}D₀(E+P)D₁P possuem uma alvura tão elevada que se comparada a

pequena perda da alvura continua sendo vantajosa com relação a $A_{HTD_0(PO)D_1}$ e $A_{HTD_0(PO)}$.

Menor reversão de alvura pode ser observada ainda nas sequências, $A_{HTD_0(PO)D_1}$ e $A_{HTD_0(PO)}$, no entanto, ambas possuem um patamar inferior de alvura. A sequência $A_{HTD_0(PO)D_1}$ resultou em maior economia no consumo de reagente como cloro deste estudo.

5.2. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV)

Neste trabalho avaliou-se o efeito do último estágio de branqueamento na composição química da polpa, e, para isso foi necessário à avaliação dos espectros na região do infravermelho do estágio final e do estágio anterior ao mesmo para cada uma das sequências de branqueamento.

Os espectros observados nos estágios de cada uma das sequências de branqueamento foram semelhantes. Tais espectros (Figura 14, 15, 16, 17 e 18) se caracterizaram nas mesmas regiões de absorção variando somente a intensidade de absorção dos mesmos de acordo com o estágio de branqueamento utilizado.

Os espectros apresentaram uma banda larga entre $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento de OH, característicos de presença de álcoois e ácidos carboxílicos.

A banda característica do esqueleto aromático e heteroaromático está presente em $1300-1500\text{ cm}^{-1}$. Enquanto as absorções em $1085-1150\text{ cm}^{-1}$ são relativas à deformação axial assimétrica de C-O-C de ésteres alifáticos.

A deformação angular C-C é observada na região de 500 cm^{-1} , enquanto em $800-1000\text{ cm}^{-1}$ tem-se vibração axial da ligação C-C.

As absorções intensas em $2840-3000\text{ cm}^{-1}$, relativas aos estiramentos de ligações C-H, são comuns em compostos alifáticos. E as bandas de absorções em 1630 e 1750 cm^{-1} , são devido ao estiramento C=O de grupos carbonilas.

Nos espectros apresentados também foram observadas bandas de absorções 1024 cm^{-1} que indicam presença de silicone, proveniente de antiespumantes à base de silicone utilizado na lavagem da polpa marrom. Enquanto que bandas em 1033 a 1060 cm^{-1} correspondem à deformações axiais de C-O em álcoois primários e secundários.

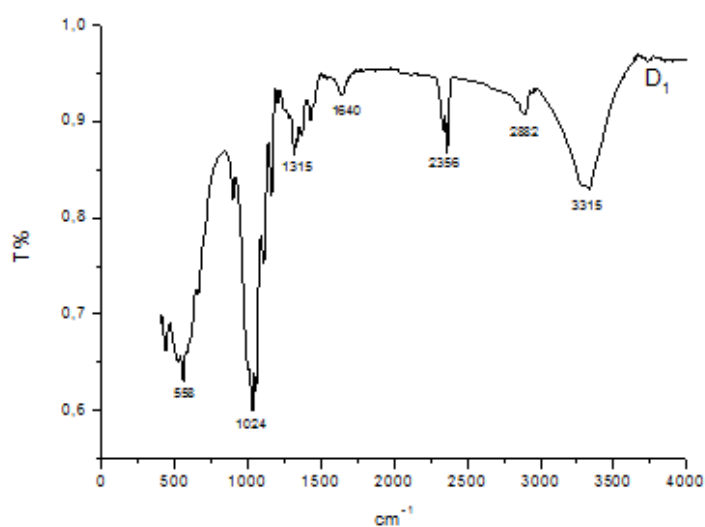
As absorções em 2850 a 2955 cm^{-1} indicam a presença de material de natureza alifática, típica de compostos de cadeia longa. Já a banda localizada em torno de 1429 cm^{-1} é atribuída à deformação axial da insaturação (C=C).

5.2.1. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $D_0(E+P)D_1D_2$.

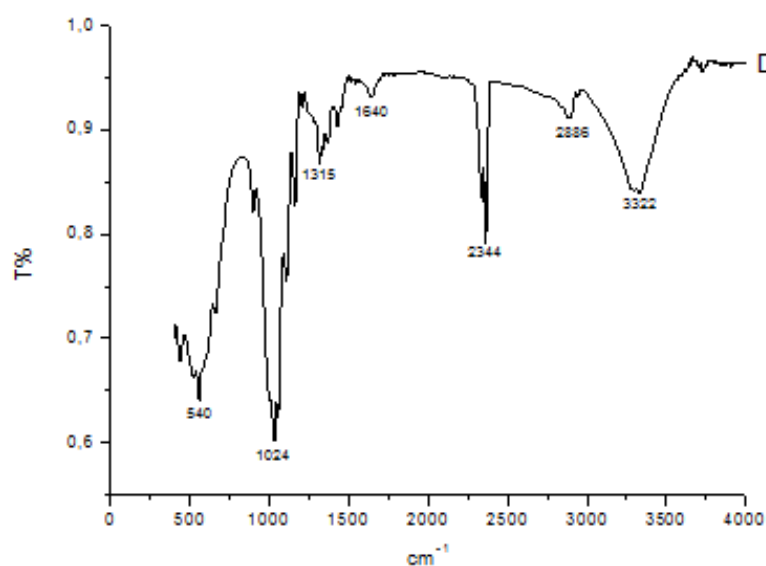
Os espectros no infravermelho obtidos para os estágios D_1 (Figura 14A) e D_2 (Figura 14B) da sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ são semelhantes, diferindo apenas nas intensidades das bandas.

Figura 14- Espectros no Infravermelho: **A** – polpa branqueada até estágio D_1 ; **B** - Estágio final de branqueamento D_2

A



B



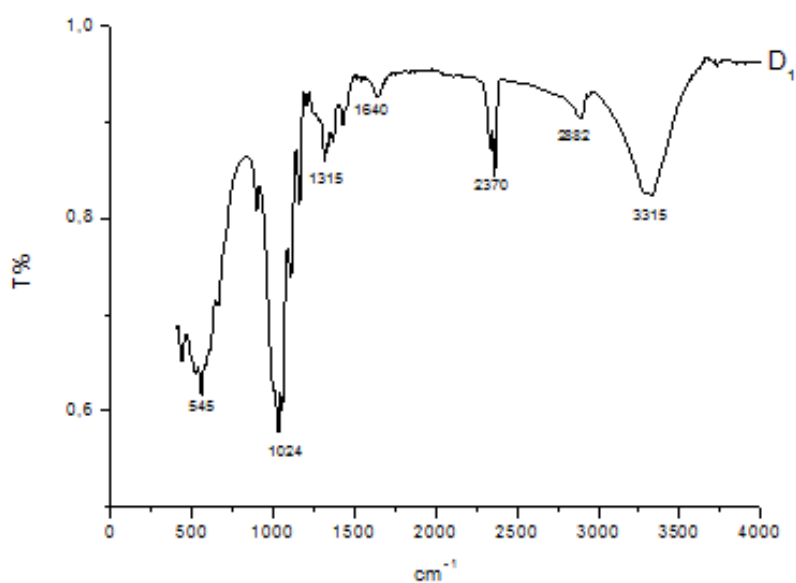
Fonte: Origin Pro 8

5.2.2. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$

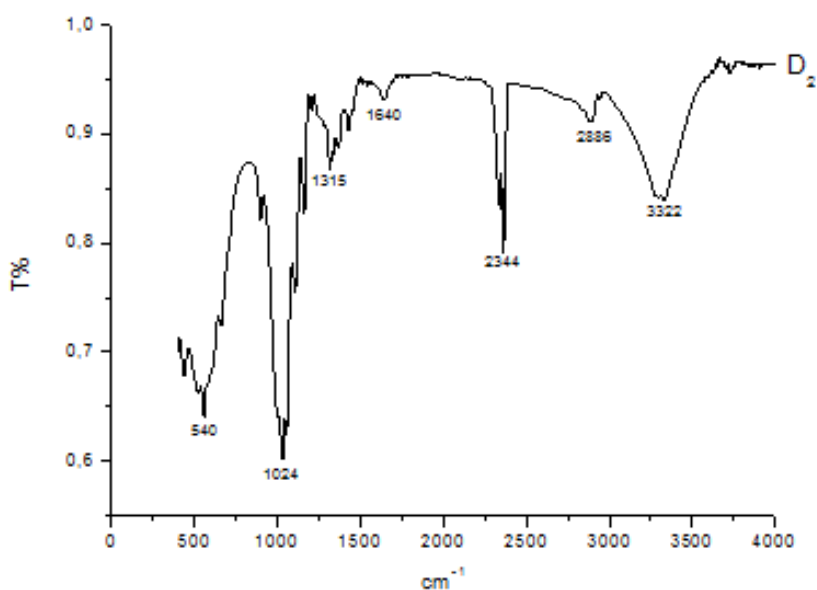
Os espectros no infravermelho obtidos para os estágios D_1 (Figura 15A) e D_2 (Figura 15B) da sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ são semelhantes.

Figura 15- Espectros no Infravermelho da sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$: A – polpa branqueada até estágio D_1 ; B - Estágio final de branqueamento D_2

A



B



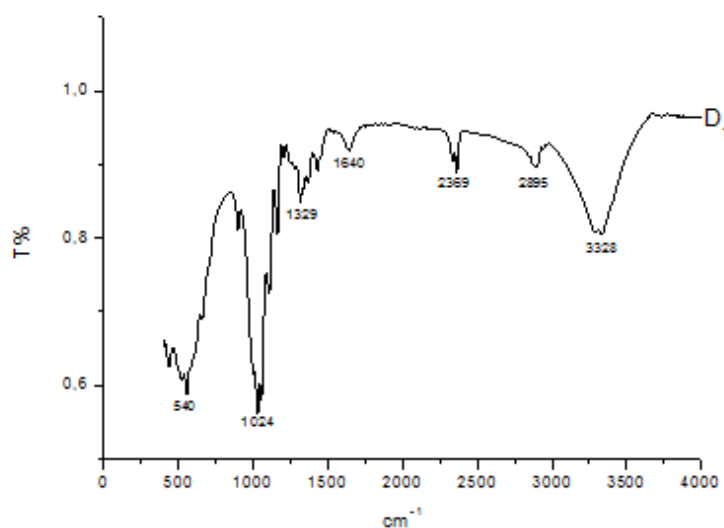
Fonte: Origin Pro 8.

5.2.3. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$

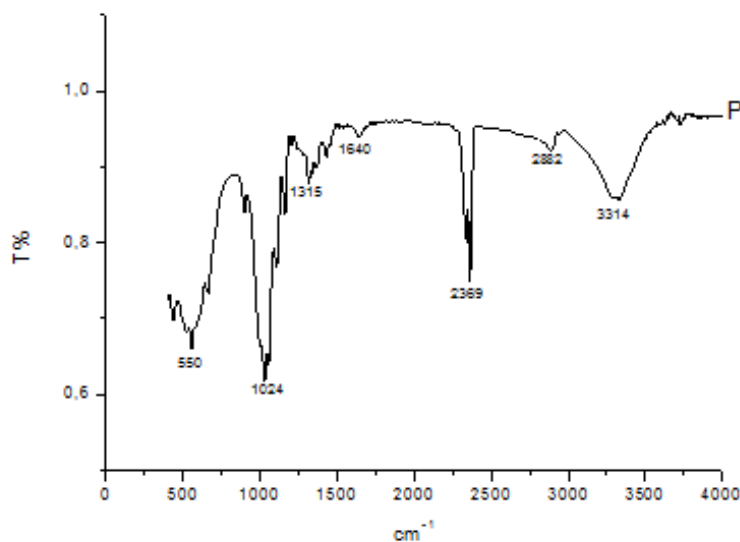
Os espectros no infravermelho obtidos para os estágios D_1 (Figura 16A) e P (Figura 16B) da sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$ são semelhantes.

Figura 16- Espectros no Infravermelho $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$: A – polpa branqueada até estágio D_1 ; B -Estágio final de branqueamento D_2

A



B



Fonte: Origin Pro 8

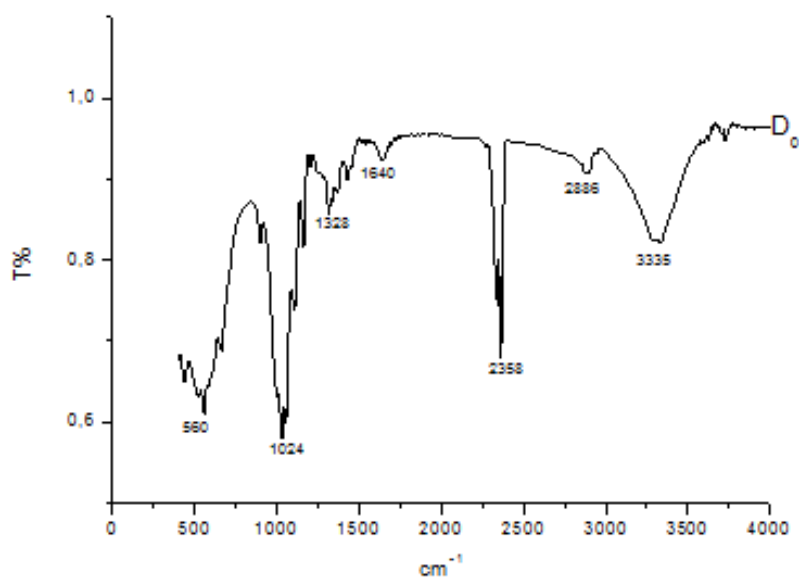
Como supracitado as bandas de absorção dos estágios D_1 e P da sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$ diferem somente na intensidade. Pode-se afirmar ainda, que para essa sequência de branqueamento houve uma diminuição da intensidade da banda dos grupos carbonilas após o estágio final com peróxido de hidrogênio.

5.2.4. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $A_{HT}D_0(PO)$

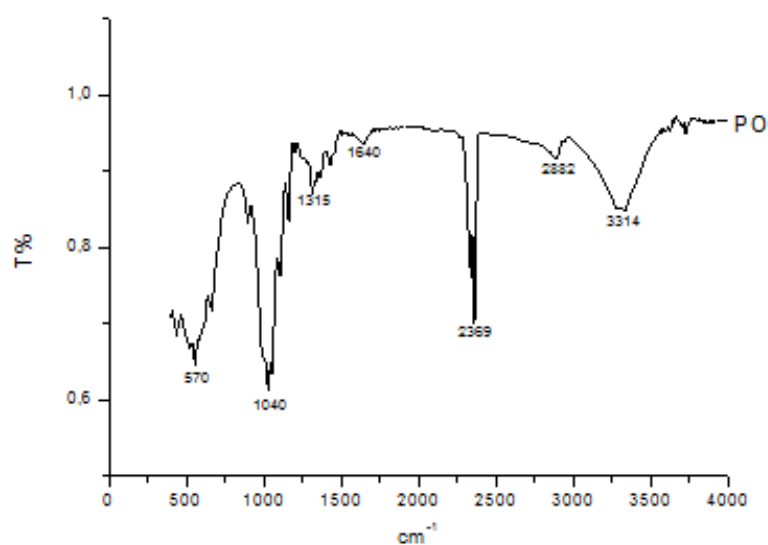
Os espectros no infravermelho obtidos para os estágios D_0 (Figura 17A) e PO (Figura 17B) da sequência $A_{HT}D_0(PO)$ são semelhantes.

Figura 17- Espectros no Infravermelho $A_{HT}D_0(PO)$: A – polpa branqueada até estágio D_0 ; B – Estágio final de branqueamento PO.

A



B



Fonte: Origin Pro 8.

Nos estágios D_0 e PO da sequência $A_{HT}D_0(PO)$, foram encontradas as bandas de absorções referentes a cada um dos grupos citados anteriormente. Sendo que para essa sequência de branqueamento ocorreu um decréscimo na intensidade da banda dos grupos carbonilas após o estágio final com peróxido de hidrogênio pressurizado com oxigênio.

5.2.5. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$

Nesta sequência de branqueamento, foi necessário avaliar três estágios de branqueamento, visto que o estágio final e seu antecessor são importantes, mas que o estágio D_0 que antecede o PO é de suma importância na observação da banda das carbonilas.

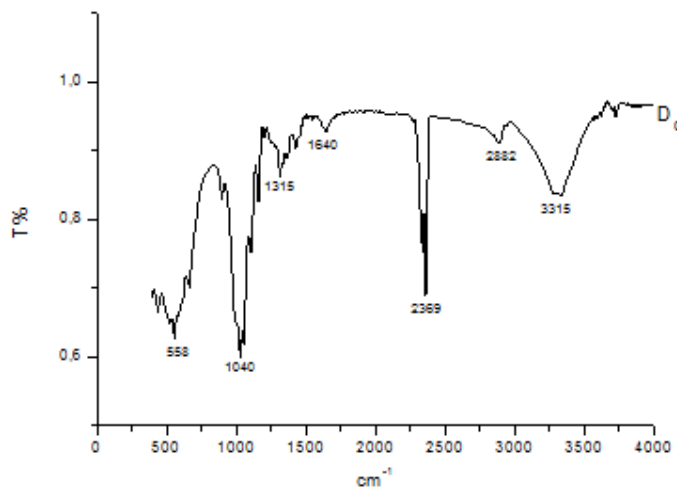
Os espectros no infravermelho obtidos para os estágios D_0 (Figura 18A), PO (Figura 18B) e D_1 (Figura 18C) da sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$ são semelhantes.

Em ambos os estágios, D_0 , PO e D_1 da sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$, foram encontradas as bandas de absorções referentes a cada um dos grupos supracitados, variando somente a intensidade dessas bandas.

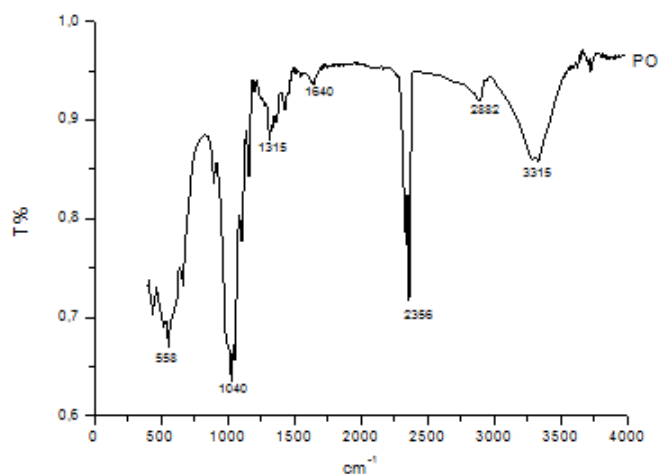
A observação do estágio D_0 evidenciou a eficiência do estágio posterior PO na redução dos grupos carbonilas através do decréscimo na intensidade da banda desses grupos após o estágio de peróxido pressurizado com oxigênio. O estágio final D_1 e o PO obtiveram praticamente a mesma intensidade em relação à banda dos grupos carbonilas.

Figura 18- Espectros no Infravermelho $A_{HT}D_0(PO)D_1$: A – polpa branqueada até estágio D_0 ;
B -Estágio de branqueamento PO; C- Estágio final de branqueamento D_1

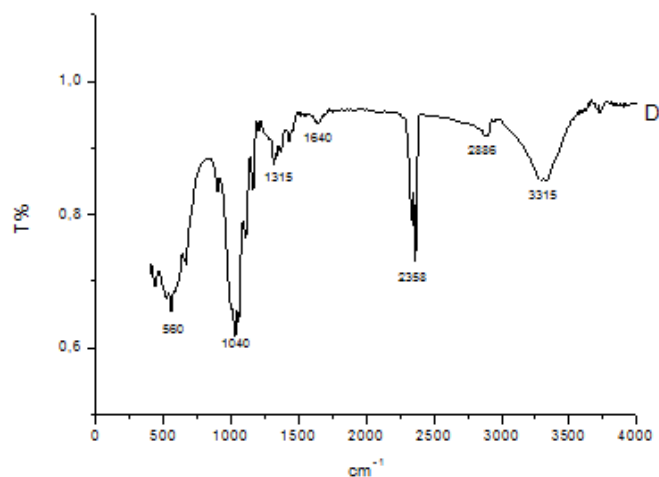
A



B



C



5.3. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas

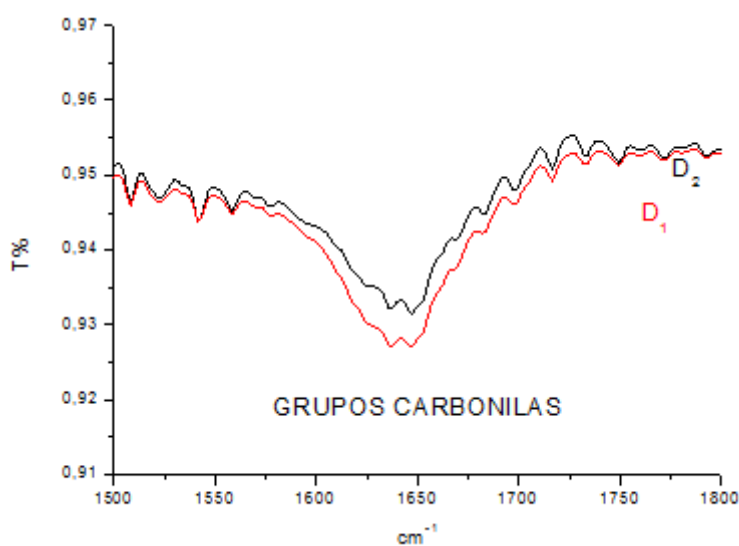
Através da análise na região do infravermelho foi possível determinar a eficiência dos reagentes de branqueamento na remoção dos grupos carbonilas, visto que estes grupos se presentes na polpa intensificam a reversão de alvura.

Com objetivo de encontrar uma sequência de branqueamento que alie a remoção dos grupos carbonilas, para que ocorra menor reversão de alvura com a viscosidade, e consumo de reagente de branqueamento foi avaliada a intensidade dos espectros no infravermelho na banda de absorção em $1630 - 1750 \text{ cm}^{-1}$, devido ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ dos grupos carbonilas do estágio final de branqueamento comparando com o estágio anterior a este.

5.3.1. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas da sequência de branqueamento $\text{D}_0(\text{E}+\text{P})\text{D}_1\text{D}_2$

Para análise da eficiência do dióxido de cloro como estágio final na sequência de branqueamento $\text{D}_0(\text{E}+\text{P})\text{D}_1\text{D}_2$ na remoção dos grupos carbonilas, foi avaliado a intensidade dos espectros na região do infravermelho da banda de absorção em $1630 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 19), devido ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ do estágio final de branqueamento D_2 comparando com o estágio anterior D_1 .

Figura 19- Banda de absorção da carbonila para $\text{D}_0(\text{E}+\text{P})\text{D}_1\text{D}_2$



Fonte: Origin Pro 8

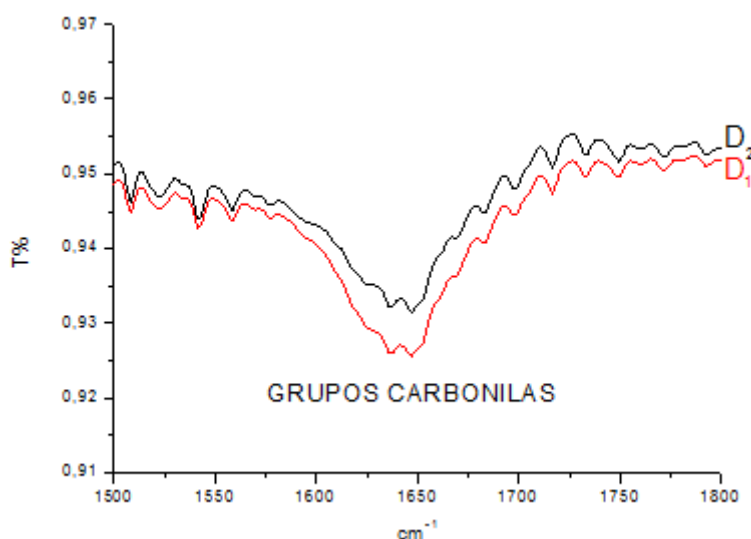
Avaliando a intensidade dos espectros na região do infravermelho para a banda de absorção do grupo carbonila do estágio final de branqueamento D_2 comparando com o estágio anterior D_1 verificou-se que não houve diferença na intensidade dos espectros na região de absorção do grupo carbonila para estes estágios, afirmando com base nestas informações que o dióxido de cloro não remove os grupos carbonilas.

Loureiro et al. (2016) e Boas (2005) observaram em seu trabalho o mesmo resultado com relação a não eficiência do dióxido de cloro na remoção das carbonilas, visto que também não houve diminuição na intensidade do espectro após o último estágio com dióxido de cloro.

5.3.2. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas da sequência de branqueamento $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$

A eficiência do dióxido de cloro como estágio final na sequência de branqueamento $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ foi avaliada através da intensidade dos espectros na região do infravermelho da banda de absorção em $1630 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 20), devido ao estiramento $C=O$ do estágio final de branqueamento D_2 comparando com o estágio anterior D_1 .

Figura 20- Banda de absorção da carbonila para $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$



Fonte: Origin Pro 8

Através da intensidade dos espectros na região do infravermelho para a banda de absorção do grupo carbonila do estágio final de branqueamento D_2 comparando com o estágio

anterior D_1 verificou-se que houve grande diferença na intensidade da banda do grupo carbonila para estes estágios, reafirmando a hipótese de que o dióxido de cloro não remove os grupos carbonilas, resultado coerente com a literatura.

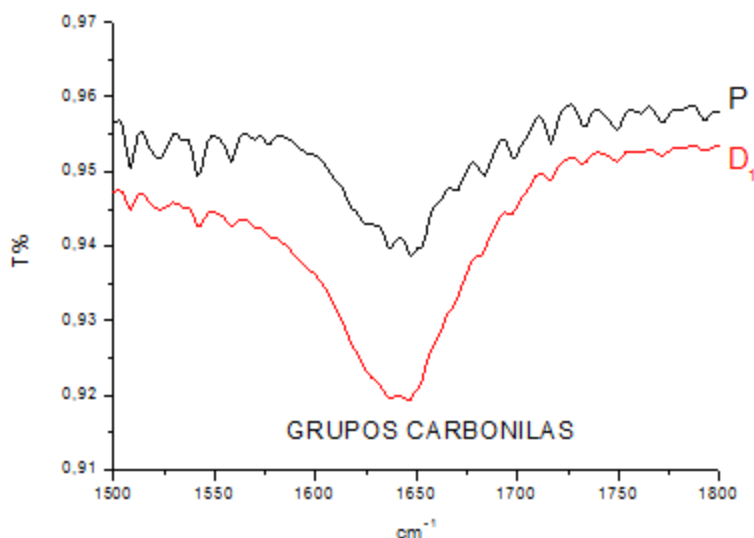
Fato interessante pode-se destacar com relação à introdução da hidrólise ácida nesta sequência de branqueamento. A reversão de alvura das sequências de branqueamento $D_0(E+P)D_1D_2$ e $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ possuem diferenças significativas mesmo com a evidência através dos espectros no infravermelho, Figura 20, de que como ocorreu para a sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ também não houve a remoção dos grupos carbonilas na sequência com a hidrólise ácida. A justificativa para tal fato é que apesar da presença dos grupos carbonilas serem um agravante para o aumento da reversão de alvura, a reversão de alvura não está limitada somente a presença destes grupos.

A reversão de alvura da sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ de 2,1 se comparada com a reversão de alvura de 1,8 da sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ evidencia que a hidrólise ácida é a responsável pela redução da reversão de alvura, fato explicado por Eiras; Colodette (2003) como efeito positivo das condições operacionais desse estágio na eliminação dos ácidos hexenurônicos. E ainda, pela remoção dos metais citado por Sevastyanova, Li, Gellersted (2006b). Pois os metais são facilmente retidos na polpa devido à complexação com os ácidos hexenurônicos, e, portanto agravam a reversão de alvura se não removidos em estágio ácido junto dos ácidos hexenurônicos.

5.3.3. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas da sequência de branqueamento $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$

A eficiência do peróxido de hidrogênio como estágio final na sequência de branqueamento $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$ na remoção das carbonilas foi avaliada através da intensidade dos espectros na região do infravermelho da banda de absorção em 1630 - 1750 cm^{-1} (Figura 21), devido ao estiramento C=O do estágio final de branqueamento P comparando com o estágio anterior D_1 .

Figura 21- Banda de absorção da carbonila para $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$



Fonte: Origin Pro 8

De acordo com a intensidade dos espectros na região do infravermelho para a banda de absorção das carbonilas do estágio final de branqueamento P comparando com o estágio anterior D_1 verificou-se redução da intensidade do espectro após estágio final P.

A sequência com estágio final de peroxidação, $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$ promoveu menor reversão de alvura, 1,1 se comparada com as sequências terminadas com dióxido de cloro, $D_0(E+P)D_1D_2$ e $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, 2,1 e 1,8, respectivamente. Ligando este resultado com a diminuição da intensidade do espectro da banda de absorção da carbonila observado na Figura 21, pode-se afirmar a comprovação da eficiência desse estágio de branqueamento na melhoria da estabilidade de alvura através da remoção dos grupos carbonilas presentes na polpa.

Em seus trabalhos Eiras, Colodette e Carvalho (2005), Loureiro et al., 2012, Colodette et al. (1993) e Eiras, Colodette (2003) também observaram que o estágio final de peroxidação resulta em polpa branqueada de alta estabilidade de alvura, e que neste estágio há um decréscimo no teor de carbonilas.

A explicação para tais resultados, Figura 21, pôde ser confirmada através da análise dos espectros na região do infravermelho, onde o peróxido de hidrogênio reagiu com as carbonilas convertendo-as em carboxilas, que são solúveis em meio alcalino e, que foram removidas neste estágio resultando em diminuição da intensidade da banda de absorção na região desses grupos.

Loureiro et al. (2012), Boas (2005) e Pinheiro (2005) também observaram em seus estudos a eficiência do peróxido de hidrogênio na remoção das carbonilas através da avaliação da diminuição da intensidade dos espectros após este estágio.

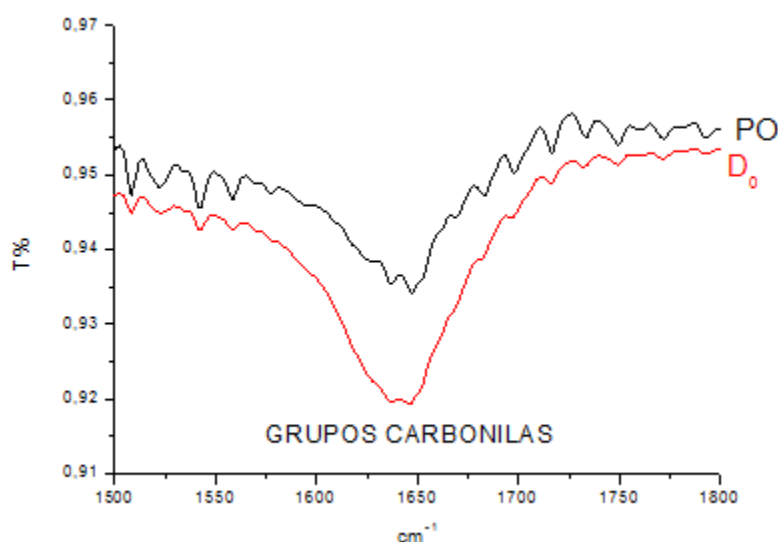
5.3.4. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas do estágio PO

O estágio PO da sequência $A_{HT}D_0(PO)$ e $A_{HT}D_0(PO)D_1$ de acordo com a reversão de alvura de 1,0%ISO é mais eficiente que as sequências $D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ e $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, 2,1%ISO, 1,8%ISO e 1,1%ISO, respectivamente. Mas é necessário determinar sua eficiência na remoção dos grupos carbonilas, para isso se faz necessário a verificação da intensidade de absorção desse grupo após o estágio PO.

5.3.4.1. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas da sequência $A_{HT}D_0(PO)$

A eficiência do peróxido de hidrogênio como estágio final na sequência de branqueamento $A_{HT}D_0(PO)$ na remoção das carbonilas foi avaliada através da intensidade dos espectros na região do infravermelho da banda de absorção em $1630 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 22), devido ao estiramento C=O do estágio final de branqueamento PO comparando com o estágio anterior D_0 .

Figura 22- Banda de absorção da carbonila para $A_{HT}D_0(PO)$



Fonte: Origin Pro 8

De acordo com a intensidade dos espectros na região do infravermelho para a banda de absorção das carbonilas do estágio final de branqueamento PO comparando com o estágio anterior D₀ verificou-se redução da intensidade do espectro após estágio final PO.

A reversão de alvura dessa sequência de branqueamento foi a menor observada neste estudo, 1,0 %ISO. E, avaliando a reversão de alvura obtida com o estágio PO em conjunto com a avaliação da intensidade dos espectros na região do infravermelho na banda absorção do grupo carbonila, pode-se afirmar que este estágio de branqueamento é eficiente na remoção dos grupos carbonilas, visto que houve uma diminuição na intensidade do espectro na região de absorção deste grupo após este estágio.

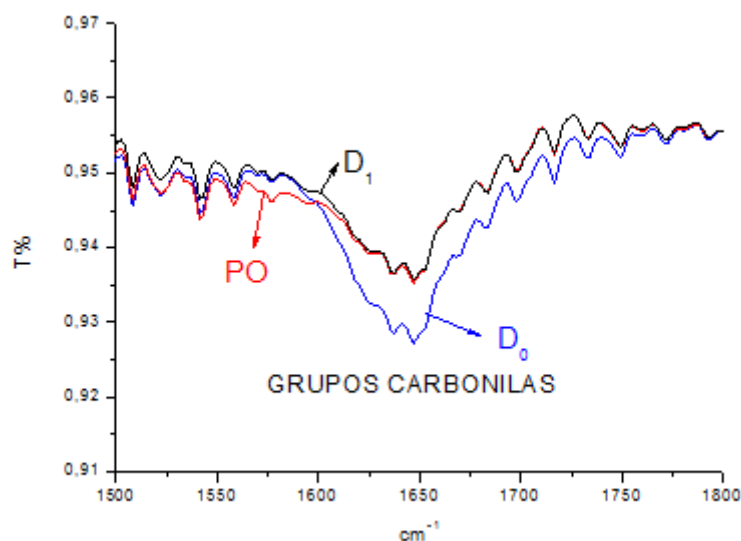
No trabalho de Eiras, Colodette e Carvalho (2005), sequências com PO também resultaram em baixa reversão de alvura. Fato explicado pela remoção de grupos carbonilas. Pinheiro (2005) e Boas (2005) também observaram a eficiência do PO na remoção dos grupos carbonilas.

A diminuição do conteúdo de carbonilas na polpa, Figura 22, pôde ser comprovado através da diminuição da intensidade da banda de absorção deste grupo na região do infravermelho após o estágio de branqueamento PO, trazendo como principal benefício menor reversão de alvura.

5.3.4.2. Análise do espectro na região de absorção dos grupos carbonilas da sequência A_{HT}D₀(PO)D₁

Como já visto anteriormente o dióxido de cloro não remove as carbonilas, mas é necessário avaliar a informação para esta sequência de branqueamento. Como nesta sequência há um estágio de peróxido de hidrogênio pressurizado com oxigênio antes do estágio final faz-se necessário a avaliação de três estágios, D₀, PO e D₁, para analisar o estágio final D₁ e o estágio PO na remoção das carbonilas, visto que o peróxido é eficiente na remoção das mesmas. Então, através da intensidade dos espectros na região do infravermelho da banda de absorção em 1630 - 1750 cm⁻¹ (Figura 23), devido ao estiramento C=O do estágio final de branqueamento D₁, comparando com o estágio anterior PO e depois do estágio PO comparando com o anterior D₀ foi possível determinar a eficiência dos mesmos na remoção desses grupos.

Figura 23- Banda de absorção da carbonila para $A_{HT}D_0(PO)D_1$



Fonte: Origin Pro 8

De acordo com a intensidade dos espectros na região do infravermelho para a banda de absorção das carbonilas do estágio final de branqueamento D_1 comparando com o estágio anterior PO, não houve diferença entre as intensidades dos espectros dos dois estágios. Este resultado trouxe como informação a respeito do estágio final com dióxido de cloro que o mesmo não proporcionou aumento nem diminuição do conteúdo de carbonilas. Visto que não proporcionou aumento do conteúdo deste grupo, também não agravou a reversão de alvura mantendo, portanto, os benefícios do estágio anterior PO.

Verificou-se, no entanto, redução da intensidade do espectro após estágio final PO comparando com o estágio anterior D_0 . Reafirmando que o estágio de branqueamento PO é o mais eficiente na remoção dos grupos carbonilas até mesmo se comparado com o estágio P da sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$. Fato que promove à esta sequência a menor reversão de alvura observada neste estudo, igual a da sequência $A_{HT}D_0(PO)$.

Pinheiro (2005) observou em seu trabalho que o estágio final D precedido de PO não interferiu na intensidade da banda das carbonilas, e que o efeito do estágio PO confere com o resultado obtido nesse estudo, visto que houve redução da intensidade da banda de absorção da carbonila após este estágio.

5.4. Influência do pH

O pH influencia na qualidade da polpa final, pois cada reagente de branqueamento possui um pH de reação ótimo, de modo a evitar o consumo excessivo de reagente e degradação dos carboidratos. A Tabela 5, compara os valores de pH do efluente de cada estágio de branqueamento citado na literatura com os valores obtidos experimentalmente.

Tabela 5- Valores do pH residual comparando com a literatura.

Reagentes	AHT	D0	(E+P)	(PO)	D1	D2	P
pH ideal	3	2,5-3	10,8-11,2	10,5	3-4	3-4	10,8
pH obtido	2,9	2,3	11,3	9,6	4,3	4	10,9

*D₁ após PO é igual ao D₂

Pode-se observar que em todos os estágios de branqueamento o pH esteve de acordo com o exigido para melhor eficiência do estágio, e foi possível avaliar a reversão de alvura e a viscosidade da polpa, sem a influência negativa proveniente de pH inadequado ao estágio.

5.4.1. Efeito da variação do pH na reversão de alvura

Ao dissociar a polpa em água foi possível observar o pH da mesma após o processo de branqueamento:

O estágio D₂, das sequências, D₀(E+P)D₁D₂ e A_{HT}D₀(E+P)D₁D₂ resultaram num pH da polpa de 5,8 e 5,7, respectivamente.

O pH do estágio P da polpa proveniente da sequência, A_{HT}D₀(E+P)D₁P, foi de 8,9.

O estágio PO, resultou num pH de polpa igual a 8,5. Já o pH do estágio D₁ da polpa proveniente da sequência, A_{HT}D₀(PO)D₁, foi de 7,1.

Para avaliar o efeito do pH na reversão de alvura da polpa, foi realizado o estudo variando o pH na faixa de 3-10, da polpa dissociada em um litro de água. Foi realizada a leitura da alvura das folhas com cada pH e da reversão de alvura induzida, para avaliar esse efeito. A Tabela 6, apresenta os valores de reversão de alvura de cada sequência de branqueamento de acordo com a variação do pH.

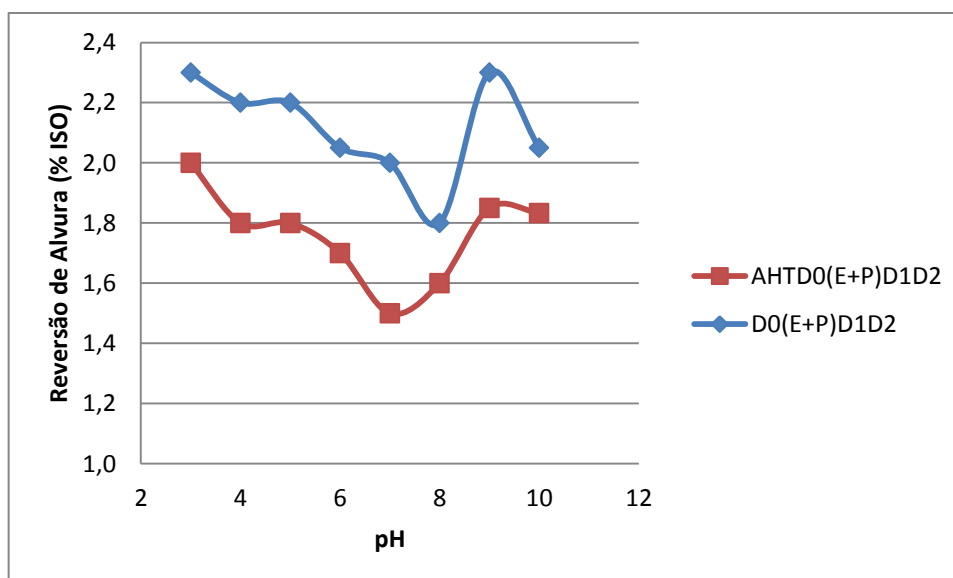
Tabela 6-Influencia do pH na reversão de alvura

pH	$D_0(E+P)D_1D_2$	$A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$	$A_{HT}D_0(E+P)D_1P$	$A_{HT}D_0(PO)$	$A_{HT}D_0(PO)D_1$
3	2,3	2,0	2,1	1,9	1,7
4	2,2	1,8	2,0	1,8	1,6
5	2,2	1,8	2,0	1,4	1,6
6	2,1	1,7	1,9	1,3	1,5
7	2,0	1,5	1,6	1,3	1,2
8	1,8	1,6	1,8	1,1	1,3
9	2,3	1,9	2,0	1,2	1,4
10	2,1	1,8	2,0	1,1	1,6

Pode –se observar a partir da Tabela 6, que na sequência $D_0(E+P)D_1D_2$, houve influência da variação do pH na estabilidade de alvura da polpa, e para essa sequência melhores resultados de reversão foram observados em pH 7 e 8 .

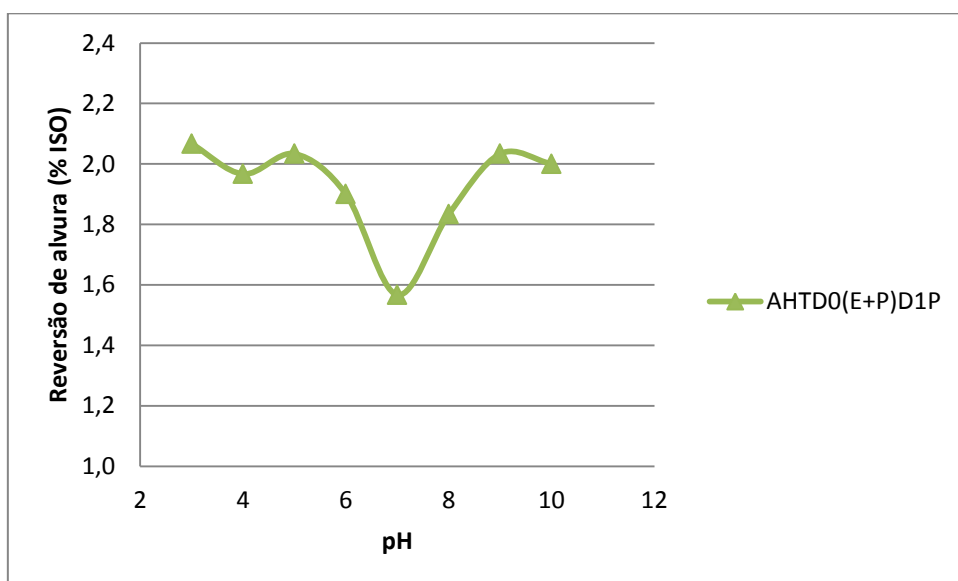
A sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, difere da primeira, apenas pela introdução da hidrólise ácida, e melhores resultados de reversão de alvura também foram observados em pH 7 e 8.

A Figura 24 demonstra esse efeito do pH na estabilidade da alvura das duas sequências.

Figura 24-Efeito do pH na reversão de alvura do estágio D_2 

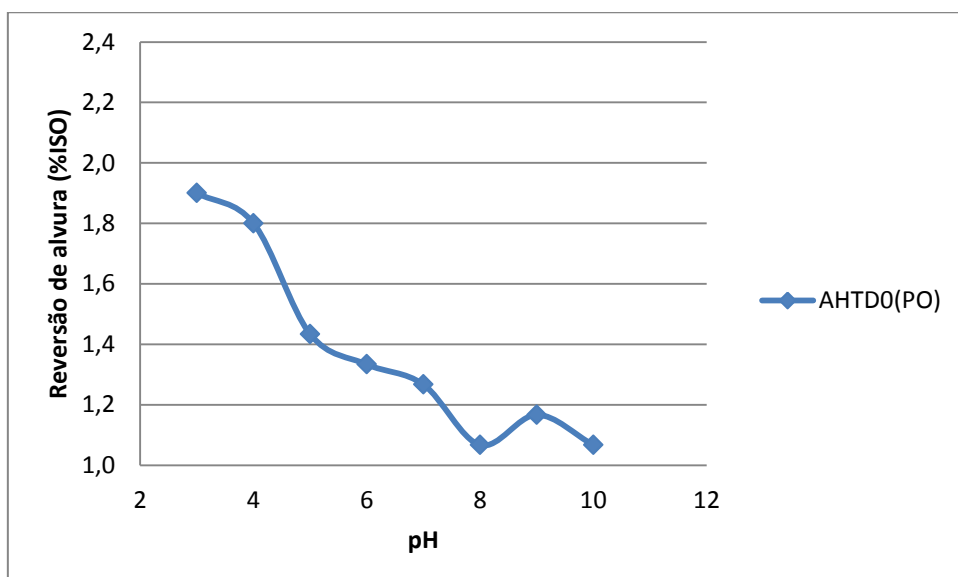
O efeito do pH na sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, não foi diferente. A estabilidade da alvura não foi afetada em pH neutro e alcalino. O estudo demonstra através da Figura 25, melhores resultados de estabilidade de alvura na faixa de pH entre 7 e 8 para essa sequência.

Figura 25-Efeito do pH na reversão de alvura do estágio P



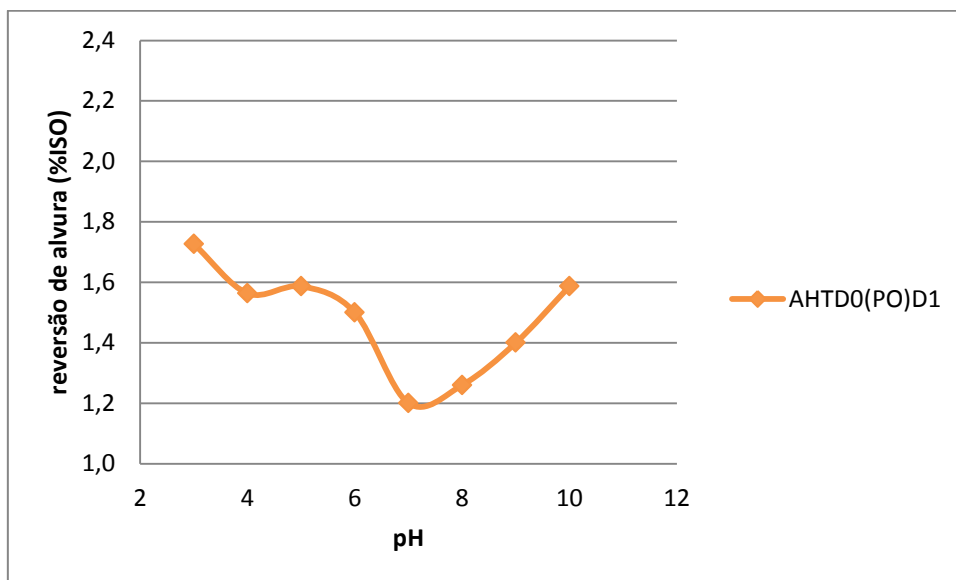
A faixa de pH que relaciona vantagens positivas com relação a reversão de alvura para a sequência com PO final está entre 7 e 8, como pode-se observar na Figura 26 .

Figura 26-Efeito do pH na reversão de alvura do estágio PO



A sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$ obteve melhores resultados de estabilidade de alvura em pH 7 e 8, como demonstrado na Figura 27.

Figura 27-Efeito do pH na reversão de alvura no estágio de dioxidação final precedido de PO.



Em todos os casos melhor estabilidade de alvura foram observados quando o pH da polpa trabalhada esteve compreendido na faixa de pH entre 7 e 8. Essa faixa de pH também é citada por Colodette; Gomes (2015) como a de melhor estabilidade de alvura.

A explicação para a utilização dessa faixa de pH é que o pH ácido tem grande influência na reversão de alvura devido à degradação e/ou oxidação de constituintes da polpa em compostos cromóforos. Gellerstedt; Li (1996) acreditam que a reversão em pH ácido seja causada em função da hidrólise ácida dos HexA remanescentes, seguida pela geração de ácidos orgânicos coloridos de baixo peso molecular, o que promove aumento da reversão de alvura. Em pH a partir de 7,0, essa degradação é muito baixa (COLODETTE; GOMES, 2015).

De acordo com Colodette; Gomes (2015), o pH da suspensão da folha que vai para a secadora é rigidamente controlado na faixa de 4,5 a 5, a fim de garantir boa drenabilidade e produtividade na máquina. A elevação do pH para valores de 7 -8 prejudica a produtividade da mesma, no entanto, como encontrado neste trabalho o autor cita a melhoria na estabilidade de alvura nesta faixa de pH. E, afirma ainda que pode-se aumentar o pH da polpa antes da entrada na secadora, o que não prejudica a produtividade e ainda garante boa estabilidade de alvura. Também deve-se levar em consideração o processo de produção do papel, no caso em

estudo a polpa será para papel de escrita e impressão cuja colagem é alcalina, o que garante o acerto do pH entre 7 e 8.

Silva (2012) observou em seu estudo que o aumento do pH de 4,5 para 8,0 durante a formação da folha diminuiu substancialmente a reversão de alvura para todas as amostras de polpa e está de acordo com dados obtidos neste trabalho.

Com as considerações citadas, sem o acerto do pH, as sequências $A_{HT}D_0(PO)D_1$, $A_{HT}D_0(PO)$ e $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$ ainda apresentam essa vantagem visto que o pH da polpa ao final do branqueamento destas sequências são alcalinos, 7,1, 8,5 e 8,9, respectivamente.

6. CONCLUSÕES

Com os estudos realizados neste trabalho pode-se concluir que:

A sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ atingiu a alvura necessária para comercialização da mesma, no entanto resultou no maior consumo de reagente como cloro e na menor estabilidade de alvura observada neste trabalho. E, apesar da maior viscosidade observada nesta sequência de branqueamento, devido a seletividade do dióxido de cloro, esta não é a mais indicada.

A introdução da hidrólise ácida na sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$ resultou em alvura e viscosidade iguais a da sequência $D_0(E+P)D_1D_2$. Observou-se também maior estabilidade de alvura, e menor consumo de reagente como cloro, resultado da remoção de ácidos hexenurônicos que consomem reagente de branqueamento e colorem a polpa. Apesar de ser a segunda melhor sequência com relação à economia de reagente, o ganho na estabilidade de alvura não foi significativo se comparado às demais sequências.

Na sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, a introdução da hidrólise ácida em alta temperatura e a substituição do estágio final com peróxido de hidrogênio proporcionou a maior alvura e a segunda maior estabilidade de alvura deste estudo, visto que o primeiro remove os ácidos hexenurônicos e metais e o segundo trabalha na remoção dos grupos carbonilas. O consumo de reagente como cloro dessa sequência foi igual a da sequência $A_{HT}D_0(PO)$ e a viscosidade igual a da sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$.

Menor reversão de alvura pôde ser observada nas sequências, $A_{HT}D_0(PO)D_1$ e $A_{HT}D_0(PO)$, visto que a presença do estágio PO promove a remoção dos grupos carbonilas. A sequência $A_{HT}D_0(PO)D_1$ proporcionou também a maior economia no consumo de reagente como cloro deste estudo, mas na menor alvura observada.

A utilização de três estágios de branqueamento ocasionou menor reversão de alvura como já citado. Mas que apesar de ter o mesmo valor de consumo de reagente como cloro que a sequência $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, o patamar de alvura é inferior. Também foi a sequência que obteve a menor viscosidade observada, devido a degradação dos carboidratos.

A espectrometria no infravermelho demonstrou-se eficiente na avaliação dos reagentes que promovem a redução dos grupos carbonilas.

Na espectrometria na região do infravermelho o estágio de dioxidação final mostrou-se ineficiente na remoção das carbonilas, visto que não houve diferença significativa na intensidade da banda de absorção desses grupos após aplicação deste estágio.

Resultado diferente foi observado quando se utilizou o estágio final P e o estágio PO, onde para ambos a intensidade da banda de absorção do grupo carbonila diminuiu. Reafirmando

que os estágios P e PO são realmente os responsáveis por melhores resultados de estabilidade de alvura, visto que removem os grupos carbonilas.

A faixa de pH entre 7 e 8 proporcionou para todas as sequências, melhor estabilidade de alvura, pois o pH ácido tem grande influência na reversão de alvura devido à degradação e/ou oxidação de constituintes da polpa em compostos cromóforos, fato não observado nesta faixa de pH.

7. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. L. O. D' et al. **Celulose**. 2. ed. São Paulo: Senai-sp, 2013. 352 p.
- ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35, 2002, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 2002.
- AZEVEDO, M. A. B. **Determinação de constituintes químicos em polpas kraft branqueadas e revertidas**. 2005. 150 f. Tese (*Magister Scientiae*) - Curso de Pós Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/8772/textocompleto.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 19 dez. 2016.
- BARBOSA, L. C. A. et al. A Rapid Method for Quantification of Carboxyl Groups in Cellulose Pulp. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1043–1054, 10 jan. 2013.
- BARROS NETO, B.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U. *Quim. Nova* **2002**, 25, 856.
- 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; et al. Deslignificação e branqueamento com dióxido de cloro. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento da Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado**. Viçosa: Ltda, 2015. p. 356-374.
- BELLAMY, L.J., *The Infra-red Spectra of complex Organic Molecules*, Wiley, 2 nd ed., New York, 1958; *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, London, 1968.
- BJORKMAN A. Studies on finely divided wood .Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents. *Sven. Papperstidn.* 59:477-485 (1956)
- BOAS, L. A. V. **IDENTIFICAÇÃO DE CONSTITUINTES QUÍMICOS POTENCIALMENTE ENVOLVIDOS NA REVERSÃO DE ALVURA DE POLPA KRAFT BRANQUEADA PELAS SEQUÊNCIAS OZD_{HT}(PO)D E OZ/EDP**. 2005. 154 f. Tese (*Magister Scientiae*) - Curso de Pós Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005. Disponível em: <<http://alexandria.cpd.ufv.br:8000/teses/agroquimica/2005/207081f.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2016.
- BRASILEIRO, L. B., COLODETTE, J. L., PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, Vol. 24, Nº 6, p.819-829, 04 abr. 2001.
- BUCHERT, J. et al. (1997). Significance of xylan and glucomannan in brightness reversion of kraft pulps. *Tappi Journal*, 80 (6): 165-171.

- CARVALHO MGVS, CARVALHO NMV, LOUREIRO PEG. Performance of a final hydrogen peroxide stage in the ECF bleaching of Eucalypt D0EOPD1 kraft pulps. *Tappi J.* 7(8):8- 13 (2008).
- CHIRAT, C.; LA CHAPELLE, V. (1999). Heat and light induced brightness reversion of bleached chemical pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25 (6): 201-205.
- CHIRAT, C., LACHENAL, D. (1994). "Effect of ozone on pulp component. Application to bleaching of kraft pulps," *Holzforschung* 48(supplement), 133-140.
- CHOI JW, CHOI DH, FAIX O. Characterization of lignin-carbohydrate linkages in the residual lignins isolated from chemical pulps of spruce (*Picea abies*) and beech wood (*Fagus sylvatica*). *J. Wood Sci.* 53(4):309-313 (2007).
- COLODETTE, J.L. et al. **Apostila do Curso Tecnologia de Fabricação de Celulose e seus Impactos Ambientais** – Fundamentos e Tendências. Salvador: Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, Laboratório de Celulose e Papel, 2002.
- COLODETTE, J. L. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 34, 2000, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 2000. p.1 – 24.
- COLODETTE, J. L. et al. (2004). "Influence of eucalypt wood supply on pulp brightness," *Appita Journal* 57(6), 481-487, 2004.
- COLODETTE, J. L. et al. (2003). The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. In *Proc. 28th Eucepa Conference*, Lisboa, pp. I65-I73, 2003.
- COLODETTE, Jorge Luiz; GOMES, Fernando José Borges. Estabilidade de alvura. In: COLODETTE, Jorge Luiz; GOMES, Fernando José Borges. **Branqueamento da Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado**. Viçosa: Ltda, 2015. p. 693-702.
- COLODETTE, Jorge Luiz; JARDIM, Carolina Marangon. Química do branqueamento. In: COLODETTE, Jorge Luiz; GOMES, Fernando José Borges. **Branqueamento da Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado**. Viçosa: Ltda, 2015. p. 205-266, 2015.
- COLODETTE, J.L., et al. 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. **Química e tecnologia do branqueamento de celulose**. Pós graduação (Lato Sensu)- Universidade Federal de Viçosa, 2011.

- COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento da Polpa Celulósica**: Da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: Ufv, 2015. 816 p.
- COLODETTE, J. L.; SANTOS, V. L. S. Princípios Gerais do Branqueamento. In: COLODETTE, Jorge Luiz; GOMES, Fernando José Borges. **Branqueamento da Polpa Celulósica**: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado. Viçosa: Ltda, 2015. p. 175-199.
- 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, Unesp, Itapeva, 2009.
- COSTA, M. M. **Alternativas para remoção de extrativos na produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp.** 1997. Tese (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- COSTA, M. M.; COLODETTE, J.L. Efeito da composição química da polpa kraft-O₂ na sua branqueabilidade. **O Papel**, v. 63, n. 8, p. 93-103, 2002.
- COSTA, M. M. et al. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueadas de *Eucalyptus* spp. In: 1st colloquium international on eucalyptus kraft pulp , 2003, Viçosa: UFV, 2003. p. 10-20.
- COSTA, M. M. et al. Minimizando investimentos na otimização de sequência ECF para aumento de capacidade de produção na Cenibra. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel**, Volume I: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica, 2a ed. São Paulo: SENAI e IPT, 1988.
- DENCE, C. V., REEVE, D. W. (1996). Pulp Bleaching: Principles and Practice, TAPPI Press, Atlanta.
- EIRAS, K. M. M., COLODETTE, J. L., BARBOSA, L. C. A. (2008). “New insights on brightness stability of eucalyptus kraft pulp,” Nordic Pulp and Paper Research 23(1), 102-106, 2008.
- EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. L. Estudo das causas de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. *Cerne*, Lavras, v. 11, n. 4, p. 354-368, out-dez. 2005
- EIRAS, K. M.M.; COLODETTE, J.L. Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine at high temperature. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 29, n. 6, 2003.
- EIRAS, K. M.M.; COLODETTE, J.L. Investigation of eucalyptus kraft pulp brigtness stability. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.31, p. 13-18, 2005.

- EIRAS, K. M.M.; COLODETTE, J.L.; SILVA, V.L. The role of bound chlorine in the brightness reversion of bleached hardwood kraft pulp. **Química Nova**, v. 32, p.51-55, 2009.
- .ESPECTROSCOPIA na região infravermelho. Disponível em: <<http://www.doraci.com.br/downloads/engenharia/espectroscopia-infravermelho.pdf>>. Acesso em: 23 jul. 2016.
- FORSSKÅHL, I. (2000). Forest Products Chemistry. Papermaking Science and Technology, Gullichsen J. e Paulapuro H. Editors, Finnish Paper Engineers Association, Tappi, book 3, cap. 5
- FORSSTRÖM, A. ; GRESCHIK, P.H. T. **Ageing of eucalyptus pulps**: effects on brightness and viscosity- Icep, 2007.
- GELLERSTEDT, G.; DAHLMAN, O. (2003). Recent hypotheses for brightness reversion of hardwood pulps. In Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, pp. 313- 327.
- GELLERSTEDT, G. et. al. The distribution of oxidizable structure in unbleached and bleached kraft pulps. In: EUCEPA CONFERENCE. SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28., 2003, Lisboa. **Proceedings...** Tomar: Tecnicelpe, 2003, p. 58-64.
- GELLERSTEDT G. The chemistry of bleaching and post-color formation in kraft pulps. 3rd ICEP - International Colloquium on Eucalyptus Pulp, CD Proceedings, Belo Horizonte, Brazil (2007).
- GELLERSTEDT, G.; LI, J., 1996. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. Carbohydr. Res. 294, 41-51.
- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Papermaking science and technology. Editor, Book 3: **Forest products chemistry**. Helsinki: Fapet Oy, 2000. 350p.
- Gupta, V. N. (1970). Effect of metal ions on brightness, bleachability and colour reversion of groundwood. Pulp and Paper Magazine of Canada. 71 (18): 69-77
- HART, P.; CONNEL, D. Improving chlorine dioxide bleaching efficiency by selecting the optimum pH targets. **Tappi Journal**, v. 7, n. 7, p. 3-11, 2008.
- JANSON, J. ; FORSSKÅHL, I. (1989). Color Changes in lignin-rich pulps on irradiation by light. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 4 (3): 197-205.
- JARDIM, C. M.; SANTOS, V. L. S. Reações químicas de branqueamento. In: COLODETTE, Jorge Luiz; GOMES, Fernando José Borges. **Branqueamento da Polpa Celulósica**: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado. Viçosa: Ltda, 2015. p. 219-263.

- JOHANSSON, M. ; GELLERSTEDT, G. Chromophoric content in wood and mechanical pulps. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v.15, n.4, p.282-286, 2000.
- LAINE, J.; STENIUS, P. (1997). Effect of charge on the fibre and paper properties of bleached industrial kraft pulps. *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, 79 (4): 257-266.
- LACHENAL, D.; NGUYEN-THI, N. B. Which sequence to Choose. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1993, Atlanta. **Proceedings...**Atlanta: Tappi, 1993. p. 799-804.
- LOUREIRO, P. E. G. et al. Discriminating the brightness stability of cellulosic pulp in relation to the final bleaching stage. **Carbohydrate Polymers**. Aveiro, p. 723-733. 7 jan. 2012.
- LOUREIRO P.E.G, et al. The role of copper ions in hydrogen peroxide bleaching: origin, removal and effect on pulp quality. *Tappi J.* (invited paper for the 2011 IPBC Sp.Issue) (2012).
- LOUREIRO P.E.G, et al. The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. *Carbohyd. Res.* 345(10):1442-1451 (2010).
- 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. 97p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <<http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000317483>>. Acesso em: 28 jul. 2014.
- 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.
- PINHEIRO, P. F. **Influência da composição química da polpa kraft branqueada pelas sequências OD_{HT}(PO)D E OD_{HT}(PO)DP no processo de reversão de alvura**. 2005. 159 f. Tese (*Magister Scientiae*) - Curso de Pós Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/2050/textocompleto.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 19 dez. 2016.
- SÊCO, I. M. C. L. **Reversão da brancura em pastas kraft de Eucalyptus globulus**. 2006. 172 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia dos Processos de Produção de Pasta Para Papel, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.
- SEVASTYANOVA, O. L., LI, J.; GELLERSTED, G. (2006b). "On the reaction mechanism of the thermal yellowing of bleached chemical pulps," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 21(2), 188-192.

- 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, V. L. **Estudos do efeito dos ácidos hexenurônicos na estabilidade de alvura e nas propriedades de polpas branqueadas, do impacto de complexos ligninacarboidratos 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. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/8497/textocompleto.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 04 jan. 2017.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Espectrometria no infravermelho. In: SILVERSTEIN, Robert M.; BASSLER, G. Clayton; MORRILL, Terense C. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.a, 1979. Cap. 3. p. 65-100.
- SJÖSTRÖM E. Wood Chemistry: fundamentals and applications. San Diego, California: Academic Press; 1993.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2002.
- SPENGEL, D.B. et al. A comparison of chlorinated phenolic compound concentrations and loadings in bleach plant and treatment-system samples at eight mills. **Tappi Journal**, v.77, n.11, p.155- 166, 1994.
- SUESS, H. U., LEPORINI FILHO, C. **Progress in bleaching to top brightness with low reversion**. Artigo técnico. O Papel: 59 – 67, 2005.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. Test methods. Atlanta, 1994. 1v.
- TESSIER P, S. M. Brightness reversion of hardwood and softwood kraft pulps during bleaching. *Tappi J.* 1(8):28-32 (2002).
- THEODOR, N. K.; MARRACCINI, L. M. (1963). Aging and colour reversion of bleached pulps - part 2: influence of air and moisture. *Svensk Papperstidning*, no. 6, pp. 189-195.
- VENTORIM, G. et al. BRANQUEAMENTO ECF E TCF DE CELULOSE DE FIBRAS SECUNDÁRIAS. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 9, n. 2, 1999, p. 41-47. Disponível em: <<http://coral.ufsm.br/cienciaflorestal/artigos/v9n2/art4v9n2.pdf>>. Acesso em: 11 ago. 2016.

- VENTORIM, G. **Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio.** 2004. 173f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa – MG.
- VENTORIM, G. Tecnologia do branqueamento de celulose – Curso de pós-graduação strictu sensu em materiais compósitos lignocelulósicos, Itapeva, 2009. Apostila.
- VENTORIM, G.; CARASCHI, J.C.; SANSIGOLO C. A. COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE DE EUCALIPTO, 3., 2009, Belo Horizonte. **A INFLUÊNCIA DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS NO RENDIMENTO E NA BRANQUEABILIDADE DA POLPA KRAFT.** Belo Horizonte: Eucalyptos Online Book, 2009. 7 p. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/icep03/24_Ventorim_Caraschi_Sansigolo.pdf>. Acesso em: 25 dez. 2016.
- VILAS BOAS, L. A. Identificação de constituintes químicos potencialmente envolvidos na reversão de alvura de polpa kraft branqueada pelas sequências OZDHT(PO)D e OZ/EDP. 2005. Tese (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.
- VUORINEN, T. et al. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULPBLEACHING CONFERENCE, 1996, WASHINGTON, D.C. **Proceedings...** Washington, D.C.: Tappi, v. 1, 1996, p. 43-51.
- VUORINEN, T. et al. A Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. **Journal Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 5, p. 155-162, 1999.
- VUORINEN, T. et al. (1997). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. In Proc. 9th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Tech. Sect., CPPA, Montréal, Canada, pp. M4-1 / 4.
- VUORINEN T. et al. Characterization of Residual Lignin Structures by UV Raman Spectroscopy and the Possibilities of Raman Spectroscopy in the Visible Region with Kerr-Gated Fluorescence Rejection; 2003 ISWPC, Madison, WI, proceedings, 139 – 142.
- WAYMAN, M.; ANDERSON, C. B.; RAPSON, W. H. (1968). Bleaching characteristics of heartwood and sapwood groundwood of jack pine and western hemlock. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 69 (9): 51-60
- WEIR, N. A.; MILLER, B. (2000). “Retardation of photo-yellowing of lignin-rich pulp,” *Polymer Degradation and Stability* 69(1), 121-126.
- WHITMAN, F. A. (1957). The effect of pulpwood aging on groundwood brightness. *Tappi*, 40 (1): 20-24.

WORKMAN JR, J. J. Interpretative spectroscopy for near infrared, *Applied Spectroscopy Review*. 1996, 31, 3, 251-320.