

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2011

DM 2011	RODRIGUES DOS SANTOS, Ivan
------------	----------------------------

IVAN RODRIGUES DOS SANTOS

ANÁLISE DAS INFLUÊNCIAS DO BRANQUEAMENTO NA RETENÇÃO DE
CAULIM E NAS PROPRIEDADES DO PAPEL

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

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

Guaratinguetá
2011

S237a	Santos, Ivan Rodrigues dos Análise das influências do branqueamento na retenção de caulim e nas propriedades do papel / Ivan Rodrigues dos Santos – Guaratinguetá : [s.n], 2011. 76 f. : il. Bibliografia: f. 70 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011. Orientador: Dr. Gustavo Ventrone Coorientador: Dr. José Cláudio Caraschi 1. Caulim 2. Branqueamento 3. Papel I. Título CDU 661.728
-------	---

UNESP  UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

**"ANÁLISE DAS INFLUÊNCIAS DO BRANQUEAMENTO
NA RETENÇÃO DE CAULIM E NAS PROPRIEDADES
DO PAPEL"**

IVAN RODRIGUES DOS SANTOS

ESTA TESE 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. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JOSÉ CLAUDIO CARASCHI
Co-Orientador/UNESP - FEG

Prof. Dr. CLÁUDIO ANGELI SANSÍGOLO
UNESP-BOTUCATU

Prof. Dr. VAGNER ROBERTO BOTARO
UFSCar

Julho de 2011

DADOS CURRICULARES

IVAN RODRIGUES DOS SANTOS

NASCIMENTO	06/08/1985 – ITAPEVA-SP
FILIAÇÃO	Evangelista Rodrigues dos Santos Roldana Alves de Oliveira
2003-2008	Graduação em Engenharia Industrial Madeireira Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho” – UNESP – Campus Experimental de Itapeva - SP
2007-2008	Curso Técnico em Mineração ETEC “Dr. Demetrio Azevedo Jr.” – Escola de Minas – Itapeva - SP.
2009-2011	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

*Dedico este trabalho ao meu Pai Evangelista
Rodrigues dos Santos, por me ajudar e acreditar
em mim; à minha Mãe Roldana Alves de
Oliveira, que me apoiou com o seu esforço e às minhas
irmãs, que sem dúvidas, torceram por mim.*

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao CNPq pelo auxílio durante a realização deste trabalho.

À Fibria e à Imerys, pelo fornecimento dos materiais utilizados na pesquisa.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Gustavo Ventorim* e ao meu co-orientador *Prof. Dr. José Cláudio Caraschi*, pois sem eles não seria possível a realização deste trabalho.

Ao professor *Dr. Cláudio Sansígolo* pela contribuição ao presente trabalho.

Ao professor *Dr. Vagner Botaro* pela contribuição ao presente trabalho.

Ao meu pai *Evangelista Rodrigues dos Santos*, pela ajuda e pela fé que sempre depositou em mim.

À minha mãe *Roldana Alves de Oliveira*, pela ajuda, pela presença e pelo incentivo.

Às minhas irmãs que sempre torceram por mim.

Ao parceiro *Marcelo Prado* pela ajuda e pelo presente na hora mais oportuna possível de minha vida.

À professora *Dr^a Maria Angélica*, pelo crédito, por toda ajuda durante estes anos de graduação e pós-graduação, pela força e pela participação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor *Dr. Marcos Tadeu* pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho e por todo ensinamento durante estes anos de graduação e pós-graduação.

Às pessoas que me apoiaram e me ajudaram, *Prof^a Dra. Glaucia Ap. Prates*, *Prof. Dr. Antonio Sérgio Ferrauda* da Unesp de Botucatu.

Aos amigos de curso, sem os quais este seria monótono, *Eng^a Jaqueline Comelato*, *Eng^o Luiz Fernando Frezzatti*, *Eng^o Waldemar Gehringer*, *Eng^o Jefferson Aranha*, *Eng^a Tânia Frigieri*.

Aos funcionários *Juscelino*, *Anderson*, *Alex*, *Brito* e *André* da UNESP de Itapeva, pela dedicação, presteza e boa vontade.

Aos meus primos *Taffarel* e *Neto*, pela amizade e pela parceria durante a realização deste.

*"Algo difícil nada mais é do que um
conjunto de coisas fáceis".*

(Autor Desconhecido)

SANTOS, I. R. **Análise das influências do branqueamento na retenção de caulim e nas propriedades do papel**. 2011. Dissertação para obtenção do título de Mestrado em Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RESUMO

A indústria de papel é a principal consumidora de caulim, contribuindo com cerca de 45% do mercado mundial. Sua maior utilização no papel é como enchimento, devido ao fato de ser mais barato do que a polpa celulósica. O processo de preparação da celulose conhecido como branqueamento é determinante nas características da polpa final. Muito esforço tem sido feito para que processos de branqueamento menos tóxicos sejam viabilizados. O principal objetivo do presente estudo foi averiguar se a sequência de branqueamento influi na retenção de caulim e avaliar sua influência nas propriedades do papel formado. Para tanto, foram adotadas três sequências de branqueamento para uma mesma polpa de madeira de eucalipto, sendo duas delas do tipo ECF e a outra do tipo ECF-Light. As polpas foram branqueadas até a obtenção aproximada de $90 \pm 0,5\%$ ISO de alvura. Posteriormente, foram feitos repetidos testes por tentativa e erro para que fosse feita a substituição de fibra por caulim do tipo filler de 0 a 35% com intervalos de 5%, em termos de massa, para cada polpa. As folhas formadas foram caracterizadas física, mecânica e ótica. Também foram analisadas as dimensões das fibras obtidas por cada sequência de branqueamento. Os resultados mostraram que a sequência de branqueamento influi tanto na retenção, devido ao tamanho e ao teor de finos gerados por cada sequência de branqueamento, bem como nas propriedades óticas, mecânicas e físicas do papel formado para cada teor de caulim. A sequência ECF-Light apresentou melhor retenção de caulim e seu papel apresentou melhores resultados de lisura, enquanto que a sequência $OA_{HT}D(E+P)DP$ levou a polpas de papel com maior resistência interna e maior resistência à compressão. A polpa referência apresentou melhores resultados de índice de rasgo, viscosidade, rendimento e qualidade de fibra.

PALAVRAS-CHAVE: Caulim. Retenção. Branqueamento. Hidrólise ácida.

SANTOS, I. R. **Analysis of the influences of pulp bleaching on the retention of kaolin and properties of paper**. 2011. Dissertação para obtenção do título de Mestrado em Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

The paper industry is the main consumer of kaolin, contributing about 45% of the world. Its greatest use is as filler in paper, due to being cheaper than the pulp. The process of preparing the pulp bleaching process is known as determining the characteristics of the final pulp. Much effort has been made to less toxic bleaching processes are enabled. The main objective of this study was to determine if the bleaching sequence influences the retention of kaolin and its influence on the properties of paper formed. Thus, we adopted three bleaching sequences for the same eucalyptus pulp, two ECF types and the other ECF-Light. The pulps were bleached to obtain approximately $90 \pm 0.5\%$ ISO brightness. Later, we made repeated testing by trial and error that was made for the replacement of kaolin by type fiber filler 0 to 35% in increments of 5% for each pulp. Finally, the sheets formed were characterized physically, mechanically and optically. We also analyzed the dimensions of the fibers obtained by each sequence of bleaching. The results showed that the sequence of bleaching both affect the retention due to the size and content of fines generated by each sequence of bleaching, as well as in optical, mechanical and physical properties of paper formed for each concentration of kaolin. The ECF-Light $OA_{HT}D(E + P)P$ sequence showed a better smoothness, whereas the sequence $OA_{HT}D_0(E + P)D_1P$ showed a better internal resistance and compressive strength. The reference pulp ($OD_0(E+P)D_1P$) showed better results for tear index, viscosity, yield and fiber quality (length, width, coarseness and fines content).

KEY WORDS: Kaolin. Retention. Pulp Bleaching. Acid Hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fim da despolimerização terminal devido à reação no grupo lateral da xilana.....	12
FIGURA 2 - Principais estruturas de ácidos carboxílicos que ocorrem nos polissacarídeos da madeira.....	13
FIGURA 3 - Conversão do 4-O-metilglicurônóxilana em ácido hexanurônico.....	14
FIGURA 4 - Oxidação do ácido hexanurônico por KmnO_4	15
FIGURA 5 - Consumo de KmnO_4 durante teste de número kappa, pelos principais grupos cromóforos da polpa kraft- O_2	16
FIGURA 6 – Fragmento de Caulim em sua forma natural.....	19
FIGURA 7 – Distribuição do tamanho de partícula (carga e revestimento).....	22
FIGURA 8 – Teor de diferentes tipos de carga x resistência ao rasgo do papel.....	28
FIGURA 9 – Teor de diferentes tipos de carga x Porosidade Bendtsen do papel.....	29
FIGURA 10 - Caulim utilizado como carga no trabalho. Escalas: (a) 10 μm ; (b) 1 μm	30
FIGURA 11 – (a) Instrumento para medição de °SR; (b) Moinho do tipo PFI.....	38
FIGURA 12 – Desintegrador de polpa DSG – 2000.....	40
FIGURA 13 – Formadora de folhas do tipo PTL.....	41
FIGURA 14 – Secagem das folhas dentro de sala climatizada.....	41
FIGURA 15 – Fiber Quality Analyzer (FQA).....	42
FIGURA 16 – Misturador de solução.....	43
FIGURA 17 - Homogeneização manual para coleta de amostra para o FQA.....	44
FIGURA 18 - (a) Equipamento utilizado para medição de lisura; (b) Elrepho: Medidor de propriedades óticas.....	45
FIGURA 19 - Aparelho utilizado para medição de resistência interna.....	46
FIGURA 20 - (a) Equipamento utilizado para medição de resistência ao rasgo; (b) Equipamento utilizado para medição de resistência à compressão.....	47
FIGURA 21 – Resultados do rendimento para as três sequências de branqueamento adotadas.....	48
FIGURA 22 – Rendimento acumulado das três diferentes polpas.....	50
FIGURA 23 – Queda do número kappa para cada sequência de branqueamento.....	51
FIGURA 24 – Resultados de alvura para as três sequências de branqueamento adotadas...	52

FIGURA 25 – Resultados de viscosidade para as três sequências de branqueamento adotadas.....	53
FIGURA 26 – Curvas de refino das três sequências adotadas.....	57
FIGURA 27 – Retenção de caulim em função do teor para cada tipo de polpa.....	58
FIGURA 28 – Resultados de lisura em função do teor de caulim para as três polpas.....	59
FIGURA 29 – Resultados da análise de variância para o fator ‘sequência de branqueamento’	60
FIGURA 30 – Resultados da análise de variância para o fator ‘teor de caulim’	61
FIGURA 31 – Resultados das interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a lisura.....	61
FIGURA 32 – Resultados de compressão para as três diferentes polpas em função do teor de caulim.....	62
FIGURA 33 - Resultados da análise de variância para o fator ‘sequência de branqueamento’	63
FIGURA 34 - Resultados da análise de variância para o fator ‘teor de caulim’	63
FIGURA 35 – Resultados das interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a compressão.....	64
FIGURA 36 – Resultados de resistência interna para as três polpas adotadas em função do teor de caulim.....	65
FIGURA 37 - Resultados da análise de variância para o fator ‘sequência de branqueamento’	65
FIGURA 38 - Resultados da análise de variância para o fator ‘teor de caulim’	66
FIGURA 39 – Resultados das interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a compressão.....	67
FIGURA 40 – Resultados de índices de rasgo para cada polpa em função do teor de caulim.....	67
FIGURA 41 - Resultados da análise de variância para o fator ‘sequência de branqueamento’	68
FIGURA 42 - Resultados da análise de variância para o fator ‘teor de caulim’	69
FIGURA 43 – Resultados das interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a compressão.....	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Estágios de branqueamento com seus símbolos e respectivos reagentes.....	07
TABELA 2 – Propriedades típicas de caulim para carga.....	21
TABELA 3: Quantidade de carga utilizada em diferentes tipos de papel.....	23
TABELA 4 - Propriedades da polpa inicial.....	30
TABELA 5 - Propriedades do caulim utilizado como carga.....	31
TABELA 6 – Condições gerais de branqueamento da sequência referência.....	31
TABELA 7 – Condições gerais de branqueamento da sequência com estágio ácido.....	32
TABELA 8 – Condições gerais de branqueamento da sequência ECF-Light.....	32
TABELA 9 - Procedimentos padrões utilizados no branqueamento.....	35
TABELA 10 – Procedimentos utilizados na produção das folhas e em suas posteriores caracterizações.....	37
TABELA 11 – Resultados de rendimento para cada estágio de branqueamento.....	49
TABELA 12 – Rendimento acumulado para as três diferentes polpas.....	50
TABELA 13 – Resultados de alvura para as três polpas.....	53
TABELA 14 – Resultados das análises de qualidade de fibra para as três sequências adotadas.....	55
TABELA 15 – Resultados das análises dos teores de cinzas para as três polpas branqueadas.....	55
TABELA 16 – Resultados das análises dos teores de hemiceluloses para as três polpas branqueadas.....	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABTCP	Associação Brasileira de Normas Técnicas em Celulose e Papel
a.s.	Absolutamente Seca
AOX's	Organoclorados
ECF	Livre de cloro elementar
ECF-Light	Menos que 10 kg/t na sequência de branqueamento
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
KRAFT	Processo de polpação Kraft
PCC	Carbonato de Cálcio Precipitado
TCF	Totalmente livre de cloro
°GE	“General Electric” – Medida norte-americana para alvura

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Branqueamento	3
2.1.1 Tipos de sequências de branqueamento	4
2.1.2 Estágios de branqueamento	6
2.1.2.1 Deslignificação com oxigênio (O)	6
2.1.2.2 Dioxidação (D).....	7
2.1.2.3 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)	8
2.1.2.4 Peroxidação	9
2.1.2.5 Hidrólise ácida a quente (A_{HT}).....	10
2.1.3 Ácidos HexA's	11
2.2 Utilização de aditivos na produção de papel	16
2.2.1 Cargas minerais.....	16
2.3 Caulim	17
2.3.1 Propriedades Mineralógicas	19
2.3.2 Caulim do tipo “filler” utilizado na produção de papel	19
2.4 Retenção de caulim	22
2.4.1 A influência do teor de finos na retenção de carga.....	22
2.4.2 Influência do teor de carga na drenagem de água durante a formação da folha	22
2.5 Influência do branqueamento na geração de finos	24
2.6 Influências do caulim filler nas propriedades do papel formado	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Materiais	28
3.1.1 Polpa celulósica.....	28
3.2 Métodos	29
3.2.1 Branqueamento	29
3.2.1.1 Condições gerais de branqueamento	29
3.2.1.2 Branqueamento com dióxido de cloro (D_0 e D)	31
3.2.1.3 Extração com peróxido (E+P).....	31
3.2.1.4 Branqueamento com peróxido (P)	32
3.2.1.5 Hidrólise ácida a quente (A_{HT}).....	32

3.2.1.6 Procedimentos analíticos	32
3.2.1.7 Rendimento	33
3.2.1.8 Determinação dos teores de celulose e hemicelulose após o branqueamento ..	34
3.2.2 Formação da folha.....	34
3.2.2.1 Refino	35
3.2.2.2 Desintegração.....	36
3.2.2.3 Determinação da quantidade de caulim adicionada x quantidade de caulim no papel	36
3.2.2.4 Preparação do caulim	37
3.2.2.5 Confeccção das folhas.....	37
3.2.3 Análise da qualidade da fibra	40
3.2.3.1 Preparação da amostra.....	40
3.2.4 Caracterização físico-mecânica	42
3.2.4.1 Teste de lisura	42
3.2.4.2 Teste ótico.....	43
3.2.4.3 Teste de resistência interna.....	43
3.2.4.4 Teste de resistência ao rasgo.....	44
3.2.4.5 Teste de resistência à compressão.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 Branqueamento	46
4.1.1 Rendimento.....	46
4.1.2 Número Kappa	48
4.1.3 Alvura	49
4.1.4 Viscosidade.....	51
4.1.5 Qualidade de fibra.....	52
4.1.6 Teores de cinzas	53
4.1.7 Teor de Hemiceluloses	54
4.2 Refino	55
4.3 Retenção	55
4.4 Lisura.....	56
4.5 Compressão.....	60
4.6 Resistência Interna	62
4.7 Resistência ao rasgo	65
5 CONCLUSÕES	68
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1 INTRODUÇÃO

A utilização de cargas junto às fibras celulósicas durante a formação do papel é uma técnica antiga, e tornou-se imprescindível para a obtenção de papéis de uso cada vez mais específico.

Essas cargas têm como finalidade básica proporcionar maior uniformidade à superfície e melhorar as características tais como alvura, lisura, fornecendo ainda melhores condições para uma boa impressão. As cargas são mais baratas que a polpa celulósica e proporcionam melhorias em algumas propriedades do papel.

A escolha do tipo de carga a ser utilizado dependerá das suas características e estas determinam a viabilidade da produção do tipo de papel desejado.

Durante a fabricação do papel, as cargas são adicionadas antes do desaguamento, sendo a retenção, isto é, a parcela de carga adicionada que fica retida na folha de papel, a principal variável desta fase do processo, visando o melhor aproveitamento possível da carga.

O caulim é a carga mais usada e é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita. Na produção de papel de alta alvura, fatores como variáveis do processo (velocidade de descarga, consistência de entrada, etc.), propriedades do caulim, tipos e propriedades dos produtos químicos e características da polpa celulósica que irá formar o papel são importantes para que se chegue à otimização da produção para este tipo de papel.

Muito esforço tem sido feito para se achar os melhores tipos de agentes de retenção, para que estes, adicionados à massa, promovam a maior retenção de carga possível.

Por outro lado, características da polpa, tais como teor de finos e tamanho de fibra são fatores que conhecidamente influem fortemente na retenção de carga no papel.

Na produção do papel de alta alvura, a polpa celulósica utilizada é submetida a um processo conhecido como branqueamento antes da formação do papel. O branqueamento é um processo químico de clareamento da polpa celulósica que influi

em muitas das propriedades da polpa final, como a viscosidade (medida indireta de resistência da polpa), o tamanho da fibra, o teor de finos gerado, a alvura da polpa, etc.

O branqueamento de polpa celulósica através de vários estágios é um processo onde diversos produtos químicos são adicionados de forma a obter-se máximo ganho de alvura com mínimo consumo de produtos químicos e mínima degradação dos carboidratos da polpa. O reagente mais utilizado até o fim da década de 80 era o cloro elementar (Cl_2). A necessidade de se reduzir cloro no branqueamento levou os pesquisadores a testarem estágios alternativos. O estágio que apresentou melhores resultados para a redução da carga de dióxido de cloro foi a pré-hidrólise ácida da polpa, muito eficiente na remoção de ácidos hexenurônicos (HexA's) - substâncias geradas durante a polpação que geram cor na polpa. Manifestações lideradas pelo Greenpeace e pelas regiões germânicas da Europa levaram ainda ao desenvolvimento de um novo tipo de branqueamento, o TCF (totalmente livre de cloro), com principal ênfase no uso de oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio como reagentes de branqueamento. O grande problema é que este tipo de branqueamento ainda não obteve resultados economicamente viáveis para sua utilização. Entretanto uma nova tecnologia foi desenvolvida, a ECF-Light, onde a dosagem de dióxido de cloro não ultrapassa 10 kg/t de polpa absolutamente seca e outros reagentes como o peróxido de hidrogênio e o oxigênio têm suas dosagens aumentadas.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as influências de três polpas branqueadas na retenção de caulim sem a utilização de agentes de retenção e nas propriedades do papel formado para teores de caulim variando de 0 a 35%, com intervalos de 5%. As polpas avaliadas foram branqueadas através de diferentes sequências de branqueamento, sendo a polpa referência branqueada pela sequência mais utilizada industrialmente - OD(E+P)DP - a segunda branqueada com um estágio de hidrólise ácida a quente (A_{HT}), repetindo o resto da sequência referência - $OA_{HT}D(E+P)DP$ - e a terceira do tipo ECF-Light - $OA_{HT}D(E+P)P$ com 20 kg/t.a.s de peróxido no estágio final.

A não utilização de agentes de retenção justifica-se pela necessidade de se conhecer o comportamento do papel formado apenas por fibras e caulim, considerando o fato de que outros agentes químicos também influem nas propriedades do papel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Branqueamento

Segundo Dence et al. (1996), o branqueamento é um processo químico aplicado ao material celulósico para aumentar sua alvura. A alvura em questão é a reflexão da luz visível a partir de folhas formadas por fibras de celulose.

Já para Gonçalves et al. (1999), o processo de branqueamento consiste em uma sequência de etapas, onde diversos produtos químicos são adicionados de forma a obter-se máximo ganho de alvura com mínimo consumo químico e mínimo efeito prejudicial à celulose.

O branqueamento tem a função principal de aumentar a capacidade do papel para aceitar imagens impressas ou escritas e assim aumentar a sua utilidade. É também um meio de purificação da celulose, aumentando assim a sua aplicação, sua estabilidade e melhorando algumas de suas propriedades (GONÇALVES et al., 1999).

Segundo os mesmos autores, o coeficiente de absorção de luz visível por fibras de celulose de madeira é atribuído principalmente à presença de lignina na fibra, um dos principais constituintes da madeira. Segundo Dence et al. (1996), a lignina na madeira nativa é ligeiramente colorida e a lignina residual remanescente após algum processo químico de polpação é altamente colorida. Além disso, a lignina tem uma redução de alvura em função do tempo. Os processos de branqueamento aumentam a alvura da polpa através da remoção da lignina ou da descoloração da mesma.

O principal objetivo do branqueamento de celulose é atingir uma alta alvura, com objetivos secundários, para os usos particulares, como a estabilidade da alvura e a alta concentração de celulose. Esses objetivos devem ser alcançados sem comprometer a resistência do produto final.

Os custos de branqueamento devem ser adequados ao valor adicionado pelo processo. Os custos variáveis incluem os de produtos químicos, vapor e energia elétrica. O investimento inicial associado à unidade de branqueamento também deve ser levado em consideração, além de depreciação e manutenção contínua.

As reações de branqueamento podem levar à dissolução significativa de lignina e carboidratos, diminuindo o rendimento do produto final e aumentando assim o custo de produção (GONÇALVES et al., 1999).

O processo de branqueamento com multiestágios, isto é, através de sequências de branqueamento é mais usado por ser mais vantajoso do que o de único estágio, pois leva a um consumo menor de reagentes químicos, à obtenção de alvuras mais elevadas e a uma pasta celulósica menos degradada (D'ALMEIDA, 1978).

2.1.1 Tipos de sequências de branqueamento

Os tipos de sequências de branqueamento são classificados como:

- “Standard”, no qual se utiliza tanto cloro elementar como seus derivados.

Quando o cloro elementar é usado no branqueamento da celulose, como tem sido durante muitos anos, matérias orgânicas cloradas (organoclorados) são encontradas no efluente. Esses compostos não são biodegradáveis e acumulam-se nos tecidos vegetais e animais, podendo levar a alterações genéticas. Segundo Santos et al. (2001), legislações ambientais mais severas e pressões dos mercados consumidores de celulose, especialmente do mercado internacional, incentivaram a busca de alternativas para a solução desse problema.

A água industrial, utilizada em grandes quantidades no processo produtivo do papel é submetida a tratamento biológico antes de retornar aos cursos d'água. Esse tratamento, realizado em lagoas de aeração, promove a degradação de compostos orgânicos solúveis por bactérias aeróbias, solucionando parte dos problemas de poluição gerados no processo. Por outro lado, quando essa mesma água contém AOX's, o tratamento biológico não gera efeito algum sobre os mesmos, pois não são biodegradáveis (OLIVEIRA, 1993).

Desde 1980, a preocupação ambiental tem levado à regulamentação dos organoclorados nos efluentes e às pressões de mercado para aumentar ou eliminar o uso de cloro e compostos contendo cloro no branqueamento. Essas pressões ambientais têm causado mudanças drásticas na tecnologia de branqueamento, como a

entrada de novos reagentes e estudos sobre novas condições de branqueamento (SANTOS et al., 2001).

A formação de substâncias organocloradas em fábrica de celulose branqueada se dá, especialmente nos dois primeiros estágios, normalmente a cloração e a extração alcalina, devido ao uso de cloro elementar no branqueamento (OLIVEIRA, 1993).

Os compostos fenólicos clorados (clorofenóis), que representam menos que 2% dos compostos orgânicos com cloro ligado covalentemente, são os que contribuem para a toxicidade de efluentes do branqueamento juntamente com os ácidos resinosos e graxos (PIRES et al., 1993).

Tanto o nível de toxicidade como o de potencial de bioacumulação de clorofenóis sobem com o aumento do número de átomos de cloro por molécula.

Os compostos tóxicos encontrados nos efluentes podem matar ou danificar a vida aquática, possuindo também um potencial de bioacumulação que pode prejudicar organismos mais elevados na cadeia alimentar, inclusive o homem.

- “Elemental Chlorine Free” (ECF), que não utiliza o cloro elementar entre seus agentes de branqueamento, mas pode utilizar outros compostos de cloro (tal como o dióxido de cloro, o composto mais expressivamente empregado). Esse tipo de branqueamento é vantajoso para as empresas que possuem sistema externo de controle primário e secundário de efluentes - “end of pip”. Representa, de forma ampla a tendência mundial de produção de celulose química branqueada (DAHLMAN et al., 1996). Dentro desta categoria de branqueamento existe a ECF-Light, que consiste em uma baixa dosagem de dióxido de cloro, igual ou menor a 10 kg/t;

- “Totally Chlorine Free” (TCF), onde não se utiliza o cloro molecular ou quaisquer outros compostos clorados como agente de branqueamento, evita a formação de emissões indesejáveis de compostos organoclorados, possibilitando a recuperação total dos filtrados do branqueamento. Ainda não foram encontrados resultados que justifiquem economicamente a utilização deste tipo de branqueamento, sendo que o branqueamento ECF-Light foi desenvolvido exatamente para substituir este tipo de sequência até que se consigam resultados para viabilizar o branqueamento TCF.

2.1.2 Estágios de branqueamento

Os estágios de branqueamento são representados por uma letra, sendo normalmente a primeira letra do nome do reagente. Na Tabela 1 estão representados alguns dos estágios de branqueamento.

TABELA 1 - Estágios de branqueamento com seus símbolos e respectivos reagentes

Estágio	Símbolo	Reagentes
Pré-O ₂	O	Oxigênio (O ₂)
Dioxidação	D	Dióxido de Cloro (ClO ₂)
Extração alcalina com peróxido	(E+P)	Hidróxido de sódio (NaOH) e Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)
Peroxidação	P	Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)
Hidrólise Ácida a quente	A _{HT}	Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)

2.1.2.1 Deslignificação com oxigênio (O)

Conhecido também como pré-O₂, trata-se de um estágio de deslignificação à base de oxigênio pressurizado. O processo foi criado devido à necessidade de se desenvolver sequências menos agressivas ao meio ambiente. O oxigênio é o reagente mais barato utilizado no branqueamento, tendo como fator limitado a sua dosagem e a baixa seletividade, pois ataca tanto lignina como carboidrato, gerando assim uma alta queda de viscosidade, parâmetro indicador de resistência da polpa (BIERMANN, 1996).

A pré-O₂ decresce o número kappa da polpa em aproximadamente 45 a 50%, dependendo das condições utilizadas, o que reduz pela metade a necessidade de cloro no estágio subsequente de cloração. Sendo o efluente da pré-deslignificação livre de

íons cloreto, ele pode ser reciclado para o sistema de recuperação do licor negro, resultando num decréscimo de cerca de 50% da carga poluente do branqueamento (BIERMANN, 1996).

Devido à redução de aproximadamente 50% da lignina residual da polpa, o número de estágios subsequentes ao tratamento de pré-O₂ podem ser reduzidos, especialmente, se este é associado a uma extração oxidativa com oxigênio que reduz a cor do efluente (SENAI, 2001).

A introdução do branqueamento com oxigênio substitui dois estágios de uma seqüência convencional de branqueamento, que representa uma redução significativa no alto custo de investimento necessário à instalação da pré-O₂ e também há um significativo decréscimo no custo do tratamento do efluente de branqueamento. Sob o aspecto energético, a fabricação de oxigênio requer menos energia do que a necessária na preparação de quantidade equivalente de cloro, o que torna o oxigênio um reagente mais barato do que os compostos clorados aos quais substitui (MCDONOUGH, 1983).

2.1.2.2 Dioxidação (D)

O dióxido de cloro é utilizado geralmente no início e também no final da seqüência de branqueamento. Trata-se de um reagente muito seletivo, proporcionando alvuras elevadas e ótimos resultados de viscosidade (D'ALMEIDA, 1988). Biermann (1996) relatou a seletividade do dióxido de cloro, indicando como ponto negativo o alto custo de obtenção do reagente.

Em condições normais de temperatura e pressão é um gás amarelo, muito corrosivo e tóxico (FENGEL et al., 1989). Os autores ainda ressaltam que o gás puro se decompõe à uma temperatura de 30°C e explode à uma temperatura superior a 50°C.

O branqueamento com dióxido de cloro é geralmente efetuado em solução ácida. A acidez no estágio de dioxidação desempenha o papel mais importante na eficiência do tratamento químico e na degradação da celulose (IPT, 1988).

O dióxido de cloro reage com a lignina por oxidação, tendo como resultado a formação de ácidos carboxílicos que são altamente hidrofílicos, sendo removidos após a extração (SPENGEL et al., 1994). Ainda, segundo os mesmos autores, durante a

reação do dióxido de cloro com a polpa, há a formação de ácido hipocloroso, o qual é parcialmente convertido em cloro elementar por hidrólise. A formação de ácido hipocloroso, segundo os mesmos autores, está relacionada com o pH, pois, quanto menor for este valor, maior será a sua presença e, conseqüentemente, maior a quantidade de cloro elementar. O cloro elementar reage com a lignina através de reações de substituição aromática, deslocamento eletrofílico e oxidação.

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

O objetivo da extração alcalina é remover os componentes coloridos da polpa celulósica parcialmente branqueada, solubilizando-os em álcali após a oxidação ocorrida em estágio anterior.

Em sequências de branqueamento que empregam reagentes clorados, normalmente utiliza-se mais de uma extração alcalina. Durante a extração remove-se a lignina clorada e também a lignina oxidada, proporcionando assim uma maior estabilidade de alvura nos próximos estágios e um menor consumo de reagentes químicos (GOMES, 2006). Segundo Biermann (1996), a extração alcalina se torna mais eficiente com relação à remoção da lignina caso oxidantes nucleófilos sejam adicionados ao licor de extração, como o peróxido de hidrogênio.

O peróxido de hidrogênio é empregado com o mesmo objetivo do oxigênio, ou seja, diminuir a carga de reagentes clorados e melhorar as características da pasta branqueada. Sua ação deslignificante é mais discreta quando comparado ao oxigênio. Por isso, é aplicado geralmente na segunda extração alcalina, com o objetivo específico de se obter uma pasta de alvura final mais elevada e reduzir a quantidade de dióxido de cloro do estágio final (DANILAS et al., 1985).

Quando se procede à extração alcalina com peróxido, pode-se dispensar a estabilização (silicato, íons metálicos, magnésio e agentes quelantes); isto é compensado, pela adição de excesso de peróxido que reage com metais e materiais orgânicos dissolvidos; a simplificação operacional justifica, assim, um gasto adicional com o oxidante. O fator que impede a ampla aplicação do peróxido é o seu custo superior a outros agentes de branqueamento, que deve ser compensado pela economia

em dióxido de cloro e também pela geração de efluentes de menor toxidez e de tratamento mais fácil (PAPAGEORGES, et al., 1979). A aplicação de peróxido na extração contribui para a redução de 50% da cor do efluente alcalino (DANILAS et al., 1985).

2.1.2.4 Peroxidação

Aumentando a dosagem de peróxido de hidrogênio, a quantidade de reagentes químicos de branqueamento (como o cloro) é reduzida, resultando na diminuição da carga de cloro nos efluentes.

A manutenção, aplicação e versatilidade do peróxido de hidrogênio constituem as principais vantagens de se utilizar este reagente, além de sua natureza relativamente não tóxica. O reagente é pouco volátil e sua decomposição gera apenas água e oxigênio. O alto custo de obtenção é a sua desvantagem (BIERMANN, 1996).

O peróxido, além de reagir com a lignina, reage também com os carboidratos, podendo ocasionar despolimerização terminal em suas cadeias.

O íon hidroperóxido (OOH^-) é a espécie ativa do branqueamento com peróxido. Por esta razão, o branqueamento ocorre em meio alcalino, o que favorece o aparecimento do hidroperóxido.

A decomposição do peróxido é controlada pela adição de materiais tais como silicato de sódio, sulfato de magnésio e agentes quelantes. O efeito benéfico de agentes quelantes é geralmente creditado às suas habilidades em desativar metais de transição que catalisam a decomposição do peróxido (SENAI, 2001).

Süss et al. (2000) relataram, considerando este estágio como final, algumas vantagens em utilizá-lo para substituir o dióxido de cloro, tais como economia de dióxido e melhor estabilidade de alvura da polpa produzida.

Carvalho et al. (2008) também apresentaram como vantagem de se utilizar peróxido no final da sequência as melhores condições de refino apresentadas pela polpa produzida.

Loureiro et al. (2008) atribuíram a maior refinabilidade e a maior resistência da polpa produzida com um estágio P final à melhor capacidade de inchamento da fibra,

que é causado por uma maior quantidade de grupos carboxila na forma ionizada e pelo aumento da pressão osmótica na parede da fibra aos contra-íons carboxilados.

Eiras et al. (2008) afirmaram que o uso de oxidantes eletrofilicos para remover HexA's e o uso de um estágio oxidante final de natureza nucleofílica, tal como o peróxido de hidrogênio, para extrair as substâncias redutoras remanescentes e para oxidar potenciais cromóforos, é vantajoso para a estabilidade da alvura de polpas de eucalipto branqueadas.

2.1.2.5 Hidrólise ácida a quente (A_{HT})

A principal alternativa comercial proposta para reduzir o teor de HexA's é uma hidrólise ácida da polpa antes do branqueamento (SILTALA et al., 1998). O uso de um estágio de hidrólise ácida antes do branqueamento pode reduzir o número kappa em até 50%, resultando em redução de demanda de reagentes químicos utilizados no branqueamento, tanto em sequências ECF como TCF (VUORINEN et al., 1996). Além disso, o estágio ácido tem potencial para elevar o teto e a estabilidade de alvura da polpa branqueada. A economia de reagentes químicos pode ser significativa, sendo esta a principal vantagem econômica de incluir um estágio ácido no branqueamento, particularmente em unidades industriais com limitações na capacidade geradora de dióxido de cloro (RATNIEKS et al., 1997).

A hidrólise ácida da polpa para remoção dos HexA's pode causar perdas de viscosidade e rendimento (SILVA, 2001).

Ventorim et al. (2009) concluíram que o estágio ácido promove uma economia de 23% no consumo do dióxido de cloro utilizado na sequência $OA_{HT}D(E+P)DD$, mostrando ser um importante meio de redução de custo ou aumento da produção da polpa branqueada. Na mesma pesquisa os autores ressaltam que a sequência apresentou efeito positivo na reversão de alvura da polpa branqueada, mas com um pequeno efeito negativo no rendimento e na viscosidade da polpa.

Visto que o dióxido de cloro é mais caro que o ácido sulfúrico comumente utilizado no estágio A_{HT} , além de reduzir custos ainda promove a diminuição de AOX nos efluentes.

Ykeda et al. (1999) concluíram que o estágio ácido remove tanto lignina quanto HexA's, contribuindo assim com uma satisfatória redução do número kappa, uma vez que essas duas substâncias são as maiores responsáveis pela cor da polpa.

2.1.3 Ácidos hexenurônicos

Os ácidos hexenurônicos (HexA's) são formados durante a polpação alcalina pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos presentes nas cadeias de xilanas. Sua presença interrompe a reação de despolimerização terminal preservando assim o rendimento da polpa em estágios alcalinos.

As cadeias laterais substituintes das xilanas (tanto o ácido 4-O-metilglicurônico nas madeiras de fibras curtas como as arabinoses nas madeiras de fibra longa) dificultam a degradação alcalina como mostra a FIGURA 1.

Fonte: Johansson & Li, 1977

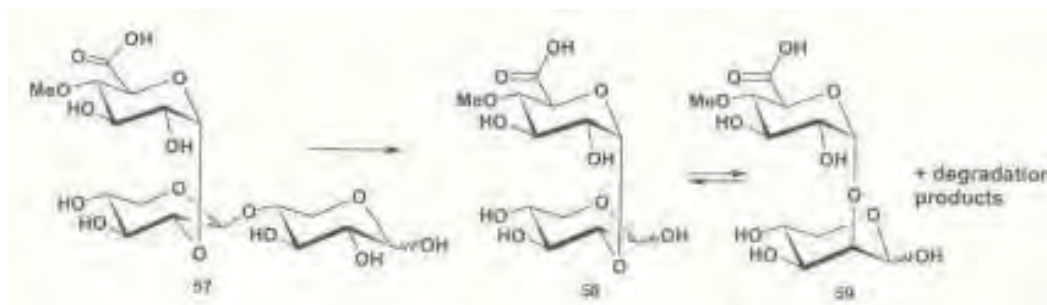


Figura 1 - Despolimerização terminal devido à reação no grupo lateral da xilana

Chai et al. (2001) demonstraram que a distribuição dos ácidos urônicos em xilanas de madeira de fibra longa é aleatória e nas xilanas de madeiras de fibra curta é regular, com isso pode-se dizer que a polpa de fibra longa pode ser mais afetada pela reação de despolimerização terminal do que a polpa de fibra curta.

Em cozimentos alcalinos, a estrutura das hemiceluloses é extensivamente modificada, dentre outras reações pela degradação parcial dos seus grupos laterais.

Estruturas contendo ácidos carboxílicos são encontradas em hemiceluloses e lignina. Elas são mais frequentes nas xilanas, onde ocorrem nas formas de ácidos urônicos (TELEMAN, 1995).

As principais estruturas de ácido carboxílico que ocorrem nos polissacarídeos da madeira são os grupos de ácidos glicurônicos, usualmente na forma dos ácidos monometil éter, 2-O-(4-metil- α -D-glicopiranosilurônico) e galacturônico (Figura 2).

Fonte: Browning, 1967

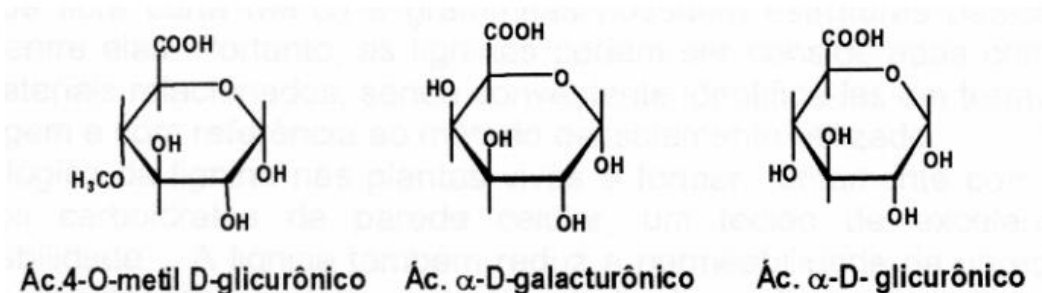


Figura 2 - Principais estruturas de ácidos carboxílicos que ocorrem nos polissacarídeos da madeira

O conteúdo total de unidades de ácidos urônicos presentes na madeira está em torno de 4-5% da madeira seca (VENTORIM, 2008).

As condições de polpação que mais influenciam o conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa são álcali ativo, sulfidez e temperatura. A Figura 3 mostra o mecanismo da degradação dos ácidos hexenurônicos em meio alcalino.

Enquanto que as unidades de ácido glicurônico predominam nas xilanas presentes na madeira, as de ácido galacturônico são constituintes das pectinas (BROWNING, 1967). A principal modificação detectada durante o cozimento Kraft é a conversão do grupo 2-O-4-metil- α -D-glicopiranosilurônico, presente nas laterais das cadeias de xilanas, em ácido 4-deoxi- β -threo-4-hexenurônico, via β -eliminação do grupo metoxila (VUORINEN et al., 1996).

Segundo Chakar et al. (2000), o total de ácidos carboxílicos em polpas Kraft convencionais de pinus com kappa 25 varia entre 110 e 120 mmol/kg dependendo das condições de cozimento.

Fonte: Ventorim, 2008

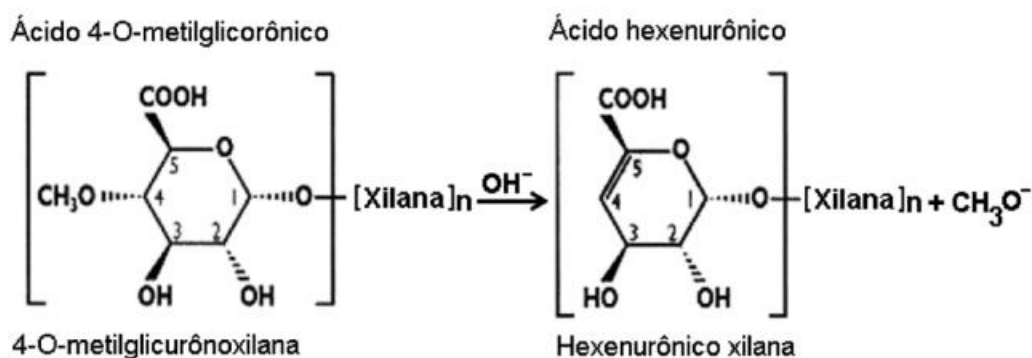


Figura 3: Conversão do 4-O-metilglicurônóxilana em ácido hexenurônico

Sixta (2006) reportou que para uma polpa kraft de pinus contendo 8% de xilanas, 28% do seu total de ácidos carboxílicos é proveniente dos ácidos urônicos. Na composição dos ácidos urônicos dessa mesma polpa, 88% dos ácidos carboxílicos são oriundos dos HexA's.

Para minimizar os efeitos negativos da presença dos HexA's na polpa no processo de branqueamento torna-se necessária a introdução de uma etapa de hidrólise ácida seletiva na sequência de branqueamento escolhida. Tanto para sequências ECF (livre de cloro elementar) como TCF (totalmente sem cloro) essa hidrólise é importante na redução de custos com reagentes químicos. Vantagens como remoção de metais da polpa, aumento da estabilidade da alvura e redução da formação de oxalato de cálcio causador de incrustações no processo são obtidas através da implementação desta etapa ácida no branqueamento (COSTA et al., 2001).

Segundo Sixta (2006), é típico de polpas kraft de madeira de fibra curta seu teor relativamente alto de grupos de ácido hexenurônico (HexA's), ligados à cadeia principal de xilana. Diferentemente da polpação de madeira de fibra longa, na polpação de madeira de fibra curta a redução do teor de HexA's parece ocorrer somente com números kappa muito baixos, que normalmente são obtidos durante processos de polpação comercial.

Gellerstedt e Li (1997) confirmaram que uma porção substancial do número kappa de polpa kraft de birch estava relacionada ao material presente nas cadeias das xilanas. Os mesmos autores apresentaram um mecanismo de reação para o consumo teórico de permanganato de potássio pelos HexA's (Figura 4).

Ao realizar o estudo de consumo de permanganato de potássio por composto o resultado obtido é que cada 10 μmol de HexA's presentes em 1 grama de polpa contribui com 0,84 unidades de número kappa. Para polpa kraft de birch a relação obtida foi de 0,86 unidades de kappa para cada 10 μmol de ácidos HexA's, valor bastante próximo ao obtido por estudo de compostos modelo (GELLERSTEDT & LI, 1997).

Fonte: Gellerstedt & Li, 1997

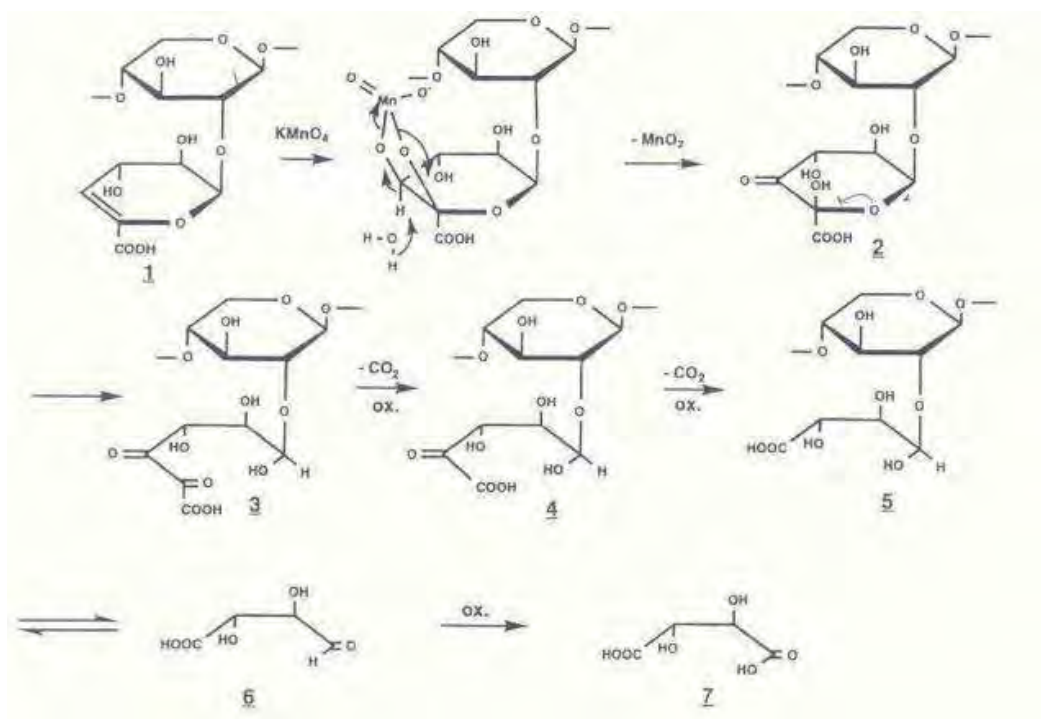


Figura 4: Oxidação do ácido hexenurônico por permanganato de potássio

Costa e Colodette (2002), fracionaram o permanganato consumido na análise do número kappa observando que aproximadamente 48% de seu consumo é correspondente ao teor de HexA na polpa (Figura 5).

Fonte: Colodette, 2002

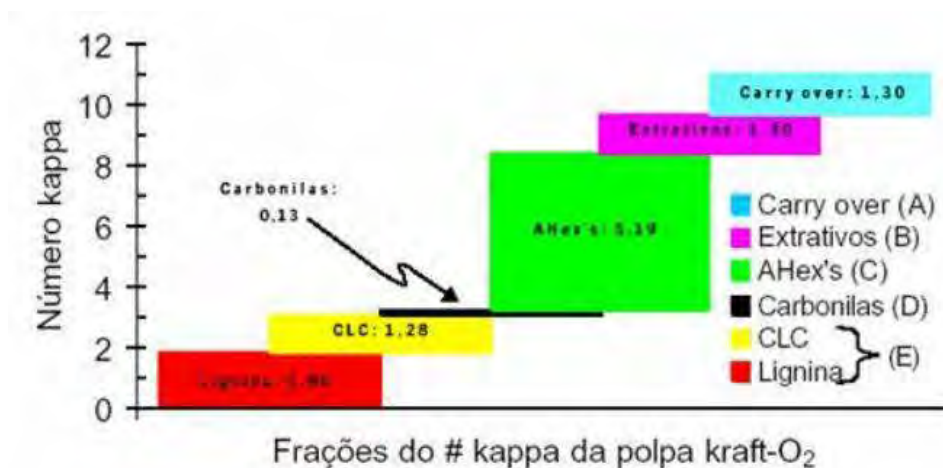


Figura 5: Consumo de permanganato de potássio durante teste de número kappa, pelos principais grupos cromóforos da polpa kraft-O₂.

Devido à presença de duplas ligações em sua estrutura, os HexA's podem reagir com vários oxidantes inclusive reagentes convencionalmente utilizados no branqueamento de polpa celulósica, os quais agem por ataque eletrofílico, como cloro, dióxido de cloro, ozônio, perácidos, etc. Estas substâncias reagem com duplas ligações dos HexA's, que são subsequentemente hidrolisadas em posteriores estágios alcalinos do branqueamento (BUCHERT et al., 1995).

Ventorim et al. (2006), depois de estudarem a influência dos HexA's e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio concluíram que o valor do número kappa inicial, o teor de lignina e o teor dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom não apresentam correlações significativas com a eficiência, seletividade e rendimento da pré-O₂ e que, durante a pré-O₂ a redução do número kappa ocorre, predominantemente, pela retirada de lignina da polpa, sendo mínima a remoção dos ácidos hexenurônicos.

Buchert et al. (1995), avaliando o efeito do branqueamento sobre o teor de HexA's de uma polpa kraft, também relataram que estágios alcalinos como oxigênio e peróxido não levam a reações com os HexA's.

Observou-se também que alvuras mais elevadas foram obtidas nas polpas com menor teor de HexA's. Os autores mostram que quanto menor o número kappa, maior

a alvura e isso deve ser atribuído ao fato de que o HexA consome permanganato de potássio durante a determinação do número kappa.

2.2 Utilização de aditivos na produção de papel

O termo aditivo refere-se a substâncias que não tenham como denominação específica, adesivo ou água na produção de papel. Aos aditivos pertencem dispersantes, controladores de espuma, modificadores de viscosidade, insolubilizadores, lubrificantes, agentes preservativos e, principalmente, agentes de cobertura e cargas (IPT, 1988).

2.2.1 Cargas minerais

A incorporação de materiais minerais de baixa granulometria à suspensão de fibras celulósicas durante a formação do papel é uma técnica muito antiga, e tornou-se imprescindível para a obtenção de papéis de uso cada vez mais específico.

Essas cargas têm como finalidade básica propiciar maior uniformidade à superfície e melhorar as características tais como alvura, lisura, opacidade, fornecendo ainda melhores condições para uma boa impressão (KUAN et al., 1988).

Naturalmente, o pigmento deve ser livre de impurezas, apresentando uma coloração ou alvura aceitável. Um material com alto índice de refração apresenta melhores características de opacidade e alvura. As partículas devem ser quimicamente inertes, evitando reações com outros materiais usados na fabricação do papel ou nas operações posteriores de conversão e impressão.

A escolha do tipo de pigmento a ser utilizado dependerá das suas características, e estas determinarão a viabilidade da produção do tipo de papel desejado.

As cargas podem ser adicionadas diretamente nos refinadores sob a forma sólida ou em suspensão aquosa, sendo que esta última apresenta melhores condições de manipulação. Adicionar os pigmentos nos refinadores durante a fase de preparação da massa é uma prática muito comum, embora algumas fábricas costumem utilizar o

tanque de massa ou a própria bomba dosadora como ponto de adição da suspensão do pigmento.

O tipo de enchimento usado no papel depende de muitos fatores, incluindo o desempenho e custo, mas as principais opções incluem caulim, carbonato de cálcio natural (GCC), carbonato de cálcio precipitado (PCC), giz, talco e caulim calcinado (IMERYS, 2008).

Um alto desempenho ótico pode ser alcançado por pigmentos agregados, como o PCC ou caulim calcinado, mas estes costumam gerar uma maior redução da força, portanto, apenas baixos níveis deste tipo de carga podem ser utilizados (IMERYS, 2008). Em contra partida, pigmentos “puros”, tais como o caulim ou o talco podem ser utilizados em níveis de carga significativamente maiores porque têm menos efeito sobre a ligação interfibrilar. A substituição de fibras por cargas tem um efeito significativo sobre a rugosidade e a porosidade. A interação entre a cor do revestimento e a base é afetada e existe um potencial para aumentar o desempenho global do papel, garantindo que o revestimento apresente um melhor resultado (IMERYS, 2008).

Os principais aditivos usados como cargas são o caulim, o carbonato de cálcio e o talco. O caulim é o aditivo predominante, podendo ser empregado sozinho ou em combinação com outros tipos de aditivos.

2.3 Caulim

Caulim (Figura 6) é definido como um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita, que apresenta características especiais que permitem sua utilização no processo produtivo de papel, cerâmica, tintas, etc. Também podem ocorrer os minerais do grupo da caulinita, como diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita (GOMES et al., 1996). Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sobre a forma de impurezas, desde traços até a faixa de 40 – 50% em volume, consistindo de modo geral de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc (DNPM, 2001).

A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4. O caulim é formado essencialmente pela caulinita, apresentando em geral cor branca ou quase branca devido ao baixo teor de ferro (KULAIF, 2004). Essa estrutura química lhe confere, entre outras, as seguintes características: inércia química, alvura, capacidade para cobertura, baixa condutividade térmica e elétrica, sendo pouco abrasivo e de baixo custo (Luz & Chaves, 2000).

Fonte: IMERYS, 2008



Figura 6 – Fragmento de Caulim em sua forma natural

Tantas características tecnológicas fazem do caulim um bem mineral com vasto campo de aplicação industrial. A indústria de papel é a principal consumidora de caulim, contribuindo com cerca de 45% do mercado mundial (LUZ & CHAVES, 2000).

O caulim é utilizado tanto como agente de enchimento - “filler” - no preparo de papel, como agente de revestimento - “coating” - para papel “couché”, sendo que no presente trabalho abordaremos apenas o caulim do tipo “filler”.

2.3.1 Propriedades Mineralógicas

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM (2001), as principais características mineralógicas do caulim são:

Granulometria – é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menos que 0,2 microns);

Cristalinidade – apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;

Densidade Real – 2,6 g/cm³ ;

Ponto de Fusão – de 1.650 a 1.775°C;

Resistência Mecânica – baixa em relação às outras argilas;

Plasticidade – menos plástico que as demais argilas.

2.3.2 Caulim do tipo “filler” utilizado na produção de papel

Segundo Da Luz et. al (2003), “a rigidez nas especificações dos caulins depende do uso a que se destinam”. A indústria do papel divide os caulins em duas categorias de granulometria: fino com 90% < 2 µm e grosso com 50% < 2 µm.

Ainda, segundo o mesmo autor, o caulim do tipo carga (filler) deve possuir as seguintes especificações:

- caulinita > 90%, teor de Fe₂O₃ e TiO₂ < 1%
- baixo teor de quartzo (1-2%)
- Alvura > 80% ISO

Os caulins provenientes de diferentes depósitos variam quanto ao teor de impurezas coloridas, quartzo, mica e outros minerais, modificando a alvura e a viscosidade do produto final. Bons caulins brutos podem ser purificados por flotação a ar seco, resultando em material de carga bem econômico, com alvura de 79 a 81 °GE, e com 50 a 68% de partículas de tamanho inferior a 2 µm, como mostra a Tabela 2.

O mercado norte-americano utiliza como padrão, os valores de alvura determinados em °GE, enquanto o mercado europeu, o asiático e o australiano utilizam

os valores determinados na escala ISO. Na indústria de papel, a faixa de alvura do caulim aceitável é entre 80 e 93% ISO (KULAIF, 2004).

O tamanho das partículas é comumente determinado pelo método de sedimentação da suspensão aquosa, e expresso em termos de diâmetro esférico equivalente, embora as partículas de caulim não sejam esféricas. As partículas maiores são as mais adequadas para carga (Figura 7).

Tabela 2 – Propriedades típicas de caulim para carga

Propriedade	Valor
Alvura (°GE)	77-81
Resíduo Máximo em Peneira	
200 mesh	0,05%
325 mesh	0,50%
Distribuição das partículas	
Inferior a 10 µm	80-90%
Inferior a 5 µm	70-85%
Inferior a 2 µm	50-70%
Inferior a 1 µm	35-60%

Fonte: Kuan et al. (1988)

O caulim para carga apresenta um teor de 0,2 a 1% de ferro, e de 1,5 a 2,0% de titânio, ambos sob a forma de óxido.

Como carga, o caulim é utilizado para reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para produção do papel, além de proporcionar melhorias nas características de impressão do papel, bem como impermeabilidade e receptividade à tinta (LOUGHBROUGH, 1993).

A Tabela 3 apresenta a quantidade de carga utilizada por diferentes tipos de papéis (Hanson, 1996). A quantidade de carga a ser adicionada à massa fibrosa é limitada. A partir de certo nível, a resistência do papel diminui, devido à interferência dos minerais com as ligações das fibras. Tal fato também pode existir quando ocorre a presença de partículas com tamanhos excessivamente pequenos (KENDAL, 1995).

Fonte: Kuan et al. (1988)

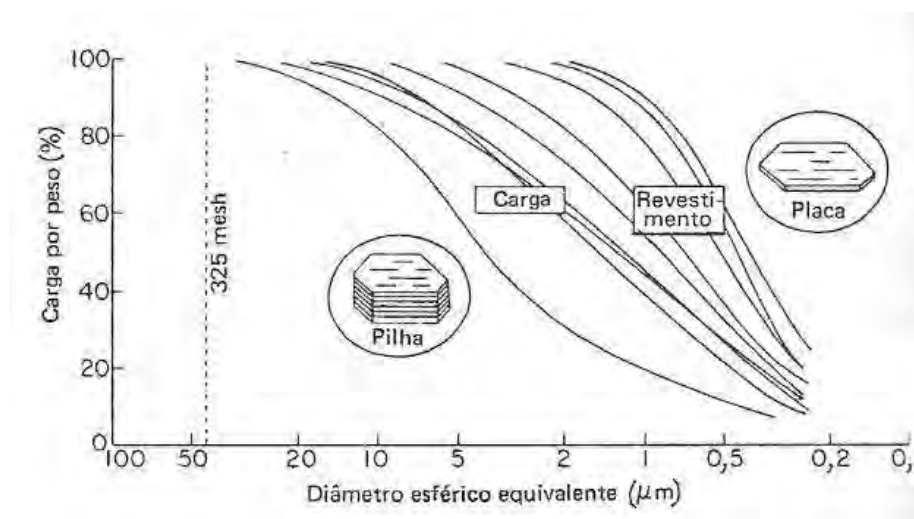


Figura 7 – Distribuição do tamanho de partícula (carga e revestimento)

A adição de enchimento à base de papel significa substituir a fibra, por isso alguma diminuição na força e na massa (fibra tem uma densidade menor do que a carga mineral), deve ser esperado.

Tabela 3: Quantidade de carga utilizada em diferentes tipos de papel

Tipo de Papel	Carga (% peso)
Papel para revistas e jornais	0-12
Oriundo de pasta mecânica, não revestido	0-35
Oriundo de pasta mecânica, revestido	30-50
Oriundo de pasta química, não revestido	15-30
Oriundo de pasta química, revestido	25-50

Fonte: Hanson, 1996

Segundo a IMERYS (2008), os níveis de enchimento em geral variam de 5 a 25%. Como os produtores de papel estão sob crescente pressão financeira, existe um potencial para reduzir os custos através da substituição da fibra celulósica com enchimentos. No entanto, isso só pode ser feito se as propriedades do papel, como propriedades de resistência mecânica, propriedades óticas, dentre outras, mantiverem seus valores em níveis aceitáveis.

2.4 Retenção de caulim

A retenção é um fator-chave na produção de papel. O objetivo do controle de retenção é regular a passagem de sólidos (fibras, finos e cargas) junto à água nas telas de formação do papel. A retenção também contribui com a diminuição da variabilidade tanto da gramatura como do teor de cinzas ao longo do papel (IPT, 1988).

2.4.1 A influência do teor de finos na retenção de carga

Jaycock et al. (1976) descobriram que a quantidade de finos na polpa celulósica “influi profundamente na retenção de aditivos de preenchimento”.

Tao et al. (2007) reportaram que a quantidade de finos na polpa aumenta a retenção de cargas minerais. Os autores ainda afirmam que o teor de finos contribui com as propriedades de resistência, bem como com as propriedades óticas do papel. O ponto negativo apontado pela pesquisa foi uma significativa redução na drenagem de acordo com o aumento do teor de finos.

É inevitável que uma parte das fibras, que são trituradas e cortadas durante a refinação produza finos. A porcentagem de finos antes da refinação gira em torno de 5%, podendo ser maior de acordo com o tipo de fibra e o tratamento que recebeu (IPT, 1988).

Entretanto, as opiniões sobre os finos entre pesquisadores é bastante divergente, devido ao fato de que melhoram as propriedades óticas do papel, sem considerável influência na resistência ao rasgo. Por outro lado, os finos diminuem a drenabilidade e interferem na medição do grau de refinação devido ao fato de passarem pela tela durante a medição (IPT, 1988).

2.4.2 Influência do teor de carga na drenagem de água durante a formação da folha

A remoção de água é um processo caro em termos de energia, mas a quantidade relativa de energia necessária para drenagem, prensagem e secagem não são os

mesmos. Embora pequena parcela do total de água (cerca de 1% ou menos) é removida na seção de secagem, o consumo de energia nesta parte é intenso (KARLSSON, 2000).

Britt et al. (1986) relataram que cerca de 60% do consumo de energia, ou cerca de 80% do consumo de vapor em fábricas de papel, ocorre na seção de secagem.

Normalmente, a relação entre o custo de energia na seção de secagem e na seção de prensagem é mais do que 15:1 (BERMOND, 1997). O autor ainda sugere que, para 1% de aumento do teor de sólidos na seção de prensagem, 4% de energia pode ser economizado na seção de secagem.

Portanto, qualquer melhoria na remoção de água durante a prensagem resulta diretamente em redução considerável de custos na fabricação de papel.

Segundo Liimatainen et al. (2006) citados por Dong et al. (2008), aumentar o teor de sólidos da massa e melhorar a velocidade de secagem são dois meios efetivos para reduzir o custo de energia de secagem. Os autores afirmam que a adição de carga na fabricação de papel pode melhorar a drenagem da água e diminuir custos durante a prensagem e a secagem.

Dong et al. (2008) reportaram que ao nível de 20% de carga mineral, o tempo de drenagem diminui em 20% comparado ao tempo de drenagem sem a adição de carga. Os autores também afirmaram que com 23% de carga, o teor de sólidos aumentou 5 pontos, o que levou a uma economia de 682,4 kJ por kg de papel seco e à diminuição de 15% do tempo de secagem.

Sugere-se que a presença de cargas dentro das fibras pode reduzir a capacidade de retenção de água pelas fibras, levando a uma rápida drenagem e à maiores taxas de secagem (DONG et al., 2008).

Como podemos ver, por um lado os finos diminuem a drenabilidade durante a formação da folha. Por outro lado, aumenta a retenção de cargas minerais, que por sua vez aumentam a drenabilidade durante a formação da folha.

Cabe a futuras pesquisas a tarefa de achar o ponto de equilíbrio para esta questão, sem deixar de levar em conta os efeitos de outros produtos químicos utilizados na fabricação de papel.

2.5 Influência do branqueamento na geração de finos

Segundo Foelkel (2009), os finos são partículas significativamente menores que as fibras. Consistem de elementos anatômicos da madeira, tais como as células de parênquima ou pedaços de fibras criados pelo colapso ou quebras de alguma parte das fibras. Temos, entre as células parenquimatosas, as de origem do parênquima axial e do raio medular (parênquima radial). Alguns pequenos elementos de vaso ou fibras ainda muito curtas (em formação ou próximas à medula do xilema) podem também ser medidas e consideradas como finos.

Mesmo quando a polpa ainda sequer foi refinada, ela já contém quantidades significativas desses finos que são denominados finos primários. Os finos primários consistem então de células de parênquima, fibras pequenas e fibras quebradas/partidas e alguns elementos de vaso (os mais curtos e estreitos). Muitas dessas fibras quebradas e pontas de fibras se formam durante a picagem da madeira, que cortam a mesma em cavacos (FOELKEL, 2009).

Segundo o mesmo autor, os finos secundários são as partículas pequenas geradas pelo refino e intenso tratamento mecânico que as polpas sofrem na fabricação do papel. Alguns dos principais efeitos da refino são: o corte e achatamento das fibras, a liberação das fibrilas (desfibrilamento) e o rompimento da parede celular (micro-fraturas). As dimensões das fibras se alteram tanto no seu comprimento, como em sua largura. Essas ações mecânicas aumentam a ligação entre as fibras, coisa fundamental para o aumento das resistências das folhas de papel.

Os finos desempenham papel fundamental nesse processo de ligação entre fibras, pois sendo elementos menores e com muito maior área superficial (por unidade de peso), distribuem-se muito bem na estrutura da folha, colaborando para o aumento dos pontos de contato entre as partículas presentes (LIN, 2007).

Os finos primários das polpas químicas são bastante hidrofílicos em função dos maiores teores de hemiceluloses que possuem. Como as paredes das células de parênquima possuem baixa proporção da camada S2 (a mais rica em celulose e em cristalinidade), esses finos são mais plásticos e com muito maior propensão a terem cargas iônicas superficiais. Os finos primários possuem área superficial

substancialmente menor do que os finos secundários. Por isso, eles são menos efetivos em desenvolver ligação entre fibras apenas por sua presença (FOELKEL, 2009).

Existe também uma grande diferença na carga iônica entre os finos primários de polpas branqueadas e não branqueadas. Como os finos não branqueados possuem alta proporção de ácidos HexA's em suas paredes, a sua carga é definitivamente maior que os mesmos finos primários após o branqueamento e destruição desses ácidos.

Almeida (2003) afirma que o branqueamento que utiliza maior carga alcalina em sua sequência gera maior teor de finos e maior degradação da polpa.

Lin et al. (2007) reportaram que além do teor de finos o outro fator responsável pela retenção de “fillers” é o tamanho das fibras, sendo que um menor tamanho de fibra tende a diminuir os espaços na superfície do papel, resultando assim em uma maior retenção.

2.6 Influências do caulim filler nas propriedades do papel formado

A substituição de fibras de base com cargas gera um efeito significativo sobre a rugosidade e a porosidade. A interação entre a cor do revestimento e a base é afetada, mas existe um potencial para a adição de caulim sem que tais efeitos ocorram. Por outro lado, a adição de caulim resulta em um papel mais liso, com um brilho maior, e principalmente com um custo de produção menor (Luz & Chaves, 2000). Segundo a IMERYS (2008), a utilização do caulim, além de ser um mineral de alto brilho, também permite um aumento no brilho das fibras, o que possibilita tornar o processo de branqueamento mais econômico (diminuição no custo de reagentes, tempo e energia na produção), sem que haja perda no desempenho ótico do papel.

Klungness et al. (1995) reportaram que o aumento no percentual de caulim diminui a reversão de alvura no papel. Já Hubbe et al. (2004), dizem que a distribuição do caulim na formação da folha é um fator muito importante, podendo afetar positivamente a lisura, a capilaridade, a resistência ao ar e a opacidade.

Fordsmann et al. (2006) também demonstraram que a distribuição da carga na formação da folha altera significativamente a receptividade à tinta do papel, fator extremamente importante.

Fonte: adaptado de LUZ et al., 2005

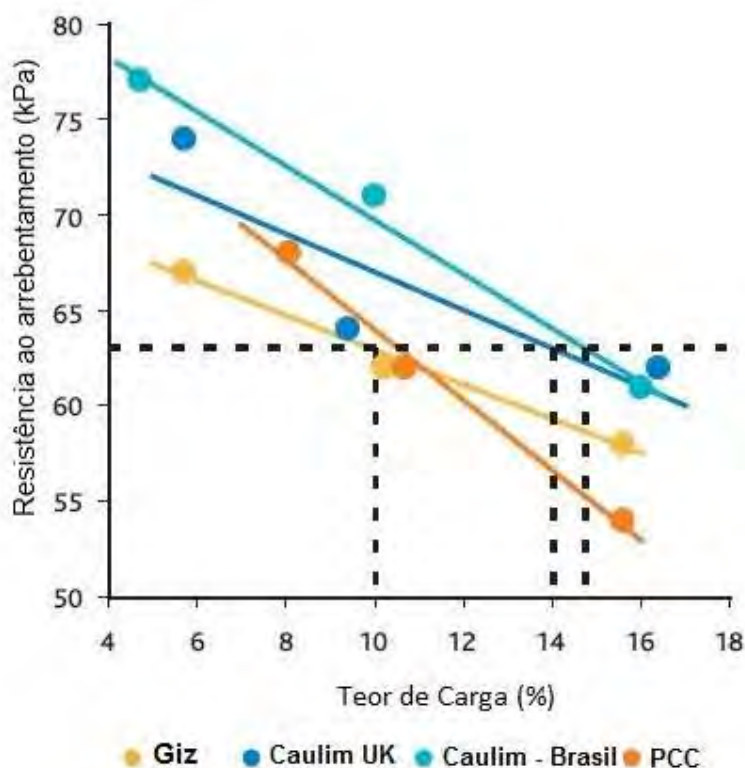


Figura 8 – Teor de diferentes tipos de carga x resistência ao rasgo do papel

Uma pesquisa realizada por Luz et al. (2005), com uma série de papéis LWC (Light Weight Coated) de 40 g/m^2 preparados com fibras Kraft TMP (pasta mecânica) e quatro tipos de cargas diferentes, variando de 5 a 15% concluiu principalmente que:

- ✓ A resistência do papel diminui significativamente com a substituição da parcela de fibras (5-15%) por carga. Para alcançar uma dada resistência ao rasgo do papel, apenas cerca de 10% de giz ou PCC pode ser usado. Entretanto, é possível adicionar cerca de 14,5% dos caulins do Reino Unido do Brasil, como mostra a Figura 8.
- ✓ Aumentar o nível de enchimento também tende a aumentar a porosidade da base. No entanto, este efeito é significativamente reduzido quando se utiliza caulim, pois, mesmo quando os níveis de carga mais elevados são

utilizados, a porosidade ainda pode ser controlada, através do controle granulométrico, como mostra a Figura 9.

Fonte: LUZ et al., 2005

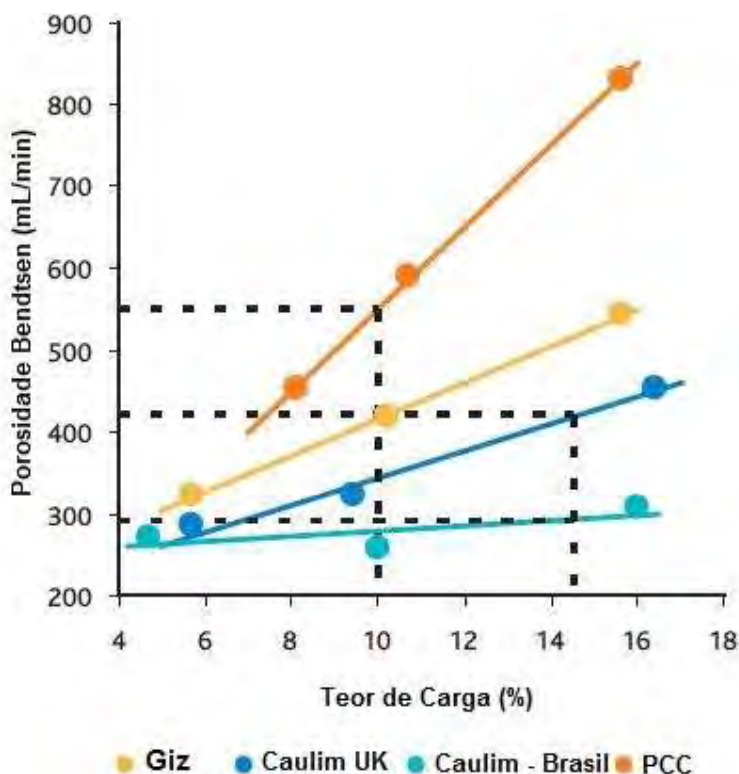


Figura 9 – Teor de diferentes tipos de carga x Porosidade Bendtsen do papel

- ✓ Finalmente, o autor concluiu que aumentar o nível de enchimento melhora o desempenho ótico e a lisura do papel, mas também o fragiliza, tornando-o mais poroso e menos volumoso.

O autor ainda ressalta que a seleção de um enchimento adequado, tal como o caulim puro, pode permitir maiores níveis de carga a serem utilizados com sucesso.

A idéia do presente trabalho não é analisar tais agentes e sim o compósito formado apenas por polpa celulósica e caulim, visto que a adição de outros produtos químicos poderia interferir nos resultados das análises. Portanto, todos os corpos de prova foi produzido sem agentes de retenção ou qualquer outro tipo de produto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polpa celulósica

A polpa utilizada foi fornecida pela Votorantim Celulose e Papel (VCP). Trata-se de polpa Kraft de eucalipto pré-branqueada com oxigênio. As propriedades da polpa após o branqueamento com oxigênio são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades da polpa celulósica inicial

Propriedade	Valor
Alvura	60,7% ISO
Viscosidade	27,3 cP
Número Kappa	11

O caulim utilizado foi fornecido pela Imerys do Brasil Ltda. Trata-se de um caulim comumente utilizado como carga por várias empresas do setor de fabricação de papel. As propriedades do caulim são apresentadas a seguir na Tabela 5.

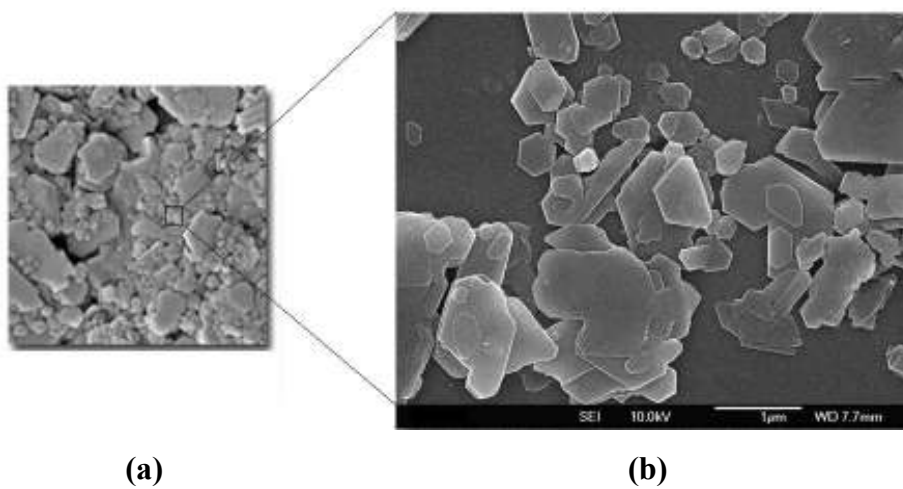


Figura 10 - Caulim utilizado como carga. Escalas: (a) 10 μm ; (b) 1 μm .

Tabela 5 - Propriedades do caulim utilizado como carga

Propriedade	Valor
Alvura	88% ISO
Partículas menores que 2 µm	45%
Abrasividade	Muito baixa

O trabalho foi desenvolvido no laboratório de celulose e papel do “Campus Experimental de Itapeva-SP da UNESP.

3.2 Métodos

3.2.1 Branqueamento

3.2.1.1 Condições gerais de branqueamento

Foram adotadas três sequências de branqueamento: $D_0(E+P)DP$, $A_{HT}D_0(E+P)DP$ e $A_{HT}D(E+P)P$. Para cada sequência, quantidades e condições de estágios variaram. As condições gerais de branqueamento da sequência referência - $D_0(E+P)DP$ são apresentadas pela Tabela 6.

Tabela 6 – Condições gerais de branqueamento da sequência referência

PARÂMETRO	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO			
	D	(E+P)	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10
Temperatura (°C)	60	70	70	95
Tempo (min)	30	60	180	120
H ₂ O ₂ (kg/t)	-	3,0	-	6,0
NaOH (kg/t)	-	10,0	-	6,0
H ₂ SO ₄ (kg/t)	1,0	-	-	-
ClO ₂ (kg/t)	22,0	-	12,0	-
Fator Kappa	0,2	-	-	-
pH	2,5 ~ 3,0	-	-	10,5 ~ 11,5

As condições gerais de branqueamento da sequência com estágio ácido a quente – A_{HT} estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições gerais de branqueamento da sequência com estágio ácido

PARÂMETRO	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO				
	A _{HT}	D	(E+P)	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	95	60	70	70	95
Tempo (min)	120	30	60	180	120
H ₂ O ₂ (kg/t)	-	-	3,0	-	6,0
NaOH (kg/t)	-	-	10,0	-	6,0
H ₂ SO ₄ (kg/t)	5,0	1,0	-	-	-
ClO ₂ (kg/t)	-	15,8	-	12,0	-
Fator Kappa	-	0,2	-	-	-
pH	2,9 ~ 3,1	2,5 ~ 3,0	-	-	10,5~11,5

As condições gerais de branqueamento da sequência ECF-Light - A_{HT}D(E+P)P são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições gerais de branqueamento da sequência ECF-Light

PARÂMETRO	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO			
	A _{HT}	D	(E+P)	P
Consistência (%)	10	10	10	10
Temperatura (°C)	95	60	70	95
Tempo (min)	120	30	60	120
H ₂ O ₂ (kg/t)	-	-	5,0	20,0
NaOH (kg/t)	-	-	10,0	6,0
H ₂ SO ₄ (kg/t)	5,0	1,0	-	-
ClO ₂ (kg/t)	-	10,0	-	-
Fator Kappa	-	0,2	-	-
pH	2,9 ~ 3,1	2,5 ~ 3,0	-	10,5 ~ 11,5

3.2.1.2 Branqueamento com dióxido de cloro (D_0 e D)

Foi efetuado com saquinhos de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas nas Tabelas 6, 7 e 8 para cada sequência. O licor de branqueamento contendo ClO_2 , H_2SO_4 e H_2O foi adicionado à polpa na temperatura ambiente. A adição de ácido sulfúrico para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com mini-amostras de polpa. Após homogeneização manual em saco de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostatizado, onde foi mantido pelo tempo pré-estabelecido. Terminado o tratamento, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. Finalmente, a polpa foi lavada com 9 m³ por tonelada a.s. de água destilada. Estes estágios foram conduzidos com quatro repetições.

3.2.1.3 Extração com peróxido (E+P)

O tratamento de extração alcalina com peróxido foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas na Tabelas 6, 7 e 8 de acordo com a sequência em questão. O licor de branqueamento composto de $H_2O + NaOH + H_2O_2$ foi adicionado à polpa na temperatura ambiente. Após a mistura manual em saco de polietileno, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostatizado, onde foi mantida pelo tempo pré-estabelecido. Depois de terminada a reação, foram coletados 100 mL de licor, para medição do pH final. Finalmente, a polpa foi lavada com 9 m³ por tonelada a.s. de água destilada. Este estágio foi conduzido com quatro repetições.

3.2.1.4 Branqueamento com peróxido (P)

Foi realizado teste prévio com mini-amostras para ajustar a carga de peróxido para cada sequência tendo em vista que a alvura final desejada era de 90% ISO (os valores da dosagem nas Tabelas 6, 7 e 8 referem-se à dosagem ideal). O branqueamento com peróxido foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas nas tabelas anteriormente mencionadas neste subitem.

3.2.1.5 Hidrólise ácida a quente (A_{HT})

Previamente, foi testada a dosagem para o ajuste do pH final com mini-amostras. O tratamento de acidificação foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas nas Tabelas 7 e 8 para cada sequência. O licor de branqueamento contendo H_2SO_4 e H_2O foi adicionado à polpa, na temperatura ambiente. Após mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostatizado, onde foi mantida pelo tempo de reação estipulado. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de ácido sulfúrico. Finalmente, a polpa foi lavada com 9 m³ por tonelada a.s. de água destilada. Este estágio foi conduzido com quatro repetições.

3.2.1.6 Procedimentos analíticos

Os procedimentos padrões utilizados durante o branqueamento da polpa celulósica estão apresentados na Tabela 9. Os demais procedimentos estão descritos adiante.

Tabela 9 - Procedimentos padrões utilizados no branqueamento

Procedimento	Norma
Número Kappa	TAPPI 236 om – 99
Viscosidade	TAPPI T230 om – 99
Confecção de folha para teste ótico	TAPPI T218 sp – 02/TAPPI T272 sp – 02
Alvura	TAPPI T452 om – 02

3.2.1.7 Rendimento

Após cada estágio de uma sequência de branqueamento foi calculado o percentual mássico remanescente de acordo com a Equação 1. Após o término da sequência calculou-se o rendimento total, dado pelo produto dos percentuais de cada estágio de acordo com a Equação 2.

$$\eta_i = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde,

η_i = Rendimento calculado no final de cada estágio;

m_f = Massa absolutamente seca após cada estágio;

m_i = Massa absolutamente seca antes de cada estágio.

$$\eta = \eta_1 \times \eta_2 \times \dots \times \eta_i \quad (2)$$

Onde,

η = Rendimento total da sequência de branqueamento;

$\eta_{1,2,\dots,i}$ = Rendimento de cada estágio de branqueamento.

3.2.1.8 Determinação dos teores de celulose e hemicelulose após o branqueamento

Devido ao fato de que a polpa já estava branqueada até 90% ISO de alvura, considerou-se que ela era 100% holocelulose (celulose + hemicelulose), para fins práticos.

Em um béquer de 100 mL colocou-se 1,0000 g a.s. de holocelulose e 15,0 mL de hidróxido de potássio a 24,0%. Após 15 horas sob agitação, filtrou-se a mistura em funil de vidro sinterizado nº 1 previamente tarado, lavando o precipitado com água destilada até a neutralidade. Em seguida lavou-se com ácido acético 1,0% e por último com etanol em excesso. A celulose obtida foi seca ao ar ambiente por 48 horas e em estufa a $105 \pm 5^\circ \text{C}$ por 30 minutos. Resfriou-se a celulose em dissecador até massa constante. Determinou-se o teor de celulose a partir da Equação 3.

$$\% \text{Celulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3)$$

Onde,

$\% \text{Celulose}$ = porcentagem do teor de celulose;

m_1 = massa de celulose, em gramas;

m_2 = massa de holocelulose seca, em gramas.

O teor de hemiceluloses foi determinado pela diferença entre o teor de holocelulose e celulose.

3.2.2 Formação da folha

Os procedimentos para a obtenção das folhinhas bem como para suas avaliações químicas, mecânicas, óticas e físicas são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Procedimentos utilizados na produção das folhas e em suas posteriores caracterizações

Procedimento	Norma
Pasta celulósica – Refinação em PFI	NBR 14345:2004
Confecção de folha para teste físico	TAPPI T205 sp-95
Retenção de caulim	TAPPI T211
Teor de cinzas	TAPPI T211 om – 02
Lisura	TAPPI T479 cm – 99
Resistência a compressão	TAPPI T826 pm – 92
Resistência ao rasgo	TAPPI T414 om – 98
Resistência interna	TAPPI T569 pm – 00

3.2.2.1 Refino

O processo de refino da polpa foi realizado em um moinho PFI (Figura 11b). A primeira etapa foi a hidratação de acordo com a norma citada na tabela 10, que consiste em misturar 30 g a.s. em 270 ml de água (para se ter uma consistência de 10%) e deixar durante 24 horas para que se obtenha uma menor degradação da polpa durante o refino.

Posteriormente foram feitas as curvas de refino, que envolve o número de rotações e o grau Schopper Riegler (°SR) – uma medida indireta do grau de refino baseada em drenabilidade – para cada polpa branqueada utilizando um equipamento Schopper Riegler (Figura 11a). Foi estipulado o número de revoluções para cada polpa visando o objetivo de se obter 40 °SR. Todas as polpas foram refinadas a 40 °SR.

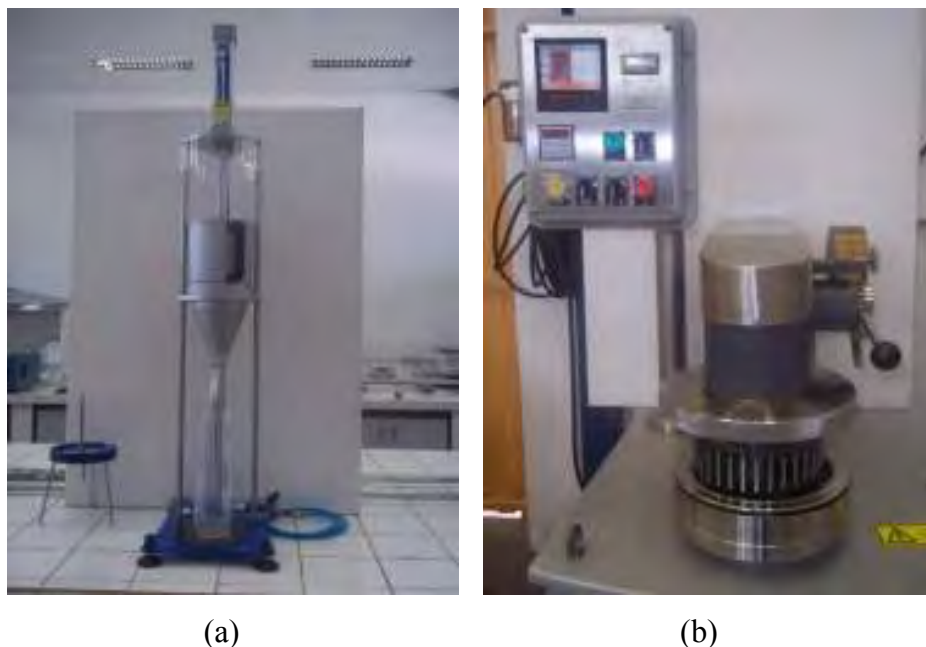


Figura 11 – (a) Instrumento para medição de °SR; (b) Moinho do tipo PFI

3.2.2.2 Desintegração

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

Foi nesta fase também que o caulim foi adicionado à polpa como será descrito a seguir.

3.2.2.3 Determinação da quantidade de caulim adicionada x quantidade de caulim no papel

Como já mencionado, não foi utilizado nenhum tipo de agente químico além de caulim e fibra na confecção das folhas. Portanto foi necessário fazer testes por tentativa e erro para determinar a retenção para cada polpa visando atingir de 0 a 35% com intervalos de 5%, totalizando assim 8 teores de caulim para cada polpa.

Os testes de tentativa e erro indicaram a quantidade de caulim que era preciso adicionar à polpa para que se atingisse determinado teor de caulim na folha com uma margem de erro de 0,2%. O método de medição de retenção está supracitado na Tabela 10.

3.2.2.4 Preparação do caulim

O caulim foi primeiramente moído em um almofariz com um pistilo. Posteriormente pesava-se a quantidade requerida em g a.s. em um béquer de 1L e adicionava-se 700 ml de água destilada. A mistura ficava 20 minutos sob agitação utilizando-se um agitador magnético. O caulim foi adicionado à polpa no desintegrador. Em teste prévio observou-se em microscópio que as partículas de caulim após 20 minutos sob agitação estavam totalmente dispersas.

3.2.2.5 Confecção das folhas

Após a preparação foi adicionada polpa refinada e caulim de acordo com a razão de substituição de fibra por caulim atingindo uma massa de 16 g a.s. no desintegrador. A mistura foi completada com água destilada até que se atingisse o volume de 2L, sendo então realizado o processo de desintegração (conforme descrito acima) e a adição de caulim ao mesmo tempo.

A homogeneização da polpa foi feita imediatamente após o processo de desintegração, utilizando-se um misturador DSG – 2000 (Figura 12).



Figura 12 – Desintegrador de polpa DSG – 2000

A consistência dentro do misturador era ajustada para 0,2% (consistência convencional de uma caixa de entrada) e o tempo era igual ou superior a 8 minutos, tempo suficiente para que a mistura esteja homogênea.

Após a realização dos processos descritos acima, foram confeccionados 12 corpos-de-prova circulares, com gramatura específica de 60g/m² para a realização dos ensaios físicos e mecânicos. A confecção das folhas ocorreu segundo a norma TAPPI T205 sp-95, em uma formadora de folhas (Figura 13), ocorrendo posterior secagem das folhas em ambiente controlado (Figura 14). Após o período de secagem as folhas foram selecionadas quanto à uniformidade dimensional, sendo que as que apresentaram algum tipo de anomalia foram excluídas.



Figura 13 – Formadora de folhas do tipo PTI



Figura 14 – Secagem das folhas dentro de sala climatizada

3.2.3 Análise da qualidade da fibra

Para as análises de tamanho de fibra, teor de finos e coarseness foi utilizado o FQA (Fiber Quality Analyzer) demonstrado na Figura 15.



Figura 15 – Fiber Quality Analyzer (FQA)

3.2.3.1 Preparação da amostra

Primeiramente foi calculado o percentual seco da amostra que permaneceu lacrada para estabilizar seu teor de umidade. Foram coletados 30 g a.s. de polpa e misturado a uma rotação constante durante 4 horas em 500 ml de água destilada, utilizando um misturador de velocidade constante (Figura 16).

Posteriormente a amostra foi desintegrada de acordo com a norma constante na tabela 10 e então sua consistência foi aferida.

A amostra então foi diluída a uma consistência de 0,15%. Nesta consistência a floculação das fibras é minimizada e a distribuição das mesmas se torna bastante homogênea.



Figura 16 – Agitador mecânico

Para a medida do coarseness, o processo de filtração para minimização de finos foi realizado na formadora de folhas, colocando-se 2,0 g a.s. numa tela de 150 mesh e submetendo a polpa a um jato d'água durante 1 minuto. Este processo é determinante para a precisão dos resultados de coarseness no FQA.

O próximo passo foi produzir uma folha com aproximadamente 1 g a.s. na formadora de folhas. A folha ficou durante 24 horas em uma sala climatizada a 23 °C e 50% de umidade. Novamente foi feito o procedimento para determinar o percentual seco da folha.

Foram pesados 25 mg $\pm$ 0,1 g de polpa a.s. retirados da folha produzida anteriormente. Para a solução final, foi utilizado um saco de polietileno de 5L, onde foram colocados 4500 ml de água destilada e posteriormente adicionado os 25 mg de polpa.

O cálculo da consistência foi feito de acordo com a Equação 4.

$$C = \frac{m_s}{m_d} \quad (4)$$

Onde,

C = Consistência da amostra;

m_s = Massa absolutamente seca de polpa;

m_d = Volume de água diluindo a polpa.

O saco contendo a mistura foi exaustivamente misturado manualmente. Após a mistura foram coletados $200 \text{ ml} \pm 0,1$ da solução e transferidos para um béquer de 500 ml. Foi então refeito o cálculo para estimar quantos gramas absolutamente secos havia no béquer.

A solução foi agitada manualmente utilizando-se dois bastões de vidro para que a homogeneização no instante da coleta final.

Finalmente foram coletados 100 ml com uma pipeta automática de 0,001 ml de precisão e adicionados ao béquer do FQA.

Todas as análises são feitas automaticamente pelo aparelho, sendo os resultados apresentados em tela digital e disponíveis em arquivo de extensão “.txt”.

3.2.4 Caracterização físico-mecânica

As análises estatísticas foram feitas nos programas R e PH-stat. Trata-se de análise de variância de fator duplo a 95% de probabilidade, sendo os fatores analisados: teor de caulim e tipo de branqueamento da polpa celulósica. Visto a existência de diferenças entre os níveis, foi realizado então um teste de diferença entre médias – teste de Tukey, para verificar onde se encontravam as diferenças.

3.2.4.1 Teste de lisura

O teste de lisura foi feito de acordo com a norma descrita na Tabela 10, realizado no equipamento Smoothness Tester apresentado na Figura 17a.

**(a)****(b)**

Figura 17 - (a) Equipamento utilizado para medição de lisura; (b) Elrepho: Medidor de propriedades óticas.

3.2.4.2 Teste ótico

Foi realizado de acordo com a norma supracitada na Tabela 10. Trata-se de medição de alvura em %ISO. Os equipamentos utilizados para a realização do teste ótico estão demonstrados na Figura 17b.

3.2.4.3 Teste de resistência interna

Os testes de resistência interna foram realizados em um Internal Bond Impact Tester (Figura 18).

O teste é realizado através da medida de energia gasta por um pêndulo que atinge um aparato em “L” abaixo do qual encontra-se o corpo-de-prova colado entre duas fitas dupla-face que o fixa à base.

Para cada teor de caulim foram realizadas 7 repetições para este teste.



Figura 18 - Aparelho utilizado para medição de resistência interna

3.2.4.4 Teste de resistência ao rasgo

Os testes de resistência ao rasgo foram realizados em um Digital Elmendorf tear tester (Figura 19a). Para cada teor de caulim foram realizadas 7 repetições para este teste.

3.2.4.5 Teste de resistência à compressão

Os testes de resistência à compressão foram realizados em um SCT – Short Span Compression Tester (Figura 19b). Para cada teor de caulim foram realizadas 7 repetições para este teste.

**(a)****(b)**

Figura 19 - (a) Equipamento utilizado para medição de resistência ao rasgo; (b) Equipamento utilizado para medição de resistência à compressão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Branqueamento

4.1.1 Rendimento

Os resultados do rendimento para as três sequências de branqueamento adotadas estão apresentados na Figura 20. Uma importante observação a ser feita é que o rendimento foi calculado a partir do estágio pré-O₂, sendo esta a referência para 100%.

O estágio ácido presente nas sequências ECF e ECF-Light causou uma queda de 2% no rendimento da sequência com estágio ácido e de 1,9% no rendimento da sequência ECF-Light. Atribui-se a queda de rendimento pela degradação de carboidratos causada pelo estágio de hidrólise ácida. Como relatado por Costa et al. (2001), o estágio ácido apresenta como uma das desvantagens o baixo rendimento quando comparado a outros reagentes.

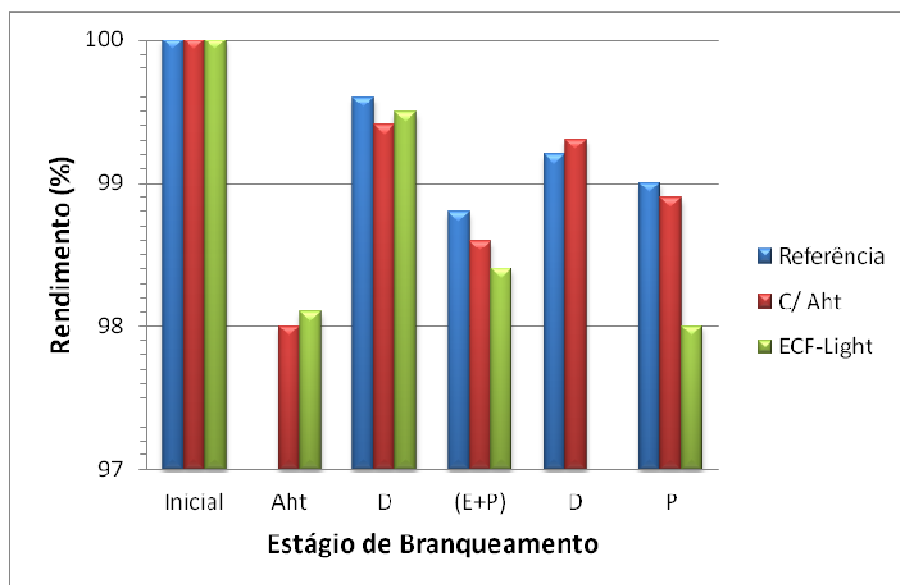


Figura 20 – Resultados do rendimento para as três sequências de branqueamento adotadas

Os estágios de dioxidação apresentaram melhores resultados de rendimento para todas as sequências, tanto em D₀ como em D₁. Isso comprova o fato de que o dióxido

de cloro é o agente de deslignificação mais seletivo quando comparado a outros reagentes. Isso se deve ao fato de que o dióxido de cloro degrada menos carboidratos que outros reagentes, como reportado por D’Almeida (1988).

A primeira dioxidação (D₁) causou um menor rendimento na sequência com estágio de hidrólise ácida quando comparado com a referência devido à remoção de material hidrolisado na etapa anterior e que não foi removido durante a lavagem, mas mesmo assim, a diferença é pequena. O mesmo ocorreu com a sequência ECF-Light, sendo que o rendimento para este estágio variou muito pouco entre as sequências.

O estágio de extração alcalina em conjunto com peroxidação (E+P) apresentou baixo rendimento para as três polpas, devido à remoção do material degradado na etapa anterior. O estágio de extração alcalina serve exatamente para isto: extrair o material degradado. De uma maneira geral, os estágios alcalinos normalmente são os responsáveis pela perda significativa de rendimento, devido à maior remoção de material (lignina+carboidratos).

O estágio de peroxidação final foi responsável pela perda de 1% de rendimento para a polpa referência, 1,2% de queda para a segunda polpa e de 2% para a polpa ECF-Light. A perda significativa de rendimento da polpa ECF-Light foi devida à alta dosagem de peróxido de hidrogênio (20 kg/t.a.s.). Como relatado por Biermann (1996), o peróxido de hidrogênio reage fortemente com carboidratos, principalmente pela ativação de despolimerização terminal, conhecida como reação de descascamento, na qual o carboidrato perde unidade por unidade de açúcar, perdendo assim massa molecular. É válido lembrar que o peróxido de hidrogênio é um agente alvejante e não deslignificante.

Os resultados de rendimento para cada estágio encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados de rendimento para cada estágio de branqueamento

Sequência	Rendimento por Estágio					
	Pré-O2	Aht	D	(E+P)	D	P
Referência	100	-	99,6	98,8	99,2	99
C/ Aht	100	98	99,4	98,6	99,3	98,9
ECF-Light	100	98,1	99,5	98,4	-	98

A queda de rendimento acumulada para cada sequência é apresentada na Figura 21.

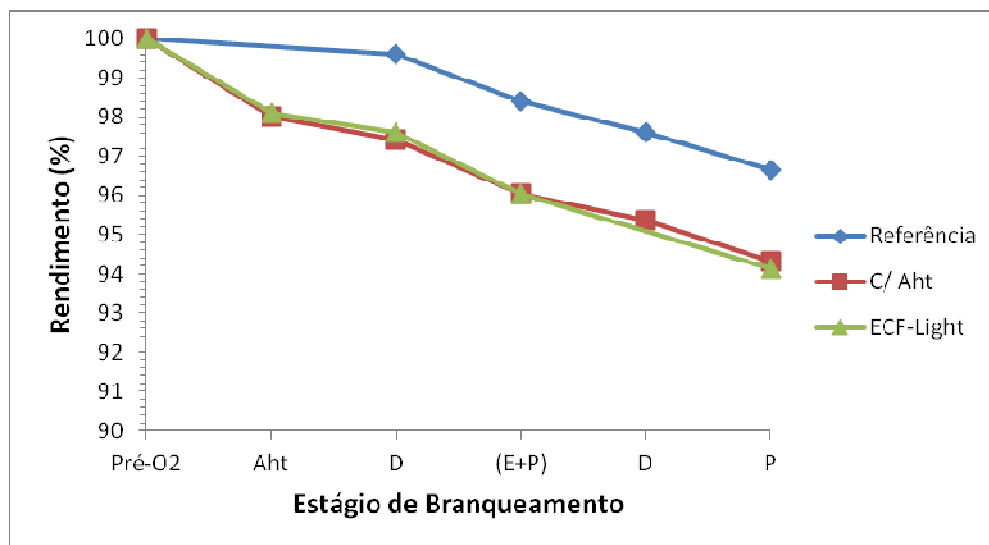


Figura 21 – Rendimento acumulado das três diferentes polpas

Como mostradas na Figura 21, as maiores diferenças no rendimento encontram-se no estágio de hidrólise ácida e nos estágio alcalinos, sendo a queda de rendimento nos estágios de dioxidação inferior para todas as sequências.

A Tabela 12 apresenta a queda de rendimento acumulada para cada sequência de branqueamento adotada.

Tabela 12 – Rendimento acumulado para as três diferentes polpas

Sequência	Rendimento (%)					
	Pré-O ₂	A _{HT}	D ₀	(E+P)	D ₁	P
Referência	100	-	99,6	98,4	97,6	96,6
C/ Aht	100	98	97,4	96,05	95,4	94,3
ECF-Light	100	98,1	97,61	96,04	-	94,1

4.1.2 Número Kappa

Os resultados referentes ao número kappa das três sequências de branqueamento adotadas estão apresentados na Figura 22.

A sequência com estágio de hidrólise ácida apresentou um menor número kappa após o estágio (E+P) do que as outras sequências. Visto que a única diferença desta sequência para a referência é o estágio de hidrólise ácida, atribui-se então a este estágio a diminuição do número kappa. O estágio de hidrólise ácida remove os ácidos hexenurônicos, que são muito significantes no número kappa.

A sequência ECF-Light apresentou um maior número kappa que as demais sequências devido à baixa dosagem de dióxido de cloro empregada nesta sequência.

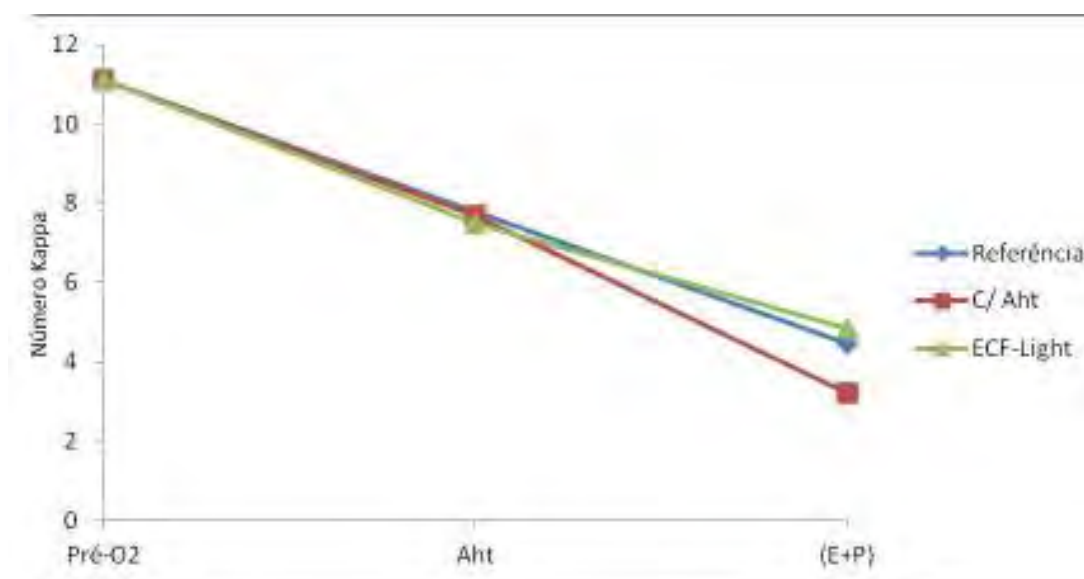


Figura 22 – Queda do número kappa para cada sequência de branqueamento

4.1.3 Alvura

Os resultados referentes à alvura de cada sequência de branqueamento adotada estão apresentados na Figura 23.

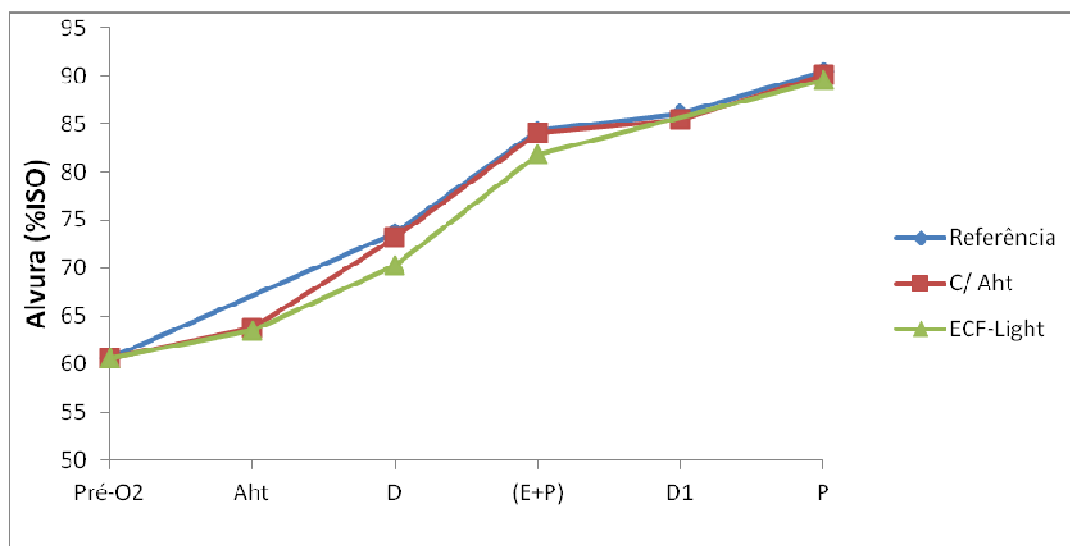


Figura 23 – Resultados de alvura para as três sequências de branqueamento adotadas

É válido ressaltar que a alvura inicial é a da polpa já branqueada com oxigênio (Pré-O₂).

Todas as polpas foram branqueadas objetivando a alvura de $90 \pm 0,5\%$ ISO. Atribui-se a menor alvura final da ECF-Light à baixa carga de dióxido, o que implica em uma menor deslignificação e consequentemente em uma alvura final mais baixa, ainda que a dosagem de peróxido final tenha sido de 20 kg/t. O reagente peróxido de hidrogênio tem um papel de alveamento, isto é, ele não remove lignina e sim, a modifica quimicamente de forma a diminuir sua cor.

A polpa com estágio de hidrólise ácida apresentou bons resultados comparados aos da polpa referência. O estágio de hidrólise ácida quase não proporcionou ganho de alvura, visto que este estágio não aumenta mais do que 1% ISO na alvura mas faz com que outros estágios alvejem mais, devido à remoção de ácidos hexenurônicos que consomem reagentes químicos de branqueamento.

Os estágios alcalinos são os que mais aumentam a alvura da polpa, devido ao fato de que nestes estágios há uma melhor remoção de constituintes que dão cor à polpa (cromóforos). Pela Tabela 13 pode-se notar esse ganho nos estágios (E+P) e P para as três polpas. O último estágio da sequência ECF-Light proporcionou um maior ganho na alvura quando comparado aos últimos estágios das outras duas sequências,

podendo-se atribuir a isso a alta carga de peróxido de hidrogênio utilizada nesta sequência– 20 kg/t.

Tabela 13 – Resultados de alvura para as três polpas

Sequência	Pré-O ₂	A _{HT}	D ₀	(E+P)	D ₁	P
Referência	60,7	-	73,7	84,3	86,1	90,5
C/ Aht	60,7	63,8	73,2	84,1	85,5	90,06
ECF-Light	60,7	63,5	70,3	81,8	-	89,6

4.1.4 Viscosidade

Os resultados de viscosidade para as três sequências adotadas estão apresentados na Figura 24.

As sequências que passaram por estágio de hidrólise ácida apresentaram uma viscosidade inferior à referência. A etapa de hidrólise ácida promove uma perda de viscosidade devido à degradação de carboidratos na polpa.

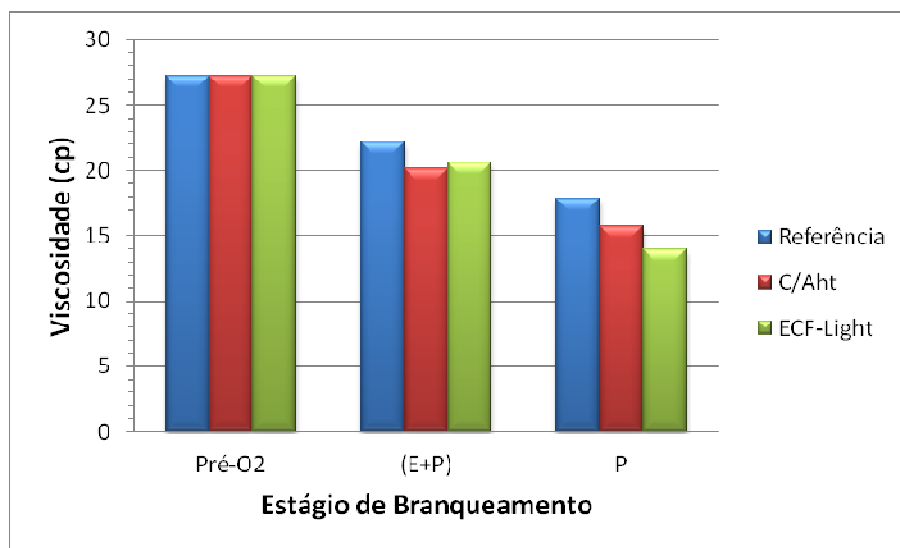


Figura 24 – Resultados de viscosidade para as três sequências de branqueamento adotadas

A sequência ECF-Light apresentou uma diferença de 1,62 cp para a sequência referência após o estágio de extração com peróxido de hidrogênio. Mas devido à alta carga de peróxido, um reagente pouco seletivo e que degrada carboidratos,

principalmente pela despolimerização terminal destes, a viscosidade final foi inferior às demais sequências, com 1,75 cp de diferença para a sequência com hidrólise ácida e com 3,85 cp de diferença para a sequência referência.

4.1.5 Qualidade de fibra

Os resultados obtidos no FQA (Fiber Quality Analyzer) estão apresentados na Tabela 14.

Tanto a sequência com hidrólise ácida como a sequência ECF-Light apresentou menores dimensões de fibra do que a sequência referência. Isso se deve à degradação causada pelo estágio de hidrólise ácida adotado nestas sequências. O comprimento apresentou diferenças de 5,5% para a sequência com hidrólise ácida e de 7,4% para a sequência ECF-Light quando comparado com o comprimento da fibra obtida pela sequência referência. A diferença de tamanho de fibras para estas duas sequências é explicada pela maior degradação gerada pelo último estágio da sequência ECF-Light. A largura apresentou diferença maior entre a sequência referência e a ECF-Light, sendo 9,3% inferior à esta. Podemos atribuir esta diferença à degradação causada pelo estágio de peroxidação com alta dosagem no final da sequência ECF-Light, pois o peróxido de hidrogênio é pouco seletivo e ataca carboidratos.

Um reflexo da baixa seletividade do peróxido de hidrogênio é o maior teor de finos gerado nesta sequência - 12,2% - quando comparado ao teor de finos gerado pela sequência referência, pois quanto mais a polpa é degradada, maior é o teor de finos gerado. Quanto menor a seletividade do reagente, maior deve ser a geração de finos na polpa. Os resultados da Tabela 14 demonstram isto. A sequência com estágio de hidrólise ácida apresentou 9,8% de finos em sua polpa final perante os 7,5% de finos gerados pela sequência referência.

Os resultados das três polpas mostraram que quanto maior as dimensões da fibra maior o coarseness. Foelkel (2007) menciona que valores entre 9 e 11 mg/100m para fibras de eucalipto branqueada são considerados altos e valores entre 4.5 e 6 mg/100m são baixos. Como os resultados das polpas oscilaram entre 8,1 e 8,9, consideram-se os

valores obtidos como altos. Este tipo de polpa favorece papéis para fins filtrantes e papéis do tipo tissue.

Tabela 14 – Resultados das análises de qualidade de fibra para as três sequências adotadas

Parâmetro	Referência	C/ Aht	ECF-Light
Área (mm ²)	0,07	0,06	0,06
Comprimento (mm)	0,54	0,51	0,50
Largura (µm)	130,2	123,4	120,9
Coarseness (mg/100m)	8,9	8,4	8,1
Teor de finos (%)	7,5	9,8	12,2
Incerteza (%)	10,78	10,66	11,79

4.1.6 Teores de cinzas

Os teores de cinzas apresentados pelas três sequências de branqueamento adotadas são apresentados pela Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados das análises dos teores de cinzas para as três polpas branqueadas

Análise	Referência	C/ Aht	ECF-Light
Cinzas (%)	0,24	0,16	0,20

Segundo Costa et al. (1997) citados por Rosa (2003), as cinzas na madeira são geralmente constituídos pelos íons cálcio, manganês, ferro, magnésio, cobre, alumínio, potássio, sódio, etc. e, normalmente, são encontrados na forma de silicatos, carbonatos, fosfatos e sulfatos. Após o branqueamento parte destas substâncias são eliminadas da polpa. O menor teor de cinzas nas polpas que passaram por hidrólise ácida é explicado pelo fato de que este estágio remove metais. A polpa ECF-Light apresentou maior teor de cinzas que a segunda polpa porque teve uma maior dosagem de peróxido de

hidrogênio no último estágio, e consequentemente uma maior dosagem de soda. Nem todo sódio é removido da polpa durante a lavagem, refletindo assim no resultado de teor de cinzas para esta polpa.

4.1.7 Teor de Hemiceluloses

Os teores de hemiceluloses apresentados pelas três sequências de branqueamento adotadas são apresentados pela Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados das análises dos teores de hemiceluloses para as três polpas branqueadas

Análise	Referência	C/ Aht	ECF-Light
Hemiceluloses (%)	17,2	15,2	14,7

O teor de hemiceluloses além de influenciar na refinabilidade da polpa também influi na resistência do papel, sendo que estas aumentam o contato interfibrilar, formando assim maior número de ligações de hidrogênio, um dos fatores responsáveis pela resistência do papel.

Segundo Rosa (2003), as hemiceluloses são importantes causadoras de efeitos superficiais de ligações interfibras, além de providenciarem um auxílio nos processos de inchamento das fibras e de refino da polpa. A autora ressalta ainda que os efeitos das ligações entre as fibras para formação de papéis são altamente dependentes do teor de hemiceluloses que, por muitas vezes, dependendo da composição dos seus constituintes, podem modificar completamente o comportamento de uma determinada polpa e direcioná-la para uma nova utilização ou aplicação.

A polpa referência apresentou maior teor de hemiceluloses (17,2%) do que as outras duas polpas. As polpas que tiveram estágio de hidrólise ácida no branqueamento apresentaram entre elas uma diferença de 0,5% em seus teores. A polpa que apresentou um menor teor de hemiceluloses foi a ECF-Light, devido à maior degradação de carboidratos no estágio de peroxidação final.

4.2 Refino

As curvas de refino obtidas para as três sequências adotadas são apresentadas na Figura 25.

As polpas foram refinadas até 40 °SR antes dos testes de retenção e da confecção de folhinhas para os posteriores ensaios.

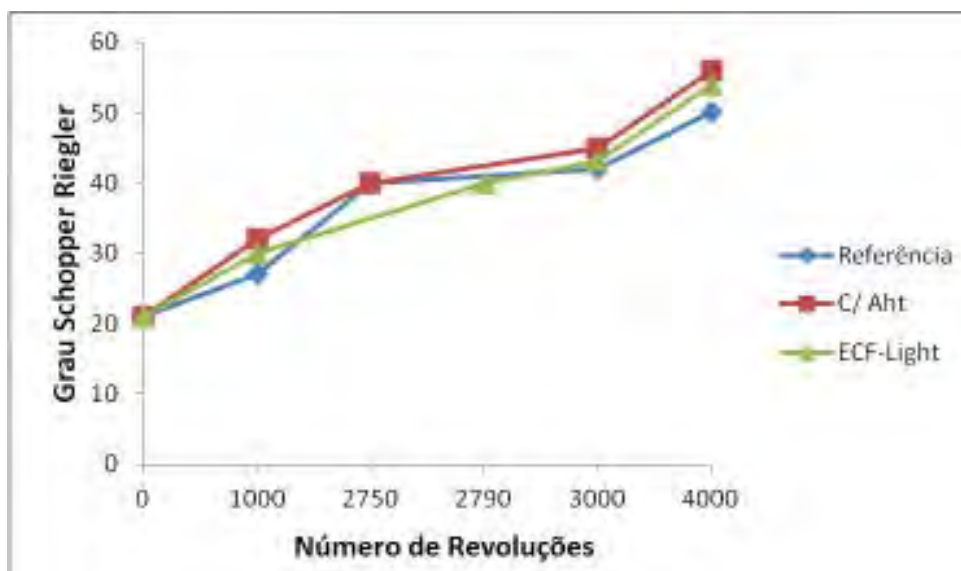


Figura 25 – Curvas de refino das três sequências adotadas

Verificou-se que tanto a sequência referência quanto a sequência com estágio de hidrólise ácida necessitaram de 2750 rotações para atingir 40 °SR, enquanto que a sequência ECF-Light necessitou de 2790 rotações para atingir o mesmo nível de refinação. Pode-se atribuir a isso o menor percentual de hemiceluloses que esta sequência apresenta, pois se sabe que as hemiceluloses facilitam o refino. Um maior número de rotações gera um maior consumo de energia no processo, sendo então um fator importante.

4.3 Retenção

Os resultados dos testes de retenção para as três sequências adotadas são apresentados na Figura 26.

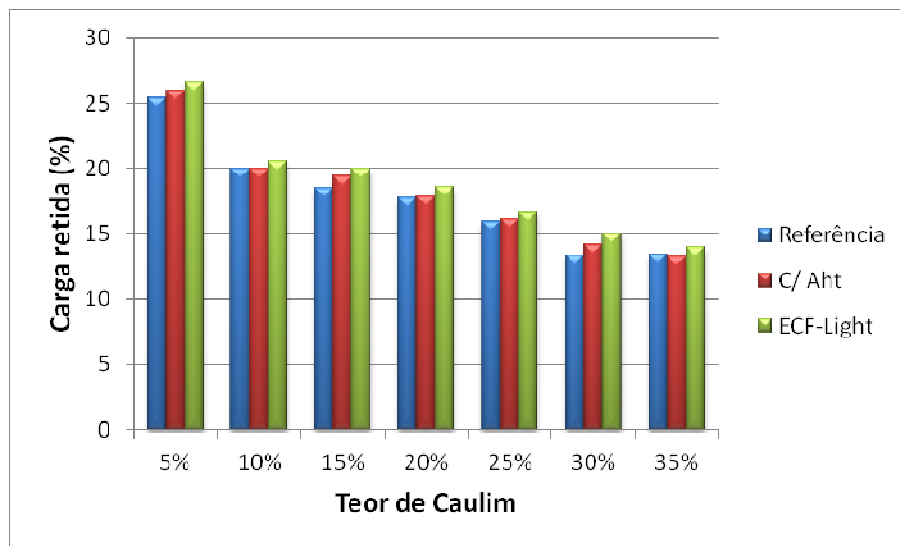


Figura 26 – Retenção de caulim em função do teor para cada tipo de polpa

A sequência que mais reteve caulim foi a ECF-Light, seguida da polpa com estágio de hidrólise ácida. As três sequências seguiram uma tendência parecida tendo em vista o aumento do teor de caulim na folha formada. Pode-se atribuir a maior retenção das sequências que sofreram uma maior degradação ao fato de que estas apresentaram um menor tamanho de fibra e um maior teor de finos, implicando assim em maior número de ligações entre fibras.

Há um forte decréscimo de retenção entre 5 e 10% de caulim na folha, sendo a diferença entre médias para os maiores teores menor que a diferença entre as médias destes dois teores, como mostra a Figura 26. Isto indica que há uma maior retenção para baixos teores (<10%) de carga no papel formado sem a utilização de agentes de retenção. Estes valores de retenção são baixos devido a não utilização de outros produtos como polímeros de alta massa molecular para auxiliar na retenção.

4.4 Lisura

Os resultados de lisura para as três polpas adotadas em função do teor de caulim estão apresentados na Figura 27.

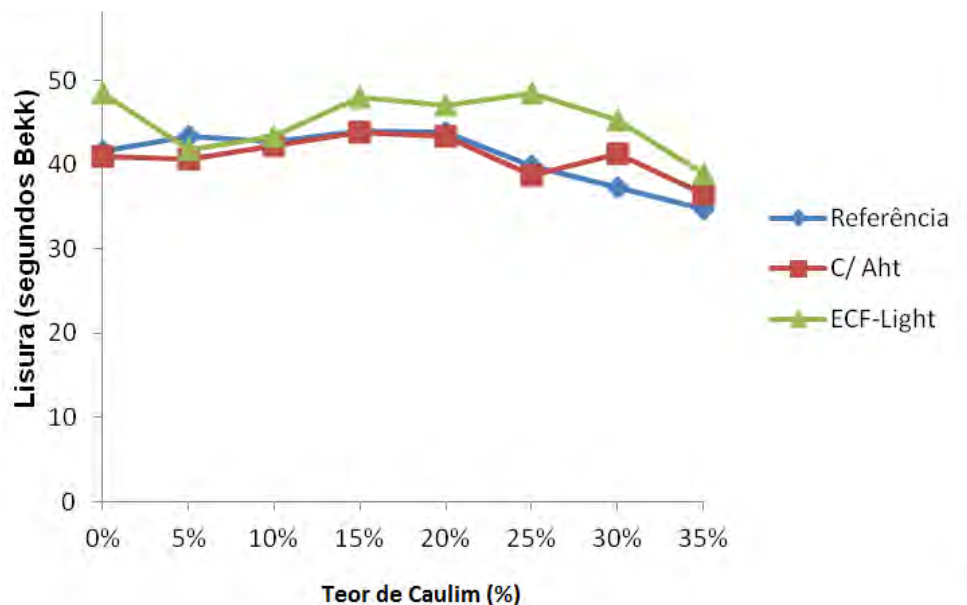


Figura 27 – Resultados de lisura em função do teor de caulim para as três polpas

Sem a utilização de caulim, a polpa que apresentou maior lisura foi a branqueada pela sequência ECF-Light. Pode-se atribuir essa diferença ao maior teor de finos apresentado pela polpa ECF-Light. Os finos preenchem os espaços entre as fibras, tornando assim o papel formado mais liso para as polpas que possuem maior teor de finos. A polpa que foi branqueada com estágio de hidrólise ácida, apresentou valores de lisura bem próximos aos valores de lisura da polpa referência, diferindo significativamente apenas para os teores de 5 e 30%.

A análise de variância ANOVA para fator duplo apontou que tanto o teor de caulim como a sequência adotada apresentaram interações significativas. O teste de Tukey para diferenças entre médias mostrou que o branqueamento não influenciou entre a sequência referência e a sequência com estágio de hidrólise ácida, mas as duas diferiram da sequência ECF-Light, que apresentou maior lisura, como mostra a Figura 28.

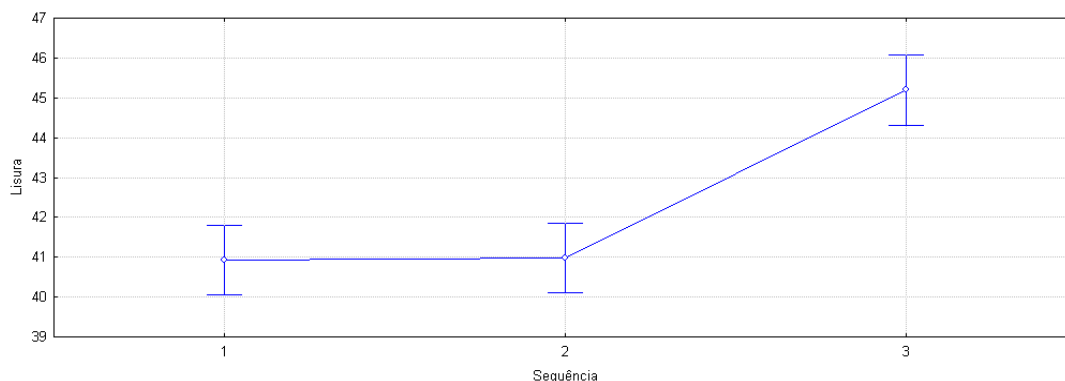


Figura 28 – Resultados da análise de variância para o fator ‘sequência de branqueamento’

Para os teores de 5 e 10%, a lisura apresentou diferenças mínimas entre as polpas, sendo que a partir de 15% a polpa ECF-Light apresentou maiores valores de lisura do que as outras duas sequências. Pode-se atribuir também a estes resultados o fato de que para teores acima de 15% de caulim, este se deposita mais nas extremidades da folha do que no interior, preenchendo ainda mais os espaços para a passagem de ar.

O teste de Tukey para diferenças entre médias mostrou que o teor de caulim a partir de 15% aumenta a lisura, sendo que a partir de 20% a diminui, como mostra a Figura 29.

Em função do teor de caulim, os resultados apresentaram forte decréscimo da lisura a partir de 20% para as duas primeiras polpas e a partir de 25% para a polpa ECF-Light. Isso é bom para papéis de impressão e escrita, visto que quanto maior a lisura, menor é a permeância ao ar e consequentemente, menores são as chances de uma tinta ser vista do outro lado da folha.

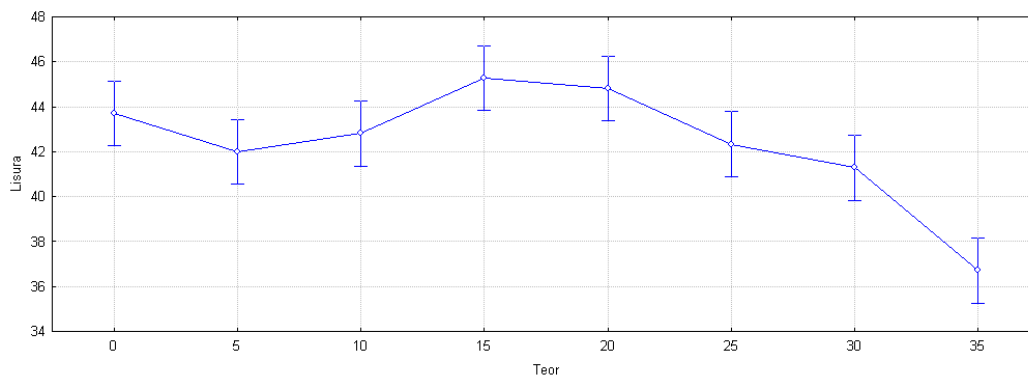


Figura 29 – Resultados da análise de variância para o fator 'teor de caulim'

A análise de variância ainda apontou que há interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento, mas conforme a Figura 30, onde sequência 1 é a referência, a sequência 2 é a sequência com estágio de hidrólise ácida, e sequência 3 é a sequência ECF-Light, que ilustra estas interações pode-se afirmar que estas são desprezíveis.

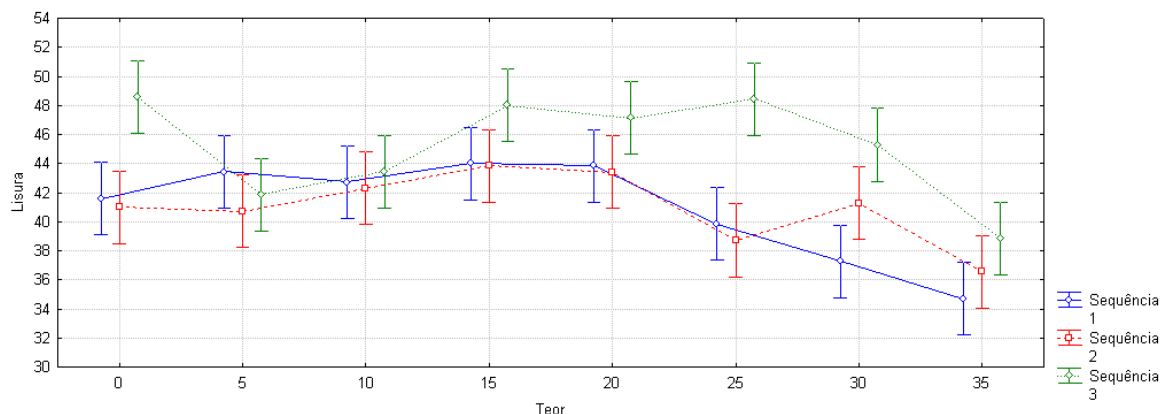


Figura 30 – Resultados das interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a lisura

Portanto, para este parâmetro a melhor polpa foi a ECF-Light, que apresentou melhores resultados, sendo assim a que mais pode receber carga sem que haja perda de lisura (até 25%). Visto que a sequência ECF-Light apresenta como principal vantagem seu caráter menos agressivo ambientalmente, conclui-se que para papéis cujo principal fator de qualidade seja a lisura, dentre as sequências analisadas, esta seja a recomendável.

4.5 Compressão

Os resultados de compressão para as três polpas adotadas em função do teor de caulim estão apresentados na Figura 31.

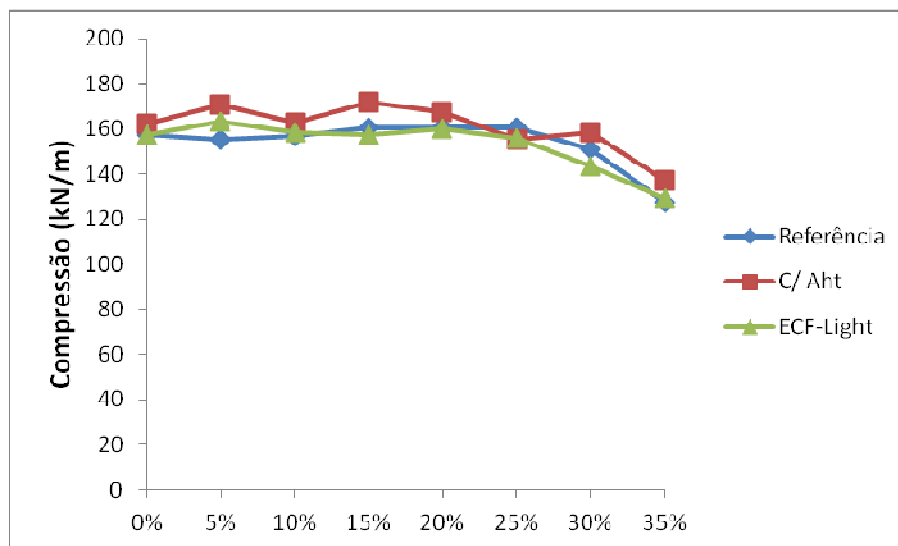


Figura 31 – Resultados de compressão para as três diferentes polpas em função do teor de caulim

A polpa que apresentou melhores resultados para os testes de compressão foi a branqueada com estágio de hidrólise ácida, sendo que o teor de caulim influenciou apenas para as quotas de 30 e 35%.

A análise de variância ANOVA para fator duplo apontou que tanto o teor de caulim como a sequência adotada apresentaram interações significativas. O teste de Tukey para diferenças entre médias mostrou que a sequência não apresentou diferenças entre a polpa referência e a polpa ECF-Light, sendo que as duas diferiram da sequência com estágio de hidrólise ácida, como mostra a Figura 32.

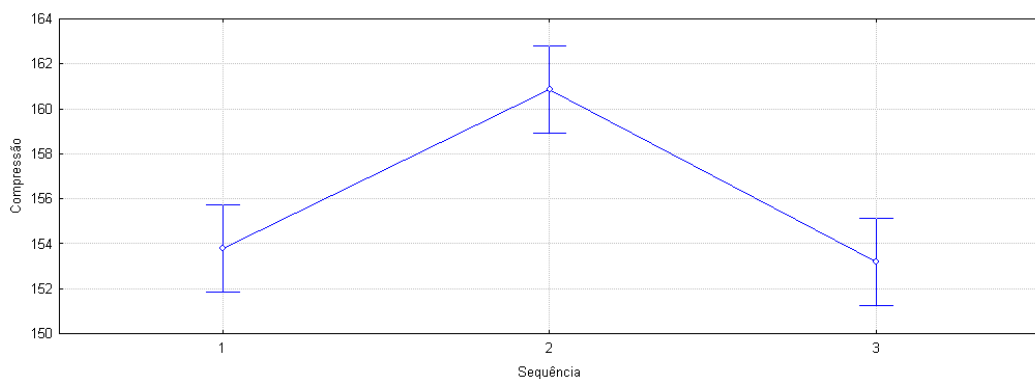


Figura 32 - Resultados da análise de variância para o fator 'sequência de branqueamento'

A maior resistência à compressão da sequência com estágio de hidrólise ácida quando comparada à sequência referência é atribuída ao maior teor de finos apresentado por esta sequência, pois os finos preenchem os espaços vazios dentro do papel. Já quando comparada à polpa ECF-Light, embora o teor de finos desta seja maior, a menor resistência deve-se ao maior tamanho de fibra e a menor degradação das fibras apresentada pela sequência com estágio de hidrólise ácida com relação à ECF-Light.

Os resultados das influências do teor de caulim na resistência à compressão da polpa estão apresentados na Figura 33.

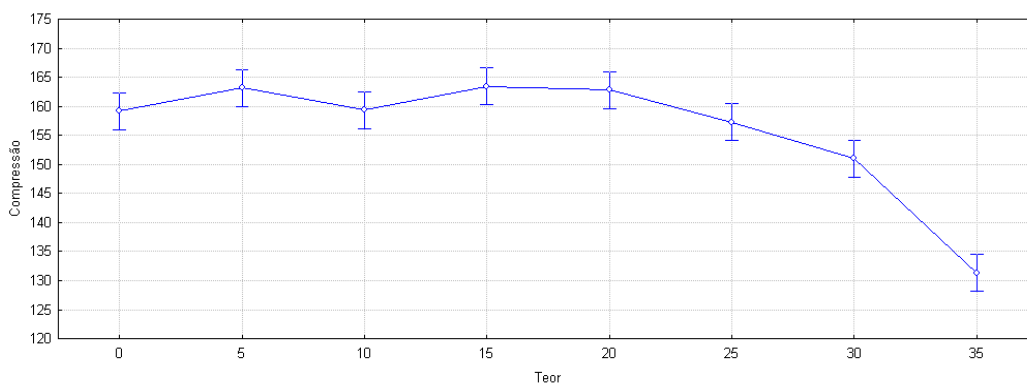


Figura 33 - Resultados da análise de variância para o fator 'teor de caulim'

Os resultados do teste de tukey permitem concluir que houve variação significativa a partir do teor de 25% de caulim, sendo que este fator não influenciou para teores inferiores a este.

A análise de variância ainda apontou que há interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a compressão, mas conforme a Figura 34, onde sequência 1 é a referência, a sequência 2 é a sequência com estágio de hidrólise ácida, e sequência 3 é a sequência ECF-Light, que ilustra estas interações pode-se afirmar que estas são desprezíveis.

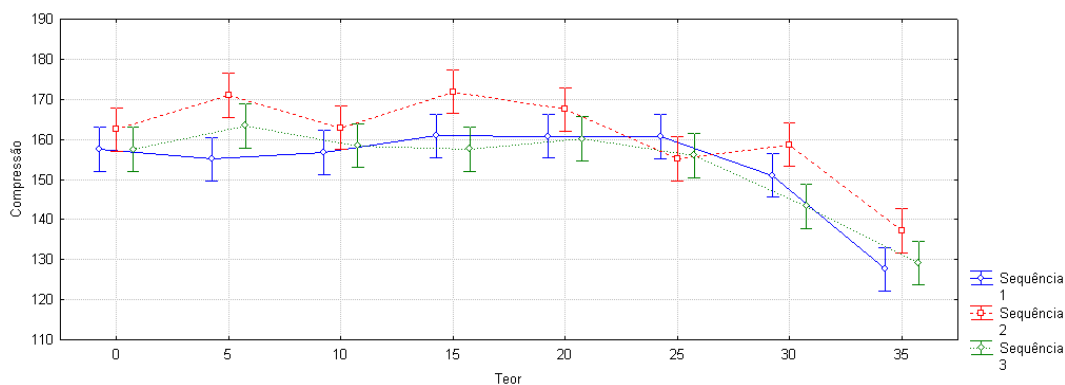


Figura 34 – Resultados das interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para compressão

Portanto a polpa que apresentou melhores resultados para a compressão foi a segunda polpa, com estágio de hidrólise ácida.

4.6 Resistência Interna

Os resultados de resistência interna para as três polpas adotadas em função do teor de caulim estão apresentados na Figura 35.

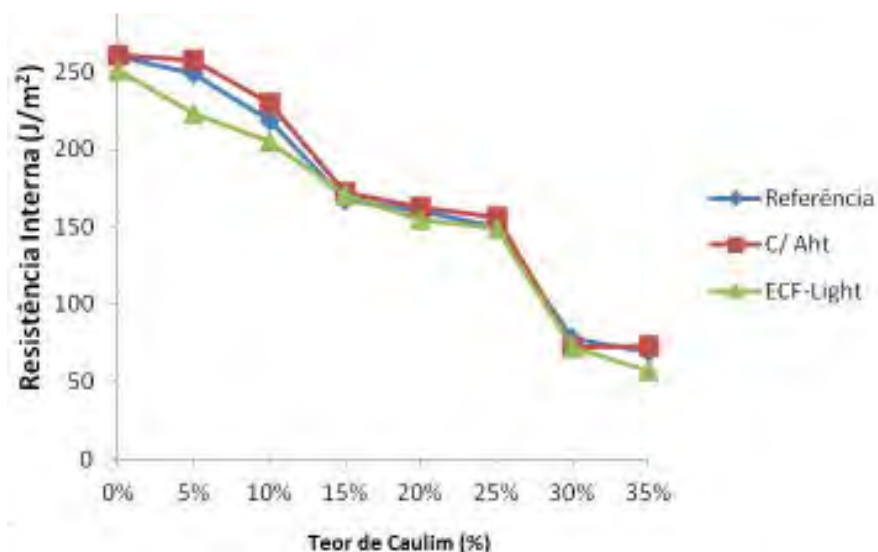


Figura 35 – Resultados de resistência interna para as três polpas adotadas em função do teor de caulim.

Tanto o teor de caulim quanto o tipo de sequência adotada influenciaram na resistência interna do papel formado.

A sequência de branqueamento influenciou nos resultados, sendo que as três polpas diferem entre si, como mostra a Figura 36.

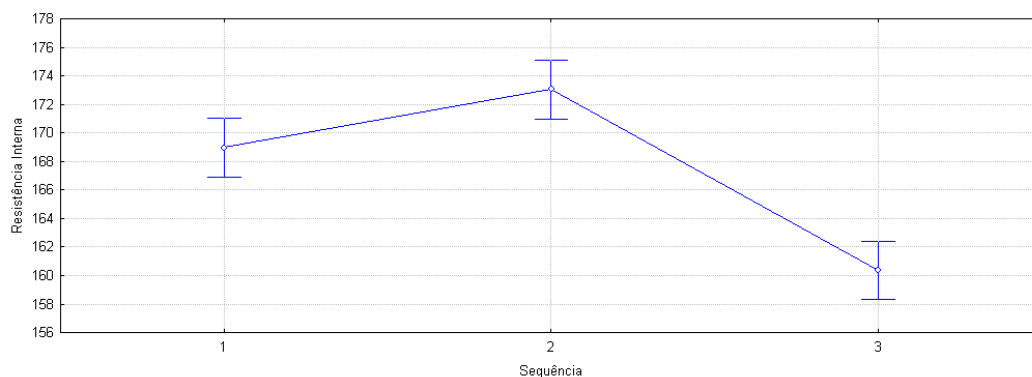


Figura 36 - Resultados da análise de variância para o fator 'sequência de branqueamento'

A polpa ECF-Light apresentou uma menor resistência interna, podendo-se atribuir a isso o fato de que suas fibras são menores que as fibras das demais sequências de branqueamento, reduzindo assim o número de ligações para um dado plano de ruptura dentro do papel, perpendicular ao plano paralelo ao da superfície da folha.

O fato da polpa com estágio de hidrólise ácida apresentar melhores resultados de resistência interna que os da polpa referência é devido ao maior teor de finos apresentado por esta sequência, visto que os finos promovem maior número de ligações interfibrilares, além de reduzir os espaços dentro da folha de papel.

Há uma forte queda acima de 25% de caulim no papel, como mostra a Figura 37. Isso se deve ao menor número de ligações formadas no interior do papel, tornando a queda acentuada a partir de 25% na resistência interna do papel formado.

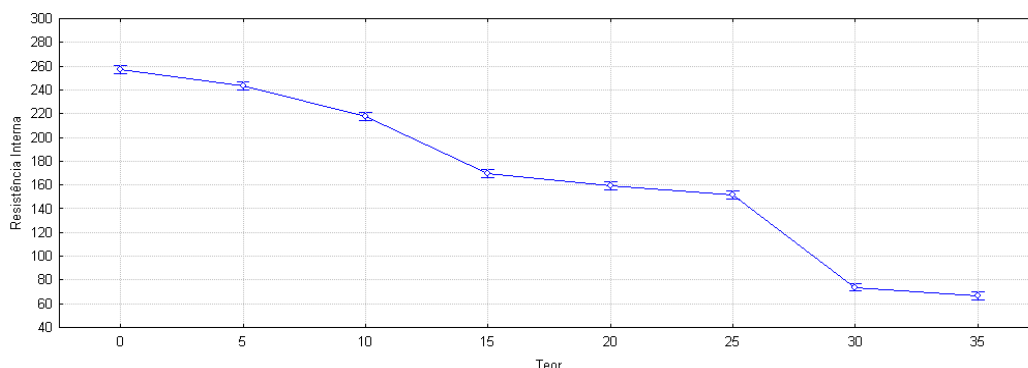


Figura 37 - Resultados da análise de variância para o fator 'teor de caulim'

A tendência de queda de resistência interna ao aumentar o teor de caulim no papel é evidente, sendo que isso se deve ao fato de que o caulim não faz ligações com a polpa, ocasionando a queda de resistência interna. Isso explica a forte influência do teor de caulim na resistência interna do papel.

Entre 20 e 25% houve uma estabilidade de resistência interna para as três sequências, sendo que, para o teste de tukey, as médias das três sequências para estes teores não diferem entre si. A análise de variância ainda apontou que há interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a resistência interna, mas conforme a Figura 38, onde sequência 1 é a referência, a sequência 2 é a sequência com estágio de hidrólise ácida, e sequência 3 é a sequência ECF-Light, que ilustra estas interações pode-se afirmar que estas são desprezíveis.

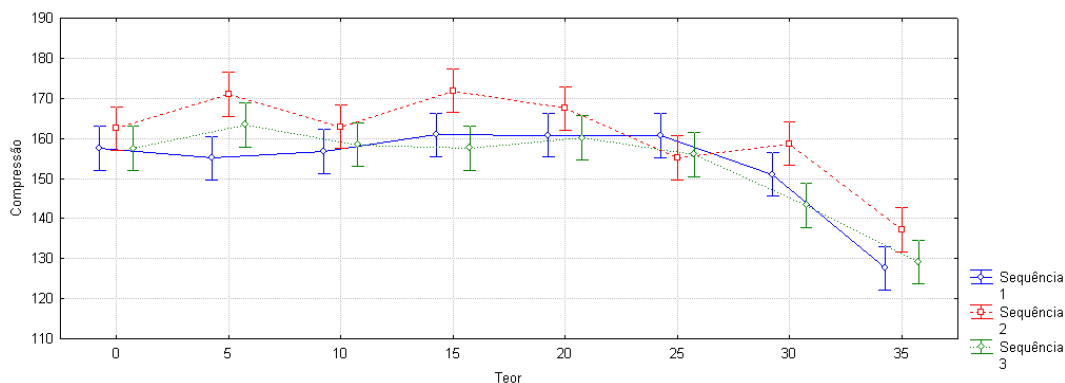


Figura 38 – Resultados das interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a compressão

4.7 Resistência ao rasgo

Os resultados de índice de rasgo para as três polpas adotadas em função do teor de caulim estão apresentados na Figura 39.

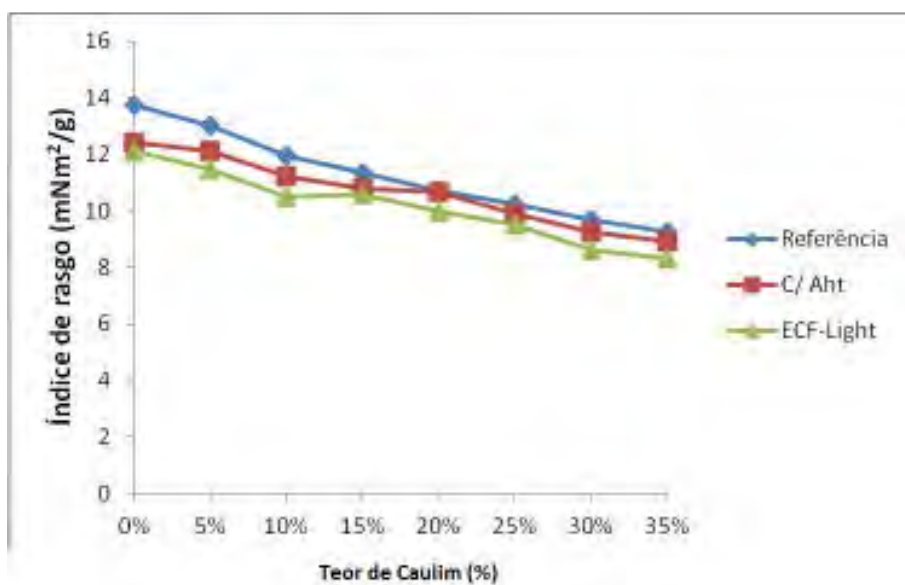


Figura 39 – Resultados de índices de rasgo para cada polpa em função do teor de caulim

Pode-se observar que a polpa referência apresentou maior resistência ao rasgo do que as demais, conforme a Figura 39. Isso condiz com sua maior viscosidade comparada às viscosidades das outras polpas, propriedade usada para medição indireta de resistência. O tamanho da fibra também influi diretamente na resistência ao rasgo,

visto que o rasgo está relacionado mais com a resistência intrafibrilar do que com a resistência interfibrilar.

A análise de variância ANOVA para fator duplo apontou que tanto o teor de caulim como a sequência adotada apresentaram interações significativas. O teste de Tukey para diferenças entre médias mostrou que a sequência referência, seguida da sequência com estágio de hidrólise ácida apresentaram maior resistência ao rasgo do que a polpa ECF-Light como mostra a Figura 40.

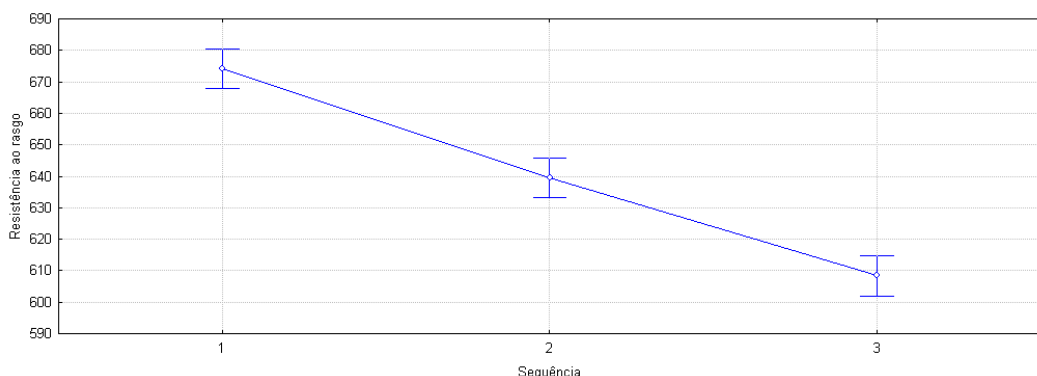


Figura 40 - Resultados da análise de variância para o fator 'sequência de branqueamento'

Sendo assim, podemos afirmar que para a resistência ao rasgo a polpa que apresentou maior resistência ao rasgo foi a referência, seguida pela polpa com estágio de hidrólise ácida, sendo a polpa ECF-Light a menos resistente para este parâmetro. Os resultados comprovam a teoria de que quanto maior a viscosidade da polpa, maior a resistência da mesma.

Os teores de caulim também influenciaram na resistência ao rasgo, como mostra a Figura 41. A resistência ao rasgo diz respeito à resistência das fibras em si, pois são elas que se rompem durante este teste, diferentemente da resistência interna do papel, onde são rompidas ligações entre fibras.

Portanto, com a substituição de fibra por caulim, tem-se um menor número de fibras para se romper em um mesmo plano de rasgo, explicando assim a diferença do teste de tukey entre médias para quase todos os teores de caulim exceto entre os teores de 10 e 15%, que apresentaram correlações significativas a 95% de probabilidade.

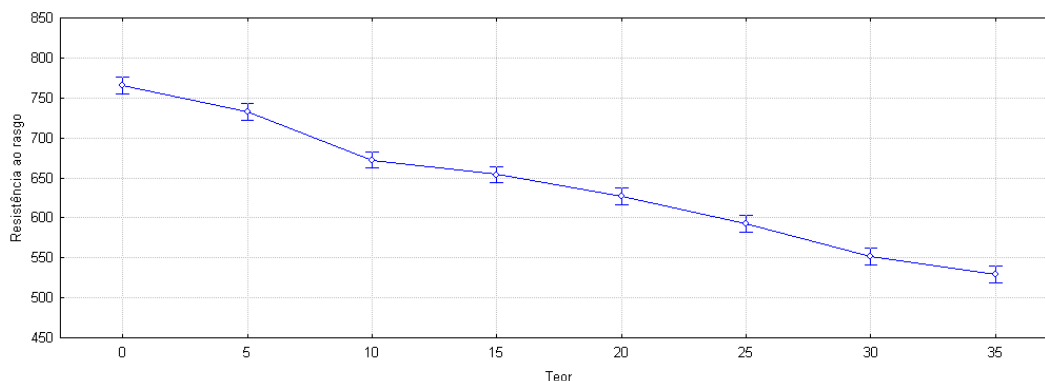


Figura 41 - Resultados da análise de variância para o fator 'teor de caulim'

Isso mostra que a inserção de carga no papel a partir de certo teor diminui as diferenças geradas pela qualidade da polpa para as três sequências adotadas e sem agentes de retenção. O decréscimo da resistência para a polpa referência é bem próximo de uma reta em função do teor de caulim, o que indica uma melhor estabilidade para este tipo de polpa quanto à resistência ao rasgo em função da adição de caulim.

Entre 0 e 5% as polpas não apresentaram diferença significativa de resistência ao rasgo. Pode-se atribuir este fato à distribuição de caulim no papel em seu eixo perpendicular à superfície, que é mais homogênea para baixos teores de caulim.

A análise de variância ainda apontou que há interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a resistência ao rasgo, mas conforme a Figura 42, onde sequência 1 é a referência, a sequência 2 é a sequência com estágio de hidrólise ácida, e sequência 3 é a sequência ECF-Light, que ilustra estas interações pode-se afirmar que estas são desprezíveis.

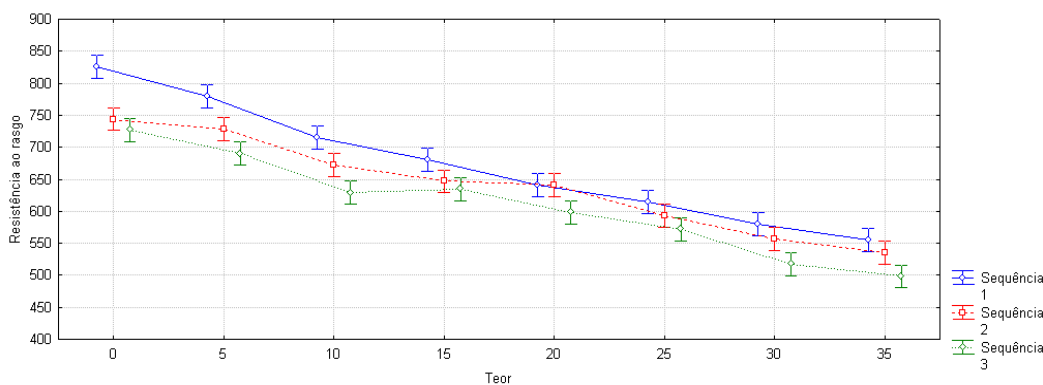


Figura 42 – Resultados das interações entre o teor de caulim e o tipo de branqueamento para a compressão

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados no desenvolvimento deste trabalho é possível apresentar as seguintes conclusões:

- As três polpas atingiram a alvura de 90% ISO nas condições preestabelecidas, sendo isto um ótimo resultado, visto que a sequência ECF-Light utilizou apenas 10 kg/t de dióxido de cloro na sequência inteira, comparados a 22 kg/t na primeira dioxidação e 12 kg/t na segunda dioxidação da polpa referência. A polpa com estágio de hidrólise ácida também utilizou menor carga de dióxido de cloro na primeira dioxidação – 15,8 kg/t.

- A sequência menos seletiva foi a ECF-Light, devido à alta dosagem de peróxido de hidrogênio e ao estágio de hidrólise ácida, apresentando 0,2% a menos de rendimento comparada à polpa com estágio de hidrólise ácida e mais de 2% de diferença de rendimento com relação à polpa referência.

- As propriedades das fibras da madeira sofreram variação em função à maior ou menor degradação causada pelos diferentes tipos de sequência de branqueamento, sendo possível constatar que o processo trouxe fatores positivos e negativos à qualidade final das polpas. A polpa que apresentou maiores dimensões de fibra foi a referência, sendo que o branqueamento com estágio de hidrólise ácida apresentou maiores dimensões do que a polpa ECF-Light.

- A polpa ECF-Light apresentou melhores valores de retenção do que as outras devido ao maior teor de finos apresentados por esta. A polpa branqueada com estágio de hidrólise ácida também apresentou uma melhor retenção que a polpa referência para alguns estágios. Portanto, quanto menor a carga de dióxido de cloro utilizada por estas sequências, maior é a dosagem de outros reagentes que geram maior produção de finos, e consequentemente, maior retenção de carga sem agentes de retenção.

- A polpa ECF-Light também apresentou melhores resultados de lisura que as demais, devido ao maior teor de finos e menor valor de coarseness apresentados. Pode-se considerar isso como um ótimo resultado no quis diz respeito a papéis de impressão e escrita.

- A polpa com estágio de hidrólise ácida apresentou melhores resultados de resistência à compressão e de resistência interna, devido ao melhor equilíbrio entre dimensões de fibra e teor de finos. Tal equilíbrio é responsável pelas propriedades que dependem da resistência de ligações entre as fibras. Isso pode ser considerado como uma vantagem para papéis que estão sujeitos à colagem, montagem, etc.

- A adição de caulim promoveu queda das propriedades de resistência mecânica do papel em geral, sendo que a lisura foi aumentada até o teor de 25%.

Sugestões para trabalhos futuros

- Análise das influências do teor de PCC e GCC na retenção de caulim e nas propriedades do papel formado
- Utilização de agentes de retenção para averiguação de suas influências nas propriedades do papel formado.
- Utilização de outros tipos de sequência de branqueamento para avaliação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação lo-solids para madeiras de eucalipto**. 2003. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

BERMOND, C. Establishing the Scientific Base for Energy Efficiency in Emerging Pressing and Drying Technologies. **Appl. Thermal Eng.**, v. 17, p. 901–910, 1997.

BIERMANN, C. J. **Handbook of Pulping and Papermaking**, San Diego: Academic Press, 1996. 754 p.

BRITT, K. W.; UNBEHEND, J. E.; SHRIDHARAN, R. Observations on Water Removal in Papermaking. **Tappi Journal**, v. 69, p. 76–79, 1986.

BROWNING, B. L.; **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience, v. 2, 828 p. 1967.

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; TENKANEN, M.; VIIKARI, L. VUORINEN. T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 78, n. 11, p. 125-130, 1995.

CARVALHO, M. G. V. S.; CARVALHO, N. M. V.; LOUREIRO, P. E. G. Performance of a final hydrogen peroxide stage in the ECF bleaching of eucalypt D₀E_{op}D₁P kraft pulps. **Tappi Journal**, Atlanta, 2008.

CHAI, X. S.; ZHU, J.Y.; A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Pulp Paper Science Journal**, v.27, p. 165-170, 2001.

CHAKAR, F.; ALLISON, L.; Influence of hexenuronic acids on U.S. blaching operations. **Tappi Journal**, v. 83, n. 11, 2000.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa Kraft O2 na sua branqueabilidade. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34. 2001, São Paulo. **Anais**. São Paulo: ABTCP, 2001. p. 1-17.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Branqueamento de pastas celulósicas**. São Paulo: Centro Técnico em Celulose e Papel, 1978. 66p.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Celulose e Papel**. São Paulo, v.1. p. 6-38, 1988.

DAHLMAN, O. B.; REIMANN, A. K.; DTROMBERG, L.M.; MORCK, R. E. High-molecular-weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 78, n. 12, p. 99-109, 1995.

DANILAS, R.M. Branqueamento de pastas celulósicas. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: SENAI/IPT, v.1, p.427-512, 1988.

DEPARTAMENTO DE PRODUÇÃO MINERAL. **Balanço Mineral Anual – 2009**. Disponível em <www.dnpm.gov.br>. Consulta realizada em 23.09.09.

DONG, C.; SONG, D.; PATTERSON, T.; RAGAUSKAS, A.; DENG, Y. Energy Saving in Papermaking through Filler Addition. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 8430-8435, 2008.

EIRAS K. M. M.; COLODETTE, J. L.; SILVA, V. L.; BARBOSA, L. C. A. New Insights on brightness stability of eucalyptus kraft pulp. **Nord Pulp Pap. Res. J.**, v. 23, p. 102-107, 2008.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 613 p., 1989. Disponível em: <<http://www.cabdirect.org/abstracts/19840693951.html>> Consulta realizada em 20.04.2011.

FOELKEL, C. As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel. **Eucalyptus On Line**. p. 48, 2007. Disponível em: <www.celso-foelkel.com.br/artigos/32%20final.doc> Download realizado em 14.04.2011.

FORDSMAND, H.; MALONEY, T; KANANEN, J.; KEKKONEN, J.; CHEN, C. The Effect of Filler Distribution on Gravure Printability of SC Paper. In: JPGA Conference. Cincinnati: JPGA, 2006.

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

GOMES, C. M. **Tratabilidade dos efluentes de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com tecnologias de hidrólise ácida/dióxido de cloro à quente**. 2006. 170f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

GOMES, M.T.O.; FERNANDES P.C.S.; VALENÇA A.C.V., **Caulim para Revestimentos de Papéis e Cartões**.

Disponível em: <www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/caulim>. Consulta realizada em: 02.12.10.

HANSON, A.; European GCC. A fine, fine filler. **Industrial Minerals**, June, p.49-57, 1996

IMERYS TECHNICAL GUIDE, **Effect of Fillers on LWC**. Geórgia: IMERYS Pigments for paper, p. 1-4, 2008.

HUBBE, M. A.; AND GILL, R. A. "Filler Particle Shape vs. Paper Properties - A Review," **Proc. Spring Tech. Conf.**, TAPPI Press, Atlanta, 2004. Disponível em: <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/abstracts.htm> > Consulta realizada em 05.02.2011.

IKEDA, T.; TOMIMURA, Y.; MAGARA, K.; ISHIHARA, M.; HOSOYA, S. Sulfuric acid bleaching of Kraft pulp III: reactivity of Kraft pulping-resistant structures under acidic conditions. **Japan Wood Science**, v. 45, p. 417-424, 1999.

JAYCOCK M. J.; PEARSON J. L. A study of the retention of pigment during paper formation. **Colloid Int. Sci. J.** v. 55, p. 181-190, 1976.

JOHANSSON, M.; SAMUELSON, O. Alkaline destruction of birch xylan in light of recent investigations of its structure. **Svensk Papperstidn**, v. 80, p.519-524, 1977.

KARLSSON M. Papermaking Part 2: Drying; **Tappi Press**: Atlanta, GA, 2000.

KENDAL, T.; Kaolin, competition intensifying. Raw materials for pigments, fillers & extenders. **Industrial Minerals**, april, p.79-85, 1995.

KLUNGNESS, J. H.; SYKES, M. S.; TAN, F.; ABUBAKR, S.; EISENWASSER, J. D. Effect of fiber loading on paper properties. **Tappi Journal**, v. 79, p. 297-301, 1996.

KUAN, G. S. S.; BENAZZI, R.C.; **Tecnologia de Fabricação do Papel**, Capítulo V. São Paulo, USP; 1988. 2ª ed., Volume II. 964 p.

KULAIF, I., **Oferta Mundial de Caulim - 2004**. Disponível em: www.pormin.gov.br/.../producao_e_comercializacao_de_caulim.pdf>. Consulta realizada em 03.02.2011.

LIIMATAINEN, H.; KOKKO, S.; ROUSU, P.; NIINIMAKI, J. Effect of PCC Filler on Dewatering of Fiber Suspension. **Tappi Journal**, 5 (11), p. 11–17, 2006.

LIN, T.; YIN, X.; RETULAINEN, E.; NAZHAD, M. M. Effect of chemical pulp fines on filler retention and paper properties. **Appita Journal**, v. 60, p. 469-473. (2007).

Disponível

em:

<<http://direct.bl.uk/bld/PlaceOrder.do?UIN=218345693&ETOC=RN&from=searchengine>> Consulta realizada em 20.04.2011

LOUGHBROUGH, R.; Kaolin producers move up market. **Industrial Minerals**, n.313, p.51-69, 1993.

LOUREIRO, P. E. G.; ANTUNES, J. M. C.; FERREIRA, L. M. G. A.; EVTUGUIN, D. V.; CARVALHO, M. G. V. S. Comparação das cinéticas de branqueamento no estágio final de peróxido de hidrogênio das sequências de branqueamento DE_{OP}DP e OQ(PO)DP. **O Papel**, v. 70, p. 56-68, 2009.

LUZ, A. B., CHAVES, A. P.; **Tecnologia do caulim**: ênfase na indústria de papel (Série Rochas e Minerais Industriais). Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 2000. n.01.

LUZ, A. B.; MIDDEA, A. Purificação de kaolin por floculação seletiva. In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Anais**. Florianópolis, junho, 2005.

PIRES, E.C.; SPRINGER, A.; HAND, V. “Remoção eletrolítica de cor: sim, não ou talvez?” In: 26º Congresso Anual de Celulose e Papel. **Anais**. São Paulo: ABTCP, 1993.

RATNIEKS, E.; FOELKEL, C.; SACON, V.; SAUER, M. Improved pulp bleachability via high temperature acid extraction. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Anais**. San Francisco: Miller Freeman, 1997. p. 1-8.

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel, como se fabrica?. **Química e sociedade**, v. 14, 2001.

SILTALA, M.; WINBERG, K.; ALENIUS, M.; HENREICSON, K.; LONNBERG, B.; KESKINEN, N. Mill Scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCF bleaching of kraft pulp. In: International Pulp Bleaching Conference. **Proceedings...** Helsinki, Finland, p. 279-287, 1998.

SILVA, M. R. DA. **Estudo laboratorial e industrial no estágio ácido no branqueamento de polpa Kraft de eucalipto**. 2001. 120f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SIXTA, H.; **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley – VCH, 2006. 608 p.

SPENGEL, D. B.; BICKNELL, B.; ANDERSON, D. L. F.; SMITH, M.; BODIEN, D. G. A comparison of chlorinated phenolic compound concentrations and loadings in bleach-plant and treatment-system samples at eight mills. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 77, n. 11, p. 155-166, 1994.

SUSS, H. U.; SCHMIDT, K.; DEL GROSSO, M.; MAHAGAONKAR, M. Peroxide application in ECF sequences a description of the state of the art. **Appita Journal**, v. 53, p. 116-121, 2000.

TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; BUCHERT, J.; VUORINEN, T.; Characterization of hexenuronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor spectroscopy. *Carbohydrate Researches*, v. 280, p.55-71, 1995.

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

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

VENTORIM G.; OLIVEIRA, K.D.; COLODETTE, J.L.; COSTA, M.M.; Influência do número kappa, dos ácidos HexA's e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. **Scientia Forestalis**, n. 71, p. 87-97, 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. **Proceedings...** Washington, D. C.: Tappi, 1996. p. 43-51.