

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2013

RAFAEL DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO
UTILIZANDO RESIDUAL DA PLANTA QUÍMICA DO DIÓXIDO
DE CLORO DO LICOR BRANCO OXIDADO

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

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim
Co-orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

Guaratinguetá
2013

S237a	Santos, Rafael dos Avaliação da deslignificação com oxigênio utilizando residual da planta química do dióxido de cloro do licor branco oxidado / Rafael dos Santos . – Guaratinguetá : [s.n.], 2013 108f.: il. Bibliografia: f. 87 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013 Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim Coorientador: Prof. Dr. Jose Cláudio Caraschi 1. Celulose - Branqueamento 2. Propriedades mecânicas 3. Oxigênio I. Título CDU 661.728(043)
-------	---

RAFAEL DOS SANTOS

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

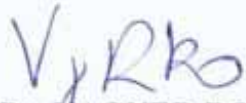
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr.  Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Orientador / UNESP - FEG


Prof. Dr. CLÁUDIO ANGELI SANSÍGOLO
UNESP - FCA


Prof. Dr. VAGNER ROBERTO BOTARO
UFSCar

DADOS CURRICULARES

RAFAEL DOS SANTOS

NASCIMENTO	23.01.1988 – LENÇÓIS PAULISTA / SP
FILIAÇÃO	Ramires Luiz dos Santos Benedita Moretto dos Santos
2006/2011	Curso de Graduação Engenharia Industrial Madeireira - Universidade Estadual Paulista.
2011/2013	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do <i>Campus</i> de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

*Ao Senhor Deus altíssimo pela sabedoria e
cuidado constante e à minha família pela
longa caminhada ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

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

Aos professores doutores Gustavo Ventorim e José Cláudio Caraschi pela paciência, dedicação, profissionalismo, amizade e orientação nesta dissertação, sempre nos auxiliando de modo surpreendente.

Às professoras doutoras Maria Angélica Martins Costa e Cristiane Inácio de Campos por aceitarem o convite para participação na banca de qualificação e por sua avaliação e colaboração neste trabalho.

Aos professores doutores Cláudio Angeli Sansígolo e Vagner Roberto Botaro por aceitarem o convite para participação na banca de defesa desta dissertação, sendo vossa contribuição indispensável para este trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de estudos destinada a esta pesquisa.

Aos meus pais Ramires e Benedita sou eternamente grato pelo apoio incondicional, pela presença e participação efetiva em minha formação ética e profissional, pelo carinho e amor concedido, enfim, por serem meus maiores referenciais.

Aos meus irmãos Fernanda, Ricardo e Vanessa e cunhados Adilson, Márcia e Marlon, os quais sempre estiveram ao meu lado, dando-me apoio em todos os momentos e circunstâncias da vida. Sou grato também por meus sobrinhos João Pedro, Vitória, Rebeca, Rayssa, Raquel e Isaac, os quais são herança do Senhor para nossa família.

Aos amigos Leandro Moreira, Marlon Medola, Gabriela Maranesi, Evandro Moretto e Wagner Bueno que muito colaboraram, tanto diretamente para a execução deste trabalho, quanto significativamente para minha formação.

A todos os colaboradores e colegas alunos do Campus da UNESP de Itapeva, em especial o colaborador Anderson e a aluna Jaqueline, por toda ajuda propiciada nestes últimos meses.

Sobre todas as coisas, a Deus pela sua benignidade para comigo e minha família, nos escolhendo e separando para viver em sua plena comunhão.

*“Mostre-me alguém que nunca enfrentou
qualquer dificuldade ou oposição e lhe mostrarei
alguém cuja vida é apenas superficial”*

Ron Mehl

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

RESUMO

A deslignificação com oxigênio reconhecidamente permite ganhos significativos aos processos produtivos de celulose branqueada nas esferas econômica e ambiental, uma vez que propicia menor demanda de produtos químicos de branqueamento nos estágios subseqüentes além da possibilidade de destinar os efluentes líquidos ao sistema de recuperação química. A pré-deslignificação com oxigênio, também denominada “pré-O₂”, consiste em realizar uma oxidação da lignina por meio do oxigênio degradando-a e removendo-a através de meio alcalino, buscando-se deste modo maior ganho de alveamento da polpa. As condições de trabalho desta etapa produtiva refletem diretamente nas propriedades físicas e mecânicas da polpa, sendo assim de suma importância o conhecimento sobre possíveis conseqüências à polpa branqueada e conseqüentemente ao papel produzido, principalmente quando envolvem-se mudanças em variáveis de processo como temperatura e carga de álcali aplicada. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do ácido residual (oriundo da planta química de dióxido de cloro) presente no licor branco oxidado (LBO) utilizado em comum com hidróxido de sódio (NaOH) como fonte de álcali para o processo de deslignificação com oxigênio e seus respectivos efeitos sobre esse processo, considerando condições de trabalho correlatas a uma indústria produtora de celulose destinada à papéis de imprimir, papéis para embalagem, *tissue*, entre outros. O licor branco oxidado dosado de ácido residual foi utilizado como fonte de álcali em 5 diferentes proporções: 0%, 26,3%, 42,1%, 52,3% e 100%. Analisou-se ainda o efeito da variação da temperatura aplicada na pré-O₂ bem como os efeitos sofridos pela polpa por meio de testes físicos e mecânicos. Foram realizados processos a 4 diferentes níveis de temperatura (95, 100, 105 e 112°C) e em 5 quantidades de ácido residual (por meio das diferentes proporções de LBO utilizadas), denominadas como condições A, B, C, D e E. Apesar de ter sido evidenciado o efeito negativo sobre as propriedades avaliadas na deslignificação, a utilização do ácido residual no branqueamento é uma alternativa interessante quanto ao controle do balanço químico da fábrica. A simulação do estágio de

deslignificação demonstrou que durante o branqueamento, diante da presença de íons metálicos provenientes do efluente residual da planta química de dióxido de cloro, ocorre uma degradação muito rápida do peróxido de hidrogênio gerado no estágio, justificando principalmente o menor desempenho em alvura quando da aplicação de ácido residual na deslignificação com oxigênio. Verificou-se ainda que a presença de ácido residual durante o processo de branqueamento exerce pouca influência nas propriedades físico-mecânicas da polpa deslignificada por meio do oxigênio.

PALAVRAS-CHAVES: Deslignificação com oxigênio. Branqueamento de celulose. Propriedades físico-mecânicas.

SANTOS, R. **Evaluation of the oxygen delignification using residual from the chlorine dioxide chemical plant of the white liquor oxidized.** 2013. 108 f. Thesis (Master in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

ABSTRACT

The oxygen delignification recognizably allows significant raisings to the productive processes of bleached pulp in economical and environmental spheres, once it propitiates smaller demand of chemical bleaching products in the subsequent stages besides the possibility of destining the liquid effluents to the chemical recovery system. The oxygen pre-delignification, also denominated "pre-O₂", consists of accomplishing an oxidation of the lignin through the oxygen degrading and removing these oxidized compositions by alkaline media, seeking for larger pulp bleaching raisings this way. The work conditions of this productive stage contemplate directly in the physical and mechanical pulp properties, therefore it's extremely important the knowledge about possible consequences to the bleached pulp and consequently to the produced paper, mainly when changes in process variables as temperature and applied alkali load are involved. Thus, this work has aimed to evaluate the effect of using residual acid (originated from the dioxide chlorine chemical plant) in the oxidized white liqueur (OWL) used commonly with sodium hydroxide (NaOH) as alkali source for the oxygen delignification process and its respective effects on this process, considering work conditions correlated to a pulp producer industry destined to printing papers, packing papers, tissue, among others. The oxidized white liquor dosed with residual acid was used as alkali source in 5 different proportions: 0%, 26.3%, 42.1%, 52.3% e 100%. It was still analyzed the effect of the applied temperature variation on the pre-O₂ as well as the suffered effects by the pulp through physical and mechanical tests. It were performed processes at 4 different temperature levels (95, 100, 105 and 112°C) and in 5 residual acid amounts (through the different OWL proportions used), denominated as conditions A, B, C, D and E. Although it have been evidenced the negative effect on evaluated prperties, the residual acid usage in the bleaching is an interesting alternative regarding the chemical balance control of the factory. The delignification stage simulation demonstrated that during the bleaching, under metallic ions presence originated from residual effluent of the dioxide chlorine chemical plant, there is a very fast degradation of

hydrogen peroxide generated in the stage, justifying the lower brightness performance mainly when using residual acid in oxygen delignification stage. It was still verified that the presence of residual acid during the bleaching process exercises low influence in the physical-mechanical properties of the oxygen-delignified pulp.

KEYWORDS: Oxygen Delignification. Pulp Bleaching. Physical-mechanics properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito da temperatura na deslignificação com oxigênio. Condições: Polpa marrom sulfato de pinho, 3,2% NaOH (base polpa seca), 0,5 mPa de pressão de O ₂ e 20% de consistência (HARTLER; NORRSTRÖM; RYDIN, 1970 apud MCDONOUGH, 1996).	17
Figura 2 - Razão entre a quantidade de lignina fenólica livre condensada em relação à quantidade de lignina fenólica total após a deslignificação com oxigênio (ARGYROPOULOS; LIU, 2000).	18
Figura 3 - Ataque nucleofílico intramolecular de ânions hidroperóxidos gerando, via intermediários dioxetanos, oxirano, ácido mucônico e estruturas carbonila (GIERER, 1982).....	19
Figura 4 - Química do oxigênio em solução aquosa à pH diferentes.....	20
Figura 5 - Esquema de mecanismo simplificado da deslignificação com oxigênio (MCDONOUGH, 1996; GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).....	20
Figura 6 - Comportamento do pH em função do tempo e temperatura na deslignificação com oxigênio (ASGARI; ARGYROPOULOS, 1998).	21
Figura 7 - Representação esquemática do processo de produção industrial de dióxido de cloro.	26
Figura 8 - Fluxograma representativo do ciclo Kraft de recuperação química.	27
Figura 9 - Representação da neutralização de ácido residual e sua posterior aplicação no estágio à condição F.	39
Figura 10 - Equipamentos utilizados no Laboratório de Celulose e Papel da UNESP/Itapeva. (a) Moinho refinador PFI laboratorial, (b) equipamento Shopper Riegler (à esquerda) e homogeneizador/agitador mecânico (à direita).	40
Figura 11 - Vista superior dos aparatos do moinho refinador PFI (TAPPI T 248 sp – 00).	42
Figura 12 - Comportamento do peróxido de hidrogênio diante do meio reacional ao longo do tempo (95°C).	46
Figura 13 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes quantidades de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregadas à temperatura de 95°C.	48

Figura 14 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes quantidades de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregadas à temperatura de 100°C.....	49
Figura 15 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes quantidades de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregadas à temperatura de 105°C.....	50
Figura 16 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes quantidades de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregadas à temperatura de 112°C.....	51
Figura 17 - Resultados obtidos para alvura das pré-O ₂ feitas a 95°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.	53
Figura 18 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência das pré-O ₂ feitas a 95°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.....	54
Figura 19 - Resultados obtidos para alvura das pré-O ₂ feitas a 100°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.	55
Figura 20 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência das pré-O ₂ feitas a 100°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.....	56
Figura 21 - Resultados obtidos para alvura das pré-O ₂ feitas a 105°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.	57
Figura 22 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência das pré-O ₂ feitas a 105°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.....	57
Figura 23 - Resultados obtidos para alvura das pré-O ₂ feitas a 112°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.	58
Figura 24 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência das pré-O ₂ feitas a 112°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.....	59

Figura 25 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição A após as deslignificações.	62
Figura 26 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição B.	63
Figura 27 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição C.	64
Figura 28 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição D.	64
Figura 29 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição E.	65
Figura 30 - Resultados obtidos para alvura dos processos de deslignificação sob a condição A, variando-se a temperatura empregada.	66
Figura 31 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição A, variando-se a temperatura empregada.	67
Figura 32 - Resultados obtidos para alvura dos processos de deslignificação sob a condição B, variando-se a temperatura empregada.	68
Figura 33 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição B, variando-se a temperatura empregada.	68
Figura 34 - Resultados obtidos para alvura e seletividade dos processos de deslignificação sob a condição C, variando-se a temperatura empregada.	69
Figura 35 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição C, variando-se a temperatura empregada.	70
Figura 36 - Resultados obtidos para alvura dos processos de deslignificação sob a condição D, variando-se a temperatura empregada.	71
Figura 37 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição D, variando-se a temperatura empregada.	71
Figura 38 - Resultados obtidos para alvura dos processos de deslignificação sob a condição E, variando-se a temperatura empregada.	72
Figura 39 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição E, variando-se a temperatura empregada.	72
Figura 40 - Resultados do índice de rasgo para polpa refinada a 3750 revoluções às temperaturas de (a) 95°C, (b) 100°C, (c) 105°C e (d) 112°C aplicadas na deslignificação com oxigênio.	74

Figura 41 - Resultados do índice de tração para polpa refinada a 3750 revoluções em função das condições às temperaturas de (a) 95°C, (b) 100°C, (c) 105°C e (d) 112°C aplicadas na deslignificação com oxigênio.	76
Figura 42 - Resultados do índice de estouro para polpa refinada a 3750 revoluções às temperaturas de (a) 95°C, (b) 100°C, (c) 105°C e (d) 112°C aplicadas na deslignificação com oxigênio.	78
Figura 43 - Resultados do índice de rasgo das polpas refinadas a 3750 revoluções para (a) condição A, (b) condição B, (c) condição C, (d) condição D e (e) condição E aplicadas na deslignificação com oxigênio.	80
Figura 44 - Resultados do índice de tração das polpas refinadas a 3750 revoluções para (a) condição A, (b) condição B, (c) condição C, (d) condição D e (e) condição E aplicadas na deslignificação com oxigênio.	82
Figura 45 - Resultados do índice de estouro das polpas refinadas a 3750 revoluções para (a) condição A, (b) condição B, (c) condição C, (d) condição D e (e) condição E aplicadas na deslignificação com oxigênio.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização do licor branco oxidado já contendo ácido residual quanto aos álcalis e metais presentes em sua composição.....	35
Tabela 2 – Condições de deslignificação de acordo com as quantidades de NaOH e LBO empregadas.	36
Tabela 3 - Códigos utilizados para denominar cada deslignificação.....	37
Tabela 4 - Condições gerais do estágio de deslignificação (O/O) empregado às diferentes condições.	38
Tabela 5 - Procedimentos experimentais adotados para os testes físico-mecânicos.	41
Tabela 6 - Resultados para a análise de ácidos hexenurônicos para as condições escolhidas.	60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 O gênero <i>Eucalyptus</i>	13
2.2 Branqueamento de polpa celulósica	14
2.2.1 Considerações gerais sobre branqueamento	14
2.3 Deslignificação com oxigênio	15
2.3.1 Temperatura na deslignificação com oxigênio	16
2.3.2 Carga alcalina na deslignificação com oxigênio	19
2.3.3 Consistência na deslignificação com oxigênio	22
2.3.4 Peculiaridades do processo na deslignificação com oxigênio	23
2.4 Aplicações industriais de licor branco oxidado e ácido residual.....	24
2.5 Processo de refino e propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas.....	27
3 OBJETIVOS.....	33
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1 Polpa marrom industrial	34
4.2 Licor Branco Oxidado e Ácido Residual.....	34
4.3 Processos de pré-deslignificação com oxigênio	35
4.3.1 Processos adicionais de pré-deslignificação com oxigênio	39
4.4 Processo de refino e testes físico-mecânicos	40
4.4.1 Consumo de energia de refino	41
4.5 Análises de degradação e consumo de peróxido de hidrogênio	42
4.6 Análises estatísticas	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Análise de degradação e consumo de peróxido de hidrogênio na pré-O ₂	45
5.2 Presença de ácido residual no meio reacional	47
5.2.1 Número kappa e viscosidade em função do fator quantidade de ácido residual no meio reacional.....	47
5.2.2 Alvura, seletividade e eficiência em função do fator quantidade de ácido residual no meio reacional.....	52
5.3 Temperatura aplicada na deslignificação com oxigênio.....	61
5.3.1 Número kappa e viscosidade em função do fator temperatura aplicada ao processo.....	61

5.3.2 Alvura, seletividade e eficiência em função do fator temperatura aplicada ao processo	65
5.4 Propriedades físico-mecânicas	73
5.4.1 Propriedades mecânicas em função do fator quantidade de ácido residual no meio reacional da pré-O ₂	74
5.4.1.1 Índice de rasgo em função da quantidade de ácido residual.....	74
5.4.1.2 Índice de tração em função da quantidade de ácido residual	76
5.4.1.3 Índice de estouro em função da quantidade de ácido residual	77
5.4.2 Propriedades mecânicas em função do fator temperatura aplicada na pré-O ₂	79
5.4.2.1 Índice de rasgo em função da temperatura empregada.....	79
5.4.2.2 Índice de tração em função da temperatura empregada	81
5.4.2.3 Índice de estouro em função da temperatura empregada	82
6 CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE A - PARÂMETROS DE CONTROLE.....	95
APÊNDICE B – PROPRIEDADES MECÂNICAS	99

1 INTRODUÇÃO

A utilização de polpa Kraft branqueada se dá em larga escala nos mais diversos países ao redor do mundo, sendo o Brasil um grande produtor e consumidor deste produto.

O Brasil é um grande produtor de celulose, destacando-se mundialmente, ante a crise financeira que assolou as nações, com uma produção recorde de celulose de 12,7 milhões de toneladas em 2008, passando assim da sexta para a quarta posição no ranking dos maiores produtores mundiais de polpa celulósica (Associação Brasileira de Celulose e Papel - BRACELPA, 2009; BRACELPA, 2011). Ao final do ano de 2011 o país atingira uma produção de aproximadamente 14 milhões de toneladas de celulose, mantendo-se como quarto maior produtor desta *commodity* (BRACELPA, 2013).

Embora o país tenha adquirido ao longo dos anos um enorme conhecimento no que tange ao cultivo do eucalipto e ser climaticamente favorável ao cultivo deste, as empresas do ramo estão cada dia mais investindo em pesquisas destinadas aos processos fabris, uma vez que a evolução destes deve acompanhar as melhorias no campo, principalmente àquelas proporcionadas pela modificação genética de espécies.

A otimização dos processos produtivos tem se tornado uma constante nas empresas produtoras de celulose uma vez que o mercado exige produtos de qualidade e certificadamente produzidos sob uma óptica sustentável.

A produção de celulose é uma atividade fabril de grande impacto ambiental, entretanto as empresas do ramo têm cada dia mais intensificado seus esforços no intuito de atender às exigências das normas e legislações ambientais, esforços esses que têm sido reconhecidos por meio das mais diversas certificações que são concedidas ao produto e/ou produtor por meio dos órgãos e entidades competentes.

Na atualidade as empresas de celulose e papel estão atravessando um momento de uma máxima redução no efluente do branqueamento buscando processos menos onerosos econômica e ambientalmente. A redução do efluente líquido gerado pelas indústrias implica na economia e racionalização de água, bem natural cada dia mais escasso e essencial à produção de polpa celulósica.

O reaproveitamento de efluentes nas fábricas vêm a calhar às crescentes e constantes exigências de mercado, que atualmente demandam não somente um produto de qualidade, mas um produto que seja desenvolvido de maneira ecológica e socialmente correta.

O processo de deslignificação com oxigênio é uma excelente alternativa aos processos de branqueamento que visam tanto diminuir a carga de efluentes destinados às lagoas de tratamento (contribuindo para a diminuição de impactos ambientais ao meio ambiente), quanto atingir elevada qualidade de polpa branqueada com relação às suas qualidades químicas e físico-mecânicas.

O branqueamento com oxigênio possui uma série de variáveis de controle que afetam diretamente nas características das polpas alvejadas por este método, destacando-se entre elas a carga alcalina e principalmente a temperatura.

A temperatura e a carga alcalina aplicadas durante a pré-O₂ têm a capacidade de influenciar diretamente nas características do número kappa, viscosidade e alvura relacionadas à polpa, bem como características correlatas ao processo como seletividade e eficiência de deslignificação.

As propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose são características constantemente estudadas para as mais diversas matérias-primas utilizadas como fonte de obtenção de celulose, uma vez que estas propriedades afetam diretamente a qualidade dos produtos finais a serem produzidos, sejam eles papéis de imprimir e escrever ou qualquer outra finalidade, como papéis sanitários.

Conciliar a alteração das propriedades físico-mecânicas de modo a se atingir qualidades requeridas pelo mercado aos diversos produtos não é uma tarefa de fácil execução e exige perícia nas atividades produtivas. Diante dessas dificuldades, a exploração dos efeitos causados pelos processos químicos, físicos e mecânicos ao longo da produção de celulose e papel (cozimento, branqueamento, refino, etc.) tem ganhado cada vez mais importância.

A influência da variação da temperatura e da carga alcalina no branqueamento são parâmetros de processo frequentemente estudados tanto na indústria quanto pelas instituições de ensino e pesquisa acadêmica visando melhorias. Há, entretanto, uma lacuna nas pesquisas com relação à adição de efluentes residuais ao processo no intuito de propiciar ganhos ambientais ao sistema como um todo. Mediante este cenário este trabalho estudou a possibilidade da utilização do ácido residual (sulfato ácido de sódio), gerado como subproduto na produção de dióxido de cloro, como parte fluida do licor branco oxidado utilizado na deslignificação com oxigênio, visando verificar seus efeitos sobre o processo produtivo de celulose pré-deslignificada com oxigênio, bem como nas propriedades físico-mecânicas da polpa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No Brasil, a história dos materiais celulósicos para papel começa em 1790, quando o botânico português Frei José Mariano da Conceição Velloso, publica no Rio de Janeiro a sua "Flora Fluminensis", indicando espécies capazes de uso na produção de papel. Em 1809, Frei Velloso, oficiando ao Ministério Real, anexa uma amostra de papel feito de embira e anuncia planos para a fabricação futura de papel alvejado (BRACELPA, 2007).

A produção industrial de celulose no Brasil a partir do pinheiro inicia-se no Paraná, em Monte Alegre, no início dos anos 40, pelos processos Sulfito e Soda/Enxofre, instalando-se a primeira fábrica pelo processo Kraft na década de 50. A produção em grande escala de celulose de eucalipto, pelo processo Kraft, foi iniciada no Estado de São Paulo, em 1957, estabelecendo-se o caminho para a grande etapa de industrialização da celulose que, em aproximadamente meio século, levou o Brasil a posição de 4º produtor do mundo (BRACELPA, 2011; BRACELPA, 2013).

2.1 O gênero *Eucalyptus*

Um fator importante na competitividade da indústria de celulose é a seleção de árvores para formação de florestas homogêneas que possibilitem a produção de polpa celulósica com alto rendimento industrial, baixo custo e elevada qualidade tecnológica. No Brasil, os programas de melhoramento florestal das empresas nacionais de celulose e papel destacam-se no cenário mundial pelos excelentes resultados alcançados na área de clonagem de *Eucalyptus* sp., alcançando os mais elevados níveis mundiais de incremento médio anual – IMA (GOMIDE; FANTUZZI NETO; LEITE, 2003).

Em função das pressões ecológicas e da distância do mercado consumidor das madeiras nativas, os eucaliptos apresentam-se como uma das melhores opções para suprir este mercado no Brasil, principalmente pela homogeneidade que se pode alcançar na floresta quanto ao fuste das árvores.

Na área de melhoramentos, iniciou-se há alguns anos o trabalho com híbridos, tentando-se obter novas espécies com as melhores características de cada genitor, buscando-se vencer problemas comuns de determinadas espécies (CARVALHO; NAHUZ, 2001).

No Brasil, a produção de celulose a partir de madeiras de eucaliptos está apoiada em umas poucas espécies de valor indiscutível e suficientemente reconhecido pelas indústrias do

ramo. Entre outras razões isso se deve, de um lado, aos estudos pioneiros das indústrias mais antigas e, de outro, ao melhor desenvolvimento destas espécies no campo (BARRICHELO; BRITO, 1976).

2.2 Branqueamento de polpa celulósica

2.2.1 Considerações gerais sobre branqueamento

A principal finalidade do branqueamento de polpa celulósica é obter uma polpa de alvura adequada para as exigências de mercado, através da remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo, principalmente, a lignina e os seus produtos degradados, os ácidos hexenurônicos, os extrativos e os íons metálicos. O branqueamento deve ser realizado, preferencialmente, com um mínimo de degradação da polpa, representado pela perda de viscosidade e/ou rendimento, mínimo consumo de reagentes químicos, mínima formação de grupos carbonílicos e carboxílicos, bem como menor impacto ao meio ambiente por meio das emissões gasosas, bem como efluentes líquidos. Portanto, um processo de branqueamento, seja ele convencional, ECF (Livre de Cloro Elementar – *Elemental Chlorine Free*) ou TCF (Totalmente Livre de Cloro – *Totally Chlorine Free*), requer um conjunto de características, visando primordialmente produzir polpas de alvura aceitável no mercado.

Nos processos convencionais de branqueamento, uma porção significativa de cloro elementar combina diretamente com a lignina, formando os compostos organoclorados (AOX) e dioxinas que são compostos tóxico-mutagênicos presentes nos efluentes de fábricas de celulose que utilizam o cloro elementar como agente de branqueamento. Este fato gerou um aumento das pressões por parte de organizações protetoras do meio ambiente, governamentais ou não. Porém, devido ao impacto ambiental causado pelos compostos formados com estes agentes, há uma tendência crescente no sentido de substituí-los, pelo menos parcialmente, por outros compostos que causem um menor impacto ambiental (NAVARRO, 2004; VENTORIM, 1998).

Associando-se à etapa de branqueamento da polpa celulósica com a questão ambiental, as pesquisas têm levado à remoção do cloro elementar e de compostos de cloro das tradicionais seqüências de branqueamento pelo seu efeito deletério ao meio ambiente, em especial devido à formação de dioxinas.

Para Maia e Colodette (2003) a pré-O₂ atualmente é uma das melhores tecnologias para produção de polpa branqueada por processos ECF e TCF. O processo de branqueamento ECF vem se adaptando muito bem a polpas já deslignificadas com O₂, mostrando-se bastante eficiente, entretanto ainda passível de aperfeiçoamento (VENTORIM; EIRAS; COLODETTE, 2002).

Costa et al. (1997) relatam que a indústria de celulose tem sofrido contínuas mudanças tecnológicas para conciliar restrições ambientais e rápidas mudanças nas demandas de um mercado cada vez mais competitivo, uma vez que o mercado de celulose tem requerido não somente qualidade e preços baixos, como também exigido processos de produção que sejam menos impactantes ao meio ambiente.

Uma das principais modificações é observada na etapa de branqueamento incluindo o uso de seqüências alternativas, como é o caso da substituição do estágio de cloração pela aplicação de dióxido de cloro (ClO₂), parcial ou integralmente. Quando integralmente, este tipo de branqueamento passou a ser denominado “livre de cloro elementar” ou ECF, isto é, passou-se a não utilizar o gás cloro (Cl₂) como agente alvejante de pasta ou polpa celulósica, mas permitindo-se o uso do dióxido de cloro (ClO₂).

2.3 Deslignificação com oxigênio

A utilização de estágios de branqueamento a partir de deslignificação com oxigênio a nível industrial tem apresentado um constante crescimento, mundialmente falando, desde a instalação da primeira fábrica que utilizara este tipo de branqueamento na África do Sul em 1970 (ROWLANDSON¹, 1971 apud DE SOUZA et al., 2002; SIXTA et al., 2006)

A tecnologia da deslignificação com oxigênio é bem estabelecida e reconhecidamente permite ganhos significativos aos processos produtivos de celulose branqueada nas esferas econômica e ambiental.

Os benefícios de incluir o estágio de deslignificação com oxigênio na sequência de branqueamento são diversos, incluindo mais baixa demanda de químicos de branqueamento

¹ ROWLANDSON, G. Continuous oxygen bleaching in commercial production. **Tappi Journal**, [S. l.], v. 54, n. 6, p. 962-967, 1971 apud DE SOUZA, I. J.; BOUCHARD, J., MÉTHOT, M., BERRY, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Carbohydrates in Oxygen Delignification. Part I: Changes in Cellulose Crystallinity. **Journal of Pulp and Paper Science**, [S. l.], v. 28, n. 5, p. 167-170, maio 2002.

nos estágios subseqüentes, mais alto rendimento comparado à parte final do processo de cozimento e possibilidade de reciclar os efluentes líquidos a partir do sistema de recuperação química reduzindo impactos ambientais relacionados à cor, DQO, DBO e componentes tóxicos (SIXTA et al., 2006).

A deslignificação com oxigênio, também conhecida como pré-O₂, apresenta ganhos ambientais ao possibilitar a redução do uso de reagentes de branqueamento mais agressivos ao meio ambiente, diminuindo a toxidez do efluente gerado e dos gases liberados durante o processo de branqueamento (MILANEZ, 1981; SALVADOR et al., 2001).

A eficiência de deslignificação alcançada por meio do branqueamento com oxigênio tem se limitado a patamares próximos a 40% (tratando-se de polpas de fibra curta) devido a sua grande influência na resistência da polpa, uma vez que maiores graus de deslignificação tendem a degradar carboidratos da polpa ao ponto de se ocorrer significativa perda de resistência nas fibras (DE SOUZA et al., 2002).

Comumente utilizada imediatamente após o processo de cozimento, a pré-O₂ (assim geralmente chamada por se tratar frequentemente do primeiro estágio da sequência de branqueamento) tem a capacidade de remover uma fração significativa de lignina presente na polpa marrom, tanto quando se tratando de polpas de fibra curta quanto de fibra longa (RAUVANTO, 2003).

2.3.1 Temperatura na deslignificação com oxigênio

Assim como outros processos envolvidos na produção de polpa celulósica, a pré-O₂ possui uma série de variáveis que regem seu controle, entretanto temos que a carga alcalina e a temperatura são fatores determinantes para os resultados finais, já tempo de retenção e pressão de O₂, em contrapartida, são variáveis pouco significativas no que diz respeito a alterações perceptíveis na polpa resultante (ZOU et al., 2000; ZOU, 2002).

O comportamento da polpa no processo de branqueamento com oxigênio apresenta uma deslignificação inicial mais intensa (decréscimo de número kappa) seguido de uma deslignificação mais branda, podendo este comportamento ser interpretado pela presença de ligninas fenólicas ou não-fenólicas, as quais apresentam diferentes mecanismos de reação (MCDONOUGH, 1996). Como pode ser observado na Figura 1, a deslignificação da polpa é consideravelmente acelerada pelo aumento da temperatura.

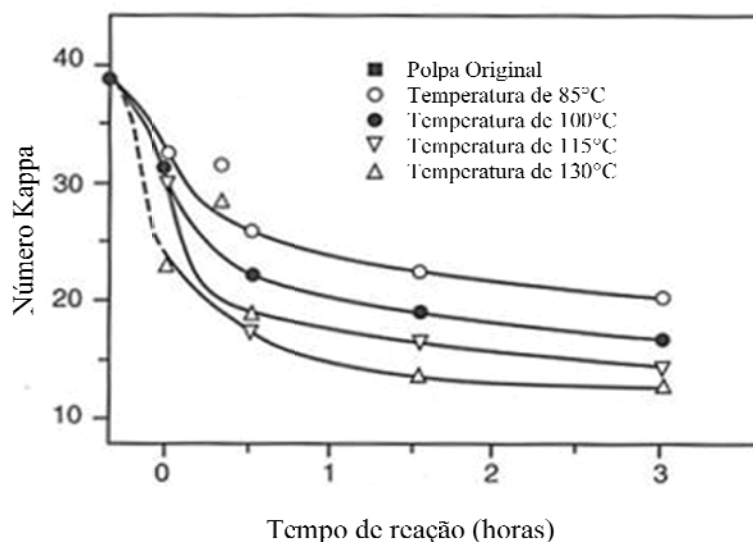


Figura 1 - Efeito da temperatura na deslignificação com oxigênio. Condições: Polpa marrom sulfato de pinho, 3,2% NaOH (base polpa seca), 0,5 mPa de pressão de O₂ e 20% de consistência (HARTLER; NORRSTRÖM; RYDIN², 1970 apud MCDONOUGH, 1996).

A deslignificação com oxigênio apresenta duas fases bem definidas de reação, desenvolvendo-se inicialmente de forma bastante rápida, onde uma grande quantidade de lignina é extraída em um curto espaço de tempo. Posteriormente a taxa de deslignificação se torna cada vez menor, dependendo da lignina remanescente da primeira etapa e do tempo de reação. Este comportamento se baseia na facilidade/dificuldade de remoção das ligninas fenólica e não fenólica que estão presentes na polpa, uma vez que estas divergem quanto suas cinéticas de reação (MCDONOUGH, 1989).

O aumento significativo na taxa de deslignificação da polpa com a ampliação da temperatura pode ser justificada pelo aumento da energia de ativação propiciada, pois a remoção de estruturas fenólicas livres condensadas como bifenilas e estilbenos é dificultosa em função dessas estruturas apresentarem baixa reatividade em relação ao oxigênio (ARGYROPOULOS; LIU, 2000). De acordo com os mesmos autores a remoção de estruturas fenólicas é função tanto da temperatura, bem como do tempo (Figura 2).

Em seu estudo com polpas de pinus, Venson (2008) afirma que a temperatura estabeleceu uma maior influência na redução no número kappa do que a carga alcalina, sendo que a 115°C o processo apresentou grande deslignificação, entretanto expressivas perdas de viscosidade.

² HARTLER, N.; NORRSTRÖM, H.; RYDIN, S. Oxygen-alkali bleaching of sulphate pulps. **Svensk Papperstidn.** v. 73, n. 21, p. 696-702, 1970 apud MCDONOUGH, T. J. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 1: Oxygen delignification. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching – Principles and Practice.** Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 213-239.

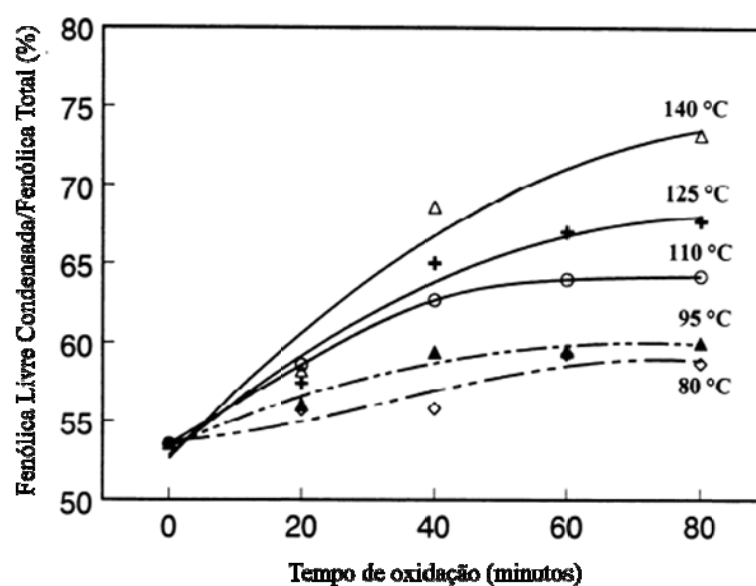


Figura 2 - Razão entre a quantidade de lignina fenólica livre condensada em relação à quantidade de lignina fenólica total após a deslignificação com oxigênio (ARGYROPOULOS; LIU, 2000).

Ao estágio de deslignificação com oxigênio podem ser atribuídas uma fase de deslignificação e outra de alvejamento da polpa, sendo que os mecanismos das reações do oxigênio com a polpa são bastante complexos (MCDONOUGH, 1996; SANTOS, 2005). O oxigênio reage na lignina preferencialmente em estruturas fenólicas livres, fragmentando-as e tornando-as, deste modo, solúveis e mais fáceis de remover (SINGH, 1979).

Mesmo diante de reconhecido potencial oxidante por parte do oxigênio molecular em relação à lignina, a aplicação prática do oxigênio em estágios de branqueamento teve que contornar problemas como a baixa solubilidade deste gás no licor de deslignificação, o que pode propiciar heterogeneidade ao processo e consequentemente dificuldades de transferência de massa durante as reações (LANDUCCI; SANYER³, 1975 apud MILANEZ, 1981).

A lignina residual nas fibras de polpa Kraft consiste de frações que diferem em seus estados químico-físicos e em sua localização nos componentes nas fibras. Em uma suspensão polpa-água a lignina existe parcialmente na superfície da fibra e em diferentes áreas da parede celular da fibra, bem como dissolvida no licor (ALA-KAILA; REILAMA, 2001).

Maia e Colodette (2003) concluíram em seus estudos com polpas Kraft e Kraft-O produzidas laboratorialmente a partir de cavacos de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* que

³ LANDUCCI, L. L.; SANYER, N. Influence of transition metals in oxygen pulping. **Tappi**, [S. l.], v. 58, n. 2, p. 60-63, fev. 1975 apud MILANEZ, A. F. **Processos de deslignificação com oxigênio para a produção de celulose de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida**. 1981. 136f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.

estruturas fenólicas de lignina são, preferencialmente, consumidas e degradadas durante o branqueamento com oxigênio.

Gierer (1982) descreve a reação do oxigênio com as estruturas fenólicas gerando os intermediários hidroperóxido ciclohexadienona e fenóxido, os quais sofrem ataques nucleofílicos intramoleculares pelo ânion hidroperóxido (oriundo da lignina). Em consequência do tipo de ataque o anel aromático pode se abrir dando origem ao oxirano ou ainda ocorrer a eliminação da cadeia lateral por quebra da ligação C α -C β (Figura 3).

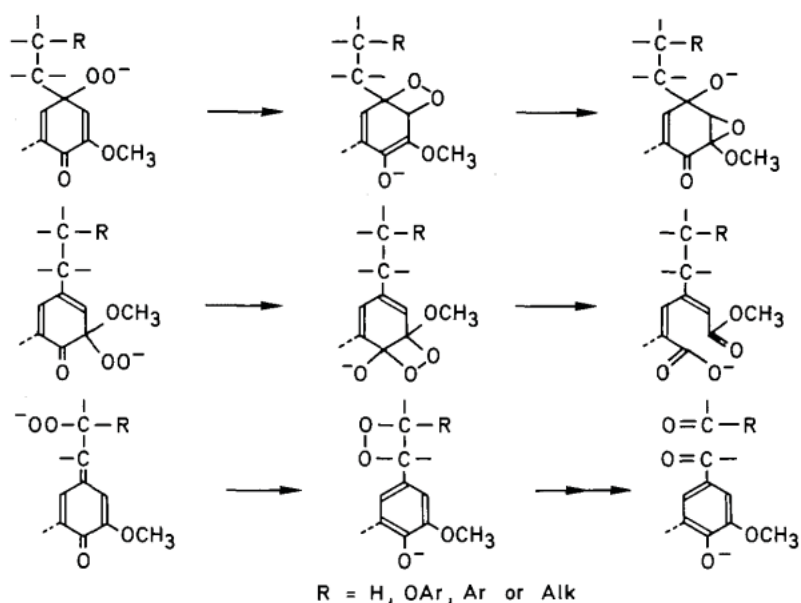


Figura 3 - Ataque nucleofílico intramolecular de ânions hidroperóxidos gerando, via intermediários dioxetanos, oxirano, ácido mucônico e estruturas carbonila (GIERER, 1982).

De acordo com Venson (2008), a grande desvantagem da utilização da deslignificação com oxigênio está na baixa seletividade apresentada neste estágio (quando comparado a dióxido de cloro), sendo também inconveniente a utilização da pré-O₂ em temperaturas mais elevadas (acima de 100°C) por conta do elevado custo de implantação de sistemas de vapor superaquecido.

2.3.2 Carga alcalina na deslignificação com oxigênio

A carga alcalina utilizada nos processos de deslignificação é de suma importância ao processo e tem como principal função propiciar o meio reacional mais adequado às reações de oxidação a partir do oxigênio.

Em um processo de branqueamento é extremamente importante o controle do pH em que se processa a reação, sendo que os produtos gerados durante a reação são função do pH. McDonough (1996) descreve os diferentes ânions e radicais gerados a partir do oxigênio na deslignificação em função do pH (Figura 4).

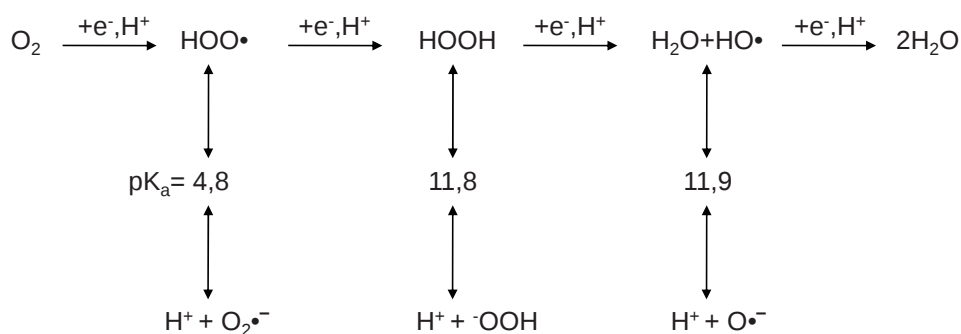


Figura 4 - Química do oxigênio em solução aquosa à pH diferentes.

A complexidade das reações que ocorrem na pré-O₂ inclui uma variedade de compostos orgânicos derivados da lignina e dos carboidratos, sendo que as condições alcalinas do meio que ativam as reações com a polpa onde grupos hidroxila fenólicos livres da lignina são ionizados gerando assim sítios aniônicos ricos em elétrons e vulneráveis ao ataque do oxigênio (Figura 5) (MCDONOUGH, 1996).

Etapa	Reação	Passo
Inicial	$\text{RO}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-}$	(1)
	$\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$	(2)
Propagação	$\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^\cdot$	(3)
	$\text{RO}_2^\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{R}^\cdot$	(4)
Final	$\text{RO}^\cdot + \text{R}^\cdot \rightarrow \text{ROR}$	(5)

Figura 5 - Esquema de mecanismo simplificado da deslignificação com oxigênio (MCDONOUGH, 1996; GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).

De acordo com o esquema apresentado na Figura 5 o mecanismo de reação pode ser descrito pelas seguintes reações: os grupos hidroxílicos fenólicos livres na lignina residual são ionizados em condições alcalinas e então atacados pelo oxigênio para formar o ânion superóxido e um radical fenoxi. Um elétron pode ser também removido de um grupo não fenólico ou um outro grupo funcional para dar o radical orgânico correspondente. A cadeia pode ser terminada por reações de condensação (JI, 2007).

O cuidado quanto ao pH da reação no branqueamento deve ser efetivo, uma vez que os grupos oxidados da lignina são transferidos para o meio proporcionando consumo de álcali e queda no pH. De acordo com Asgari e Argyropoulos (1998) este efeito torna-se pronunciado para valores de temperatura acima de 100°C, onde se tem taxas de remoção de lignina maiores e, conseqüentemente, maiores consumo de álcali e maiores quedas de pH.

O controle do meio reacional de modo a contornar problemas como queda acentuada no pH pode se dar por meio da ampliação da carga alcalina inicialmente aplicada (ASGARI; ARGYROPOULOS, 1998). Tal fato pode ser visualizado através da Figura 6.

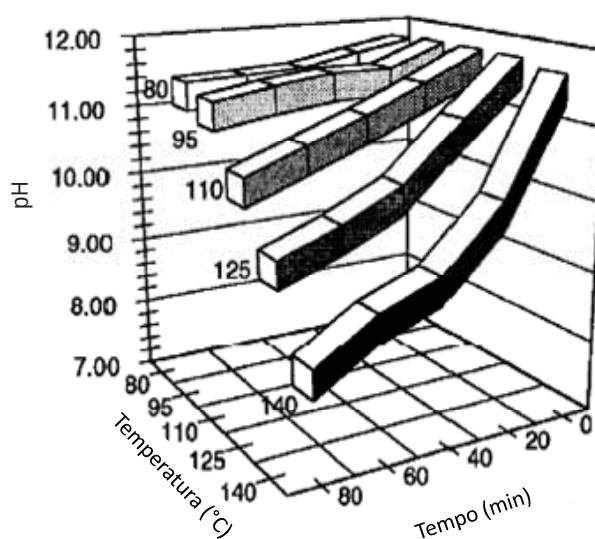


Figura 6 - Comportamento do pH em função do tempo e temperatura na deslignificação com oxigênio (ASGARI; ARGYROPOULOS, 1998).

Em condições normais o oxigênio é um agente oxidante fraco, sendo necessário incrementar seu poder de reação por meio do acréscimo da temperatura ou através de promover um substrato reativo, que para o caso do branqueamento de polpas celulósicas com oxigênio, se dá em meio alcalino (MCDONOUGH, 1996).

Os tipos de fonte de carga alcalina que podem ser utilizados durante o processo de deslignificação com oxigênio são: hidróxido de sódio, licor branco parcialmente oxidado e/ou licor branco totalmente oxidado (VENTORIM, 2004). De acordo com Gevert e Lohmander (1997) o licor branco oxidado tem sido utilizado como fonte de álcali para a deslignificação com oxigênio há anos, sendo o balanço químico da fábrica mantido quando o licor residual do branqueamento é destinado ao sistema de recuperação química.

De acordo com Hurst (2000) o licor branco oxidado tem sido utilizado de forma bem sucedida na deslignificação com oxigênio. Ayala et al.⁴ (1990) citado por Hurst (2000) comparou licor branco oxidado à ambos licor branco e hidróxido de sódio na pré-O₂ realizada a media consistência e seus resultados indicaram que o licor branco oxidado propiciou um rendimento de polpa mais alto para dado número kappa final quando comparado ao licor branco e ao hidróxido de sódio. Segundos os mesmos autores o licor branco totalmente oxidado proporcionou polpa de alvura equivalente à obtida com NaOH.

2.3.3 Consistência na deslignificação com oxigênio

A pré-O₂ é comercialmente praticada a média (10-14%) e alta (25-35%) consistência. Inicialmente a tecnologia de branqueamento utilizando oxigênio foi desenvolvida em alta consistência, entretanto, com a evolução e desenvolvimento tecnológico à média consistência, a grande maioria dos sistemas que têm sido utilizados são baseados nesta tecnologia em etapas únicas ou múltiplas (PIKKA; VEHMAA; VILPPONEN, 1996; RAUVANTO, 2003; ZOU, 2002).

Quando o branqueamento com oxigênio foi inicialmente introduzido nas fábricas de celulose o único meio de se utilizá-lo era por meio de sistemas de alta consistência. A operação de sistemas a média consistência era limitada pela não disponibilidade de equipamentos para eficientemente misturar um grande volume de gás com a suspensão da polpa (REEVE; EARL, 1986). Este problema foi solucionado a partir do momento em que a tecnologia de misturadores de média consistência se tornou disponível ao fim da década de 1970 (MCDONOUGH, 1996).

De acordo com McDonough (1996) há uma grande tendência em utilizar-se sistemas produtivos a média consistência devido a menores custo de capital, maior facilidade de manuseio da polpa através dos misturadores e bombas além de melhor seletividade na presença de quantidades significativas de sólidos suspensos do licor negro.

Há dados laboratoriais que indicam não haver diferença na seletividade desenvolvendo o branqueamento com oxigênio a baixa e alta consistência quando da adição de uma mesma carga de magnésio (LIEBERGOTT et al., 1985).

⁴ AYALA, V., MAGNOTTA, V., O'CZERNY, A., et al., TAPPI Oxygen Delignification Symposium Notes, TAPPI PRESS, Atlanta, 1990, p. 153 apud HURST, M. M. The use of oxidized white liquor as a caustic replacement in O, E_O, E_{OP}, and E₂ bleaching stages of Kraft hardwood and softwood pulp. **Tappi Journal**, [S. l.], v.83, n.6, p.1-7, Jun. 2000.

Apesar de implicações quanto a equipamento e processo, o efeito de consistência a um álcali fixo é relativamente pequeno. Reduzir a consistência conduz a uma redução moderada da velocidade de reação tanto de deslignificação quanto de degradação de carboidratos ao passo que se ocorre queda na concentração de álcali (MCDONOUGH, 1996).

2.3.4 Peculiaridades do processo na deslignificação com oxigênio

A deslignificação com oxigênio pode promover a remoção de cerca de 50% da lignina presente na polpa sem afetar significativamente os carboidratos (SALVADOR et al., 2001; SUCHY; ARGYROPOULOS, 2002), pois a seletividade na pré-O₂ é superior a seletividade alcançada no processo de polpação Kraft (PARSAD et al., 1994; SIXTA et al., 2006).

Tratando-se de polpas com baixo conteúdo de lignina e alta concentração de ácidos hexenurônicos a eficiência da deslignificação com oxigênio é muito baixa, uma vez que as reações que ocorrem durante a pré-O₂ não reagem com estes ácidos e sua eliminação neste estágio é mínima (EIRAS; VENTORIM; COLODETTE, 2002; PEDRAZZI et al., 2009; PEDRAZZI et al., 2010; VENTORIM et al., 2006;). Ainda de acordo com Eiras, Ventorim e Colodette (2002), cerca de 90% da lignina lixiviável é removida da polpa durante a deslignificação com oxigênio.

A baixa seletividade obtida na pré-O₂ decorre da sensibilidade do O₂ na presença de metais (transição), que servem como catalisadores para a formação de radicais livres que são altamente reativos e atacam mais intensamente os carboidratos (JAYAWANT, 1994).

De acordo com Brasileiro, Colodette e Piló-Veloso (2001) os metais podem ser adsorvidos pela polpa através da água e dos reagentes utilizados no processo, bem como por meio do contato com equipamentos utilizados na linha de produção.

Os ácidos hexenurônicos e a lignina lixiviável em álcali (LLA) são fatores que influenciam o branqueamento a partir do oxigênio, sendo que a presença destes ácidos diminui a eficiência do processo (pelo fato de não reagirem com o oxigênio) enquanto que a lignina lixiviável em álcali aumenta a eficiência do processo, o qual é realizado em meio alcalino (EIRAS; VENTORIM; COLODETTE, 2002; VENTORIM et al., 2006).

Segundo Salvador et al. (2001), a pré-O₂ pode ainda visar a remoção dos extrativos saponificáveis em meio alcalino, através da degradação e dissolução da lignina residual do processo de polpação, ambos os fatores aliados a alta eficiência e baixo custo (em relação à

redução de custo no tratamento dos efluentes de branqueamento), buscando-se fundamentalmente o alveijamento da polpa.

De acordo com Rauvanto (2003) diversos produtos podem ser adicionados ao processo de branqueamento com oxigênio a fim de preservar a viscosidade e proporcionar maior alveijamento da polpa.

Os metais podem ser adsorvidos pela polpa através da água de processo, dos reagentes e do contato com os equipamentos utilizados na sua produção. Os íons metálicos podem estar presentes na polpa associados aos ácidos hexenurônicos, através de forças coulômbicas e químicas, principalmente, devido à presença da dupla ligação no anel desses ácidos, o que favorece a sua capacidade quelante. A remoção desses grupos ácidos reduz a afinidade da polpa por íons metálicos, permitindo a redução do consumo de reagentes e da quantidade de agentes quelantes usados (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001).

Colodette, Gomide e Batista (1989) afirmam que a seletividade e eficiência da pré-O₂ podem ser melhoradas pela utilização de aditivos protetores dos carboidratos como o sulfato de magnésio hepta-hidratado (MgSO₄.7H₂O), cuja função é evitar ou ao menos minimizar a formação de radicais livres e, conseqüentemente, de seus efeitos sobre os carboidratos.

Uma complicação de grande importância na pré-O₂ é a presença de metais de transição que, mesmo que em pequenas quantidades, atuam como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio. Durante a fase de redução do oxigênio para água é gerado peróxido de hidrogênio, o qual é decomposto cataliticamente pelos íons dos metais de transição (BOUCHARD; WANG; BERRY, 2011; MCDONOUGH, 1996). Esta decomposição catalítica forma radicais hidroxila, espécie está que se acredita ser a principal responsável por danos à celulose uma vez que reage indiscriminadamente com a polpa (MCDONOUGH, 1996).

2.4 Aplicações industriais de licor branco oxidado e ácido residual

A utilização de NaOH em fábricas de celulose Kraft para a composição da carga alcalina seja no cozimento, seja na deslignificação com oxigênio, é mínima, pois além de onerosa, a utilização contínua deste reagente pode provocar um desequilíbrio no balanço Na/S, resultando em problemas com a sulfidez da fábrica.

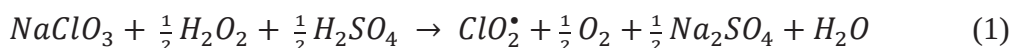
Uma questão importante limitante quanto ao uso de licor branco (NaOH + Na₂S) em estágios de branqueamento consiste na presença do sulfeto de sódio (Na₂S), o qual consome

os principais reagentes de branqueamento (incluindo reagentes ativos na pré-O₂), decrescendo assim a qualidade da polpa e aumentando custos com consumo de reagentes. Adicionalmente, outro problema passível a partir da utilização de licor branco é a formação de sulfeto de hidrogênio (H₂S) para o caso do pH do licor situar-se abaixo de 10. Por estas razões, o sulfeto de sódio tem que ser oxidado à sulfato de sódio antes que o licor branco possa ser utilizado como fonte de álcali nos mais diversos processos químicos envolvendo branqueamento de polpa (PARPALA et al., 2001).

Tem sido estudada a possibilidade da inserção de efluentes residuais nos processos de branqueamento com a finalidade de diminuir a carga destinada à lagoa de tratamento de efluentes. O dióxido de cloro é um reagente químico amplamente utilizado no branqueamento de polpa celulósica, principalmente em sequências que adotam o branqueamento livre de cloro elementar (branqueamento ECF), entretanto a produção fabril deste reagente pode gerar como subproduto o sulfato ácido de sódio (NaHSO₄) na forma de efluente residual.

O processo de produção de dióxido de cloro pode ser observado por meio do esquema apresentado na Figura 7, onde se pode observar também a geração de sulfato ácido de sódio (NaHSO₄) como subproduto. A reação de geração de dióxido de cloro é conduzida em vasos pressurizados cilíndricos, onde ar é usado para remover ClO₂[•] e para manter sua pressão parcial em níveis de segurança adequados de modo a evitar explosões. O gás dióxido de cloro passa através de uma torre de absorção de gás em contra-corrente a temperatura de 1-10°C, produzindo assim uma solução de 6-10 g/L.

Conforme demonstrado pela Figura 7, o método de produção de dióxido adotado baseia-se na redução de clorato de sódio (NaClO₃) a dióxido de cloro (ClO₂[•]), tendo como agente redutor o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Este método proporciona melhor eficiência na produção de dióxido de cloro, tendo ainda como atrativo a produção essencialmente livre de gás cloro (Cl₂), como descrito por meio da principal equação química envolvida na reação (Equação 1).



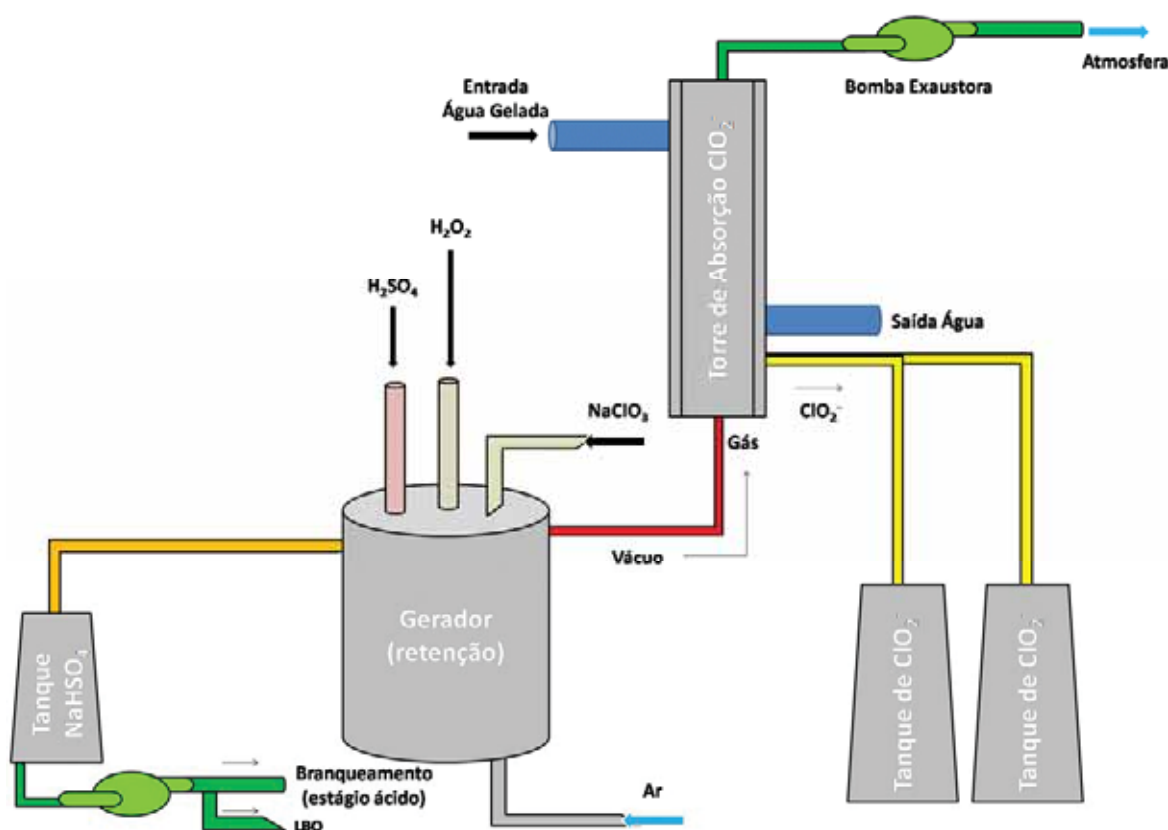


Figura 7 - Representação esquemática do processo de produção industrial de dióxido de cloro.

É importante notar que nos diversos métodos de produção de dióxido, tem-se que a escolha do ácido utilizado determina o sal que se tem como subproduto, enquanto que a determinação do agente redutor é responsável pelo gás subproduto gerado. Para o caso da redução de clorato de sódio a dióxido de cloro tendo como redutor o peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico como catalisador da reação, tem-se como subprodutos oxigênio e sulfato de sódio, respectivamente.

Caracterizado essencialmente como sulfato ácido de sódio (NaHSO_4), o ácido residual é um subproduto de grande valia no ajuste de pH de estágios ácidos utilizados como parte da sequência de branqueamento, pois alia baixo custo ao fato de seu consumo nos processos industriais reduzirem a quantidade de efluentes a serem tratados, além de colaborar para o ajuste da relação Na/S (balanço químico da fábrica) ao ser adicionado ao estágio de deslignificação com oxigênio, como pode ser observado no fluxograma apresentado na Figura 8.

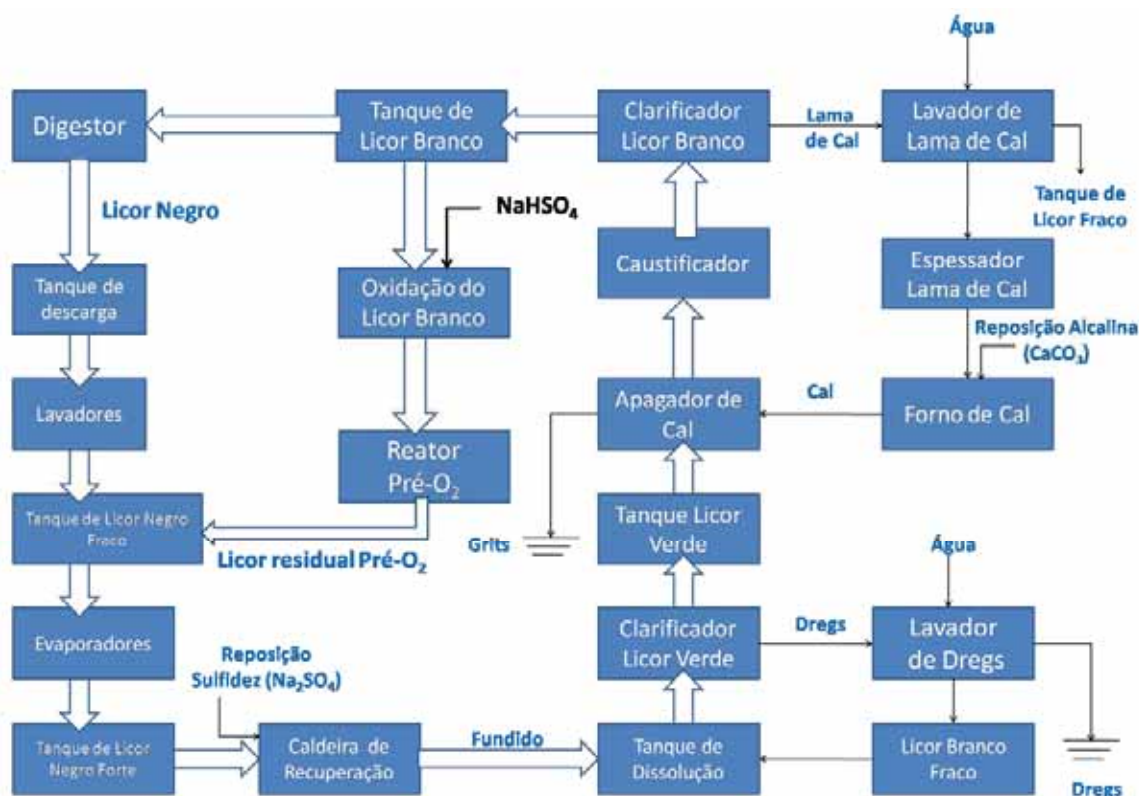


Figura 8 - Fluxograma representativo do ciclo Kraft de recuperação química.

A utilização de ácido residual no estágio de deslignificação com oxigênio permite um ganho de sulfidez para a fábrica uma vez que o efluente gerado neste estágio é passível de ser direcionado à queima junto à caldeira de recuperação química (como pode ser observado a partir da Figura 8).

2.5 Processo de refino e propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas

Como forma de controle de qualidade e adequação às exigências de mercado, as indústrias de celulose em geral realizam ensaios de natureza física e mecânica para as polpas celulósicas e trabalham em constante busca por melhorias nos processos produtivos visando alcance de melhores propriedades.

Principal matéria-prima na produção de qualquer tipo de papel, a polpa celulósica possui potencial para fabricação de papel no que tange a resistência mecânica, entretanto para desenvolver propriedades adequadas à finalidade destinada (tipo de papel a ser produzido), a celulose precisa ser submetida ao processo mecânico de refino (ANNERGREN, 1996).

O processo de refino é definido como sendo um tratamento mecânico realizado na polpa com fibras completamente separadas e que tem a finalidade de mudar a estrutura física das

fibras, afetando assim diretamente em determinadas propriedades do papel (ITO⁵, 1977 apud SANTOS, 2005).

Ebeling⁶ (1980) apud Vaz et al. (2012) definiu a refinação como sendo o processo capaz de criar mudanças estruturais na parede celular das fibras pela utilização de energia mecânica, sendo que estas modificações permitem a obtenção de características estruturais no papel com propriedades e comportamentos específicos desejados.

Ferreira e Figueiredo (2001) afirmam que a facilidade com que uma polpa é refinada depende de sua estrutura e da constituição das fibras, sendo que o processo de refino além de reduzir o comprimento, introduz modificações na secção transversal das fibras.

Uma característica da produção do papel é a necessidade de se adequar propriedades que evoluem em sentido contrário ao longo da refinação, como por exemplo, o aumento da refinação proporciona aumento no índice de tração e diminui opacidade (VAZ et al., 2012).

A refinabilidade da polpa é também influenciada pelas condições de polpação, sendo menores os ganhos com a refinação para polpas com fibras de parede mais espessa e estrutura menos flexível (SANTOS, 2005).

O refino promove em geral o aumento das resistências mecânicas, da resistência ao ar e da densidade das folhas, diminuindo o coeficiente específico de dispersão de luz (FORMENTO et al., 2003; COMELATO, 2011).

Resistência à tração é definida como a força de tensão necessária para arrebentar o papel quando da submissão de um corpo-de-prova a um dinamômetro, onde um esforço de tração uniformemente crescente é aplicado até que se ocorra a ruptura (BARROTI; BERGAMAN, 1988).

De acordo com Santos (2005), a resistência ao rasgo e à tração, a porosidade e a opacidade são as principais propriedades quando se tratando de polpa destinada à produção de papeis de imprimir e escrever, indicando essas propriedades a capacidade de ligação das fibras bem como a resistência intrínseca das mesmas.

⁵ ITO, M. H. A refinação de fibra de eucalipto. **O Papel**, v. 38, n. 12, p.99-113, 1977 apud SANTOS, S. R. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 178f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

⁶ EBELING, K. A critical review of current theories for the refining of chemical pulps. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUNDAMENTAL CONCEPTS OF REFINING, 1980, Appleton. **Proceedings...** Appleton: 1980, p. 1-36 apud VAZ, A.; SILVY, J.; GIL, C.; SIMÕES, R. Otimização na refinação de pastas químicas: minimização energética e otimização conjugada de propriedades. In: THE 45th ABTCP INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS AND VII IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH, 2012, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP/RIADICYP, 2012. 14p.

A resistência à tração é relacionada à durabilidade e utilidade do papel para embalagem e outros usos sujeitos à força de tensão. No caso de papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando este é sujeito à tensão durante o processo de impressão (BARROTI; BERGAMAN, 1988).

As propriedades do papel são influenciadas pelo teor de hemiceluloses (as quais têm cadeias mais curtas do que a celulose) de tal modo que as fibras são mais facilmente refinadas e hidratadas. As fibras incham e se tornam mais flexíveis, o que promove maior quantidade de ligações fibra-fibra. Um maior teor de hemiceluloses significa maior refinabilidade da polpa, maior resistência à tração e menores valores de opacidade e resistência ao rasgo (considerando o mesmo grau de refino) (SIXTA; POTTHAST; KROTSCHKE, 2006).

O uso de peróxido como estágio final de branqueamento, embora menos efetivo na deslignificação, proporciona maiores alvuras, produzindo polpas branqueadas com uma maior proporção de lignina residual e incrementada carga elétrica quando comparado a agentes de branqueamento removedores de lignina. Tanto o comportamento do refino quanto da resistência da polpa podem ser afetados por este tipo de mudança na sequência de branqueamento, a qual contribui direta ou indiretamente, no potencial efeito causado pelo branqueamento sobre as propriedades do papel (ANNERGREEN, 1996).

Há pelo menos dois fatores que explicam a maior parte da variabilidade das propriedades físicas de folhas experimentais e o desenvolvimento destes dois fatores com o refino tem diferentes efeitos sobre as propriedades das polpas (YASUMURA; KOGA; PARK, 2012). O aumento da fibrilação interna e externa e a geração de finos têm impacto nas propriedades de resistência do papel. Formento et al. (2003) observaram um aumento no índice de tração devido ao aumento de finos, os quais contribuíram para o grau de ligação entre as fibras.

A quantidade de finos tem influência direta na resistência à tração do papel conforme afirmado por Formento et al. (2003), entretanto, há um limite para que este comportamento seja observado, já que o corte excessivo das fibras propicia decréscimo nas suas propriedades mecânicas de resistência. De acordo com Yasumura, Koga e Park (2012) o efeito dos finos na tração não é o mesmo que no rasgo, o qual não aumenta depois que certo limite de finos é alcançado.

Apesar da grande incidência no decréscimo da drenabilidade por parte do aumento da quantidade de finos, a contribuição deste aumento ao grau de ligação entre as fibras teve efeito de magnitude similar ao alcançado pela flexibilização da fração fibrosa no trabalho de Formento et al. (2003).

Embora a propriedade de rasgo seja mais complexa, há autores que relacionam seu comportamento como linear em relação ao comprimento médio ponderado obtido por meio de análise de fibra em equipamento adequado (FARDIM; DURAM, 1999).

De acordo com Comelato (2011), o comportamento linear relacionando rasgo e comprimento médio é esperado, pois o comprimento das fibras está relacionado com o trabalho necessário para remover fibras da folha e com a energia elástica dissipada no rompimento da folha. Ainda de acordo com os resultados da autora, amostras que apresentaram comprimento de fibra semelhante não apresentaram diferença estatística para valores de resistência ao rasgo.

Clark⁷ (1985) e Laurell Lyne⁸ (1994) citados por Annergren (1996) afirmam que o refino desenvolve a resistência e melhora a formação da folha e propriedades superficiais, entretanto, o processo de refino também propicia efeitos negativos como propriedades de drenagem prejudicadas, mais baixo *bulk* (mesmo que nem sempre se trate de uma desvantagem de acordo com a finalidade dada à polpa) e estabilidade dimensional menor devido à higro-expansividade.

De acordo com Foelkel (1998) propriedades como baixo *coarseness* e alto número de fibras por grama são características requisitadas na produção de papéis de imprimir e escrever, podendo proporcionar maior valor de opacidade, melhor formação e maior *bulk* à folha de papel.

A resistência à tração é influenciada pela resistência individual e o comprimento médio das fibras, além de ser influenciada também pela formação e estrutura do papel. No caso da tração pode-se expressar a resistência em termos da força necessária a sua ruptura (medida pelo dinamômetro), através do índice de tração, o qual é dado pelo quociente da força de tração na ruptura pela gramatura, ou ainda pelo comprimento de auto-ruptura, que é o comprimento necessário para uma fita de papel romper-se devido ao seu próprio peso quando suspensa por uma de suas extremidades (BARROTI; BERGAMAN, 1988).

⁷ CLARK, J. d'A. Pulp technology and treatment for paper, Miller Freeman, San Francisco, 1985, pp.277-305 apud ANNERGREEN, G. E. Section VII: The properties of bleached pulp. Chapter 3: Strength properties and characteristics of bleached chemical and (chemi)mechanical pulps. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 717-748.

⁸LAURELL LYNE, Å. Hygroexpansivity of unfilled and filled laboratory-made fine papers. Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1994 apud ANNERGREEN, G. E. Section VII: The properties of bleached pulp. Chapter 3: Strength properties and characteristics of bleached chemical and (chemi)mechanical pulps. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 717-748.

A resistência ao estouro por sua vez é fortemente influenciado pelas ligações inter-fibras e pela força destas ligações, assim, polpas mais refinadas proporcionarão um maior colapso das fibras que, estando mais compactadas têm maior área de contato, favorecendo o número e a força das ligações entre as fibras. Como resultado desta maior interação entre as fibras têm-se maiores valores no índice de arrebentamento/estouro (COMELATO, 2011).

A propriedade de resistência ao arrebentamento ou ao estouro é dada pela pressão necessária para produzir a ruptura do material transmitida por um diafragma elástico de área circular, sendo afetada por fatores como grau de refinação, gramatura e espessura. No caso da resistência ao arrebentamento a medida independe da direção de fabricação do material uma vez que a força transmitida pelo diafragma (no ensaio de estouro o corpo-de-prova é preso rigidamente entre dois anéis concêntricos) é perpendicular à superfície do corpo-de-prova (BARROTI; BERGAMAN, 1988).

Ainda de acordo com Comelato (2011), o aumento em excesso do grau de refino é prejudicial ao índice de arrebentamento, uma vez que a partir de determinado momento a refinação passa a cortar as fibras durante o processo mecânico, ao invés de realizar a fibrilação externa dessas fibras.

A resistência ao rasgo é a medida do trabalho total necessário para o rompimento completo do papel a uma distância fixada depois do teste ter sido iniciado, sendo esta propriedade medida em um aparelho tipo pêndulo Elmendorf. Entre os fatores que afetam essa propriedade estão o comprimento das fibras e ligação entre elas (BARROTI; BERGAMAN, 1988).

A resistência ao rasgo é uma propriedade mais complexa que a resistência a tração, deste modo não pode ser relacionada a apenas uma característica morfológica da fibra (YASUMURA; KOGA; PARK, 2012).

Para o caso da propriedade de resistência ao rasgo, o comprimento e a espessura da parede celular das fibras têm influencia direta na reação à força que se opõe ao deslocamento provocado por um pêndulo quando da análise desta propriedade. Comelato (2011) afirma que a resistência a este tipo de esforço é uma propriedade fortemente afetada pela classificação das fibras, uma vez que o índice de rasgo depende de três fatores: comprimento da fibra, resistência da fibra e grau de ligação entre as fibras.

Yasumura, Koga e Park (2012) afirmam que tanto índices de tração quanto de rasgo aumentam com o refino da polpa, entretanto há um ponto onde os danos causados pelo refino às fibras faz com que a resistência ao rasgo caia. Em seu estudo realizado a diversos níveis de refino os autores não observaram este evento para a resistência a tração, demonstrando que

esta propriedade é relacionada com a área de ligação entre fibras que é aumentada com a maior geração de finos e fibrilação externa.

Embora a viscosidade de polpas branqueadas com oxigênio possa ser menor em relação a polpas branqueadas por sequências que não incluam a pré-O₂, seu índice de rasgo a uma dada resistência à tração é geralmente o mesmo encontrado para polpas branqueadas por métodos convencionais. O efeito da deslignificação com oxigênio na limpeza da polpa, *pitch*, estabilidade de alvura e energia de refino requerida é pelo menos neutro e em alguns casos ligeiramente benéfico (MCDONOUGH, 1996).

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver o processo de deslignificação com oxigênio para preparação de polpa celulósica destinada à produção de polpa Kraft branqueada levando-se em conta as variáveis de processo temperatura e quantidade de ácido residual adicionado na deslignificação com oxigênio.

Como objetivos específicos destacaram-se os seguintes:

- Determinação das melhores condições de pré-deslignificação com oxigênio variando-se a temperatura e a quantidade de ácido residual (proveniente da planta química do dióxido de cloro) aplicada no estágio junto ao licor branco oxidado, visando branquear polpas com elevada qualidade com base na caracterização das diferentes polpas obtidas com relação à alvura, número kappa e viscosidade;
- Caracterização físico-mecânica das polpas deslignificadas com oxigênio quanto ao consumo de energia de refino, resistência à tração, resistência ao arrebatamento (estouro) e resistência ao rasgo de modo a compará-las entre si.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Polpa marrom industrial

Neste trabalho utilizou-se como matéria-prima polpa marrom de *Eucalyptus* spp. produzida industrialmente por uma empresa do setor de celulose, a qual forneceu além da polpa utilizada, produtos químicos bem como informações das condições empregadas na indústria (informações que foram tomadas como base deste estudo).

A polpa coletada industrialmente foi centrifugada com objetivo de atingir um teor de umidade uniforme, estável e homogeneizado e em seguida foi acondicionada em sacos de polietileno, os quais foram colocados em ambiente refrigerado a temperatura de $5\pm 2^{\circ}\text{C}$ para evitar variação do teor de umidade, bem como o ataque de microorganismos à polpa.

A polpa utilizada na realização deste trabalho foi coletada imediatamente após o primeiro estágio de lavagem alcalina e apresentou as seguintes características iniciais: número kappa de 16,0; alvura de 45,5% ISO e viscosidade de 51,0 cP.

4.2 Licor Branco Oxidado e Ácido Residual

Para a realização deste estudo, utilizou-se um reagente químico típico de fábricas de celulose que é o licor branco oxidado, industrialmente denominado como LBO.

Em fábricas de celulose pelo método Kraft o uso de hidróxido de sódio de alta pureza para a composição da carga alcalina seja no cozimento, seja na deslignificação com oxigênio, é mínima, pois além de onerosa, a utilização contínua deste reagente pode provocar um desequilíbrio no balanço químico sódio/enxofre, causando até mesmo problemas como a diminuição da sulfidez da fábrica.

Especificamente para este estudo, o licor utilizado tem como particularidade ser composto não apenas de licor branco oxidado ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$), mas também a uma proporção que situa-se próxima a 10% (em volume) de ácido residual.

O ácido residual que compõe parte do licor branco oxidado é um subproduto do processo de produção de dióxido de cloro, sendo que para este estudo tanto matéria-prima quanto químicos utilizados são oriundos de uma empresa do setor com características correlatas ao exposto no item 2.4. Conforme descrito, a produção fabril do dióxido de cloro na

empresa tomada como base para este estudo se dá por meio de uma planta química adaptada, a qual gera como subproduto sulfato ácido de sódio (NaHSO_4) ao invés de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

O licor branco oxidado utilizado neste trabalho foi obtido juntamente a uma indústria produtora de celulose de fibra curta de eucalipto, a qual exerce suas atividades no centro-oeste paulista, sendo o material coletado e armazenado na indústria, e posteriormente transportado para Itapeva-SP, onde fora utilizado no Laboratório de Celulose e Papel da UNESP, local de realização do presente estudo.

A solução de NaOH usada foi preparada laboratorialmente com pureza superior a 99% a partir de hidróxido de sódio em escamas P.A. (para análises), sendo sua concentração verificada/padronizada a partir de padrão primário (ácido oxálico – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Com relação ao LBO, sua caracterização completa (realizada junto à empresa cedente do produto) quando da coleta junto à fábrica fornecedora de matéria-prima é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização do licor branco oxidado já contendo ácido residual quanto aos álcalis e metais presentes em sua composição.

Componente	Concentração
Álcali Total (AT)	116,8 g/L (como NaOH)
Álcali Ativo (AA)	95,8 g/L (como NaOH)
Álcali Efetivo (AE)	95,4 g/L (como NaOH)
Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	21,0 g/L (como NaOH)
Hidróxido de Sódio (NaOH)	95,0 g/L (como NaOH)
Sulfeto de Sódio (Na_2S)	0,8 g/L (como NaOH)
Cálcio (Ca)	24 mg/L
Ferro (Fe)	128,44 mg/L
Magnésio (Mg)	114,52 mg/L
Manganês (Mn)	85,74 mg/L
Cobre (Cu)	0,84 mg/L
Potássio (K)	6,62 g/L

4.3 Processos de pré-deslignificação com oxigênio

A polpa marrom foi submetida a diferentes condições de deslignificação com oxigênio de modo a explorar possibilidades de aplicação de licor branco oxidado e hidróxido de sódio visando obter o melhor rendimento, menor consumo de reagentes, e obtenção de polpa

(posterior a pré-O₂) com número kappa em 10±1. As deslignificações foram realizadas em um reator Regmed rotativo laboratorial, aquecido eletricamente e dotado de 4 reatores individuais com capacidade de 1,5 litros cada.

Para cada branqueamento as polpas foram homogeneizadas de acordo com a consistência e juntamente com os químicos em sacos de polietileno e em seguida adicionadas a cada uma das cápsulas do reator, onde foram progressivamente aquecidas até o patamar desejado, e somente atingido este patamar o gás oxigênio foi injetado e o tempo de reação iniciado.

Foram realizadas deslignificações utilizando-se 4 diferentes níveis de temperatura (95, 100, 105 e 112°C) e, inicialmente, em 5 níveis de proporção de álcali, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de deslignificação de acordo com as quantidades de NaOH e LBO empregadas.

Condição	Carga Alcalina NaOH (kg/tsa)	Carga Alcalina LBO (kg/tsa)	Proporção de LBO (%)
A	19	0	0
B	14	5	26,3
C	11	8	42,1
D	9	10	52,6
E	0	19	100

Os níveis de temperatura foram determinados baseados em fatores como: temperatura amplamente utilizada segundo a literatura (95°C); temperatura que vinha sendo aplicada na instalação fabril tomada como base para este estudo (112°C); e por fim, temperaturas intermediárias (100°C e 105°C) visando desenvolver um perfil do comportamento da pré-O₂ com o aumento gradual da temperatura.

Já com relação às condições de carga alcalina temos: as condições B, C e D são proporções comumente aplicadas na fábrica quanto a aplicação de LBO e NaOH, sendo o processo variável de acordo com diversos fatores técnicos envolvendo inclusive outras etapas produtivas precedentes à deslignificação com oxigênio; as condições A e E foram realizadas com finalidade de explorar os efeitos dos reagentes NaOH e LBO quando exclusivamente utilizados na pré-O₂.

Todas as 20 condições de pré-O₂ foram realizadas em triplicata, sendo identificadas conforme os códigos descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Códigos utilizados para denominar cada deslignificação.

Denominação	Temperatura utilizada (°C)	Condição de proporção de álcali	Proporção de LBO (%)
A95	95	A	0
A100	100		
A105	105		
A112	112		
B95	95	B	26,3
B100	100		
B105	105		
B112	112		
C95	95	C	42,1
C100	100		
C105	105		
C112	112		
D95	95	D	52,6
D100	100		
D105	105		
D112	112		
E95	95	E	100
E100	100		
E105	105		
E112	112		

Conforme descrito no item 4.2, o licor branco oxidado utilizado no presente trabalho tinha como parte fluida em torno de 10% de ácido residual, sendo assim, por meio da variação na proporção de álcali advindo de LBO, a quantidade deste ácido presente no meio também foi indiretamente variada.

Os processos de deslignificação foram conduzidos de modo a simular duplos estágios (O/O), sendo assim coerentes com a condição fabril utilizada e tomada como base para este estudo. Outros parâmetros utilizados no processo são apresentados na Tabela 4, mantidos constantes para todas as deslignificações.

Ao final do processo, o reator foi resfriado pela drenagem do licor e as polpas foram depuradas (conforme ocorre na fábrica) em depurador laboratorial TGM dotado de placa com fendas de 0,2 mm. Em seguida as polpas foram lavadas com água à temperatura ambiente utilizando tela de aço inox de 150 mesh. A polpa celulósica, após lavagem, desfibramento e depuração, foi desaguada em centrífuga, a uma consistência de cerca de 35%, e depois de

desagregação, foi armazenada em saco de polietileno e mantida em ambiente refrigerado para posteriores análises.

Tabela 4 - Condições gerais do estágio de deslignificação (O/O) empregado às diferentes condições.

Massa de polpa por cápsula (g a.s.)	100
Consistência (%)	11
Tempo de retenção (min.)	90
Temperatura (°C)	Variável
Carga alcalina (kg/tsa)	19
Carga de O ₂ (kg/tsa)	19
Pressão de O ₂ (kgf/cm ²)	5,8
DQO de entrada do estágio (kg/tsa)	8
Sulfato de Magnésio (%)	1,5

Durante as deslignificações com O₂ foram controlados/observados o rendimento (bruto e depurado), teor de rejeitos e pH do licor residual, além de analisados número kappa (TAPPI T 236 om-99), alvura (TAPPI T 452 om-98) e viscosidade (TAPPI T 230 om-99). Também foram analisadas seletividade e eficiência do processo segundo as Equações (2) e (3), respectivamente.

$$S = \frac{\Delta k}{\Delta v} \times 100 = \frac{k_i - k_f}{v_i - v_f} \times 100 \quad (2)$$

Onde: S - Seletividade (%);

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

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

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

v_f - viscosidade da polpa após a pré-O₂.

$$\varepsilon = \frac{\Delta k}{k_i} \times 100 = \frac{k_i - k_f}{k_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde: ε – Eficiência de deslignificação.

As análises de viscosidade, alvura e kappa foram realizadas em duplicata para cada uma das três repetições de cada condição.

4.3.1 Processos adicionais de pré-deslignificação com oxigênio

Não obstante às condições de A a E, foram realizadas duas condições adicionais denominadas F e G, as quais foram realizadas apenas à temperatura de 112°C. Essas duas condições adicionais foram realizadas em um segundo momento do trabalho, visando evidenciar o efeito da presença de ácido residual com (condição F) e sem (condição G) o aditivo de processo destinado à preservação da viscosidade (MgSO_4). As condições F e G foram realizadas somente a temperatura de 112°C tendo como princípio que esta seria a situação mais drástica a evidenciar o comportamento do branqueamento com oxigênio.

A condição F representa um branqueamento realizado de acordo com os parâmetros gerais de deslignificação apresentados na Tabela 4 (assim como as condições de A a E), entretanto para o ajuste da consistência do estágio fora substituído a água comumente utilizada por ácido residual neutralizado por hidróxido de sódio, conforme elucidado pela Figura 9.

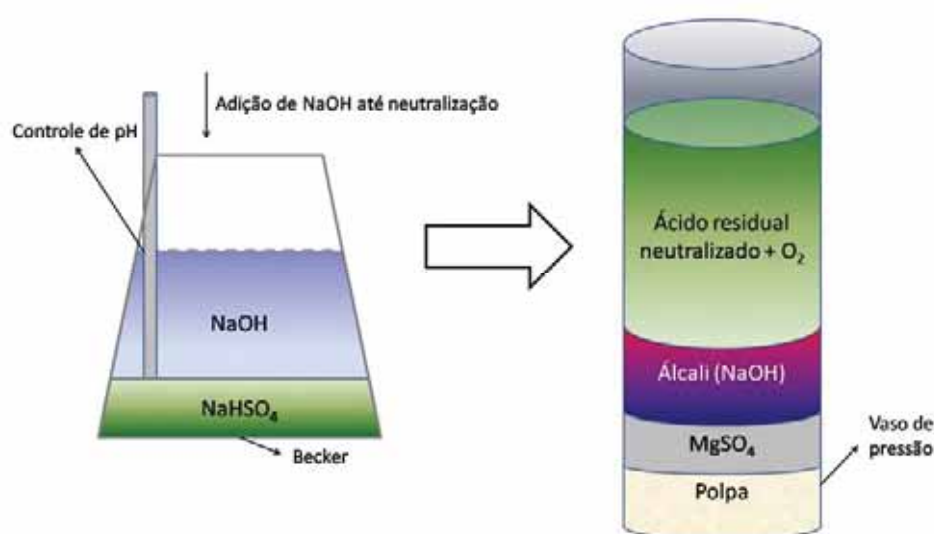


Figura 9 - Representação da neutralização de ácido residual e sua posterior aplicação no estágio à condição F.

O intuito de utilizar-se ácido residual neutralizado ao invés de água para o ajuste da consistência (condição F) foi maximizar o efeito da presença de ácido residual, e consequentemente dos íons presentes neste ácido, no meio reacional, visando proporcionar deste modo um efeito pronunciado destes íons sobre o processo de deslignificação com oxigênio.

A condição G por sua vez trata-se de uma deslignificação correlata à condição F, sendo diferenciada apenas quanto a não utilização de sulfato de magnésio (MgSO_4) como aditivo de processo.

4.4 Processo de refino e testes físico-mecânicos

As polpas pré-deslignificadas com oxigênio foram submetidas ao processo de refino em um moinho refinador laboratorial PFI *mill* (Figura 10a) da marca Paper Testing Association (PTA), modelo NPFI04, segundo a norma TAPPI T 248 sp – 00, onde o número de revoluções foi inicialmente estabelecido em 3750 através de uma polpa branqueada padrão.

Para cada refino 30 g (a.s.) de polpa foram pesadas e hidratadas a uma consistência de 10%, sendo então levadas ao moinho refinador. Após o refino a polpa foi recolhida e dispersa em água por meio de um desagregador a 14000 revoluções e, posteriormente, levada a um homogeneizador/agitador mecânico (Figura 10b) buscando uma consistência massa/volume de aproximadamente 2 g/L.



(a)



(b)

Figura 10 - Equipamentos utilizados no Laboratório de Celulose e Papel da UNESP/Itapeva. (a) Moinho refinador PFI laboratorial, (b) equipamento Shopper Riegler (à esquerda) e homogeneizador/agitador mecânico (à direita).

Os níveis de refino foram avaliados em equipamento adequado (Figura 10b) por meio do grau de drenabilidade das polpas expressos como grau Schopper Riegler (°SR) conforme a metodologia ISO 5267-1: 1979.

Todas as 22 condições de deslignificação com oxigênio foram refinadas em duplicata e, para cada um dos 44 refinados, foram confeccionadas 20 folhas para execução dos testes físico-mecânicos.

As folhas utilizadas para os testes físico-mecânicos foram formadas de acordo com a norma TAPPI T 205 sp-95, acondicionadas em ambiente controlado (temperatura e umidade relativa) conforme a norma TAPPI T 402 sp – 98, e os testes realizados segundo as metodologias e através dos equipamentos apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Procedimentos experimentais adotados para os testes físico-mecânicos.

Procedimento	Norma	Equipamento/Marca	Modelo
Gramatura	TAPPI T 410 om-93	Balança Analítica / Mettler Toledo	AB204-S/FACT
Espessura	TAPPI T 411 om-97	Analizador de Espessura / Regmed	ME1000
Resistência à passagem de ar	TAPPI T 460 om-96	Porosímetro Gurley / Gurley Precision Instruments	4301
Resistência ao rasgo	TAPPI T 414 om-98	Analizador de Rasgo / Lorentzen & Wettre	989859
Resistência à tração	TAPPI T 494 om-96	Dinamômetro / Lorentzen & Wettre	976601
Alongamento	TAPPI T 494 om-96	Dinamômetro / Lorentzen & Wettre	976601
Resistência ao estouro	TAPPI T 403 om-97	Analizador de estouro / Lorentzen & Wettre	977963

4.4.1 Consumo de energia de refino

O consumo de energia durante cada refino foi medido por meio do equipamento através da potência consumida no processo. A medição do consumo de energia é um parâmetro de grande importância no que tange aos custos produtivos de papel e com respeito a um moinho refinador notabiliza nada mais que a ação mecânica de um rotor interno e uma carcaça externa girando na mesma direção, entretanto a velocidades periféricas diferentes, conforme elucidado na Figura 11.

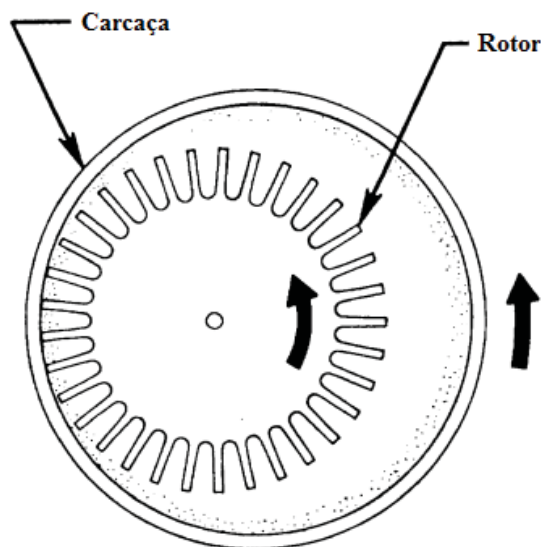


Figura 11 - Vista superior dos aparatos do moinho refinador PFI (TAPPI T 248 sp – 00).

O consumo de energia necessário para refinação da polpa foi dado pelo produto entre a potência consumida registrada pelo equipamento (Watts) e o tempo levado para cada processo (segundos), sendo o consumo de energia, entretanto, dado em Watts x hora (W.h).

4.5 Análises de degradação e consumo de peróxido de hidrogênio

O comportamento simultâneo de geração e degradação de peróxido de hidrogênio durante o estágio de deslignificação com oxigênio foi analisado indiretamente por meio de simulações do estágio de pré-O₂ através dos reagentes que compõem o licor de branqueamento.

Para a realização destas simulações foram utilizadas técnicas de titulações de soluções residuais de branqueamento conforme descrito por Kraft (1967). A simulação do estágio de deslignificação com oxigênio foi conduzida em banho termostatzado a temperatura de 95°C.

Inicialmente foram adicionados os reagentes que compõem o meio reacional característico da deslignificação com oxigênio de acordo com as condições A e F em vidrarias do tipo erlenmeyers e avolumados com água deionizada de forma a se ter um volume de solução adequado à titulação. Os erlenmeyers já com as soluções foram levados ao banho termostatzado e mantidos sob aquecimento para que atingissem a temperatura de 95°C. Atingida a temperatura de 95°C, 5 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio de alta

pureza produzida em laboratório e de concentração conhecida foi adicionada a cada erlenmeyer e o tempo de reação foi iniciado.

Para se estabelecer curvas de degradação e consumo foram realizadas a mesma simulação várias vezes ao longo de 60 minutos, ou seja, no intervalo de 1 a 15 minutos, foram realizados 15 processos (1 a cada minuto) e mais 9 processos até os 60 minutos (1 a cada 5 minutos). Como o processo foi realizado em condições “ideais” (condição A) e em condições “críticas” – grande presença de ácido residual no meio reacional – (condição F), convencionou-se denominar degradação de peróxido a curva obtida da simulação sob condições “ideais” e, em contrapartida, denominou-se curva de consumo de peróxido a curva estabelecida por meio da simulação em condições “críticas”.

Cada solução, transcorrido seu respectivo tempo de reação, foi resfriada à temperatura ambiente e em sequência submetida ao processo de titulação utilizando-se solução ácida de molibdato, iodeto de potássio 1N, tiosulfato de sódio 0,1N e amido como indicador (KRAFT, 1967).

As concentrações residuais de peróxido de hidrogênio foram utilizadas para se estabelecer curvas de consumo (condição A – “ideal”) e de degradação (condição F – “crítica”), segundo a expressão apresentada na Equação 4.

$$\text{consumo de peróxido (\%)} = \frac{\Delta[H_2O_2]}{[H_2O_2]_i} \times 100 = \frac{[H_2O_2]_i - [H_2O_2]_f}{[H_2O_2]_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde: $[H_2O_2]_i$ - Concentração inicial de peróxido de hidrogênio (g/L);

$[H_2O_2]_f$ - Concentração final de peróxido de hidrogênio (g/L).

4.6 Análises estatísticas

Para realização das análises estatísticas todas as deslignificações com oxigênio foram realizadas em triplicata, sendo cada análise química (número kappa, viscosidade e alvura) realizada em duplicata para cada deslignificação. Os processos de refino das polpas foram realizados em duplicata, sendo a dispersão dos resultados dos testes físico-mecânicos em relação à média expressa pelo desvio padrão.

Utilizou-se inicialmente o teste de normalidade de Shapiro-Wilk cuja hipótese H_0 é de que a amostra provém de uma população normal. Foram utilizados ainda o teste F da análise

de variância – ANOVA 1 Fator (Efeitos fixos) – sendo que nesta análise a hipótese H_0 é de que a média dos dados não diferem entre si.

Por fim foi aplicado o teste múltiplo de comparação de médias de Tukey, o qual compara todas as combinações aos pares entre os níveis de um fator e, para evidenciar as diferenças entre os tratamentos, foi utilizado o princípio de letras associadas às médias dos resultados, onde médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si ao nível de significância adotado. O nível de significância adotado para todas as análises estatísticas foi de 5%.

Todos os dados foram organizados em planilhas eletrônicas por meio do software Microsoft Excel, sendo este ainda utilizado para a geração dos gráficos. Todas as análises estatísticas foram realizadas por meio do software estatístico aberto *Action*, versão 2.4, o qual foi utilizado como suplemento ao software Microsoft Excel.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Procurando averiguar os efeitos que a presença do ácido residual oriundo da planta química do dióxido de cloro tem sobre a deslignificação com oxigênio, foi estudada a aplicação deste reagente, especificamente, por meio da variação da fonte de carga alcalina utilizada, a qual foi composta de hidróxido de sódio e de licor branco oxidado (estando o ácido residual já dosado neste licor).

Industrialmente a utilização do ácido residual é uma alternativa interessante quanto à diminuição do efluente líquido destinado ao tratamento, entretanto, a aplicação deste químico na pré-O₂ tem afetado negativamente no estágio de modo que elevadas temperaturas tem sido utilizadas para se conseguir manter o mesmo nível de deslignificação, o que demonstra a necessidade de melhoria neste processo.

5.1 Análise de degradação e consumo de peróxido de hidrogênio na pré-O₂

Caracterizado essencialmente como sulfato ácido de sódio (NaHSO₄), buscou-se entender a ação que o ácido residual oriundo da produção de dióxido de cloro (e os íons neste contidos) exerce sobre o branqueamento. Com este objetivo foram realizadas análises de consumo/degradação de peróxido de hidrogênio de modo a simular a ação do ácido residual mediante os processos de deslignificação com oxigênio.

A Figura 12 apresenta os resultados do consumo de peróxido de hidrogênio simulando os meios reacionais extremos que teríamos nos processos: meio aquoso e meio carregado de íons.

O meio aquoso representado pela curva exponencial simula uma situação ideal de deslignificação. Nesta situação a carga alcalina é proporcionada adequadamente de acordo com as particularidades do estágio de branqueamento com oxigênio e o meio reacional é livre de impurezas (solução em água deionizada). Para a simulação deste processo foram feitas titulações de peróxido de hidrogênio de modo a reproduzir as reações na deslignificação (conforme descrito no item 4.5), onde simultaneamente ocorre a produção e consumo de H₂O₂.

O meio carregado de íons por sua vez (representado pela curva logarítmica), trata-se de uma simulação correlata a descrita para o meio aquoso, entretanto a presença de íons fora

proporcionada pela utilização de ácido residual neutralizado (similarmente às particularidades da condição F) para a composição da solução (ao invés de água deionizada).

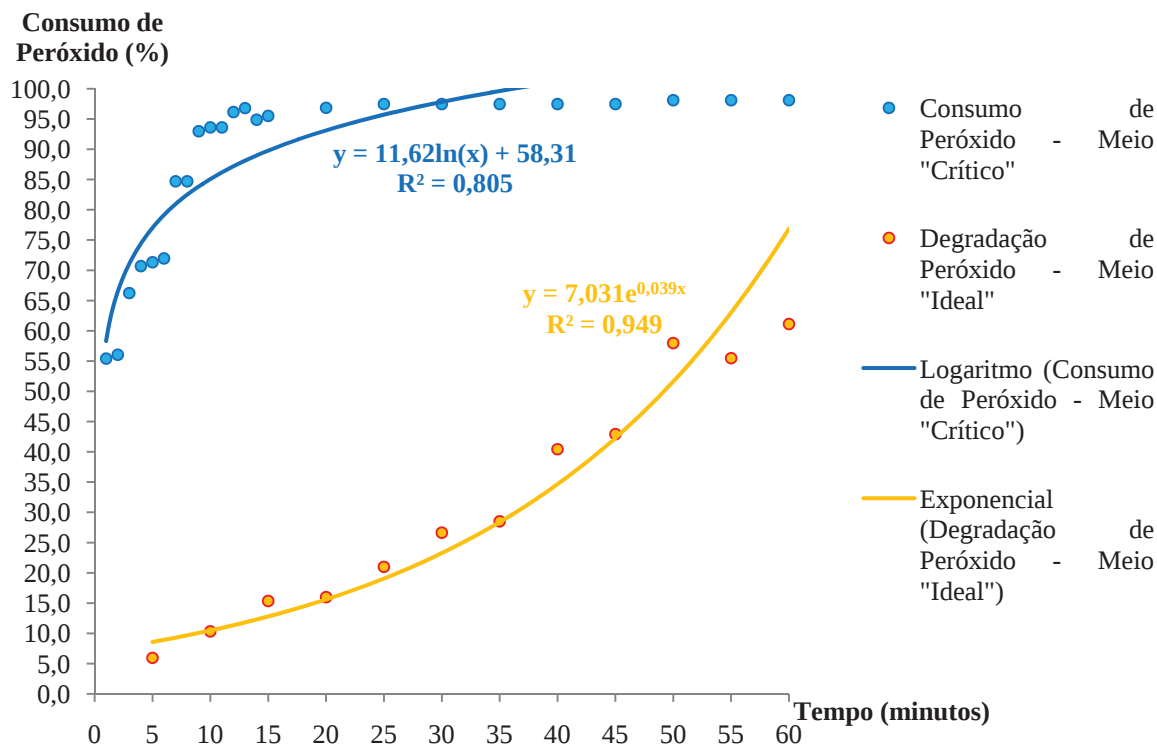


Figura 12 - Comportamento do peróxido de hidrogênio diante do meio reacional ao longo do tempo (95°C).

Com base na análise de consumo de peróxido, pode-se ver que a presença acentuada de ácido residual provoca uma degradação acentuada e de forma rápida do peróxido de hidrogênio gerado no estágio.

A degradação de H_2O_2 gera íons como hidroxila, perhidroxila e superóxido que atacam indistintamente a polpa (BOUCHARD; WANG; BERRY, 2011; BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001; MCDONOUGH, 1996). Um dos fenômenos que ocorrem a partir da decomposição de H_2O_2 é o ataque destes íons (gerados a partir do peróxido de hidrogênio) aos carboidratos, o que pode justificar possíveis quedas em viscosidade. Entretanto, os resultados demonstram que as quantidades adicionadas de ácido residual não foram suficientes para propiciar esta queda em viscosidade de maneira pronunciada (Tabelas A1 e A3, Apêndice A).

Outro fenômeno que pode ser causado ainda pela decomposição do peróxido consiste no fato dos íons gerados por esta degradação atacarem também a lignina. Este efeito pode ser observado através de ganhos em eficiência (Tabelas A2 e A4, Apêndice A), onde por meio

destas reações pode-se incrementar a remoção de lignina mesmo diante de impurezas no meio reacional.

Quando considerados simultaneamente os efeitos causados aos carboidratos e a lignina, a presença de ácido residual da planta química de dióxido de cloro pode provocar estabilidade nas análises de seletividade do processo. Uma vez que a seletividade é dada pela razão entre número kappa (o qual é uma medida indireta de lignina na polpa) e viscosidade (medida indireta do grau de polimerização dos carboidratos) conforme a Equação 2, tem-se que as reações propiciadas a partir da degradação de peróxido de hidrogênio poderiam responder de modo que pouca alteração na seletividade do processo seria esperada (o que de fato fora observado ao longo deste trabalho – Tabelas A2 e A4, Apêndice A) em função da sobreposição dos efeitos destas reações que se dão simultaneamente e sobre lignina e carboidratos.

Analizando-se a Figura 12 do ponto de vista do efeito sobre a alvura das polpas, pode-se esperar que obtenção de menores valores de alvura seriam alcançadas ao passo que se aumenta a quantidade de ácido residual aplicada na deslignificação com oxigênio, pois quanto maior for a degradação de peróxido de hidrogênio durante este estágio, menor quantidade deste forte agente alvejante reagirá diretamente sobre a polpa (fato este que também foi observado ao longo deste estudo – Tabela A2, Apêndice A).

5.2 Presença de ácido residual no meio reacional

Os resultados das diversas deslignificações realizadas foram divididos quanto aos fatores variados: inicialmente quanto à variação da quantidade empregada de ácido residual da planta química de produção de dióxido de cloro, e posteriormente, com relação à temperatura utilizada, visando deste modo facilitar a compreensão e discussão dos resultados de acordo com o delineamento experimental estatístico proposto (análise de variância fator único).

5.2.1 Número kappa e viscosidade em função do fator quantidade de ácido residual no meio reacional

Buscando evidenciar os resultados obtidos por meio das análises estatísticas (ANOVA e teste de Tukey), construiu-se um gráfico com os resultados obtidos em função das quantidades de ácido residual aplicadas (denominadas condições de A a E), agrupados por temperatura aplicada. Os resultados das diversas deslignificações realizadas acompanhadas das respectivas análises estatísticas podem ser visualizados na Tabela A1 (Apêndice A).

Observando a Tabela A1 e a Figura 13, pode-se ver que não há influência por parte do ácido residual presente nas condições B, C, D e E à temperatura de 95°C, pois ao nível de significância de 5% não há diferença estatística pelo teste de Tukey para todas as condições de álcali empregadas.

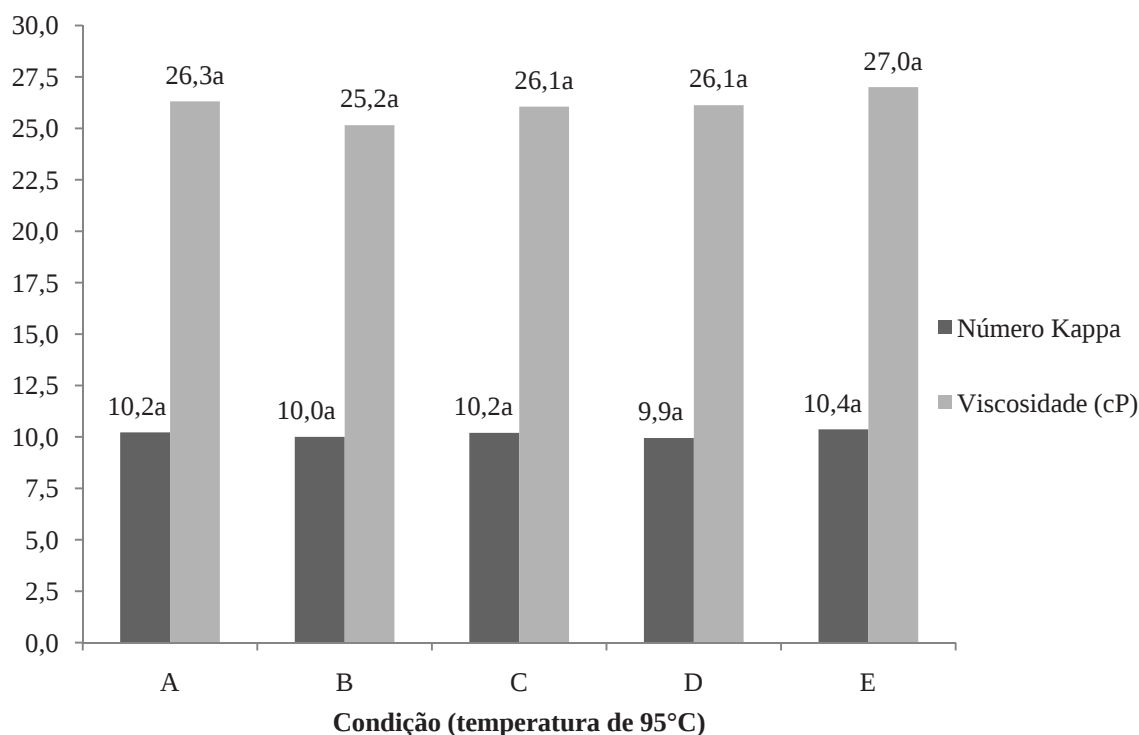


Figura 13 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes quantidades de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregadas à temperatura de 95°C.

É possível notar ainda através da Figura 13 que tanto número kappa quanto viscosidade não apresentam uma tendência em função da quantidade de ácido residual aplicado. Este comportamento se repete para as quatro diferentes temperaturas empregadas e é de difícil compreensão devido ao complexo mecanismo de reação envolvendo muitas espécies presentes no ácido residual e podem estar mudando conforme o processo de deslignificação se desenvolve.

A Figura 14 apresenta os resultados de número kappa e viscosidade para o processo de deslignificação realizado a 100°C.

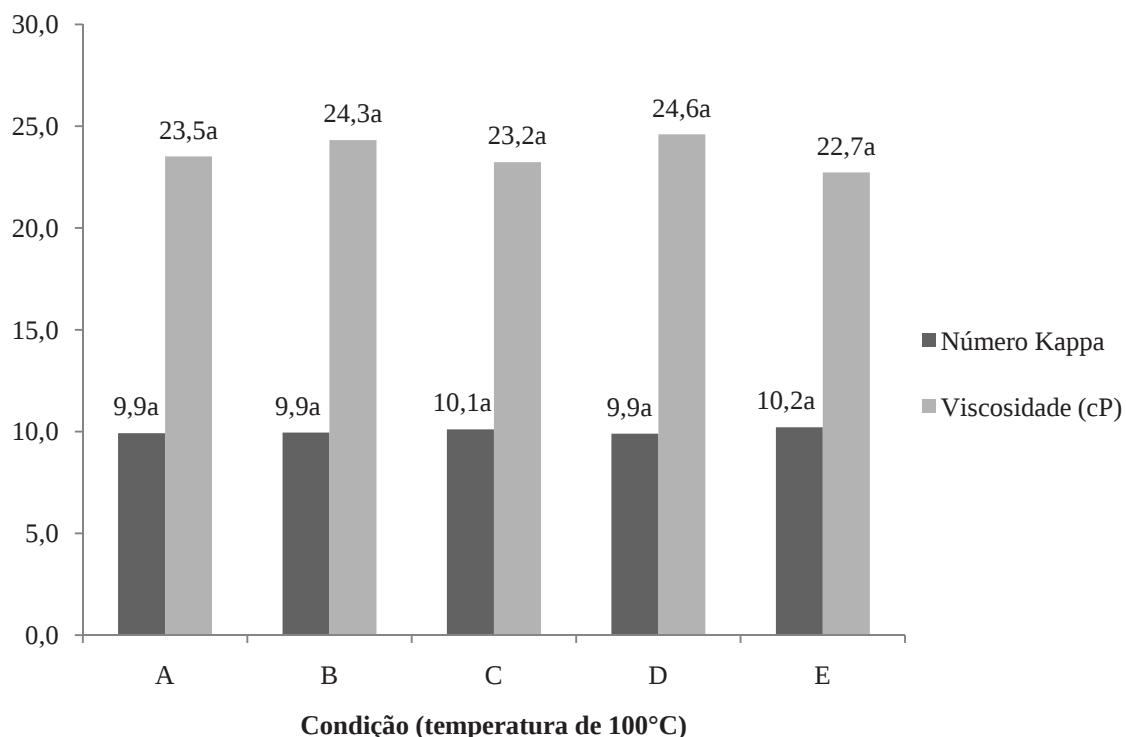


Figura 14 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes quantidades de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregadas à temperatura de 100°C.

A Figura 14 demonstra que o processo a 100°C descreve-se da mesma maneira que a 95°C, onde de acordo com Tabela A1, verifica-se que não há diferenciação estatística tanto em kappa quanto em viscosidade. Esta característica nos evidencia algo interessante quanto aos processos de branqueamento na fábrica, pois de acordo com a disponibilidade de LBO e as condições de trabalho, pode-se trabalhar mediante diferentes condições de álcali ciente de que o resultado obtido com boa confiabilidade será similar.

A Figura 15 apresenta os resultados de viscosidade e kappa alcançados a 105°C.

A partir da temperatura de 105 °C (Figura 15) pode-se ver que um comportamento diferente começa a se desenhar, ainda que de forma sutil e havendo diferença estatística apenas quanto ao número kappa (a viscosidade no processo sendo realizado a 105°C não se apresentou estatisticamente diferente para as quantidades de ácido utilizadas, embora em patamares mais baixos que as encontradas nas temperaturas inferiores, como pode ser visto na Tabela A1).

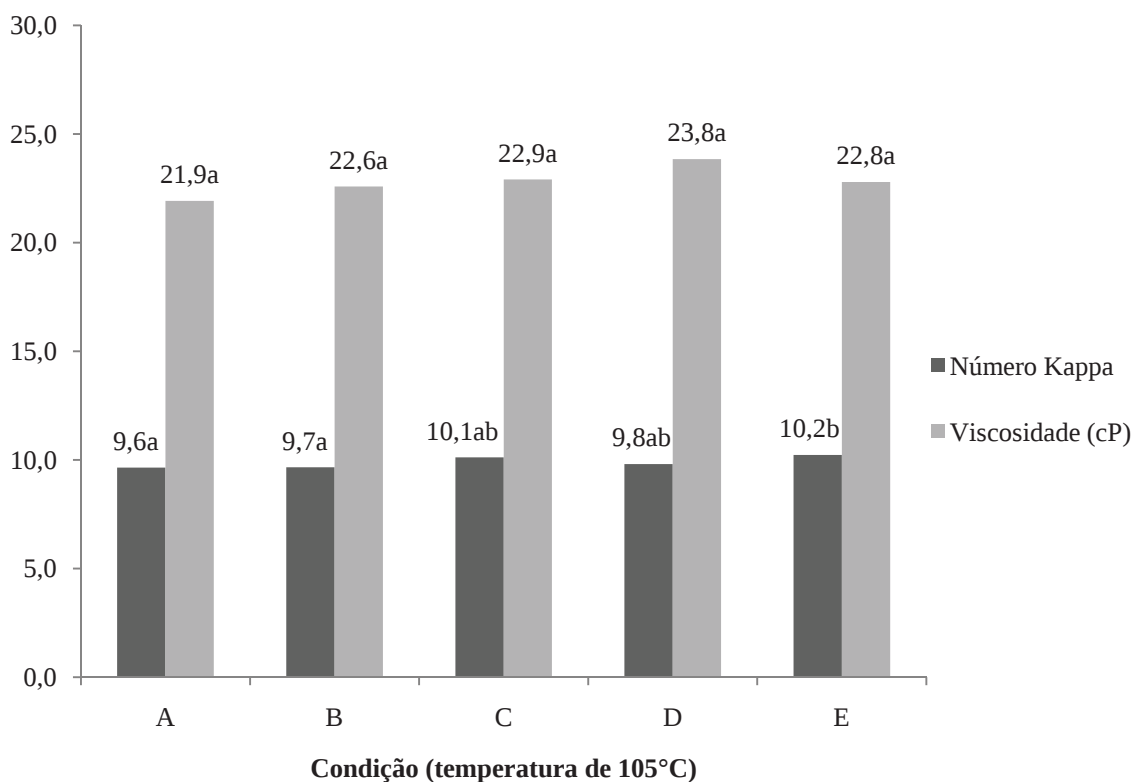


Figura 15 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes quantidades de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregadas à temperatura de 105°C.

Por fim, têm-se os resultados das deslignificações realizadas a 112°C plotados na Figura 16. Vale lembrar que para esta temperatura foram realizadas duas condições adicionais denominadas condições F e G. A condição F foi realizada segundo as condições já descritas anteriormente, tendo como peculiaridade ter acentuada presença de ácido residual no meio reacional, pois o ajuste de consistência do estágio para esta condição foi feito a partir de ácido residual neutralizado (como pôde ser visualizado na Figura 9). Já a condição G trata-se de uma reprodução da condução F diferenciando-se da mesma apenas quanto a não utilização de sulfato de magnésio (MgSO_4) como aditivo de processo.

Com auxílio da estatística apresentada na Tabela A1, pode-se ver que existe diferença estatística do número kappa a 112°C. É evidente a influência causada pela presença de ácido residual na deslignificação.

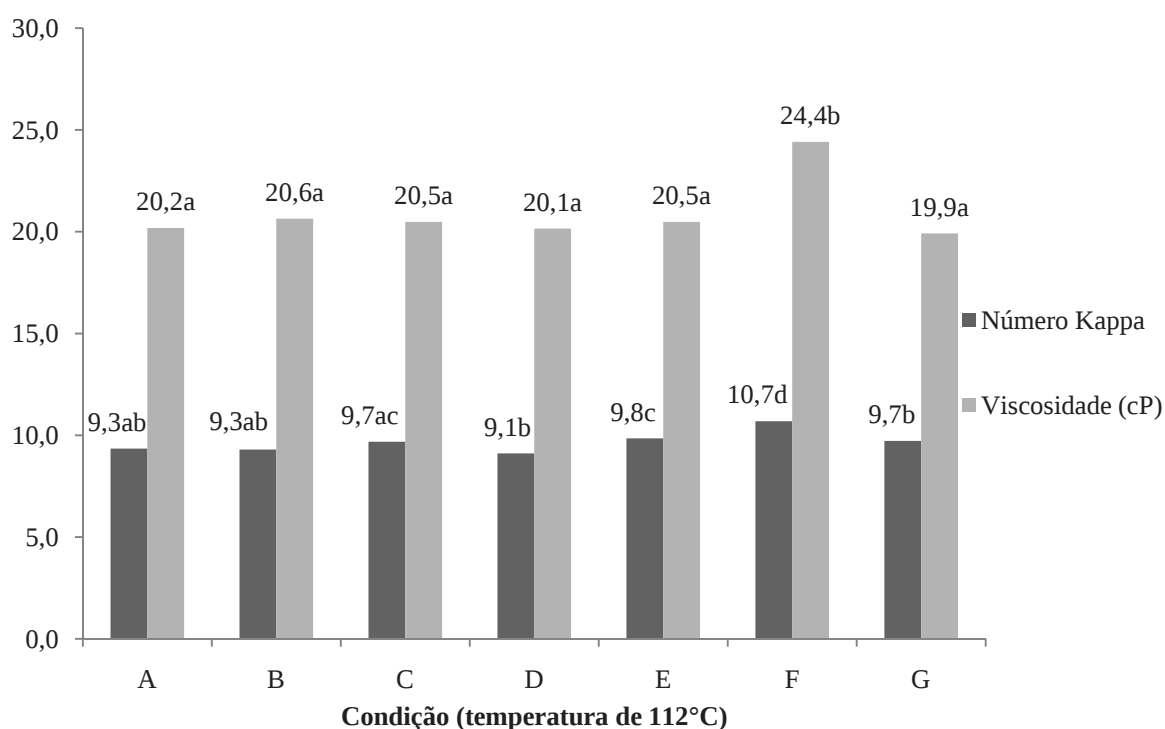


Figura 16 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes quantidades de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregadas à temperatura de 112°C.

Zou et al. (2000) obtiveram viscosidade de aproximadamente 33 cP após estágio simples de deslignificação com oxigênio realizado a 90°C e à media consistência. Salvador et al. (2001) apresentaram resultados de viscosidade após a pré-O₂ realizada a 95°C em estágio simples e em estágio duplo para duas espécies de eucalipto de 27,9 e 32,3 mPa.s e 27,1 e 30,5 mPa.s, respectivamente. Ferreira et al. (2006) estudando 12 clones de eucalipto atingiu valores altos de viscosidade após a pré-O₂ (superiores a 37,5 mPa.s) para estágio simples realizado a 105°C. Com base nos resultados apresentados por estes autores, podemos ver que o patamar das viscosidades atingidas neste estudo situou-se consideravelmente baixo, principalmente para os branqueamentos realizados a 112°C, podendo estes serem valores críticos dependendo da destinação dada à polpa (tipo de papel a ser produzido).

Conforme o proposto na aplicação da condição F, torna-se claro que a acentuada presença de ácido residual no meio proporcionou resultados que evidenciam sua influência negativa sobre o processo de branqueamento com oxigênio.

De acordo com os resultados, pode-se interpretar que a presença de ácido residual em excesso no meio reacional é claramente prejudicial ao processo, sendo que fica claro que a eficiência de deslignificação do estágio é comprometida uma vez que a mais alta viscosidade apresentada pela polpa F112 não representa uma maior seletividade do processo, mas sim uma ineficiência deste.

Este comportamento pode ser justificado pela presença de diversas impurezas presentes no licor branco oxidado, que sob as condições realizadas para essa deslignificação, foram plenamente acentuadas.

Quanto à condição G tem-se que embora realizada com condições drásticas quanto às impurezas presentes no meio (mesmas condições aplicadas à condição F, salvo a não utilização de sulfato de magnésio), esta apresentou resultados similares a A, B, C, D e E. Sabendo-se que o sulfato de magnésio tem como função preservar as cadeias dos carboidratos (GEVERT; LOHMANDER, 1997; MCDONOUGH, 1989; PARTHASARATHY, 1997; RAUVANTO, 2003; SALVADOR et al., 2001), credita-se estes resultados à não preservação das cadeias de celulose, onde embora se tenha um processo menos eficiente (condição F), têm-se menores viscosidade e kappa. Quanto a um menor número kappa é possível que uma maior quantidade de complexos lignina-carboidrato tenha sido removida pelo ataque mais severo aos carboidratos durante a deslignificação com oxigênio (SIXTA et al., 2006).

5.2.2 Alvura, seletividade e eficiência em função do fator quantidade de ácido residual no meio reacional

A Tabela A2 (Apêndice A) apresenta os resultados juntamente com as análises estatísticas para alvura, seletividade e eficiência do estágio.

Alvura é o termo comumente utilizado na indústria para o valor numérico da refletância de uma amostra quando medida sob a luz azul do espectro, ou seja, a um comprimento de onda de 457 nm (TAPPI T 452 om-98).

Com relação às alvuras alcançadas após a pré-O₂, tem-se de modo geral altos valores (valores superiores a 60%ISO) em se tratando de polpa somente pré-deslignificada com oxigênio, o que pode ser atribuído principalmente as altas temperaturas empregadas (em relação a 95°C, que é a temperatura geralmente empregada neste estágio) em conjunto ao fato da polpa marrom produzida industrialmente e utilizada neste estudo ter apresentado valor de alvura razoável se tratando de polpa marrom (Ferreira et al. (2006) analisaram 12 diferentes clones de eucalipto obtendo valores de alvura para polpa marrom entre 31,5 e 39%ISO).

As Figuras 17 e 18 apresentam os resultados de alvura, seletividade e eficiência para os processos realizados a 95°C.

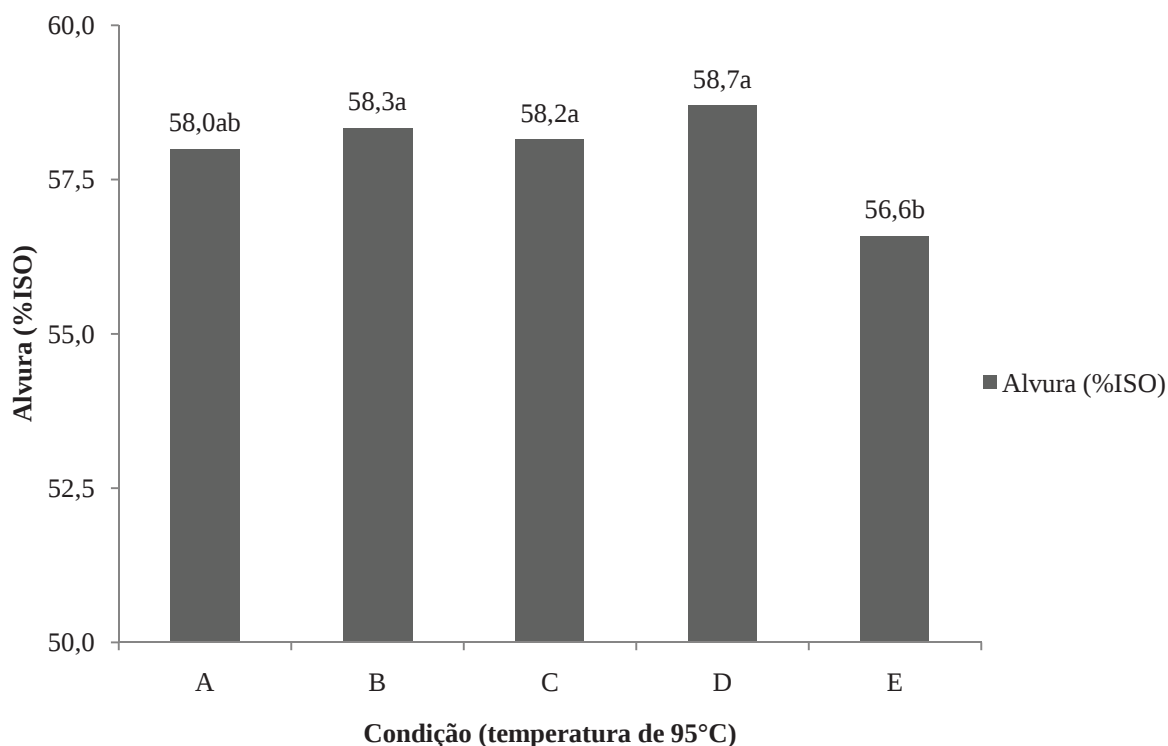


Figura 17 - Resultados obtidos para alvura das pré-O₂ feitas a 95°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.

Conforme citado na literatura (MCDONOUGH, 1996; PEREIRA, 2010), a alvura é influenciada pela temperatura e, neste estudo, apresentou um comportamento similar para as condições A, B, C e D, comportamento este que é oscilante em todas as temperaturas aplicadas. Já para a condição E o comportamento apresentado para a alvura foi sempre de situar-se em valores inferiores às demais condições para todas as temperaturas aplicadas. Fica bem denotado pela condição E95 o efeito deletério causado à alvura, sendo que ao passo que se aumenta a temperatura, este efeito se torna mais evidente.

Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que às temperaturas mais elevadas e com maior quantidade de íons presentes no meio (condição E), maiores são as taxas de reações ocorrendo, sendo maiores também aquelas responsáveis pela degradação de peróxido de hidrogênio (principal componente gerado durante a pré-O₂ que atua no alvejamento da polpa).

O mais alto valor de alvura apresentado por Longue Junior et al. (2009) dentre as condições avaliadas em seu trabalho foi de 55,4 %ISO para polpa de eucalipto Kraft-O. Zou et al. (2000) obtiveram aproximadamente 44 %ISO em seu trabalho para a polpa depois do estágio com oxigênio. Hurst (2000), ainda que com número kappa 8,4 e viscosidade de 21,9 cP, alcançou alvura de 46,6°GE (valor correspondente a aproximadamente 45,5 %ISO). Salvador et al. (2001) encontrou valores de alvura para polpa deslignificada com oxigênio em estágios simples e duplos variando entre 45,2 a 53,2%ISO para dois clones de eucalipto.

Observando os resultados encontrados no presente trabalho, podemos ver que as alvuras encontradas de modo geral situaram-se de acordo com a literatura, mesmo para os processos que apresentaram menor desempenho nesta propriedade (condição E95). Tratando-se de polpa de eucalipto após a deslignificação com oxigênio, observou-se que algumas alvuras relativamente altas (próximas a 62%ISO) foram alcançadas, sendo este efeito atribuído às elevadas temperaturas empregadas.

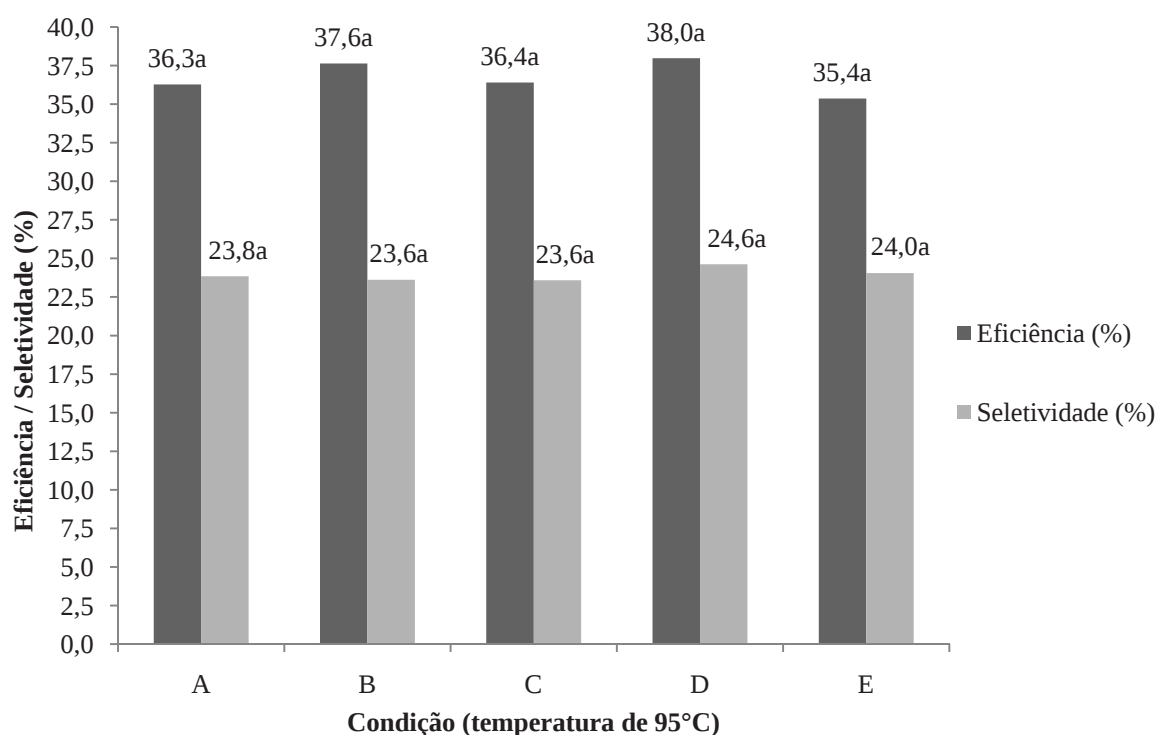


Figura 18 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência das pré-O₂ feitas a 95°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.

Como demonstrado pela Equação 2, a seletividade trata-se da relação entre as variações de número kappa e viscosidade no estágio, ou seja, a razão entre as diferenças de número kappa e viscosidades iniciais e finais de um determinado estágio de branqueamento.

Outro parâmetro bastante utilizado para avaliar o processo de branqueamento (principalmente estágios iniciais da sequência de branqueamento, quando há significativo decréscimo em termos de números kappa), a eficiência de deslignificação trata-se da razão entre as unidades de kappa removidas durante o estágio e o número kappa inicialmente apresentado quando de entrada da polpa no estágio (Equação 3).

Quanto à seletividade, tem-se que esta se mostrou não ser fortemente influenciada pela mudança na quantidade de ácido residual utilizado, o que é uma característica interessante para aplicação na fábrica, onde pode-se trabalhar em constante mudança na quantidade de

ácido residual aplicado (que muitas vezes não se limita a condições técnicas, mas sim do momento e condições operacionais do sistema como um todo) mantendo-se a qualidade da deslignificação.

Comportamento similar ao da seletividade encontra-se para a eficiência de deslignificação da polpa, como pode ser visto na Figura 18. A eficiência de deslignificação do processo é um parâmetro que precisa ser analisado com certo cuidado, pois a efetividade com que se processa a deslignificação deve ser acompanhada de uma boa seletividade, uma vez que é de conhecimento comum que ao passo que aumentamos a temperatura, mais drásticos são os ataques e nucleofílicos que acontecem durante a pré-O₂, entretanto, sabe-se também que estes ataques se dão tanto à lignina quanto aos carboidratos.

Os resultados obtidos apontam coerência quanto à influência da presença de sulfeto de sódio na pré-O₂ em relação ao trabalho de Gevert e Lohmander (1997), pois o licor branco oxidado utilizado nesta pesquisa possuía um conteúdo de sulfeto de sódio muito baixo (0,8 g/L – Tabela 1). Destaca-se aqui não haver grandes influências por parte do ácido residual oriundo da planta química de dióxido de cloro na seletividade do processo de deslignificação com oxigênio.

As Figuras 19 e 20 apresentam os resultados de alvura, seletividade e eficiência para os processos realizados a 100°C.

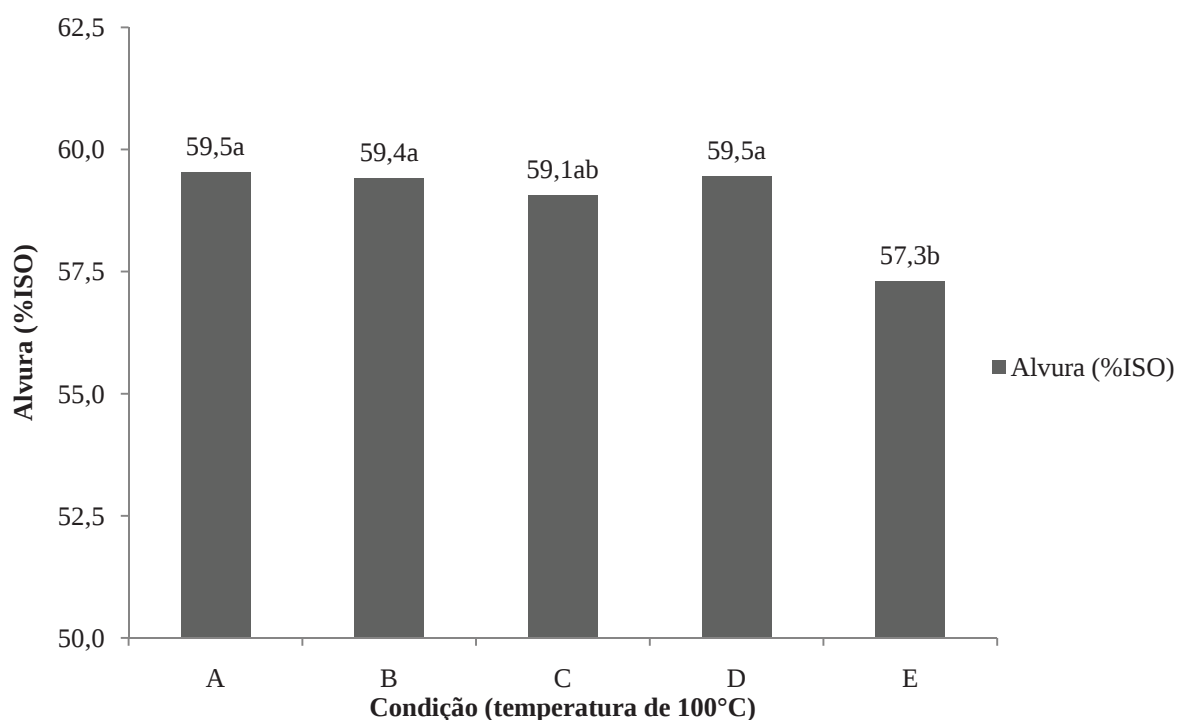


Figura 19 - Resultados obtidos para alvura das pré-O₂ feitas a 100°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.

A alvura se desenvolve conforme esperado, atingindo patamares mais altos em função de mais alta temperatura empregada, entretanto, é possível verificar que novamente para a condição E têm-se menores valores. Pode-se ainda ver que a seletividade do branqueamento foi significativamente inferior para a condição E100 (Tabela A2).

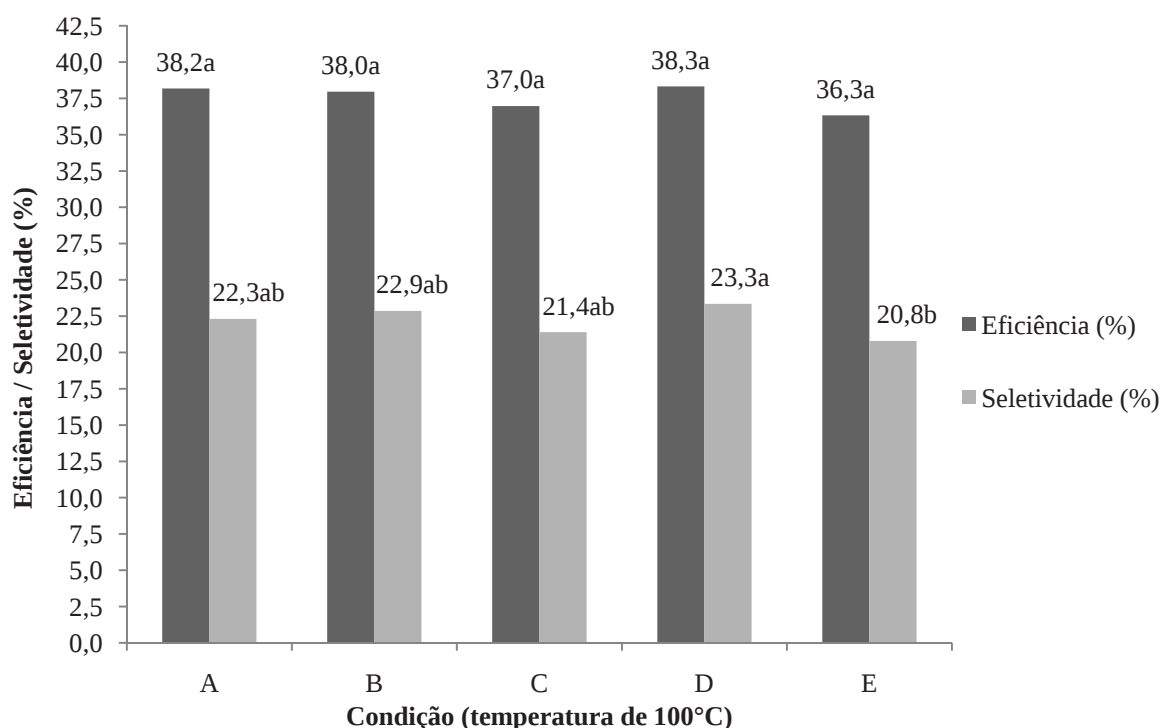


Figura 20 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência das pré-O₂ feitas a 100°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.

Embora o incremento da temperatura propicie mais alto nível de eficiência de deslignificação, temos que este parâmetro não se diferencia para as quantidades de ácido residual estudadas na temperatura de 100°C, assim como aconteceu para 95°C.

Como peculiaridade a condição D100 apresentou mais alta eficiência de deslignificação e alvura ao passo que manteve boa seletividade, levando-nos a acreditar que esse possa ser um ponto interessante de se realizar a pré-O₂, pois como conjunto de características das polpas produzidas obteve-se resultados mais adequados para realizar a deslignificação com oxigênio.

As Figuras 21 e 22 apresentam os resultados de alvura, seletividade e eficiência para os processos realizados a 105°C.

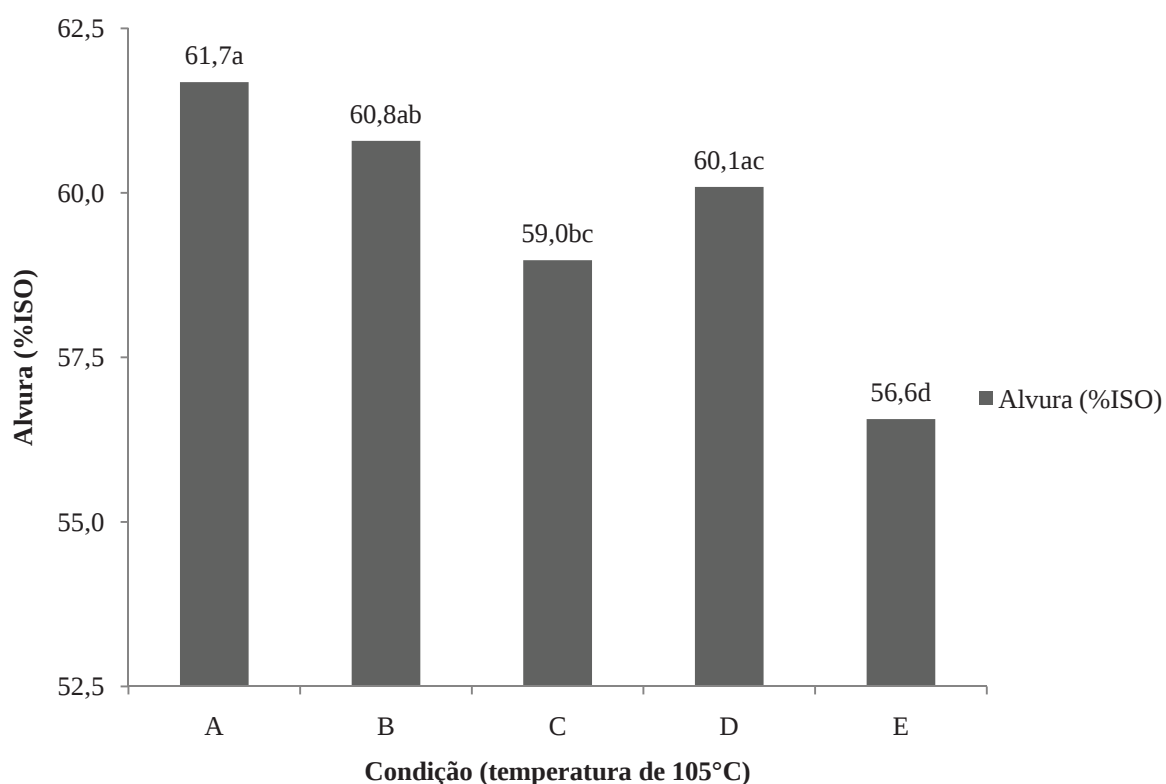


Figura 21 - Resultados obtidos para alvura das pré-O₂ feitas a 105°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.

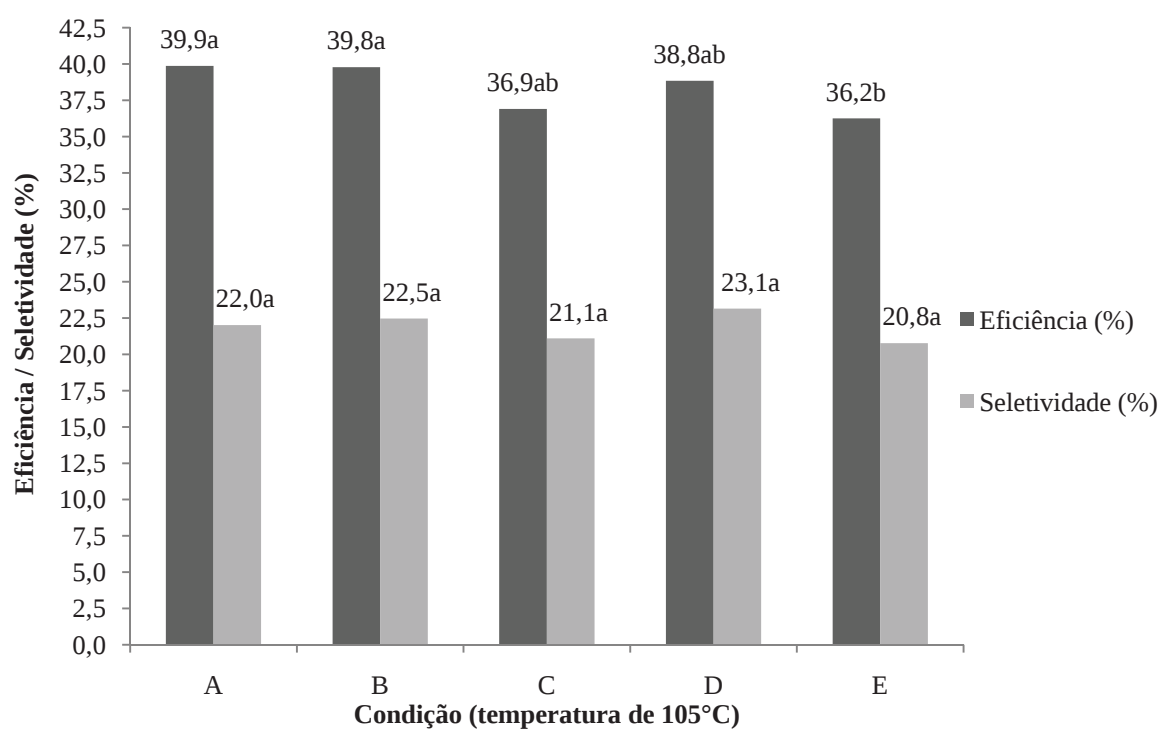


Figura 22 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência das pré-O₂ feitas a 105°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.

Mais uma vez é possível observar, ainda que aumentando a temperatura, que a condição D destaca-se diante das demais com relação à alvura, seletividade e eficiência, pois além de alcançar nível de alvura similar ao alcançado com soda pura (estatisticamente igual a condição A – Tabela A2, Apêndice A), temos seletividade similar e eficiência ligeiramente inferior (se comparada às condições A e B – Tabela A2, Apêndice A).

Embora se tenha melhores condições de alvura e eficiência demonstrados pela condição A, sabe-se que industrialmente esta condição é praticamente inutilizada, pois além de colocar em risco o balanço químico do sistema de recuperação química, a utilização desse tipo de álcali provocaria impactos econômicos e ambientais. O impacto econômico se daria de duas formas: custo elevado do reagente químico NaOH e aumento do custo no tratamento e destinação de resíduos (subprodutos como o ácido residual) gerados na fábrica. Já com relação aos impactos ambientais proporcionados pela geração, tratamento e destinação destes resíduos (que são utilizados como subprodutos na fábrica) haveria uma atividade, além de onerosa, de alto risco. Entretanto, suportado por trabalhos como o de Parpala et al. (2001), temos que licores branco oxidados não adicionados de substâncias distintas (como é o caso do ácido residual) apresentam desempenho equivalente ou ainda superior ao hidróxido de sódio quando utilizados como fonte de álcali para os mais diversos estágios de branqueamento, justificando deste modo explorar resultados também quando da utilização de NaOH.

As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados de alvura, seletividade e eficiência a 112°C, incluindo as deslignificações adicionais realizadas (condições F e G).

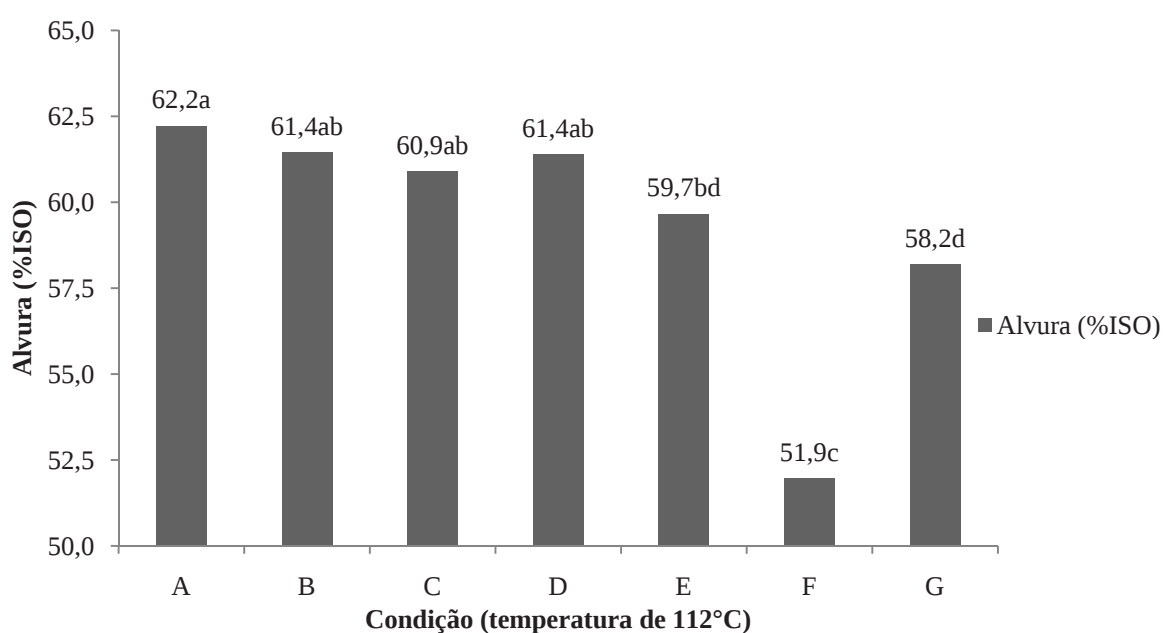


Figura 23 - Resultados obtidos para alvura das pré-O₂ feitas a 112°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.

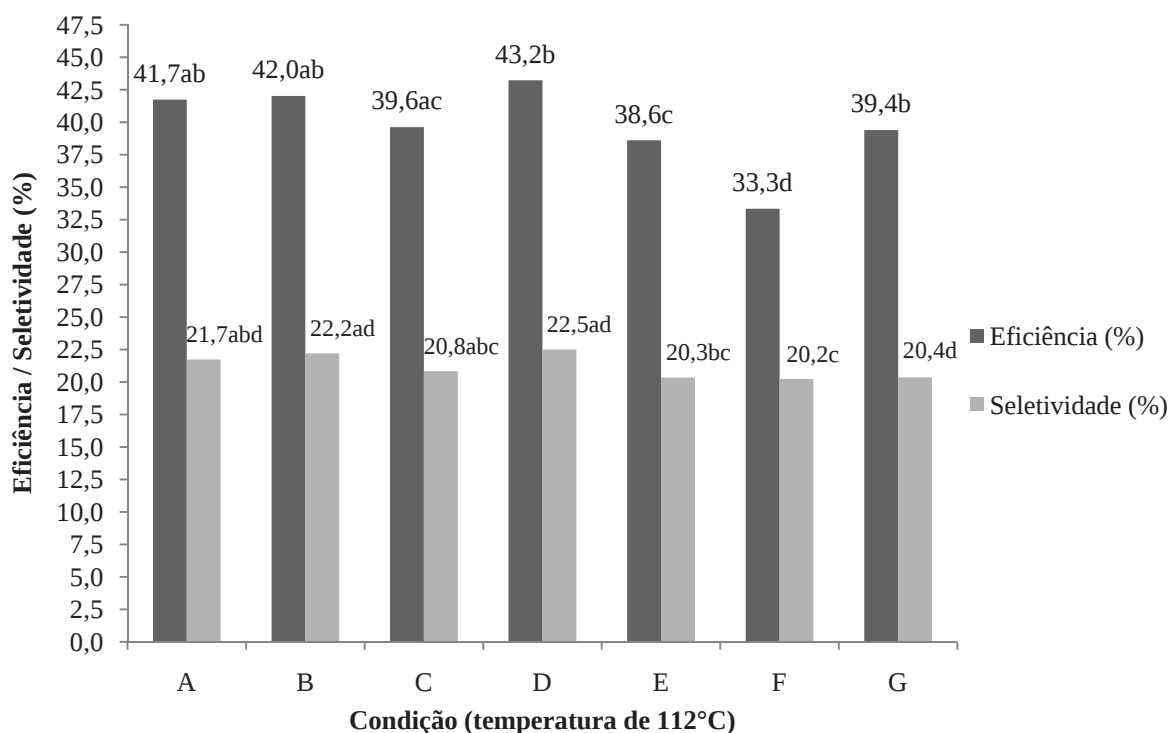


Figura 24 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência das pré-O₂ feitas a 112°C, variando-se a quantidade de ácido residual (advindo da planta química de dióxido de cloro) empregada.

A alvura alcançada para F112 é evidentemente inferior a todas as demais condições empregadas, demonstrando quão negativa é a influencia do ácido residual e os íons que este proporciona no meio reacional. O emprego da condição F teve como intenção justamente evidenciar o comportamento causado pela presença destes íons no meio.

Embora a aplicação da condição F seja apenas laboratorialmente plausível, esta condição auxilia na interpretação de algumas peculiaridades correlatas ao emprego do ácido residual nos processos de branqueamento da indústria, como descrito a partir da análise de consumo de peróxido (item 5.1).

Sabe-se que durante o processo de deslignificação com oxigênio é gerado peróxido de hidrogênio no meio, componente este que é o principal responsável pelo alveijamento da polpa. Sabe-se também que a degradação do peróxido de hidrogênio durante o estágio de pré-O₂ tem grande influência nos carboidratos, já que espécies decorrentes desta degradação atacam indistintamente a polpa (conforme elucidado pela Figura 12 e descrito no item 5.1).

É importante notar através da Tabela A2 a magnitude do efeito da presença acentuada de ácido residual no meio em relação a alvura do processo, pois a temperaturas mais baixas (95°C) obtiveram-se resultados nitidamente superiores à condição F112, mesmo diante da temperatura empregada nesta (112°C).

Outro fator bastante estudado em branqueamento de celulose é a capacidade que um estágio de branqueamento tem em remover ácidos hexenurônicos, já que estes componentes são classificados como compostos leocromóforos (auxócromos) e intensificam a coloração propiciada por substâncias cromóforas (VENTORIM, 2004).

Conforme diversos autores (EIRAS; VENTORIM; COLODETTE, 2002; VENTORIM, 2004; VENTORIM et al. 2006; VUORINEN et al., 1996) é de conhecimento amplo que a deslignificação com oxigênio é um estágio que essencialmente não remove os chamados ácidos hexenurônicos. Visando averiguar se a presença de ácido residual neste estágio exerceu influência sobre o teor destes ácidos, foram selecionadas 3 condições (A112, E112 e F112) e realizadas análises de teor de hexenurônicos conforme Vuorinen et al. (1996) (Tabela 6).

Tabela 6 - Resultados para a análise de ácidos hexenurônicos para as condições escolhidas.

Polpa analisada	Teor de Ac. Hexenurônico (mmol/kg)
Marrom	53,9
Condição A 112°C	49,0
Condição E 112°C	44,6
Condição F 112°C	46,5

As condições A112, E112 e F112 foram escolhidas para esta análise por representarem condições extremas, onde se tem a maior temperatura explorada nesse trabalho atuando em meio alcalino composto por soda pura (condição A), em meio alcalino propiciado apenas por licor branco oxidado dosado de ácido residual (condição E) e em meio alcalino carregado por íons oriundos da presença maximizada de ácido residual (condição F).

Como ao longo do trabalho foram estudadas 22 diferentes condições e esperava-se não haver remoção de Hex'A (conforme descrito na literatura para este tipo de branqueamento), foram realizadas análises apenas destas três condições juntamente à polpa marrom (que serviu de parâmetro de análise). Como pode ser visto na Tabela 6, as diferentes condições de branqueamento não tiveram grande influência sobre os ácidos hexenurônicos, sendo o pequeno decréscimo apresentado para as três condições (A112, E112 e F112) em relação à polpa marrom justificado pela remoção que ocorre por eventuais remoções destes ácidos ligados a outros componentes como lignina e hemiceluloses.

5.3 Temperatura aplicada na deslignificação com oxigênio

5.3.1 Número kappa e viscosidade em função do fator temperatura aplicada ao processo

Conforme já esperado, e de acordo com as experiências demonstradas na literatura, pode-se verificar (Tabela A3 – Apêndice A) que o incremento da temperatura exerce influência sobre a deslignificação da polpa (ARGYROPOULOS; LIU, 2000; HARTLER, 1970 apud MCDONOUGH, 1996; LANDUCCI; SANYER, 1975 apud MILANEZ, 1981; MCDONOUGH, 1989; MCDONOUGH, 1996; SIXTA et al., 2006; VENSON, 2008; ZOU et al., 2000; ZOU, 2002). Para o processo realizado somente com NaOH como carga de álcali (condição A), verifica-se que incrementos de 10°C no processo modificam significativamente o resultado obtido para número kappa e viscosidade.

O aumento da temperatura propicia o decréscimo do número kappa, o qual é um indicador indireto da quantidade de lignina presente na polpa. O número kappa representa a quantidade de componentes cromóforos (consumo de permanganato de potássio) presentes na polpa, sendo a lignina e os ácidos hexenurônicos os principais representantes destes.

Observando a Tabela A3, visualiza-se que a condição A é a condição onde o efeito do aumento da temperatura é mais evidente sobre o número kappa. Por sua vez, a condição E é a condição que apresentou maior efeito, a partir do acréscimo em temperatura, com relação à viscosidade. Este comportamento nos indica que sob aplicação apenas de NaOH como carga alcalina a pureza apresentada pela solução propicia uma deslignificação mais efetiva, onde havendo mais energia de ativação e sem impurezas, o processo se dá de forma mais intensa. Já sob a condição E, pode-se verificar que a efetividade do processo é reduzida (não há diferença estatística quanto ao kappa), sendo ainda a viscosidade afetada negativamente pela ação de espécies indesejadas no meio (como, por exemplo, espécies geradas a partir da degradação de peróxido de hidrogênio), as quais associadas ao ganho em energia de ativação (proporcionada pelo aumento da temperatura) atacam de forma mais intensa os carboidratos.

A Figura 25 evidencia os comportamentos do número kappa e da viscosidade mediante ao uso da condição A, onde apenas hidróxido de sódio foi utilizado para compor a carga alcalina.

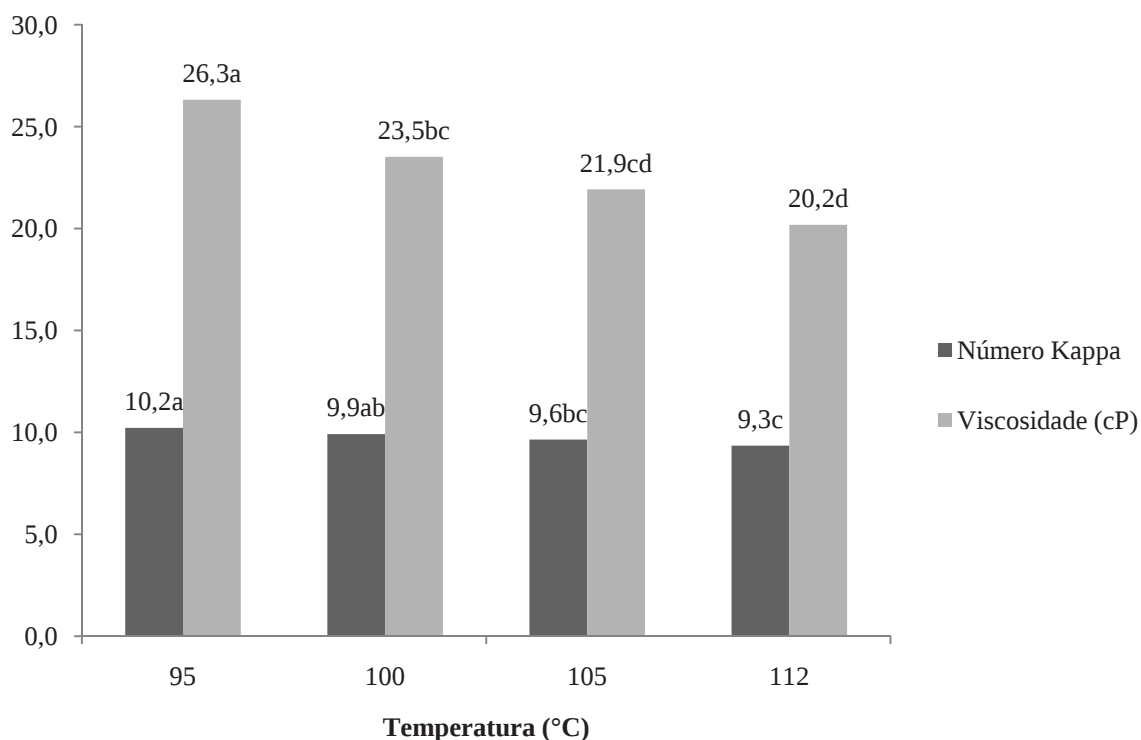


Figura 25 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição A após as deslignificações.

O comportamento apresentado para a condição de proporção A se repete para as demais condições (B, C, D e E) conforme pode ser visto nas Figuras 26, 27, 28 e 29, entretanto é possível perceber por meio da Tabela A3 que a presença de ácido residual (crescente de B a E) é maléfica ao processo no que tange ao kappa, chegando ao fato do aumento de temperatura de 95°C a 112°C sob a condição E (quando se tem a maior quantidade de ácido residual no meio) não apresentar diferença significativa de acordo com o teste múltiplo de comparação de médias de Tukey a um nível de significância de 5%.

Quanto à viscosidade, temos que a temperatura exerce influencia de modo similar para as cinco diferentes proporções de álcali utilizadas, sendo que temperaturas mais elevadas, apesar de proporcionarem maiores deslignificações, fazem com que o processo seja menos seletivo e os carboidratos sejam atacados mais severamente.

A degradação das cadeias de celulose é evidente à medida que se aumenta as temperaturas. Visualizando os valores de viscosidade atingidos neste trabalho a 112°C observa-se que a polpa após o estágio O/O apresentou valores relativamente baixos em relação à literatura (COMELATO, 2011; FERREIRA et al., 2006; SALVADOR et al., 2001),

Comelato (2011) em seus estudos com diversas sequências de branqueamento, partiu de uma polpa pré-deslignificada com oxigênio cuja viscosidade era de 28,3 cP e obteve êxito

para o alcance da alvura objetivo de seu trabalho (90%ISO) com viscosidades finais que variaram entre 21,8 e 24,2 cP.

Ferreira et al. (2006) obtiveram após o estágio de deslignificação com oxigênio para 12 diferentes clones de eucalipto altos valores de viscosidades mesmo realizando a pré-O₂ a 105°C, os quais variaram entre 37,5 e 47,2 mPa.s.

Pedrazzi et al. (2009) utilizando novas sequências de branqueamento, obteve ao final do branqueamento uma alvura de 90 %ISO para a sequência O-A/D(EO)D, porém ao custo de um menor valor de viscosidade, o qual foi de 15,2 mPas.

Como pode ser observado na Figura 26, quanto à viscosidade tem-se que temperaturas elevadas são diretamente prejudiciais às cadeias dos carboidratos, pois se tratando de polpas a serem submetidas a toda uma sequência de branqueamento, tem-se que as propriedades físico-mecânicas do papel resultante podem ser significativamente modificadas (PEDRAZZI et al., 2010).

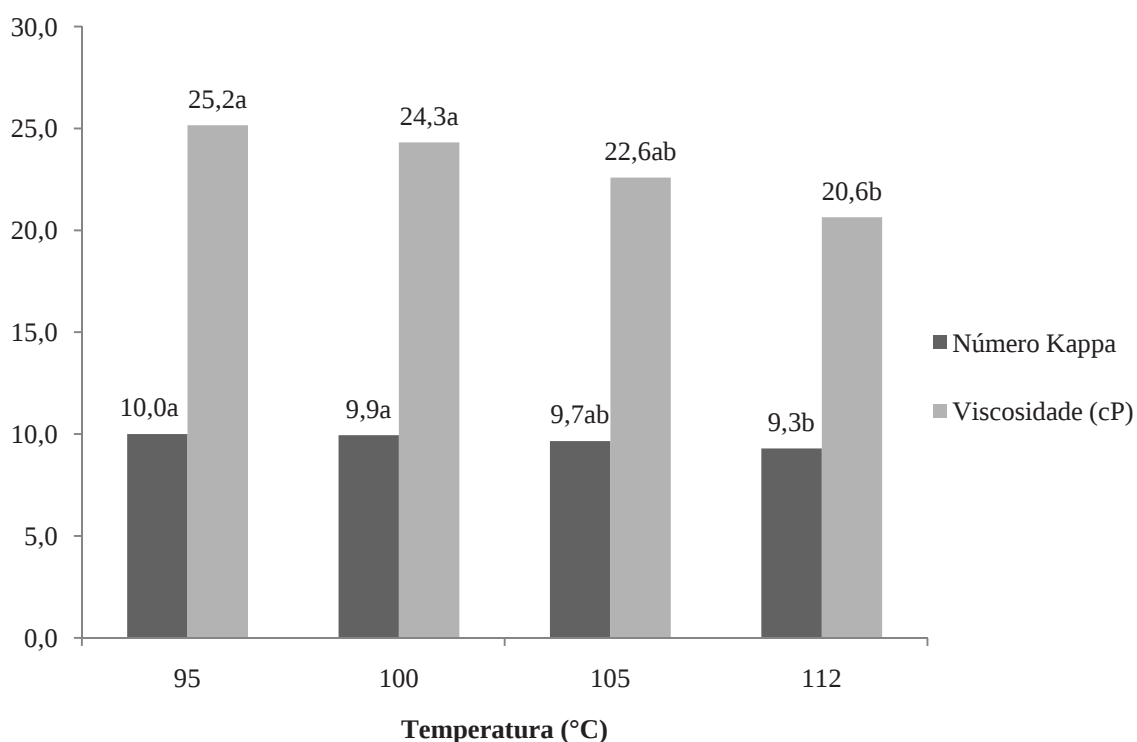


Figura 26 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição B.

As Figuras 27 e 28 mostram comportamentos similares para número kappa e viscosidade das condições C e D, respectivamente. Entretanto, ao se observar a Figura 29 nota-se que o número kappa não apresenta diferença significativa para as diferentes temperaturas aplicadas mesmo quanto aos extremos (95 e 112°C). Esta peculiaridade aponta

para uma deficiência no processo de deslignificação, uma vez que um aumento desta grandeza na temperatura aplicada além de requerer mais alta demanda de vapor da fábrica, ocasiona maior degradação das fibras.

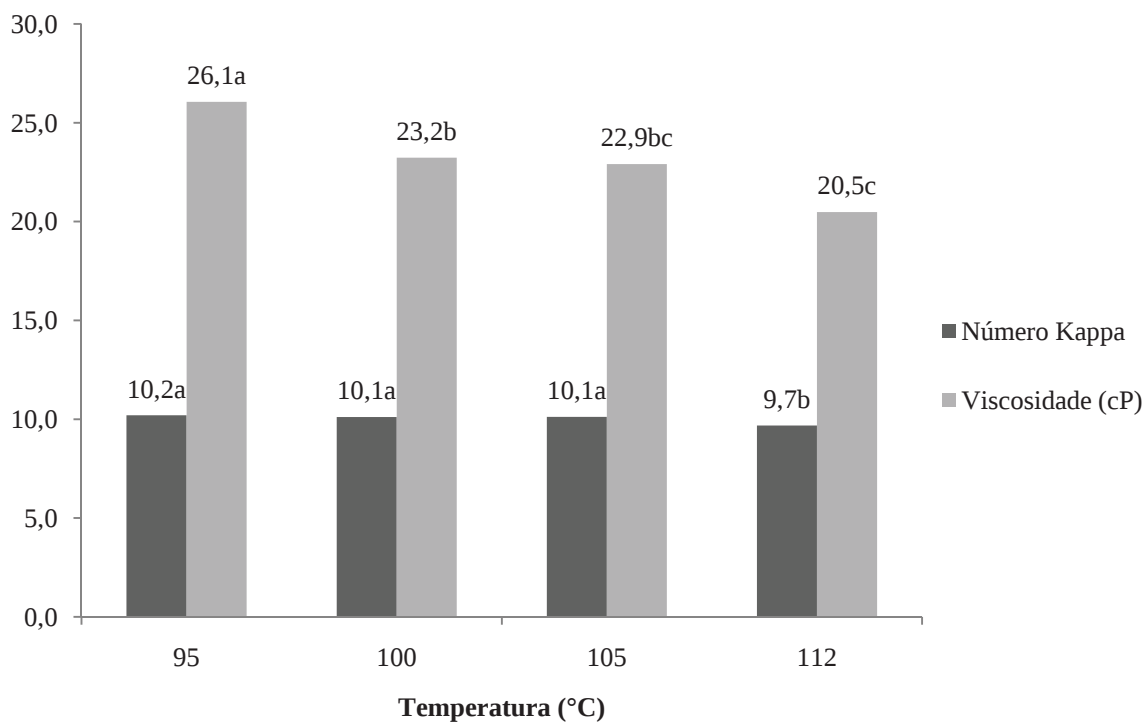


Figura 27 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição C.

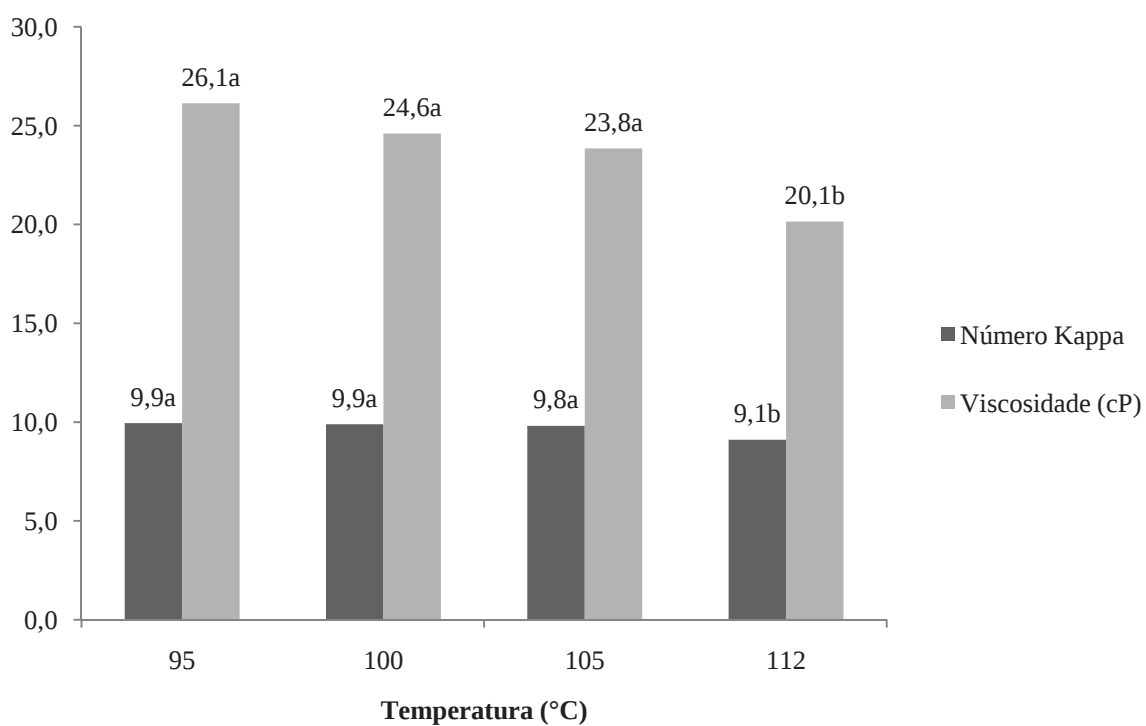


Figura 28 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição D.

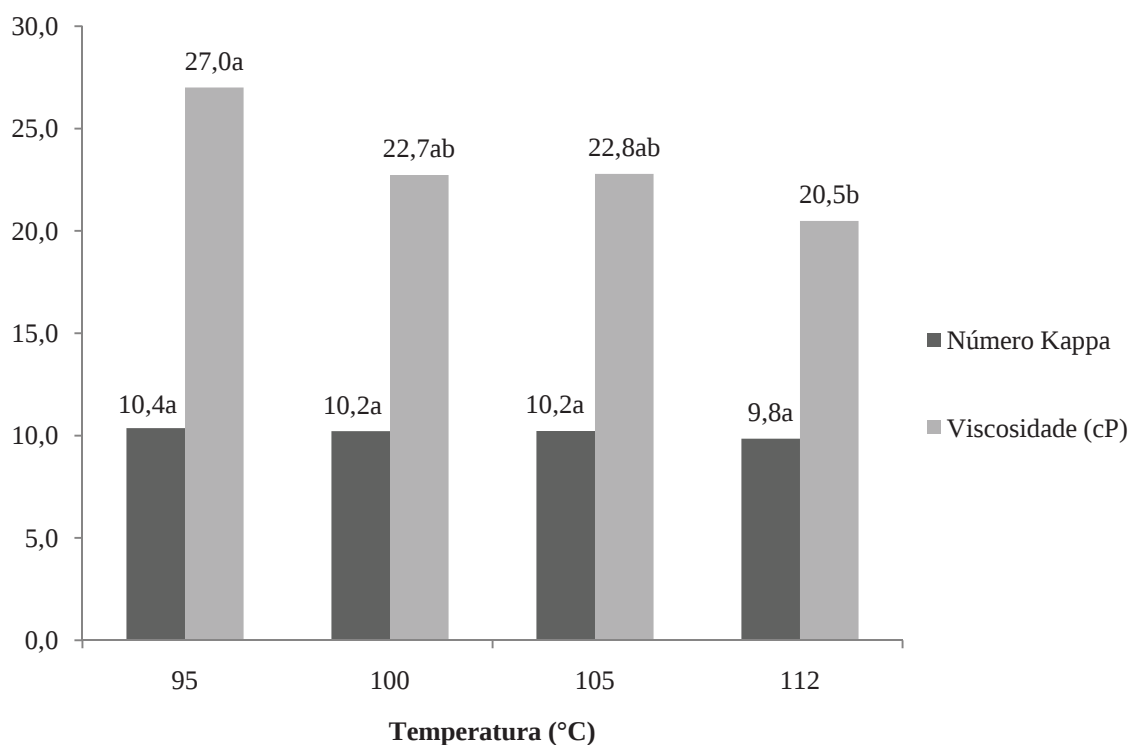


Figura 29 - Resultados de número kappa e viscosidade para as diferentes temperaturas à condição E.

5.3.2 Alvura, seletividade e eficiência em função do fator temperatura aplicada ao processo

Na Tabela A4 (Apêndice A) apresenta-se os resultados para alvura, seletividade e eficiência encontrados após os branqueamentos realizados. A alvura de determinada polpa é um parâmetro de enorme importância, principalmente no que tange ao produto final, sendo esta de altíssima relevância em se tratando de qualidade do produto.

Tanto seletividade quanto eficiência de deslignificação são parâmetros de fácil obtenção e que proporcionam uma análise generalizada de como tem se comportado um estágio de branqueamento de maneira prática e objetiva.

A Figura 30 apresenta os resultados de alvura alcançados sob a condição de branqueamento utilizando apenas hidróxido de sódio puro (condição A).

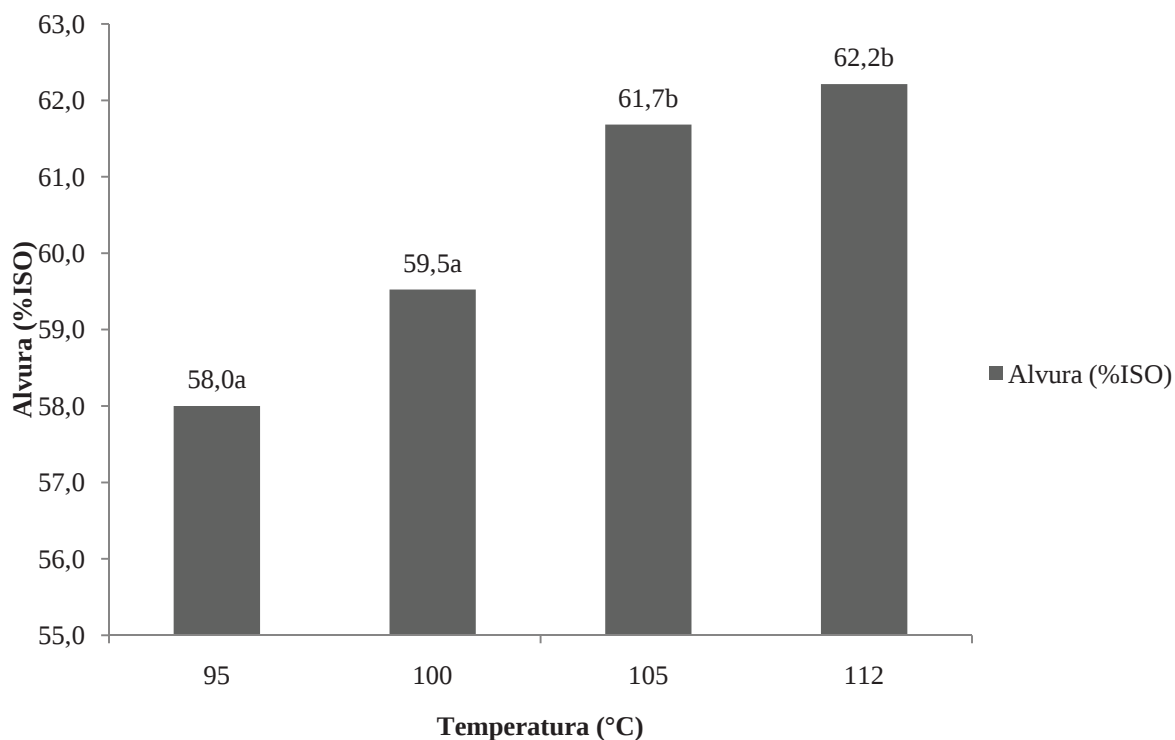


Figura 30 - Resultados obtidos para alvura dos processos de deslignificação sob a condição A, variando-se a temperatura empregada.

Conforme descrito pela literatura (AGARWAL et al., 1998; ARGYROPOULOS; LIU, 2000; DE SOUZA et al., 2002; HARTLER, 1970 apud MCDONOUGH, 1996; LANDUCCI; SANYER, 1975 apud MILANEZ, 1981; PEREIRA, 2010; SIXTA et al., 2006; VENSON, 2008; ZOU et al., 2000; ZOU, 2002), o incremento da temperatura em processos de deslignificação com oxigênio proporciona ganhos significativos de alvura, ainda que de modo pouco seletivo principalmente à temperaturas próximas a 120°C ou ainda quando a carga de álcali aplicada é insuficiente (PEREIRA, 2010; MCDONOUGH, 1996). Neste trabalho pôde-se verificar (Tabela A4) que esta tendência acontece para todas as condições de álcali aplicadas, sendo alvura crescente com a temperatura para todos os casos e a seletividade, em contrapartida, decrescente.

Embora com tendências similares, pode-se verificar por meio ainda da Tabela A4 que a seletividade não apresentou diferenças significativas às temperaturas aplicadas, exceto sob a condição C.

Analisando-se a Figura 31, onde estão plotados os resultados de seletividade e eficiência de deslignificação para a condição A, observa-se que assim como a alvura, a eficiência também aumenta ao passo do incremento de temperatura. O que faz com que o aumento na temperatura aumente a eficiência de deslignificação é a maior energia de ativação disponível quando maiores temperaturas são aplicadas.

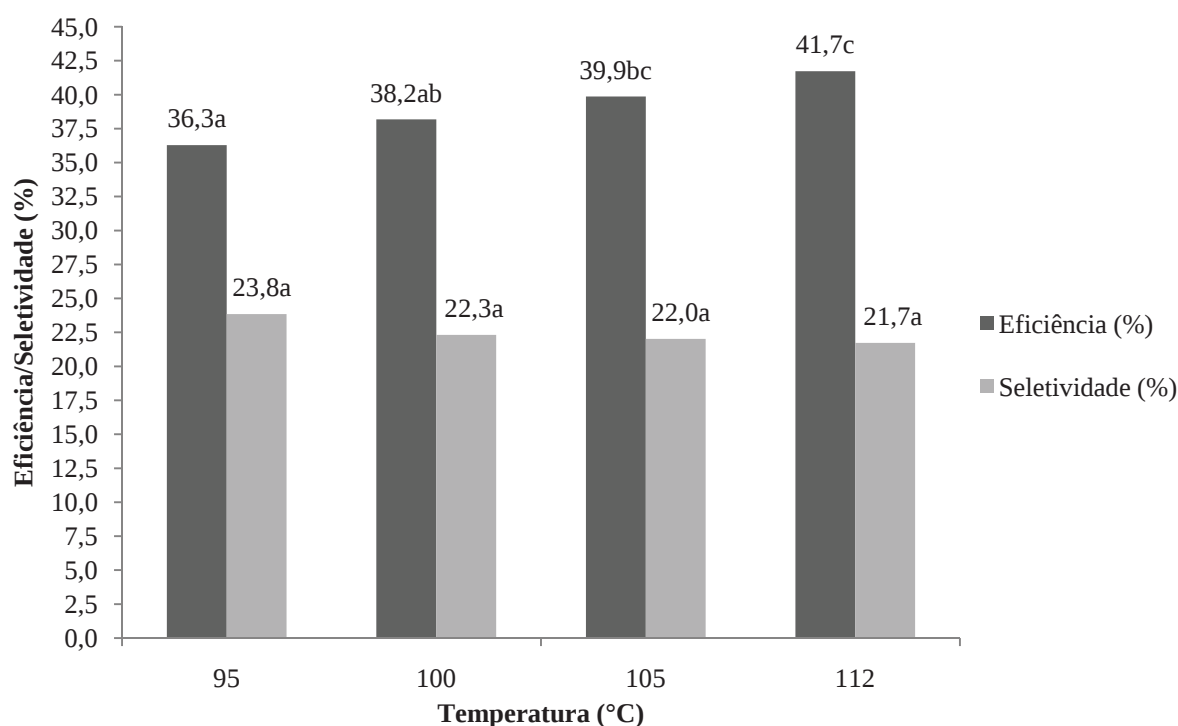


Figura 31 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição A, variando-se a temperatura empregada.

O aumento de 17°C nos processos de deslignificação proporcionou ganhos em termos de alvura da ordem de 5% em média, sendo o maior ganho registrado a partir da condição A (7,2%). Já para o ganho em eficiência de deslignificação tem-se que o aumento relativo situou-se em 11,6% em média, tendo mais uma vez como destaque o aumento atingido pela condição A, onde o acréscimo relativo de eficiência devido o aumento de temperatura foi de 14,9%. Por outro lado, para a seletividade tem-se que a perda relativa foi de 10,1% em média aumentando-se a temperatura de 95°C para 112°C, porém para a condição E a perda relativa na seletividade do processo com o aumento de temperatura foi de 15,4%. Tais constatações permitem propor que devido às impurezas propiciadas pelo licor branco oxidado utilizado (incluindo principalmente a presença de ácido residual) proporciona um efeito deletério ao processo de branqueamento com oxigênio.

Das Figuras 32 a 39 estão apresentados os resultados de alvura, seletividade e eficiência plotados na forma de gráficos para as condições B, C, D e E.

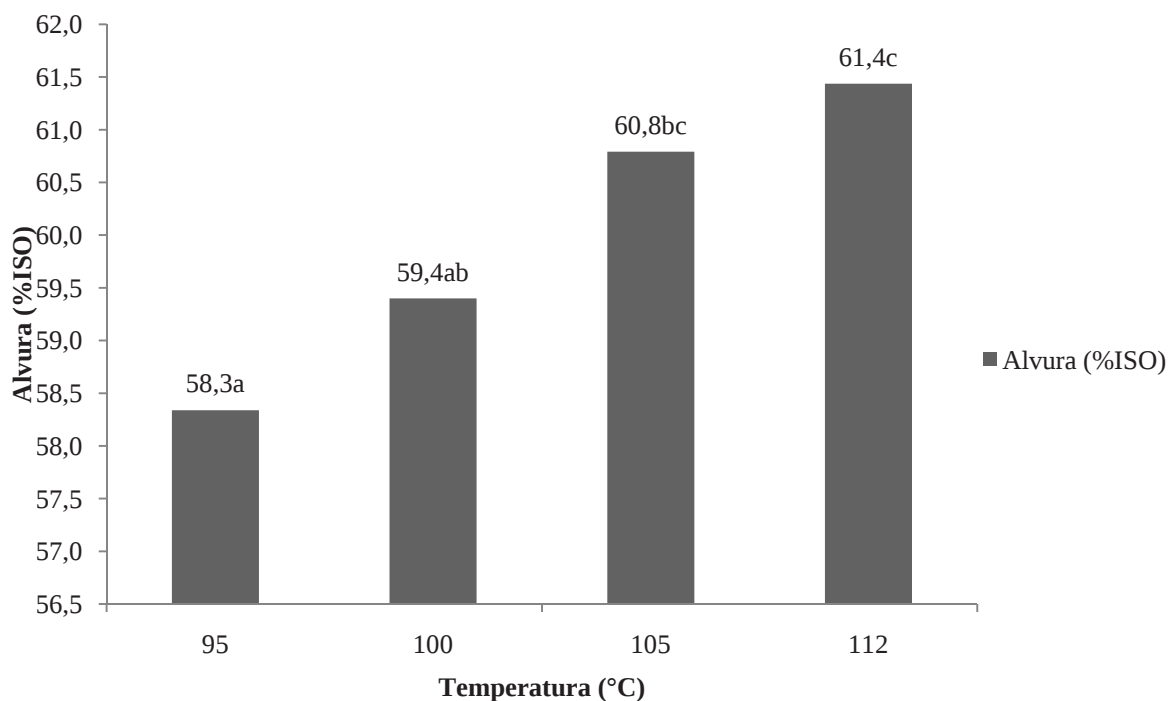


Figura 32 - Resultados obtidos para alvura dos processos de deslignificação sob a condição B, variando-se a temperatura empregada.

É notório que o comportamento apresentado para as diferentes condições de álcali aplicadas é similar, onde verifica-se ganho de alvura e eficiência e perda de seletividade ao passo que aumenta-se a temperatura aplicada.

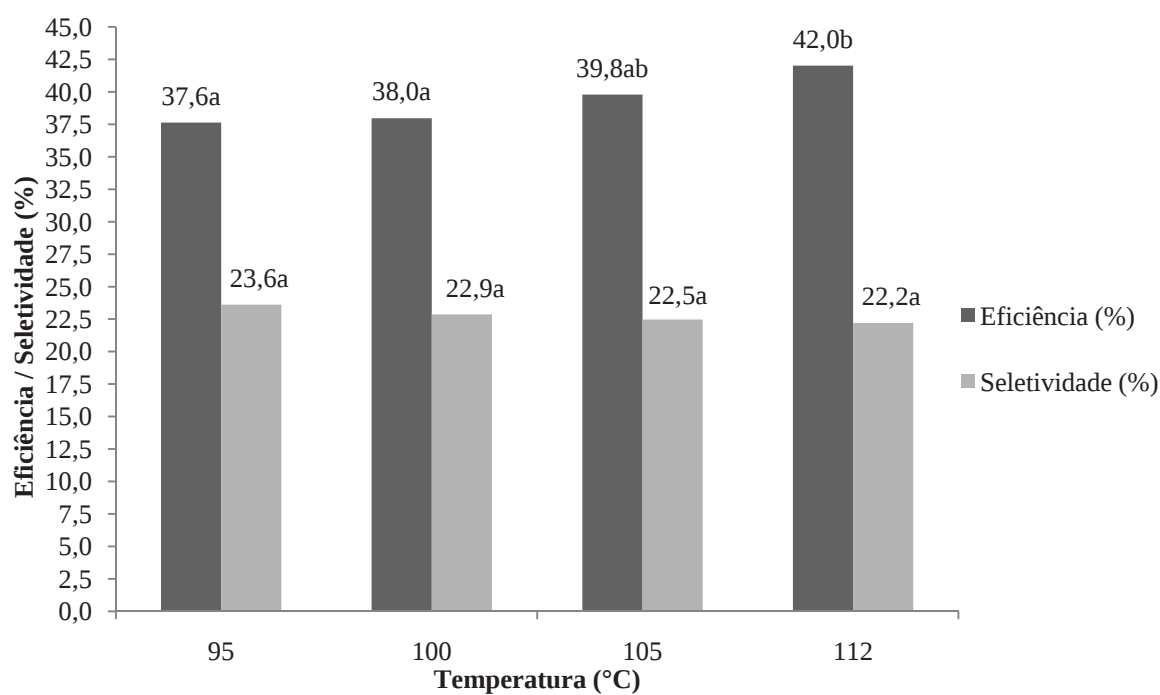


Figura 33 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição B, variando-se a temperatura empregada.

Recorrendo-se mais uma vez a Tabela A4, pode-se observar que a intensidade com que se ganha em eficiência de deslignificação com o aumento da temperatura diminui ao passo que aumenta-se a quantidade de ácido residual presente no estágio no estágio. Uma constatação sob a condição E quando aplicada temperatura de 112°C: verificou-se que esta temperatura não foi suficiente para causar um processo significativamente diferente (ao nível de significância de 5%) em relação ao processo realizado a 95°C tanto para alvura, quanto em seletividade e eficiência.

Levando-se em conta aplicações fabris, tal fato traduz-se em um aumento na demanda de vapor (energia) desnecessário, pois para o caso de aplicação de grande quantidade de LBO (e por consequência maior quantidade de ácido residual) a perda em eficiência de deslignificação, prejudicada pela presença de impurezas químicas no meio reacional, não pode ser compensada pelo aumento de temperatura. Deste modo os resultados apontam que a presença de ácido residual na pré-O₂ tende a diminuir a eficiência deste estágio.

As Figuras 34 e 35 ilustram os resultados de alvura, seletividade e eficiência para o processo de deslignificação com oxigênio realizado sob a condição C.

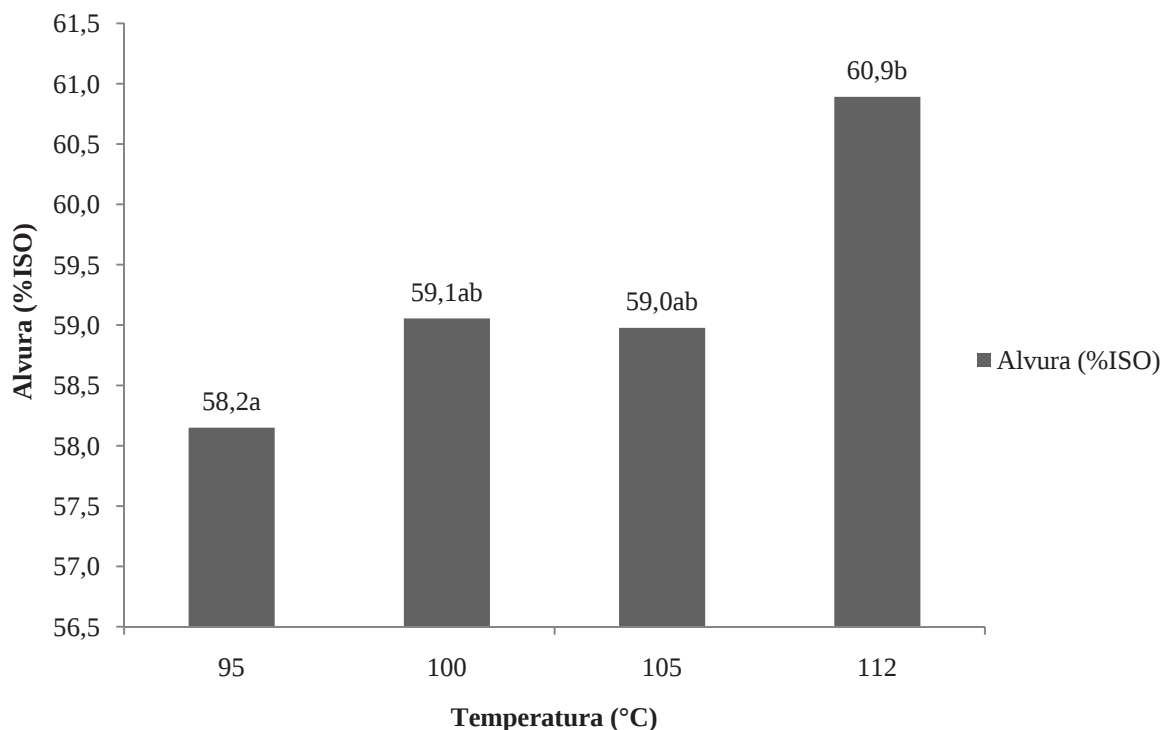


Figura 34 - Resultados obtidos para alvura e seletividade dos processos de deslignificação sob a condição C, variando-se a temperatura empregada.

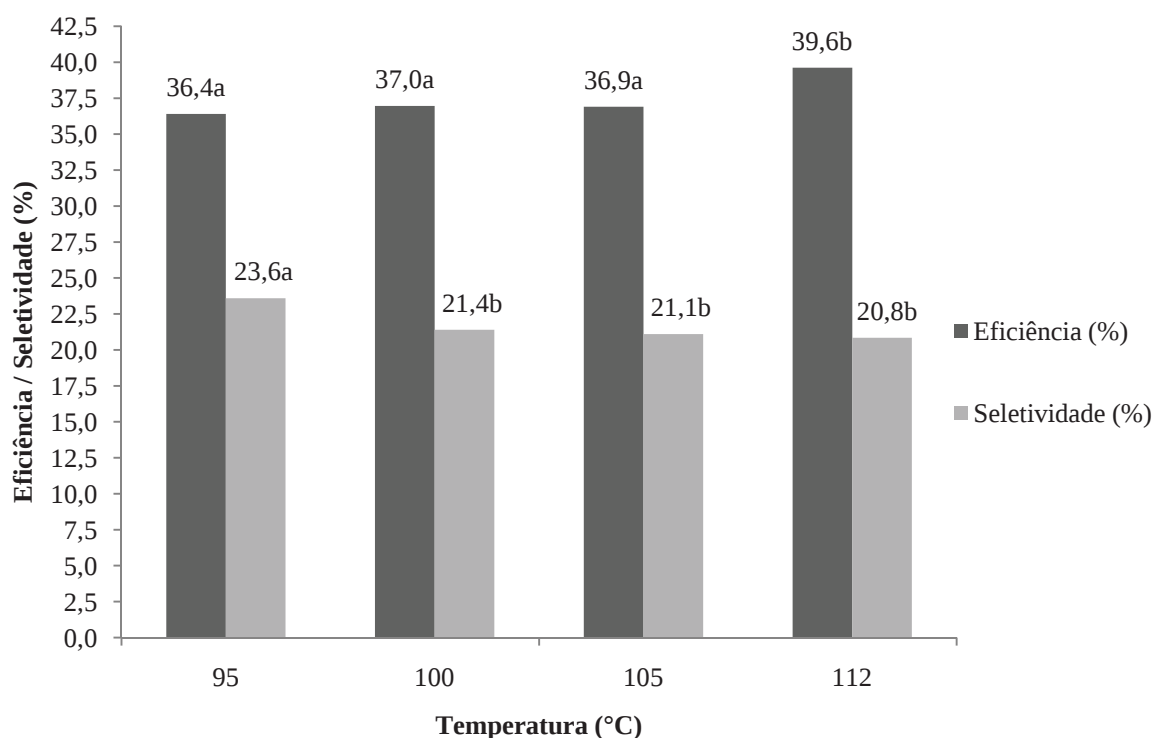


Figura 35 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição C, variando-se a temperatura empregada.

Destaca-se aqui na Figura 34 a significativa superioridade em seletividade para a polpa C95, a qual de acordo com o teste de Tukey diferencia-se das polpas C100, C105 e C112 ao nível de significância de 5% (Tabela A4).

Ainda observando as deslignificações realizadas sob a condição de álcali C, é notável superioridade da polpa C112 em relação às demais temperaturas quanto à eficiência (Figura 34), cujo patamar alcançado diferencia-se significativamente das polpas C95, C100 e C105 (Tabela A4).

As Figuras 36 e 37 elucidam o repetitivo comportamento apresentado para as diferentes condições de álcali aplicadas, onde se tem a partir do aumento da temperatura alvura e eficiência em ascendentes, bem como seletividade descendente.

Em seu estudo variando adição de licor negro em volume na polpação Kraft convencional Longue Junior e Colodette (2012) atingiram um valor de alvura de 55,4 %ISO para a polpa de *Eucalyptus grandis* produzida sem adição de licor negro ao estágio, sendo a pré-O₂ realizada a 103°C e a uma carga alcalina de 22,1 kg/tsa. Analisando-se os valores de alvura encontrados neste trabalho podemos ver coerência quantos aos resultados uma vez que os autores realizaram uma deslignificação de uma polpa marrom cuja alvura era de 40,8 %ISO, patamar este inferior em relação aos 45,5 %ISO de alvura apresentada pela polpa marrom industrialmente produzida e utilizada neste trabalho.

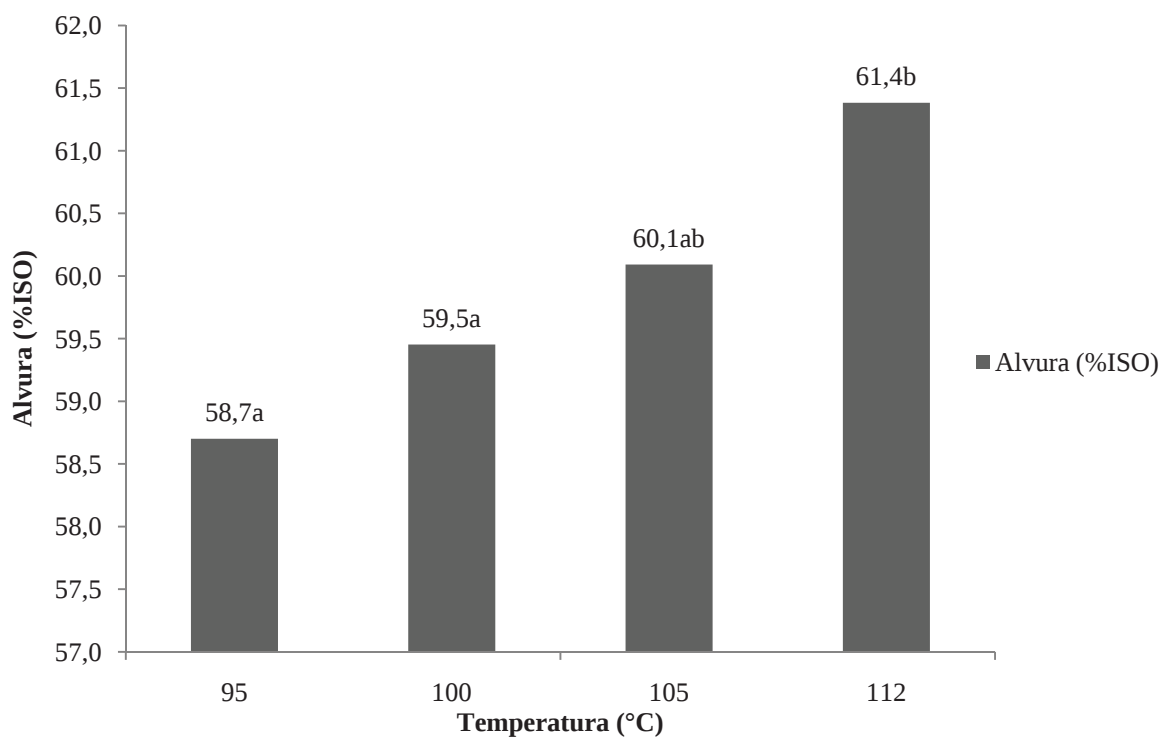


Figura 36 - Resultados obtidos para alvura dos processos de deslignificação sob a condição D, variando-se a temperatura empregada.

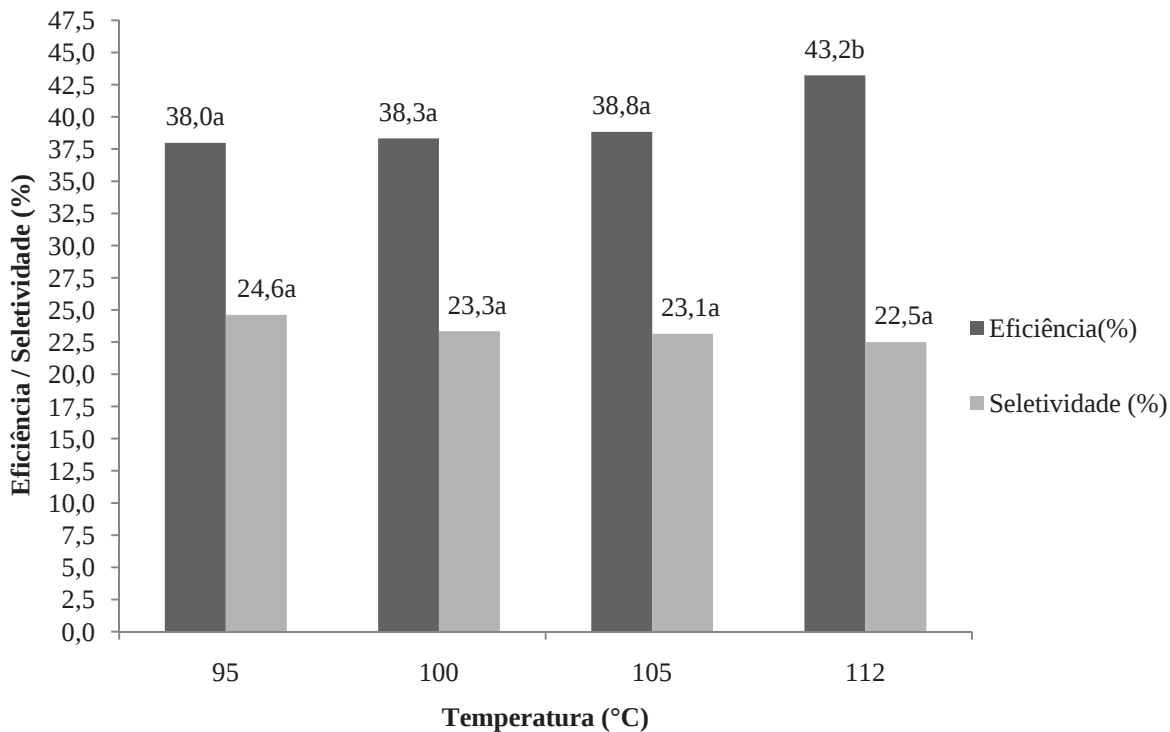


Figura 37 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição D, variando-se a temperatura empregada.

Como peculiaridade à condição D verifica-se que a polpa D112 apresentou significativa superioridade em eficiência de deslignificação, sendo que nesta condição a deslignificação

atingiu um menor número kappa, entretanto mantendo uma viscosidade razoável (no mesmo patamar das demais), o que pode ser evidenciado pela seletividade (Figura 37; Tabela A4 – Apêndice A) do processo, que embora descendente mostrou-se estatisticamente igual às demais polpas comparadas (D95, D100 e D105).

Os resultados alcançados para a condição E estão apresentados nas Figuras 38 e 39.

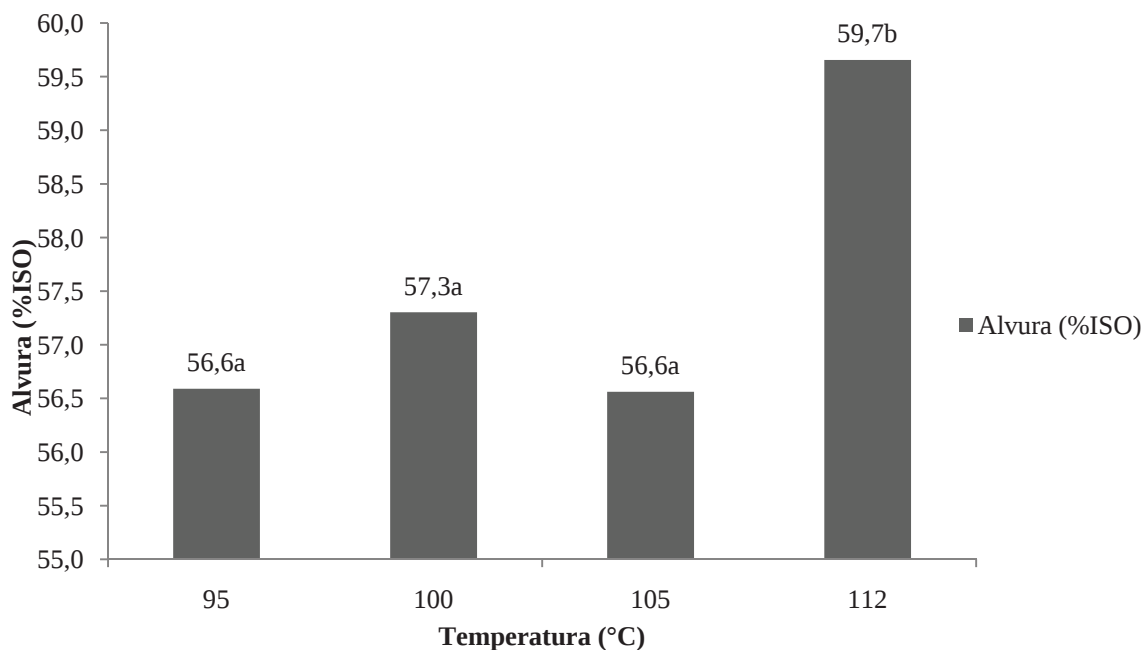


Figura 38 - Resultados obtidos para alvura dos processos de deslignificação sob a condição E, variando-se a temperatura empregada.

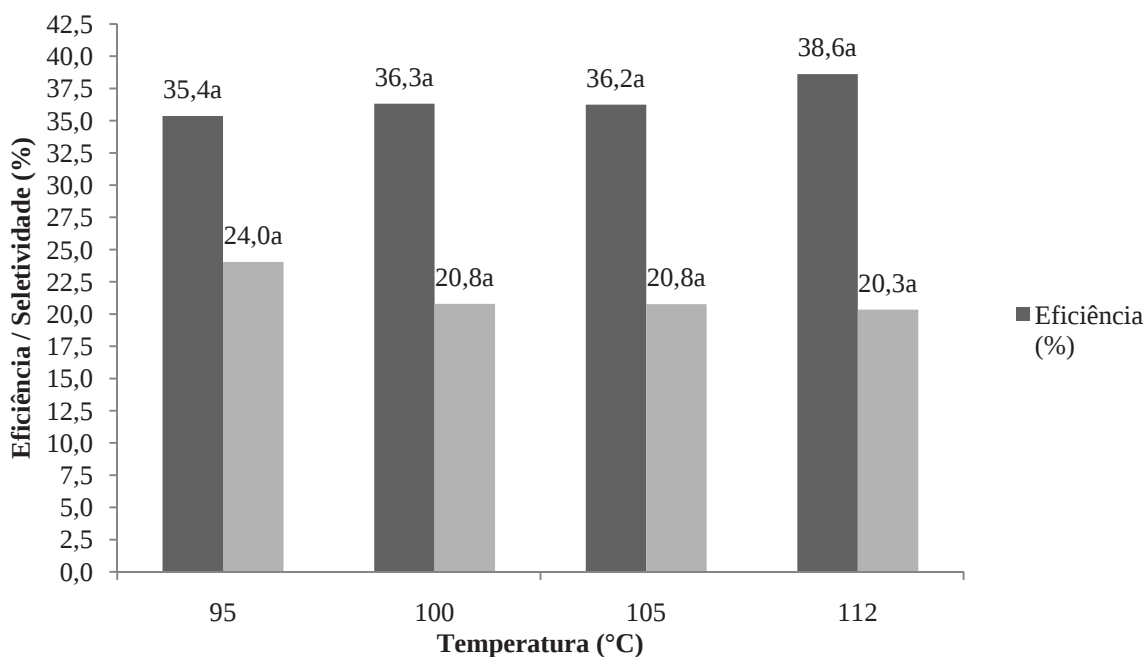


Figura 39 - Resultados obtidos para seletividade e eficiência de deslignificação sob a condição E, variando-se a temperatura empregada.

Os gráficos apresentados nas Figuras 38 e 39 demonstram, como já comentado anteriormente, a influência negativa exercida por parte do ácido residual presente em excesso no meio, pois assim como pode ser observado por meio da Tabela A2 (Apêndice A) que o aumento de temperatura deixa de ser significativo no que tange a eficiência do estágio.

Hurst (2000) afirma que o uso de licor branco oxidado produziu polpa com qualidades tão boas ou superiores do que aquelas produzidas com hidróxido de sódio nos estágio de branqueamento de deslignificação com oxigênio, extração e peróxido de hidrogênio tanto no laboratório quanto na planta de branqueamento. Em contraposição à autora, os resultados aqui obtidos demonstram resultados inferiores principalmente quanto à alvura quando utilizado licor branco oxidado, fato que pode ser atribuído a influencia negativa exercida pelo ácido residual no processo.

5.4 Propriedades físico-mecânicas

Assim como para as propriedades químicas analisadas anteriormente, os resultados dos testes físico-mecânicos foram apresentados em gráficos e analisados conforme os fatores variados (presença de ácido residual no meio reacional e temperatura aplicada ao processo) na deslignificação com oxigênio.

Durante a realização dos testes, foi observado não haver variações nas propriedades de alongamento, índice de energia absorvida na tração (T. E. A.) e espessura para todas as polpas analisadas, independentemente do fator variado analisado. Deste modo priorizou-se analisar as propriedades mecânicas de rasgo, tração e estouro.

Assim como algumas propriedades físico-mecânicas, a energia de refino consumida para cada processo realizado não apresentou alteração significativa por parte de nenhuma condição e/ou temperatura, uma vez que o número de revoluções PFI utilizadas foi o mesmo em todos os tratamentos. O consumo médio apresentado em cada refino foi de 112,4 W.h (desvio padrão de 1,14 W.h), sendo o alto valor de energia consumida (em relação aos valores reportados pelo controle de qualidade da indústria tomada como base deste estudo quando refinando polpa branqueada – valores próximos a 35 W.h) explicado por se tratar de refino de polpa não totalmente branqueada (a polpa foi refinada logo após o estágio de deslignificação com oxigênio).

Ainda que em baixos teores, a lignina residual presente na polpa após a pré-O₂ propicia maior consumo de energia associada ao fato da polpa neste estágio de branqueamento estar

ainda bem preservada se comparada a polpas branqueadas a 90%ISO, quando comumente se aplica o processo de refino.

5.4.1 Propriedades mecânicas em função do fator quantidade de ácido residual no meio reacional da pré-O₂

5.4.1.1 Índice de rasgo em função da quantidade de ácido residual

A Tabela B1 (Apêndice B) apresenta os resultados obtidos para as propriedades de rasgo, tração e estouro em termos dos seus respectivos índices. A Figura 40 apresenta os resultados de índice de rasgo plotados em gráficos para as diferentes quantidades de ácido residual empregado para as quatro temperaturas aplicadas.

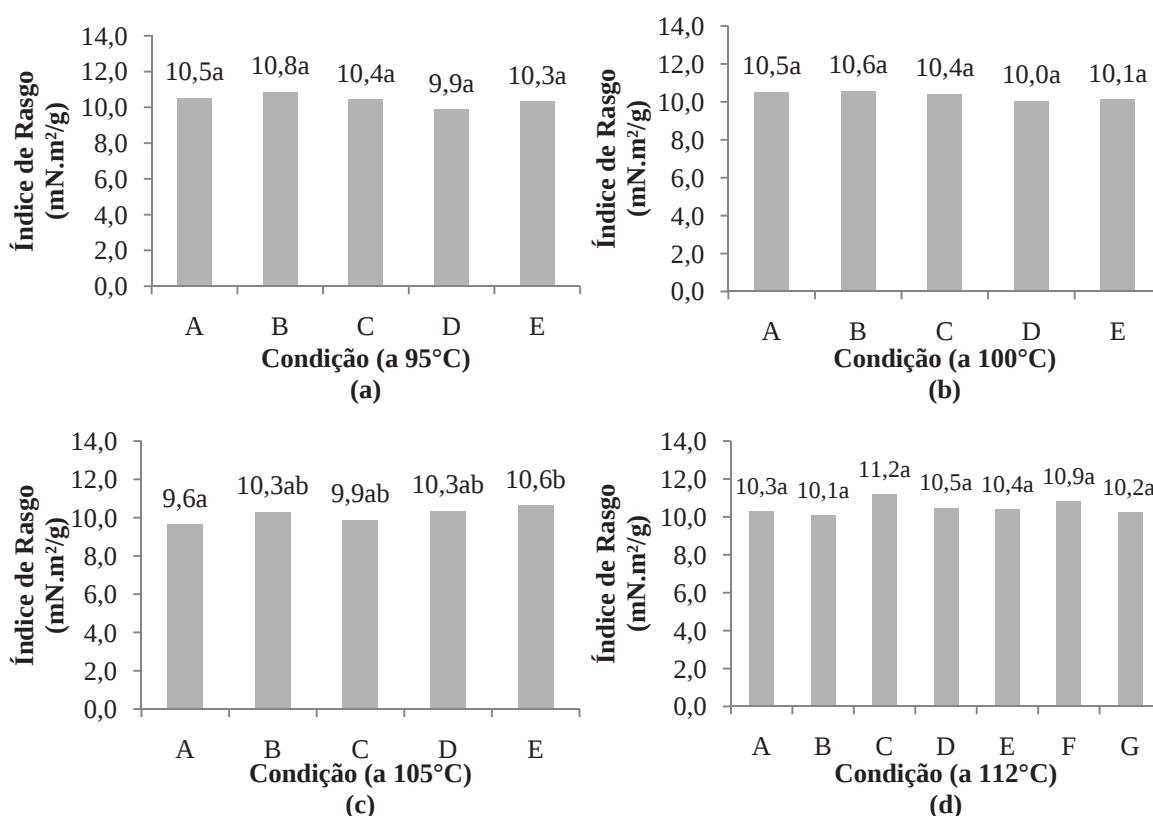


Figura 40 - Resultados do índice de rasgo para polpa refinada a 3750 revoluções às temperaturas de (a) 95°C, (b) 100°C, (c) 105°C e (d) 112°C aplicadas na deslignificação com oxigênio.

Com relação à propriedade de rasgo pôde-se notar diferença significativa (estatisticamente) apenas nos resultados a temperatura de 105°C (Tabela B1). Embora

apresentando diferença estatística, observa-se que a discrepância entre estes resultados não foram de grande relevância em termos práticos. Quanto à aplicação de ácido residual esperava-se uma ação sobre as fibras de modo a afetar as propriedades mecânicas, fato este não observado.

A presença de ácido residual, como demonstrado através das propriedades químicas, atua de modo significativo na degradação do peróxido de hidrogênio gerado no estágio de deslignificação com oxigênio e esta degradação gera espécies indesejáveis no que tange a degradação dos carboidratos. Diante destas observações esperavam-se efeitos significativos sobre as propriedades mecânicas, entretanto podemos concluir que as alterações provocadas pela adição de ácido residual não representaram grande efeito no comprimento, largura e ligações entre as fibras.

Conforme Sixta, Potthast e Krottschek (2006), o rasgo é a principal propriedade mecânica afetada pelo comprimento das fibras, evidenciada esta propriedade pelo fato de quanto mais longa a fibra, maior a resistência da folha de papel. No caso da resistência ao rasgo dos papéis, o comprimento e a espessura da parede celular das fibras participam diretamente na reação da força, cuja ação é de se opor ao deslocamento do pêndulo quando da realização do teste (COMELATO, 2011).

Comelato (2011) em seu trabalho utilizando classificador laboratorial de fibras afirma que a resistência ao rasgo depende, no mínimo, de três fatores: grau de ligação entre as fibras, comprimento e resistência das fibras. Ainda segundo a autora, o índice de rasgo é uma propriedade fortemente afetada pela classificação das fibras.

Santos e Sansígolo (2007) atribuíram um maior índice de rasgo em seu trabalho a maiores densidade básica e viscosidade intrínseca de um dos clones de eucalipto por eles estudado, além de a um maior peso específico aparente da polpa devido ao maior nível de refino atingido.

Tomada neste trabalho como base para avaliar o grau de degradação das polpas, a viscosidade mostrou-se não apresentar grande relação com as propriedades de resistência mecânica. Mesmo para a condição F112, cuja viscosidade de 24,4 cP fora consideravelmente superior às demais condições na temperatura de 112°C (a viscosidade das demais condições à 112°C situaram-se em média em 20,3 cP), temos que a propriedade de rasgo não foi afetada.

Em conformidade com os resultados observados, Carneiro, Wehr e Manfredi (1995) concluíram em seu trabalho que a viscosidade é um fraco indicativo da resistência das polpas.

5.4.1.2 Índice de tração em função da quantidade de ácido residual

A Figura 41 apresenta os resultados da resistência mecânica à tração na forma de gráficos plotados em termos do índice de tração.

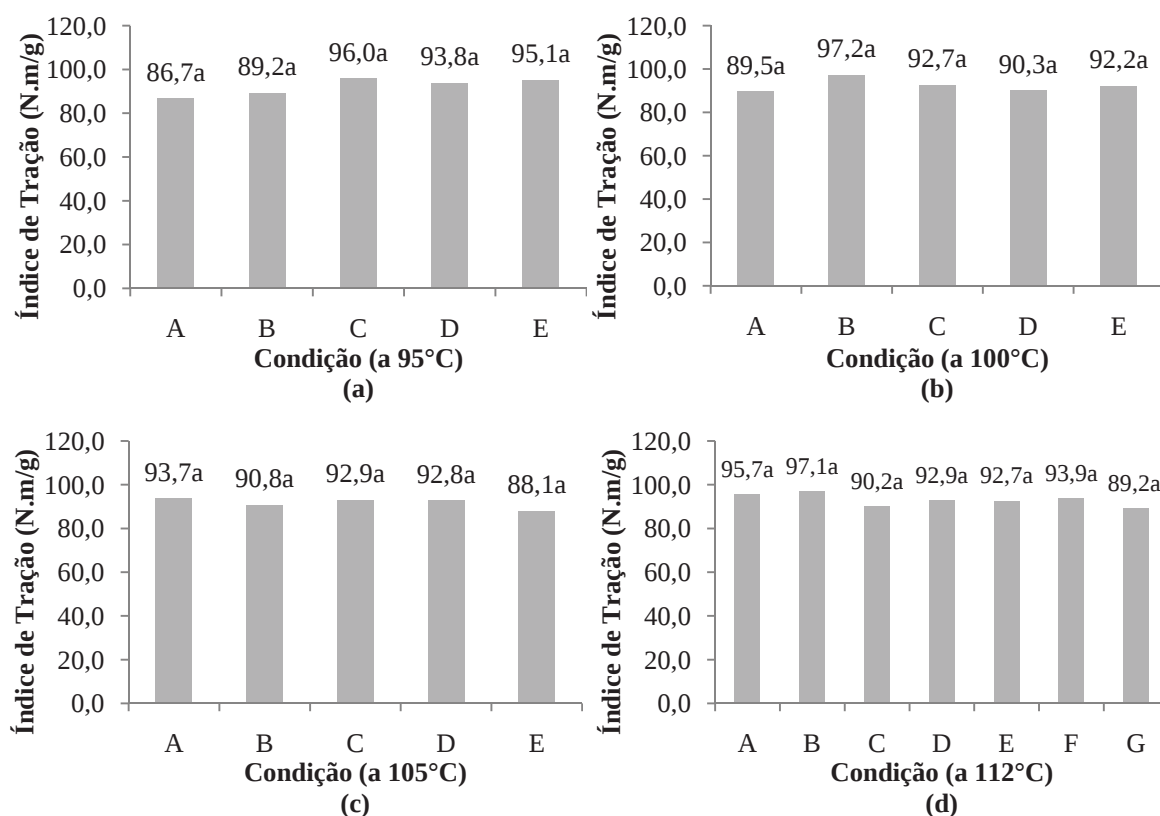


Figura 41 - Resultados do índice de tração para polpa refinada a 3750 revoluções em função das condições às temperaturas de (a) 95°C, (b) 100°C, (c) 105°C e (d) 112°C aplicadas na deslignificação com oxigênio.

Conforme pode ser visto na Tabela B1 (Apêndice B), uma peculiaridade acontecida para o índice de tração é que este não apresentou diferença significativa de acordo com o teste de Tukey (nível de significância de 5%) entre as condições e em todas as temperaturas estudadas.

Importante notar que a tração não apresentou grandes efeitos por parte das diversas condições aplicadas. De acordo com Salvador et al. (2001), um parâmetro que pode ser parcialmente associado ao desempenho da resistência das polpas, principalmente em níveis de refino mais severos, é a viscosidade. Segundos estes autores as cadeias de celulose maiores, indiretamente observadas por maiores níveis de viscosidade, podem beneficiar o número de ligações interfibras ocasionando maiores valores para índice de rasgo a altos níveis de refino.

Embora alguns autores relacionem a viscosidade à resistência mecânica da polpa, podemos ver neste estudo que, conforme afirmam Carneiro, Wehr e Manfredi (1995), a viscosidade é um parâmetro que pouco se relaciona com as propriedades mecânicas da polpa, pois mesmo a 112°C onde a viscosidade mostrou-se bem superior para a condição F (F112) em relação às demais condições, temos que para a tração não houve mudança na resistência.

De acordo com Yasumura, D'Almeida e Park (2012) o aumento no índice de tração relaciona-se com um maior grau de ligação entre as fibras, seja por fibrilação externa, ou por fibrilação interna.

De acordo com Retulainen (1996) parâmetros como comprimento, largura e resistência específica das ligações entre fibras foram parâmetros que influenciaram a resistência a tração.

A resistência a tração é relacionada ao teor de finos produzidos durante o processo de refino da polpa. Para drenabilidades próximas aos 50°SR há uma grande produção de finos devido à ação do refino sobre a polpa, principal fato para que ocorra um ligeiro aumento na resistência a tração (YASUMURA; D'ALMEIDA; PARK, 2012). Neste estudo o número de revoluções PFI foi fixado para todos os processos de refino, levando-nos a acreditar que a produção de finos neste processo foi similar às diversas polpas, o que pode ser suportado pela tração manifestar-se indiferente quanto aos diferentes tratamentos aplicados na deslignificação com oxigênio.

5.4.1.3 Índice de estouro em função da quantidade de ácido residual

A Figura 42 apresenta os resultados de índice de arrebatamento (estouro) para as polpas deslignificadas com oxigênio após o processo de refino (3750 revoluções PFI).

Como pode ser visto nos resultados (Tabela B1), a adição do ácido residual proveniente da produção de dióxido de cloro na pré-O₂ praticamente não resultou em interferência no que tange à propriedade mecânica de estouro (mesmo a 95°C e a 100°C onde há diferenças estatísticas é possível observar que o efeito fora mínimo).

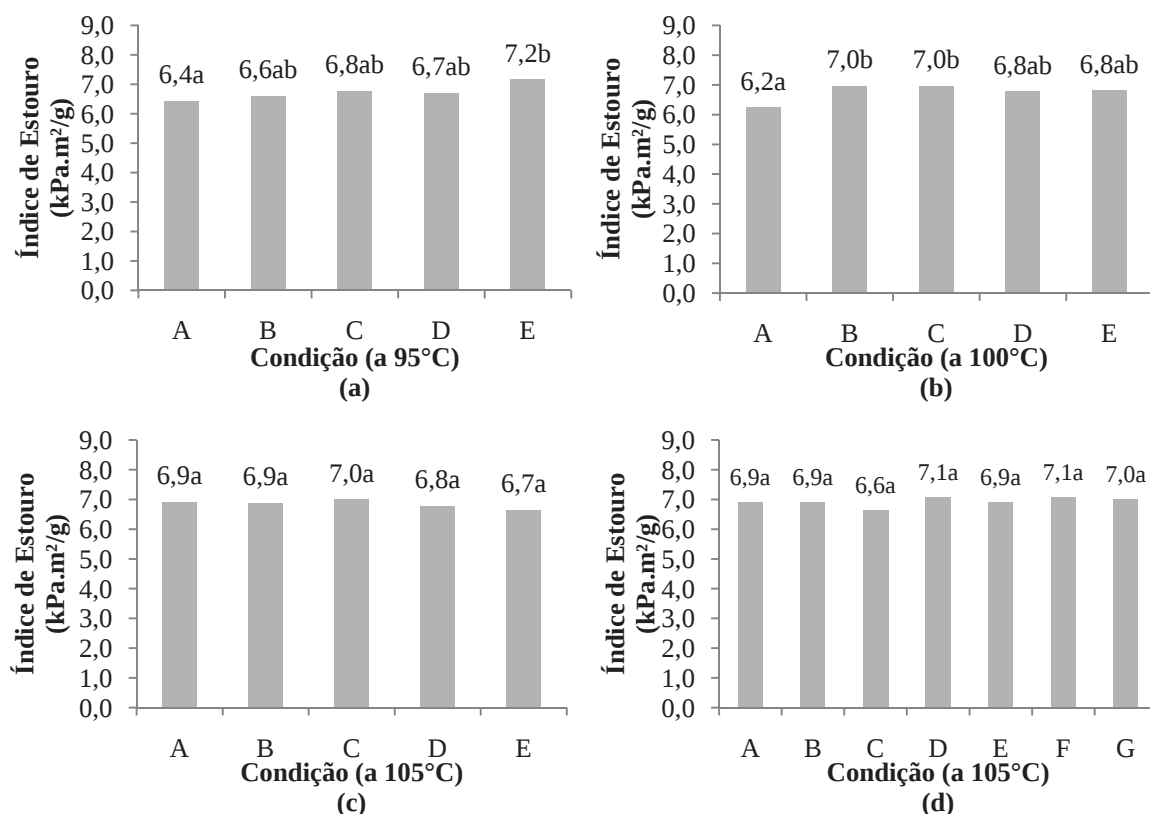


Figura 42 - Resultados do índice de estouro para polpa refinada a 3750 revoluções às temperaturas de (a) 95°C, (b) 100°C, (c) 105°C e (d) 112°C aplicadas na deslignificação com oxigênio.

De acordo com Salvador et al. (2001), o índice de arrebatamento é sobretudo influenciado pelo número de ligações interfibras e pela força dessas ligações. Deste modo, com o aumento do refino é maior o colapso proporcionado às fibras e, conseqüentemente, maior compactação e maior área de contato há entre elas, o que favorece o número e a força das ligações entre as fibras. Assim, como consequência aos efeitos causados pelo aumento do refino da polpa, ocorre o aumento da resistência ao arrebatamento. Segundo Comelato (2011), o aumento excessivo do grau de refino proporciona o decréscimo no índice de arrebatamento, o que é justificado pelo corte das fibras durante a refinação.

Moreira (2006) é outra autora que afirma que o índice de arrebatamento (estouro) é influenciado de modo mais intenso pelo número de ligações interfibras e pelas forças dessas ligações, sendo o refino responsável por um efeito positivo sobre esta propriedade, uma vez que este processo confere maior flexibilidade e melhor conformabilidade às fibras por meio do colapsamento.

De modo geral temos que os resultados apresentaram não haver grande influência por parte da quantidade de ácido residual presente no estágio de deslignificação com oxigênio nas

propriedades mecânicas das polpas, mesmo quando a presença deste foi potencializada em quantidade (condição F) e por meio de alta temperatura (112°C).

Um fator que pode ter sido influente sobre os resultados é o fato do refino ter sido realizado logo após a pré-O₂. Dois fatores importantes podem ser levantados: a susceptibilidade ao refino por parte de polpas em condições alcalinas (como é o caso de polpas submetidas à deslignificação com oxigênio); a presença, ainda que em pequena proporção, de lignina residual na massa sendo refinada.

5.4.2 Propriedades mecânicas em função do fator temperatura aplicada na pré-O₂

Assim como estabelecido em função do delineamento experimental envolvendo o teste F da análise de variância fator único, temos que as propriedades mecânicas também foram plotados em função das temperaturas aplicadas às diversas condições empregadas.

A Tabela B2 (Apêndice B) apresenta os resultados das propriedades mecânicas em termos dos índices de rasgo, tração e estouro para as polpas após o refino.

5.4.2.1 Índice de rasgo em função da temperatura empregada

Como descrito anteriormente, o rasgo caracteriza-se por ser a propriedade mecânica mais afetada pelo comprimento e espessura das fibras e pelas ligações interfibras (MOREIRA, 2006; SIXTA; POTTHAST; KROTSCHKEK, 2006).

Segundo Moreira (2006), a presença de cadeias de celulose maiores na polpa, indicada por maiores viscosidades, pode beneficiar o número de ligações interfibras, aumentando a resistência ao rasgo. Tal fato não foi observado nos resultados deste estudo, pois recorrendo-se a Tabela A3 (Apêndice A), podemos ver que as viscosidades foram bem diferentes para as temperaturas aplicadas (principalmente comparando-se os patamares alcançados nesta análise a 95°C e a 112°C, independentemente da condição), enquanto que os valores de rasgo mantiveram-se praticamente inalterados mediante as temperaturas empregadas na pré-O₂.

A Figura 43 traz os resultados de índice de rasgo para as polpas deslignificadas com oxigênio após o processo de refino, sendo os resultados apresentados em função das quatro temperaturas empregadas no branqueamento.

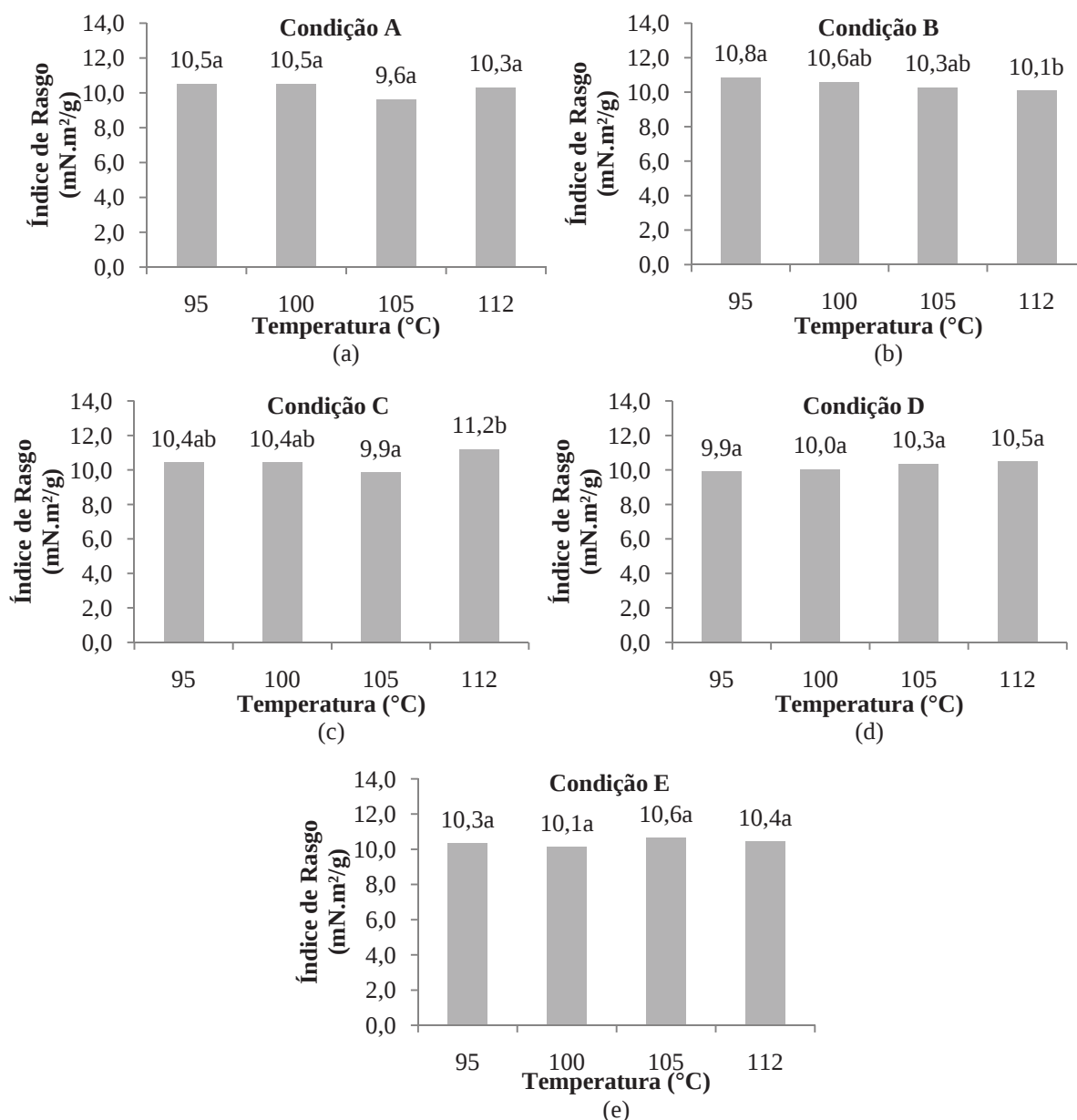


Figura 43 - Resultados do índice de rasgo das polpas refinadas a 3750 revoluções para (a) condição A, (b) condição B, (c) condição C, (d) condição D e (e) condição E aplicadas na deslignificação com oxigênio.

Como pode ser visualizado na Figura 43 (auxiliado pela Tabela B2), podemos ver que praticamente não houve influência na resistência ao rasgo das folhas manualmente formadas por parte da temperatura, sendo que para todas as condições o índice de rasgo situou-se próximo aos 10 mN.m²/g, valor esse correlato aos encontrados na literatura em se tratando de polpa de eucalipto (MOREIRA, 2006; PEDRAZZI et al., 2010; SANTOS; SANSÍGOLO, 2007; SALVADOR et al., 2001; VAZ et al., 2012).

Tomada neste trabalho como base para avaliar o grau de degradação das polpas, a viscosidade mostrou-se não apresentar grande relação com as propriedades de resistência mecânica, uma vez que mesmo para diferentes patamares de temperatura (onde nitidamente

puderam-se observar diferentes patamares de viscosidade), observa-se que não há uma grande discrepância entre os resultados de propriedades mecânicas. Em conformidade com os resultados observados, Carneiro, Wehr e Manfredi (1995) afirmam que a viscosidade é um fraco indicativo da resistência das polpas. Para Yasumura, D'Almeida e Park (2012), a resistência ao rasgo sofre alguma influência (a um dado valor de tração) somente pelo comprimento e resistência da fibra.

5.4.2.2 Índice de tração em função da temperatura empregada

A Figura 44 traz os resultados de índice de tração após o processo de refino em função das quatro temperaturas empregadas no branqueamento.

De acordo com Carvalho et al. (1998), o meio alcalino gera potenciais de formação de grupos hidroxila (OH^-) na estrutura das fibras favorecendo intensamente os processos de hidratação e inchamento, e esses processos, associados à ação de refino, elevam o potencial de fibrilação das fibras, acarretando aumento na área de ligações interfibrilares e, consequentemente, na resistência à tração da folha formada.

Com base na constatação de Carvalho et al. (1998), pode-se ter ocorrido este efeito de modo similar para as diferentes condições aplicadas na deslignificação com oxigênio, o que pode ter feito com que as propriedades mecânicas da polpa se situem em patamares próximos. Podemos ainda acreditar que a consequência provocada pelo ácido residual no meio (degradação de peróxido e consequente geração de íons que atacam indiscriminadamente a polpa) é pouco significativa diante de fenômenos como o descrito por estes autores.

Ainda de acordo com Carvalho et al. (1998), fibras com maiores espessuras de parede sofrem maior efeito de hidratação e inchamento, aumentando ainda mais seu volume, gerando maior área para ligações e, portanto, proporcionam condições para o desenvolvimento de maiores resistências.

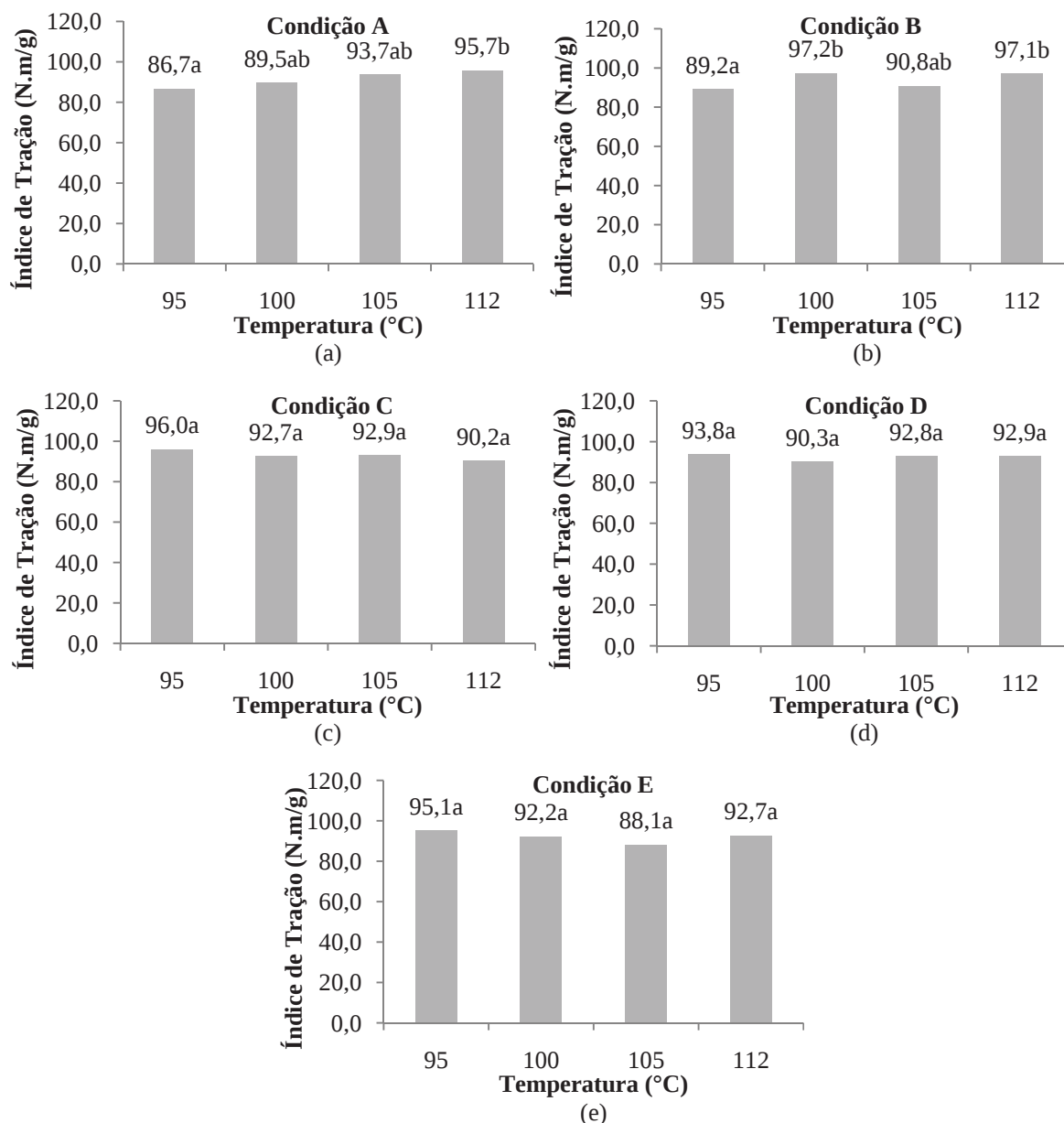


Figura 44 - Resultados do índice de tração das polpas refinadas a 3750 revoluções para (a) condição A, (b) condição B, (c) condição C, (d) condição D e (e) condição E aplicadas na deslignificação com oxigênio.

5.4.2.3 Índice de estouro em função da temperatura empregada

A Figura 45 apresenta os resultados de índice de arrebatamento (estouro) para as polpas deslignificadas com oxigênio após o processo de refino (3750 revoluções PFI) em função das temperaturas utilizadas na pré-O₂.

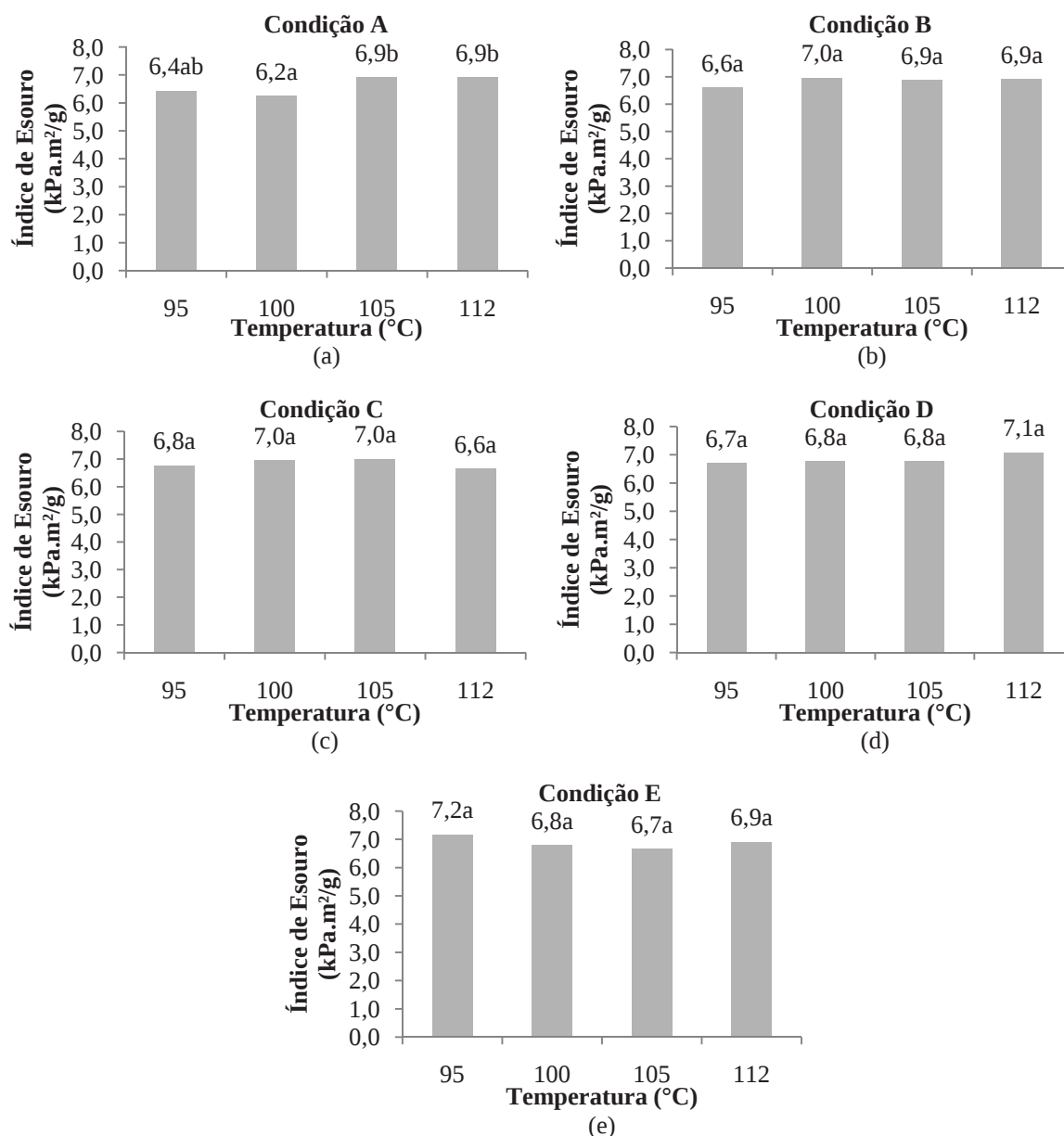


Figura 45 - Resultados do índice de estouro das polpas refinadas a 3750 revoluções para (a) condição A, (b) condição B, (c) condição C, (d) condição D e (e) condição E aplicadas na deslignificação com oxigênio.

Assim como para as propriedades analisadas anteriormente, o índice de resistência ao arrebetamento (estouro) praticamente não apresentou diferença para as temperaturas e quantidades de ácido residual empregadas.

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

A ação de degradação de peróxido de hidrogênio na pré-O₂ potencializada pela utilização do ácido residual da planta química de produção de dióxido de cloro demonstra-se não expressiva diante de fenômenos como o inchamento e hidratação em polpas, pois embora foi-se observado alguma degradação aos carboidratos em função do aumento de ácido residual no meio, a amplitude desta degradação não afetou nas propriedades mecânicas da polpa.

6 CONCLUSÕES

As diferentes condições de branqueamento com oxigênio produziram diferentes comportamentos ao processo com relação a número kappa, viscosidade e alvura da polpa e, seletividade e eficiência do processo.

Os resultados obtidos permitem concluir:

- A utilização de ácido residual oriundo da planta química de dióxido de cloro como parte fluida no processo de deslignificação com oxigênio não teve influência significativa no número kappa das polpas. Já a temperatura aplicada ao processo propiciou diferentes números kappa, principalmente nos processos realizados sem a presença de ácido residual;

- A viscosidade apresentou-se pouco influenciada pela quantidade de ácido residual presente na pré-O₂, exceto quando da aplicação da condição F112, onde a quantidade em excesso deste efluente residual influenciou negativamente a efetividade do processo. A temperatura influenciou a viscosidade conforme bem estabelecido pela literatura, onde menores valores de viscosidade foram obtidos ao passo que se aumentou a temperatura;

- Com relação à alvura, a utilização do ácido residual influenciou os resultados principalmente para as condições E e F, onde menores valores desta análise foram obtidos. O aumento da temperatura proporcionou ganho significativo de alvura;

- O efeito simultâneo causado pelos íons gerados a partir da degradação de peróxido de hidrogênio aos carboidratos e à lignina refletiu-se na seletividade dos processos de modo que esta manteve-se praticamente constante diante da aplicação das diferentes condições e temperaturas aplicadas;

- Para eficiência do processo, temos que a presença de ácido residual somente apresentou efeito negativo em maiores quantidades (condição E). Entretanto, quando analisada do ponto de vista da temperatura aplicada, a eficiência do processo apresentou-se crescente com o aumento da temperatura para todas as condições;

- Com relação às propriedades mecânicas de rasgo, tração e estouro, observou-se que os parâmetros variados na deslignificação com oxigênio (quantidade de ácido residual e temperatura) não proporcionaram grandes discrepâncias nos resultados;

- Por meio de simulação do estágio de deslignificação em meios aquoso e enriquecido de íons advindos do ácido residual, pode-se concluir que durante este processo sob condições de alta concentração de íons, há uma degradação muito rápida do peróxido de hidrogênio gerado no estágio;

- De modo geral, temos que os processos realizados sob a condição de álcali D demonstrou melhores resultados quando observados os diversos parâmetros como um todo, sendo destacáveis seletividades ligeiramente melhores encontradas nestes processos;

- Apesar de ser evidenciado o efeito negativo sobre o processo de deslignificação, a utilização do ácido residual nos processos de branqueamento da fábrica é uma alternativa interessante principalmente no intuito de colaborar para o controle do balanço químico, sendo sua inserção na pré-O₂ uma maneira de se aumentar a sulfidez da fábrica devido à destinação dos efluentes para o sistema de recuperação química;

- De acordo com os resultados em geral, pode-se concluir também que a temperatura exerce maior influencia nos resultados da deslignificação com oxigênio do que a quantidade de ácido residual oriundo da planta química de produção de dióxido de cloro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, S. B.; GENCO, J. M.; COLE, B. J. W.; MILLER, W. Kinetics of oxygen delignification. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1998, [Montreal]. **Proceedings...** [Atlanta]: Tappi Press, 1998. 14p.

ALA-KAILA, K.; REILAMA, I. Step-wise delignification response in an industrial two-stage oxygen-alkali delignification process. **Pulp & Paper Canada**, v. 102, n. 6, p. 53-55, 2001. Disponível em: <<http://www.pulpandpapercanada.com/news/step-wise-delignification-response-in-an-industrial-two-stage-oxygen-alkali-delignification-process/1000106931/>> Acesso em: 01 mar. 2013.

ANNERGREEN, G. E. Section VII: The properties of bleached pulp. Chapter 3: Strength properties and characteristics of bleached chemical and (chemi)mechanical pulps. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 717-748.

ARGYROPOULOS, D. S.; LIU, Y. The role and fate of lignin's condensed structures during oxygen delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 3, p. 107-113, 2000.

ASGARI, F.; ARGYROPOULOS, D. S. Fundamentals of oxygen delignification. Part II. Functional group formation/elimination in residual Kraft lignin. **Canada Journal Chemistry**, v. 76, p. 1606-1615, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Dados do Setor**. São Paulo: BRACELPA, fev. 2013. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em 19 mar. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Desempenho do Setor e Projeções**. São Paulo: BRACELPA, ago. 2009. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/junho2009.pdf>>. Acesso em 13 ago. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Reflorestamento**. São Paulo: BRACELPA, 2007. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/saibamais/reflorestamento/index.html>>. Acesso em 13 ago. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico 2010/2011**. São Paulo: BRACELPA, 2011. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/rel2010.pdf>>. Acesso em 10 mar. 2013.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. Potencialidade de espécies tropicais de eucalipto para a produção de celulose sulfato branqueada. **IPEF**, Piracicaba, n. 13, p.9-38, 1976. Disponível em: <<http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr13/cap01.pdf>>. Acesso em: 28 ago. 2012.

BARROTI, S. L. B.; BERGAMAN, S. Propriedades do papel e ensaios para sua avaliação. In: PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L. O. (Eds.). **Celulose e papel. Tecnologia de fabricação do papel**. 2ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, IPT/SENAI, 1988.. v. 2, Cap. VII, p.819-842.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILO-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, [S. l.], v. 24, n. 6, p. 819-829, abr. 2001.

BOUCHARD, J.; WANG, J.; BERRY, R. $MgSO_4$ vs. $Mg(OH)_2$ as a cellulose protector in oxygen delignification. **Holzforschung**, Berlin, v.65, n. 3, p.295-301, Mar. 2011. ISSN 1437-434X

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

CARVALHO, A.M.; NAHUZ, M.A.R. Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis x urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 59, p.61-76, jun. 2001.

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

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; BATISTA, J. C. Efeitos de aditivos na deslignificação com oxigênio de polpa Kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP, 22, 1989, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 1989. P. 217-236.

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

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; FOELKEL, C. E. B. Produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 30, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1997. p. 115-125. Disponível: <<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1997.%20Polpa%20sol%FAvel%20TCF%20de%20eucalipto.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2010.

DE SOUZA, I. J.; BOUCHARD, J., MÉTHOT, M., BERRY, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Carbohydrates in Oxygen Delignification. Part I: Changes in Cellulose Crystallinity. **Journal of Pulp and Paper Science**, [S. l.], v. 28, n. 5, p. 167-170, maio 2002.

EIRAS, K. M. M.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L. Efeito do conteúdo de lignina lixiviável e de ácidos hexenurônicos da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 2002. [Campinas], **Anais...** [Campinas], 2002, 12p.

FARDIM, P.; DURAN, N. Tearing strength and Kraft pulp chemical composition: a principal components analysis study. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 32, 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1999.

FERREIRA, P. J.; FANTINI JUNIOR, M.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 2 – qualidade da celulose branqueada Kraft para papel de imprimir e escrever. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 71, p.09-18, ago. 2006.

FERREIRA, P. J.; FIGUEIREDO, M. M. Efeito do cozimento e da refinação nas dimensões transversais de fibras de *E. globulus*. **O Papel**, [S. l.], v. 62, n. 1, p.73-80, jan. 2001.

FOELKEL, C. E. B. Eucalyptus wood and pulp quality requirements oriented to the manufacture of tissue and printing & writing paper. In: APPITA ANNUAL GENERAL CONFERENCE, 52, 1998, Brisbane, 1998. **Anais...** Brisbane: [APPITA], 1998. v. 1. 5p.

FORMENTO, J. C.; MAXIMINO, M. G.; ADELLI, A. M.; TALEB, M. C. Selective refining actions on repulped long-fiber Kraft paper. **Tappi Journal**, v. 2, n. 9, 18p., Sep. 2003.

GEVERT, B. S.; LOHMANDER, S. F.; Influence of sulfur compounds, manganese, and magnesium on oxygen bleaching of Kraft pulp. **Tappi Journal**, [S. l.], v.80, n.10, p.263-268, Oct. 1997.

GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept. Part II. **Holzforschug – International Journal of the Biology, Physics and Technology of Wood**, v. 36, n. 2, p. 55-64, 1982.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; LEITE, H. G. Técnica para estabelecimento da qualidade tecnológica de madeira de eucalipto para produção de celulose Kraft. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2003. p. 75-90.

GULLICHSEN J.; FOGELHOLM, C. J. **Chemical pulping. Papermaking Science and Technology**, Book 6A, Jyväskylä: Fapet Oy, 2000. pp. 635-638.

HURST, M. M. The use of oxidized white liquor as a caustic replacement in O, E_O, E_{OP}, and E₂ bleaching stages of Kraft hardwood and softwood pulp. **Tappi Journal**, [S. l.], v.83, n.6, p.1-7, Jun. 2000.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5267-1**: Methods for determination of the drainability of pulp. Schopper-Riegler method. 1979.

JAYAWANT, M. D.; DE GRAW, E. J. Practical implications of metals management in totally chlorine-free (TCF) pulp production. In: INTERNATIONAL NBCTM CONFERENCE, 1994, Florida. **Proceedings...** Florida, p. 15, Mar. 6-10, 1994.

Jl, Y. **Kinetics and mechanism of oxygen delignification**. 2007. 220 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Maine, Maine, 2007.

KRAFT, P. Titulação de soluções e residuais de branqueamento. In: MCDONALD, R. G. (Editor). **Pulp & Paper Manufacture**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967, v. 1, p. 628-725.

LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; TEODORESCU, G.; KUBES, G. J. Comparison between low and high consistency oxygen delignification of Kraft pulps. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1985, [s. l.]. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI Press, 1985, p. 213.

LONGUE JUNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira na branqueabilidade e nas propriedades físico-mecânicas e ópticas de polpa Kraft branqueada de eucalipto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 22, n. 1, p. 171-181, jan.-mar., 2012. ISSN 0103-9954.

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

MAIA, E. P.; COLODETTE, J. L. Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio. **Revista Árvore**, Viçosa, v.27, n.2, p.217-232, fev. 2003.

MCDONOUGH, T. J. Oxygen bleaching processes: an overview. **Georgia Institute of Technology**, Appleton, Jan. 1989. Disponível em: <<https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/2685/tps-132.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 fev. 2013.

MCDONOUGH, T. J. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 1: Oxygen delignification. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 213-239.

MILANEZ, A. F. **Processos de deslignificação com oxigênio para a produção de celulose de eucalyptus urophylla de origem híbrida**. 1981. 136f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo Kraft**. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

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

PARPALA, H.; DAHL, O.; POHJANVESI, S.; NYMAN, J.; MUSTONEN, E.; JÄKÄRÄ, J.; NIINIMÄKI, J. Use of fully oxidized white liquor as alkali source in oxygen based delignification and bleaching stages. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 2001, [Seattle]. **Proceedings...** [Atlanta]: Tappi Press, 2001. p. 43.

PARSAD, B., GRATZL, J., KIRKMAN, A.; JAMEEL, H.; ROST, T.; MAGNOTA, V. High-kappa pulping and extended oxygen delignification decreases recovery cycle load. **Tappi Journal**, [S. l.], v.77, n.11, p.135-147, Nov. 1994.

PARTHASARATHY, V. R. Oxidative extraction of hardwood and softwood Kraft pulps with sodium carbonate–sodium hydroxide mixtures or oxidized white liquor during multistage bleaching. **Tappi Journal**, [S. l.], v.80, n.10, p.263-268, Oct. 1997.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; MUGUET, M. C. S.; GOMIDE, J. L. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de polpas produzidas por novas sequências de branqueamento. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 1, p. 123-135, jan.-mar., 2010. ISSN 0103-9954.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; MUGUET, M. C. S.; GOMIDE, J. L. O processo AD(EO)D – um novo conceito. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 2, p. 215-224, abr.-jun., 2009. ISSN 0103-9954.

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

PIKKA, O.; VEHMAA, J.; VILPPONEN, A. The two-stage oxygen delignification process and recent experiences. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washington: Tappi Press, v. 1, 1996. p. 105-113.

RAUVANTO, I. The effect of oxygen delignification on fiber properties in kraft pulp production – a review. Department of Chemical Technology. Lappeenranta, 2003. ISBN: 951-764-799-9.

REEVE, D. W.; EARL, P. F. Mixing gases, water, and pulp in bleaching. **Tappi Journal**, v. 69, n. 7, p. 84-88, Jul. 1986.

RETULAINEN, E. Fibre properties as control variable in papermaking? Part 1. Fibre properties of key importance in the network. **Paperi ja Puu – Paper and Timber**, n. 78, v. 4, p. 187-194, 1996.

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

SANTOS, S.R. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 178f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SANTOS, S. R.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 1, p. 53-63, jan.-fev., 2007. ISSN 0103-9954.

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

SIXTA, H.; POTTHAST, A.; KROTSCHKEK, A. W. Chemical Pulping Processes. In: SIXTA, H. (Editor). **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v.1. Chap.4, p. 109-510.

SIXTA, H.; SÜSS, H. U., POTTHAST, A.; SCHWANNINGER, M. KROTZCHECK, A. W. Pulp bleaching. In: SIXTA, H. (Editor). **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v.2. Chap.7, p. 609-932.

SUCHY, M.; ARGYROPOULOS, D. S. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. **Tappi Journal**, v. 1, n. 2, p. 1-18, Apr. 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI: TAPPI Standard Method**. Atlanta, 2001. CD-ROM.

VAZ, A.; SILVY, J.; GIL, C.; SIMÕES, R. Otimização na refinação de pastas químicas: minimização energética e otimização conjugada de propriedades. In: THE 45th ABTCP INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS AND VII IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH, 2012, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP/RIADICYP, 2012. 14p.

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

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

VENTORIM, G. **Processos de Baixo Impacto Ambiental para o Branqueamento de Fibras Secundárias**. 1998. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciência florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

VENTORIM, G.; EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. Alternativas para aumentar a eficiência do branqueamento ECF de polpa Kraft de eucalipto. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002, 10p.

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

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

YASUMURA, P. K.; D'ALMEIDA, M. L. O.; PARK, S. W. Multivariate statistical evaluation of physical properties of pulps refined in a PFI mill. **O Papel**, [S.l.], n.3, v.73, p.59-65, Mar. 2012.

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

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

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

APÊNDICE A - PARÂMETROS DE CONTROLE

Resultados das análises comumente utilizadas no controle de processo industrial.

Tabela A1 - Médias de número kappa e viscosidade obtidos posteriormente aos processos de deslignificação realizados às diferentes temperaturas em função das condições empregadas.

Condição		Kappa			Viscosidade (cP)		
95°C	A	10,2	(0,4)	a	26,3	(2,6)	a
	B	10,0	(0,3)	a	25,2	(2,9)	a
	C	10,2	(0,3)	a	26,1	(2,6)	a
	D	9,9	(0,4)	a	26,1	(2,2)	a
	E	10,4	(0,3)	a	27,0	(3,2)	a
ANOVA		F _{4,24} = 1,689			F _{4,24} = 0,359		
		p = 0,1840			p = 0,8361		
100°C	A	9,9	(0,2)	a	23,5	(1,1)	a
	B	9,9	(0,2)	a	24,3	(1,7)	a
	C	10,1	(0,0)	a	23,2	(1,3)	a
	D	9,9	(0,2)	a	24,6	(1,3)	a
	E	10,2	(0,4)	a	22,7	(2,8)	a
ANOVA		F _{4,24} = 1,999			F _{4,24} = 1,173		
		p = 0,1255			p = 0,3467		
105°C	A	9,6	(0,4)	a	21,9	(1,2)	a
	B	9,7	(0,2)	a	22,6	(0,8)	a
	C	10,1	(0,2)	ab	22,9	(1,6)	a
	D	9,8	(0,3)	ab	23,8	(2,6)	a
	E	10,2	(0,5)	b	22,8	(2,6)	a
ANOVA		F _{4,24} = 3,841			F _{4,24} = 0,794		
		p = 0,0144			p = 0,5401		
112°C	A	9,3	(0,2)	ab	20,2	(0,5)	a
	B	9,3	(0,3)	ab	20,6	(0,6)	a
	C	9,7	(0,2)	ac	20,5	(0,7)	a
	D	9,1	(0,3)	b	20,1	(0,9)	a
	E	9,8	(0,3)	c	20,5	(1,9)	a
	F	10,7	(0,3)	d	24,4	(2,1)	b
	G	9,7	(0,1)	b	19,9	(1,0)	a
ANOVA		F _{6,34} = 37,478			F _{6,34} = 9,420		
		p = 0,0000			p = 0,0000		

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey. Teste F da análise de variância realizado com nível de significância de 5%. Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

Tabela A2 - Médias de alvura, seletividade e eficiência obtidas posteriormente aos processos de deslignificação realizados às diferentes temperaturas em função das condições empregadas.

Condição		Alvura (%ISO)			Seletividade (%)			Eficiência (%)		
95°C	A	58,0	(0,9)	ab	23,8	(3,4)	a	36,3	(2,2)	a
	B	58,3	(0,9)	a	23,6	(2,8)	a	37,6	(1,6)	a
	C	58,2	(1,2)	a	23,6	(2,2)	a	36,4	(1,8)	a
	D	58,7	(0,8)	a	24,6	(2,0)	a	38,0	(2,4)	a
	E	56,6	(0,7)	b	24,0	(3,8)	a	35,4	(1,9)	a
ANOVA		$F_{4,24} = 4,704$			$F_{4,24} = 0,124$			$F_{4,24} = 1,689$		
		$p = 0,0057$			$p = 0,9723$			$p = 0,1840$		
100°C	A	59,5	(1,7)	a	22,3	(0,9)	ab	38,2	(1,0)	a
	B	59,4	(0,6)	a	22,9	(0,7)	ab	38,0	(1,5)	a
	C	59,1	(1,5)	ab	21,4	(1,0)	ab	37,0	(0,3)	a
	D	59,5	(0,7)	a	23,3	(1,5)	a	38,3	(1,2)	a
	E	57,3	(1,0)	b	20,8	(2,6)	b	36,3	(2,6)	a
ANOVA		$F_{4,24} = 3,922$			$F_{4,24} = 2,934$			$F_{4,24} = 1,999$		
		$p = 0,0132$			$p = 0,0407$			$p = 0,1255$		
105°C	A	61,7	(1,1)	a	22,0	(1,6)	a	39,9	(2,5)	a
	B	60,8	(1,1)	ab	22,5	(0,6)	a	39,8	(1,5)	a
	C	59,0	(1,9)	bc	21,1	(0,6)	a	36,9	(1,3)	ab
	D	60,1	(1,7)	ac	23,1	(2,7)	a	38,8	(1,6)	ab
	E	56,6	(0,9)	d	20,8	(2,7)	a	36,2	(3,0)	b
ANOVA		$F_{4,24} = 12,101$			$F_{4,24} = 1,623$			$F_{4,24} = 3,841$		
		$p = 0,0000$			$p = 0,1995$			$p = 0,0144$		
112°C	A	62,2	(0,9)	a	21,7	(0,7)	abd	41,7	(1,1)	ab
	B	61,4	(1,9)	ab	22,2	(0,7)	ad	42,0	(1,6)	ab
	C	60,9	(0,8)	ab	20,8	(0,8)	abc	39,6	(1,2)	ac
	D	61,4	(0,5)	ab	22,5	(1,2)	ad	43,2	(1,8)	b
	E	59,7	(0,9)	bd	20,3	(1,0)	bc	38,6	(1,6)	c
	F	51,9	(0,8)	c	20,2	(2,0)	c	33,3	(1,8)	d
	G	58,2	(0,8)	d	22,8	(1,1)	d	44,1	(0,7)	b
ANOVA		$F_{6,34} = 74,822$			$F_{6,34} = 5,004$			$F_{6,34} = 37,478$		
		$p = 0,0000$			$p = 0,0009$			$p = 0,0000$		

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey. Teste F da análise de variância realizado com nível de significância de 5%. Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

Tabela A3 - Médias de número kappa e viscosidade obtidos posteriormente aos processos de deslignificação realizados às diferentes condições (quantidades de ácido residual) em função da temperatura.

Temperatura (°C)		Kappa				Viscosidade (cP)		
Condição A	95	10,2	(0,4)	a		26,3	(2,6)	a
	100	9,9	(0,2)	ab		23,5	(1,1)	bc
	105	9,6	(0,4)	bc		21,9	(1,2)	cd
	112	9,3	(0,2)	c		20,2	(0,5)	d
ANOVA		F _{3,19} = 9,955				F _{3,19} = 17,220		
		p = 0,0003				p = 0,0000		
Condição B	95	10,0	(0,3)	a		25,2	(2,9)	a
	100	9,9	(0,2)	a		24,3	(1,7)	a
	105	9,7	(0,2)	ab		22,6	(0,8)	ab
	112	9,3	(0,3)	b		20,6	(0,6)	b
ANOVA		F _{3,19} = 9,983				F _{3,19} = 8,072		
		p = 0,0003				p = 0,0010		
Condição C	95	10,2	(0,3)	a		26,1	(2,6)	a
	100	10,1	(0,0)	a		23,2	(1,3)	b
	105	10,1	(0,2)	a		22,9	(1,6)	bc
	112	9,7	(0,2)	b		20,5	(0,7)	c
ANOVA		F _{3,19} = 7,645				F _{3,19} = 10,943		
		p = 0,0014				p = 0,0002		
Condição D	95	9,9	(0,4)	a		26,1	(2,2)	a
	100	9,9	(0,2)	a		24,6	(1,3)	a
	105	9,8	(0,3)	a		23,8	(2,6)	a
	112	9,1	(0,3)	b		20,1	(0,9)	b
ANOVA		F _{3,19} = 11,078				F _{3,19} = 11,029		
		p = 0,0002				p = 0,0002		
Condição E	95	10,4	(0,3)	a		27,0	(3,2)	a
	100	10,2	(0,4)	a		22,7	(2,8)	ab
	105	10,2	(0,5)	a		22,8	(2,6)	ab
	112	9,8	(0,3)	a		20,5	(1,9)	b
ANOVA		F _{3,19} = 2,119				F _{3,19} = 6,183		
		p = 0,1299				p = 0,0038		

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey. Teste F da análise de variância realizado com nível de significância de 5%. Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

Tabela A4 - Médias de alvura, seletividade e eficiência obtidas para o processo de deslignificação realizado às diferentes condições (quantidades de ácido residual) em função da temperatura.

Temperatura (°C)		Alvura (%ISO)			Seletividade (%)			Eficiência (%)		
Condição A	95	58,0	(0,9)	a	23,8	(3,4)	a	36,3	(2,2)	a
	100	59,5	(1,7)	a	22,3	(0,9)	a	38,2	(1,0)	ab
	105	61,7	(1,1)	b	22,0	(1,6)	a	39,9	(2,5)	bc
	112	62,2	(0,9)	b	21,7	(0,7)	a	41,7	(1,1)	c
ANOVA		F _{3,19} = 16,485			F _{3,19} = 1,405			F _{3,19} = 9,955		
		p = 0,0000			p = 0,2705			p = 0,0003		
Condição B	95	58,3	(0,9)	a	23,6	(2,8)	a	37,6	(1,6)	a
	100	59,4	(0,6)	ab	22,9	(0,7)	a	38,0	(1,5)	a
	105	60,8	(1,1)	bc	22,5	(0,6)	a	39,8	(1,5)	ab
	112	61,4	(1,9)	c	22,2	(0,7)	a	42,0	(1,6)	b
ANOVA		F _{3,19} = 7,961			F _{3,19} = 0,979			F _{3,19} = 9,983		
		p = 0,0011			p = 0,4223			p = 0,0003		
Condição C	95	58,2	(1,2)	a	23,6	(2,2)	a	36,4	(1,8)	a
	100	59,1	(1,5)	ab	21,4	(1,0)	b	37,0	(0,3)	a
	105	59,0	(1,9)	ab	21,1	(0,6)	b	36,9	(1,3)	a
	112	60,9	(0,8)	b	20,8	(0,8)	b	39,6	(1,2)	b
ANOVA		F _{3,19} = 4,153			F _{3,19} = 5,461			F _{3,19} = 7,645		
		p = 0,0193			p = 0,0066			p = 0,0014		
Condição D	95	58,7	(0,8)	a	24,6	(2,0)	a	38,0	(2,4)	a
	100	59,5	(0,7)	a	23,3	(1,5)	a	38,3	(1,2)	a
	105	60,1	(1,7)	ab	23,1	(2,7)	a	38,8	(1,6)	a
	112	61,4	(0,5)	b	22,5	(1,2)	a	43,2	(1,8)	b
ANOVA		F _{3,19} = 7,299			F _{3,19} = 1,275			F _{3,19} = 11,078		
		p = 0,0017			p = 0,3099			p = 0,0002		
Condição E	95	56,6	(0,7)	a	24,0	(3,8)	a	35,4	(1,9)	a
	100	57,3	(1,0)	a	20,8	(2,6)	a	36,3	(2,6)	a
	105	56,6	(0,9)	a	20,8	(2,7)	a	36,2	(3,0)	a
	112	59,7	(0,9)	b	20,3	(1,0)	a	38,6	(1,6)	a
ANOVA		F _{3,19} = 16,662			F _{3,19} = 2,409			F _{3,19} = 2,119		
		p = 0,0000			p = 0,0972			p = 0,1299		

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey. Teste F da análise de variância realizado com nível de significância de 5%. Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

APÊNDICE B – PROPRIEDADES MECÂNICAS

Resultados das propriedades mecânicas em testes com folhas formadas manualmente.

Tabela B1 – Resultados para as propriedades mecânicas de rasgo, tração e estouro para polpa refinada a 3750 revoluções PFI em função da quantidade de ácido residual empregada na deslignificação com oxigênio.

Condição		Índice de Rasgo (mN.m ² /g)			Índice de Tração (N.m/g)			Índice de Estouro (kPa.m ² /g)		
95°C	A	10,5	(1,1)	a	86,7	(6,9)	a	6,4	(0,6)	a
	B	10,8	(0,4)	a	89,2	(4,2)	a	6,6	(0,2)	ab
	C	10,4	(0,6)	a	96,0	(5,5)	a	6,8	(0,6)	ab
	D	9,9	(0,4)	a	93,8	(8,6)	a	6,7	(0,3)	ab
	E	10,3	(1,0)	a	95,1	(12,4)	a	7,2	(0,5)	b
ANOVA		F _{4,24} = 1,262			F _{4,44} = 2,508			F _{4,44} = 3,481		
		p = 0,3111			p = 0,0551			p = 0,0147		
100°C	A	10,5	(0,9)	a	89,5	(6,7)	a	6,2	(0,6)	a
	B	10,6	(0,2)	a	97,2	(6,3)	a	7,0	(0,6)	b
	C	10,4	(0,3)	a	92,7	(8,6)	a	7,0	(0,4)	b
	D	10,0	(0,3)	a	90,3	(6,3)	a	6,8	(0,5)	ab
	E	10,1	(0,8)	a	92,2	(5,0)	a	6,8	(0,4)	ab
ANOVA		F _{4,24} = 1,031			F _{4,44} = 1,992			F _{4,44} = 3,701		
		p = 0,4108			p = 0,1119			p = 0,0109		
105°C	A	9,6	(0,6)	a	93,7	(9,4)	a	6,9	(0,4)	a
	B	10,3	(0,6)	ab	90,8	(6,7)	a	6,9	(0,4)	a
	C	9,9	(0,5)	ab	92,9	(3,7)	a	7,0	(0,5)	a
	D	10,3	(0,5)	ab	92,8	(7,7)	a	6,8	(0,3)	a
	E	10,6	(0,3)	b	88,1	(8,5)	a	6,7	(0,5)	a
ANOVA		F _{4,24} = 3,920			F _{4,44} = 0,935			F _{4,44} = 1,008		
		p = 0,0132			p = 0,4521			p = 0,4131		
112°C	A	10,3	(0,6)	a	95,7	(5,8)	a	6,9	(0,5)	a
	B	10,1	(0,5)	a	97,1	(6,7)	a	6,9	(0,6)	a
	C	11,2	(1,0)	a	90,2	(6,8)	a	6,6	(0,4)	a
	D	10,5	(0,3)	a	92,9	(8,0)	a	7,1	(0,5)	a
	E	10,4	(0,4)	a	92,7	(5,6)	a	6,9	(0,7)	a
	F	10,9	(0,7)	a	93,9	(6,2)	a	7,1	(0,3)	a
	G	10,2	(0,5)	a	89,2	(7,2)	a	7,0	(0,5)	a
ANOVA		F _{6,34} = 2,351			F _{6,62} = 1,791			F _{6,62} = 0,823		
		p = 0,0517			p = 0,1152			p = 0,5563		

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey. Teste F da análise de variância realizado com nível de significância de 5%. Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.

Tabela B2 – Resultados para as propriedades mecânicas de rasgo, tração e estouro em função da temperatura utilizada na deslignificação com oxigênio para polpa refinada a 3750 revoluções PFI.

Condição		Índice de Rasgo (mN.m ² /g)			Índice de Tração (N.m/g)			Índice de Estouro (kPa.m ² /g)		
Condição A	95	10,5	(1,1)	a	86,7	(6,9)	a	6,4	(0,6)	ab
	100	10,5	(0,9)	a	89,5	(6,7)	ab	6,2	(0,6)	a
	105	9,6	(0,6)	a	93,7	(9,4)	ab	6,9	(0,4)	b
	112	10,3	(0,6)	a	95,7	(5,8)	b	6,9	(0,5)	b
ANOVA		F _{3,19} = 1,550			F _{3,35} = 3,079			F _{3,35} = 4,262		
		p = 0,2326			p = 0,0396			p = 0,0113		
Condição B	95	10,8	(0,4)	a	89,2	(4,2)	a	6,6	(0,2)	a
	100	10,6	(0,2)	ab	97,2	(6,3)	b	7,0	(0,6)	a
	105	10,3	(0,6)	ab	90,8	(6,7)	ab	6,9	(0,4)	a
	112	10,1	(0,5)	b	97,1	(6,7)	b	6,9	(0,6)	a
ANOVA		F _{3,19} = 3,179			F _{3,35} = 4,973			F _{3,35} = 1,201		
		p = 0,0464			p = 0,0065			p = 0,3231		
Condição C	95	10,4	(0,6)	ab	96,0	(5,5)	a	6,8	(0,6)	a
	100	10,4	(0,3)	ab	92,7	(8,6)	a	7,0	(0,4)	a
	105	9,9	(0,5)	a	92,9	(3,7)	a	7,0	(0,5)	a
	112	11,2	(1,0)	b	90,2	(6,8)	a	6,6	(0,4)	a
ANOVA		F _{3,19} = 4,021			F _{3,35} = 1,387			F _{3,35} = 4,262		
		p = 0,0217			p = 0,2623			p = 0,0113		
Condição D	95	9,9	(0,4)	a	93,8	(8,6)	a	6,7	(0,3)	a
	100	10,0	(0,3)	a	90,3	(6,3)	a	6,8	(0,5)	a
	105	10,3	(0,5)	a	92,8	(7,7)	a	6,8	(0,3)	a
	112	10,5	(0,3)	a	92,9	(8,0)	a	7,1	(0,5)	a
ANOVA		F _{3,19} = 3,264			F _{3,35} = 3,079			F _{3,35} = 1,181		
		p = 0,0428			p = 0,0396			p = 0,3307		
Condição E	95	10,3	(1,0)	a	95,1	(12,4)	a	7,2	(0,5)	a
	100	10,1	(0,8)	a	92,2	(5,0)	a	6,8	(0,4)	a
	105	10,6	(0,3)	a	88,1	(8,5)	a	6,7	(0,5)	a
	112	10,4	(0,4)	a	92,7	(5,6)	a	6,9	(0,7)	a
ANOVA		F _{3,19} = 0,606			F _{3,35} = 1,215			F _{3,35} = 1,768		
		p = 0,6187			p = 0,3182			p = 0,1707		

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste de Tukey. Teste F da análise de variância realizado com nível de significância de 5%. Os números entre parênteses representam o desvio padrão amostral.