

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

**Guaratinguetá
2011**

JAQUELINE SILVEIRA COMELATO

EFEITO DE REAGENTES DE BRANQUEAMENTO NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA POLPA DE
CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO

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

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

Guaratinguetá
2011

C732e	Comelato, Jaqueline Silveira Efeito de reagentes de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose kraft de eucalipto / Jaqueline Silveira Comelato. – Guaratinguetá : [s.n.], 2011 113 f. : il. Bibliografia: f. 103 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011 Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim Co-orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi 1. Celulose 2. Branqueamento 3. Fibras - Classificação I. Título CDU 661.728
-------	---

JAQUELINE SILVEIRA COMELATO

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

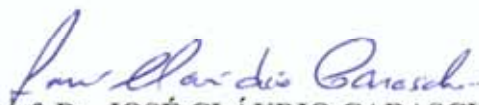
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. JOSÉ CLÁUDIO CARASCHI
Co-Orientador / Unesp-Itapeva



Prof. Dr. VAGNER ROBERTO BOTARO
UFSCAR/Sorocaba



Prof. Dr. CLÁUDIO ANGELI SANSÍGOLO
Unesp/Botucatu

Julho de 2011

DADOS CURRICULARES

JAQUELINE SILVEIRA COMELATO

NASCIMENTO	10.09.1985 – BELÉM / PA
FILIAÇÃO	Adonis Berggren Comelato Magda Alves da Silveira Comelato
2004/2009	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeireira na Universidade Estadual Paulista do Campus Experimental de Itapeva.
2009/2011	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

À minha mãe, Magda,
aos meus irmãos,
ao Lawrence.

AGRADECIMENTOS

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

À empresa *Fibria Celulose*, pelo fornecimento de material para o estudo.

À *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao SENAI-CETCEP de Telêmaco Borba/PR, pela oportunidade de utilização do laboratório de papel para a realização de ensaios.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Gustavo Ventorim*, pela orientação desta dissertação, pelos conselhos, amizade, profissionalismo e pela oportunidade de trabalharmos juntos.

Ao *Prof. Dr. José Claudio Caraschi*, pela co-orientação e sua valiosa contribuição ao trabalho.

Aos professores, *Dr. Ricardo M. Barreiros* e *Dr^a. Maria Angélica M. Costa*, pela aceitação do convite para a banca de qualificação e sua avaliação criteriosa.

Aos membros da banca de defesa, *Prof. Dr. Cláudio Angeli Sansígolo* e *Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro*, pela correção, valiosa contribuição e enriquecimento deste trabalho.

Aos colegas, *Frezzaatti, Ivan, Jeferson, Tânia* e *Waldemar*, pela ajuda e pelos momentos de descontração ao longo do curso.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel do Campus Experimental de Itapeva, pela organização.

Aos meus irmãos, *Adonis, Caroline, Raquel* e *Cíntia*, por todo o carinho.

E, principalmente ao *Lawrence L. Favaro*, meu namorado e melhor amigo, que em todos os momentos me apoiou com compreensão, carinho e paciência.

Em especial à minha mãe, *Magda A. S. Comelato*, pelo auxílio, dedicação, educação, amizade, carinho e amor.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram de forma positiva para a realização deste trabalho.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), através do processo nº 2009/12475-8.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade, à qual seu futuro trabalho pertencer.”

Albert Einstein

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

RESUMO

O presente estudo teve por objetivo avaliar o comportamento da celulose kraft de eucalipto branqueada por diferentes reagentes e sua influência sobre as propriedades físicas e mecânicas do papel produzido, refino e propriedades das fibras. Os reagentes químicos utilizados nas sequências de branqueamento afetam significativamente as propriedades da polpa por despolimerização das cadeias de celulose e, consequentemente, a diminuição do comprimento das fibras. O refino tem por objetivo melhorar as interações entre as fibras, porém resulta em alterações estruturais, incluindo o encurtamento da fibra, fibrilação interna e externa, como também a produção de finos na polpa de celulose. O material utilizado foi uma polpa kraft industrial de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio. As sequências de branqueamento foram do tipo ECF (livre de cloro elementar), objetivando alcançar uma alvura de $90 \pm 0,5\%$ ISO. A sequência D(E+P)DD foi utilizada como referência para as sequências A_{HT} D(E+P)DD, D(E+P)D(PO) e P_X (E+P)DD. As polpas foram classificadas em classificador laboratorial tipo *Bauer-McNett* de acordo com a norma TAPPI T233 – cm 25. As duas maiores porções de polpa retidas nas peneiras do equipamento foram refinadas nas mesmas condições de sua polpa não classificada. O comprimento das fibras, *coarseness* e teor de finos foram determinados em análise microscópica em aparelho FQA (*Fiber Quality Analyser*). As análises físicas, mecânicas e químicas foram determinadas de acordo com os procedimentos descritos pela norma TAPPI. As polpas das sequências branqueadas com os estágios A_{HT} , P_X e PO afetaram mais negativamente as propriedades físicas e mecânicas da polpa e aumentaram a concentração de polpa, que passaram em peneiras mais finas, pois estes reagentes são pouco seletivos. Para as polpas classificadas, a drenabilidade após o refino foi menor,

pois quanto menor a quantidade de finos na polpa, maior são os espaços entre as fibras, diminuindo a resistência à drenagem do papel. A ausência de finos afetou negativamente as propriedades de tração, compressão, estouro e lisura de todas as amostras. A baixa porcentagem de finos não foi significativa para a resistência ao rasgo, porém aumentou a ascensão capilar Klemm das amostras.

PALAVRAS-CHAVE: Eucalipto. Classificação de fibras. Propriedades mecânicas. Propriedades físicas. Refino.

COMELATO, J. S. **Effect of bleaching reagents on physical and mechanical properties of eucalyptus kraft pulp.** 2011. 113 p. Thesis (Master in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

This study aims to evaluate the relation between the length of cellulose fibers and their influence on the refining, caused by different bleaching chemical reagents. The chemical reagents used in bleaching sequences affect significantly the composition of the pulp, causing depolymerization of cellulose chains, and by consequence, the reduction of fiber lengths. The refining aims to improve interactions between the fibers, but also results in composition changes, including fiber shortening, internal and external fibrillation, and also the production of fines in pulp. The material used was an industrial eucalyptus pulp pre-oxygen delignified. The bleaching sequences were type ECF (Elemental Chlorine Free), in order to reach a brightness of $90 \pm 0.5\%$ ISO. The sequence D(E+P)DD was used as reference to the A_{HT} D(E+P)DD, D(E+P)D(PO) and P_{XA} (E+P)DD sequences. The pulps were classified according to TAPPI T233 – cm 25 in a laboratorial *Bauer-McNett* classifier. The two major pieces of pulp retained in the equipment's sieves were refined under the same conditions for the unclassified pulp. The size and coarseness of the fibers were determined by microscopic analysis, in a FQA (Fiber Quality Analyzer) equipment. The physical-mechanical and analytical properties were determined in accordance to TAPPI standards. The bleached pulps with A_{HT} , P_{XA} and PO stages were more negatively affected by the physical and mechanical properties of the pulp and increased the concentration of slurry that passed in thinner screens, because these reagents are less selective. For the classified pulps, the drainability after refining was lower thus the smaller the amounts of fines in pulp, the greater the space between the fibers. The absence of fines negatively affected the

tensile, compression and smoothness properties of paper. The low percentage of fines in pulps was not significant for tear index, but it increased the samples capillarity.

KEYWORDS: Eucalyptus. Fiber fractionation. Mechanical properties. Physical properties. Refining.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama do procedimento experimental.....	43
Figura 2 - Classificador de fibras <i>Bauer-McNett</i>	49
Figura 3 – Seletividade após estágio (E+P) de cada uma das sequências analisadas. ..	61
Figura 4 - Reversão de alvura para cada uma das sequências analisadas.	63
Figura 5 – Viscosidade ao final da sequência de branqueamento.....	64
Figura 6 - Custo de reagentes (US\$/tas de polpa) de cada sequência analisada.....	65
Figura 7 - Quantidade média de massa retida na malha de cada tanque na classificação de fibras em <i>Bauer-McNett</i> de cada uma das sequências de branqueamento analisadas.	66
Figura 8 - Quantidade média de finos gerada por cada sequências de branqueamento, avaliadas em classificador de fibras <i>Bauer-McNett</i>	67
Figura 9 -Curva de refino para cada sequência de branqueamento.	69
Figura 10 - Curva de opacidade para cada sequência de branqueamento em função da refinação.....	71
Figura 11 – Porcentagem média de finos (medidas no FQA) das amostras não classificadas (globais) e das amostras classificadas, antes e após o refino.	73
Figura 12 – Valores de <i>coarseness</i> observados para as amostras não classificadas (Globais) e para as amostras classificadas em cada malha do classificador <i>Bauer-McNett</i> , antes e após o refino.....	74
Figura 13 – Comprimento médio ponderado das fibras (medidas pelo FQA) para as amostras não classificadas (Globais) e para as amostras classificadas em cada malha do classificador <i>Bauer-McNett</i>	75
Figura 14 – Análise estatística do peso específico aparente para as amostras globais e 50 <i>mesh</i>	92
Figura 15 – Análise estatística do volume específico aparente para as amostras globais e 50 <i>mesh</i>	93
Figura 16– Análise estatística do índice de tração para as amostras globais e 50 <i>mesh</i>	94
Figura 17 – Análise estatística do alongamento para as amostras globais e 50 <i>mesh</i> ...	95

Figura 18– Análise estatística do índice de rasgo para as amostras globais e 50 <i>mesh</i>	96
Figura 19– Análise estatística do índice de arrebentamento para as amostras globais e 50 <i>mesh</i>	97
Figura 20 – Análise estatística do índice de compressão para as amostras globais e 50 <i>mesh</i>	98
Figura 21– Análise estatística da lisura (Bekk) para amostras globais e 50 <i>mesh</i>	99
Figura 22– Análise estatística para a ascensão capilar Klemm das amostras globais e 50 <i>mesh</i>	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Análise de fibras de polpas branqueadas no equipamento <i>Kajaani</i>	39
Tabela 2 - Condições gerais do processo de branqueamento.	44
Tabela 3 - Métodos da TAPPI utilizados nas análises da polpa.	47
Tabela 4 - Custos de reagentes utilizados nas seqüências de branqueamento em US\$/kg.	48
Tabela 5 - Procedimentos para a análise das folhas.	52
Tabela 6 - Características das polpas e consumo de reagentes no branqueamento pelas seqüências D(E+P)DD, A _{HT} D(E+P)DD, D(E+P)D(PO) e P _X (E+P)DD.	57
Tabela 7 - Características da polpa referência, branqueada pela seqüência D(E+P)DD, para cada estágio de branqueamento.	58
Tabela 8 - Resultados para a amostra branqueada pela seqüência A _{HT} D(E+P)DD.	59
Tabela 9- Resultados para a amostra branqueada pela seqüência D(E+P)D(PO).	59
Tabela 10- Resultados para a amostra branqueada pela seqüência P _X (E+P)DD.	60
Tabela 11 - Drenabilidade (°SR) das polpas classificadas e refinadas ao mesmo número de revoluções que suas amostras não classificadas.	69
Tabela 12 - Médias dos resultados dos ensaios físicos e mecânicos para a seqüência D(E+P)DD não classificada e classificada.	76
Tabela 13 - Médias dos resultados dos ensaios para a seqüência A _{HT} D(E+P)DD não classificada e classificada.	80
Tabela 14 - Médias dos resultados dos ensaios para a seqüência D(E+P)D(PO) não classificada e classificada.	84
Tabela 15 - Médias dos resultados dos ensaios para a seqüência P _X (E+P)DD não classificada e classificada.	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°SR	Graus Schopper-Riegler
A Global	Polpa branqueada pela sequência A _{HT} D(E+P)DD, sem classificação
a.s.	Absolutamente seca
A100	Polpa da sequência A _{HT} D(E+P)DD retida na malha de 100 <i>mesh</i>
A50	Polpa da sequência A _{HT} D(E+P)DD retida na malha de 50 <i>mesh</i>
AHex	Ácido hexenurônico
Alvura A.D.	Alvura de folhas secas ao ar (<i>Air Dry</i>)
Alvura O.D.	Alvura de folhas secas em estufa (<i>Over Dry</i>)
D₀	Branqueamento com dióxido de cloro no primeiro estágio
D₁	Branqueamento com dióxido de cloro no segundo estágio
D₂	Branqueamento com dióxido de cloro no estágio final
E+P	Estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio
ECF	Livre de cloro elementar (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
Eo	Estágio de extração alcalina com oxigênio
FK	Fator kappa
FQA	Analizador qualitativo de fibras (<i>Fiber Quality Analyser</i>)
I.A.	Índice de arrebentamento
I.C.	Índice de compressão
I.R.	Índice de rasgo
I.T.	Índice de tração
ISO	<i>International Standart Organization</i>
NK	Número kappa
P	Estágio com peróxido de hidrogênio
P Global	Polpa branqueada pela sequência D(E+P)D(PO), sem classificação
P100	Polpa da sequência D(E+P)D(PO) retida na malha de 100 <i>mesh</i>
P50	Polpa da sequência D(E+P)D(PO) retida na malha de 50 <i>mesh</i>
PEA	Peso específico aparente
PO	Estágio com peróxido de hidrogênio pressurizado
P_x	Estágio com ácido permonossulfúrico (ácido de Caro)
R Global	Polpa branqueada pela sequência referência, sem classificação
R30	Polpa da sequência referência retida na malha de 30 <i>mesh</i>
R50	Polpa da sequência referência retida na malha de 50 <i>mesh</i>
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TCF	Totalmente livre de cloro (<i>Totally Chlorine Free</i>)
tsa	Toneladas de polpa seca ao ar
U.R.	Umidade relativa do ar
VEA	Volume específico aparente
X Global	Polpa branqueada pela sequência P _x (E+P)DD, sem classificação
X30	Polpa da sequência P _x (E+P)DD retida na malha de 30 <i>mesh</i>
X50	Polpa da sequência P _x (E+P)DD retida na malha de 50 <i>mesh</i>

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1.	Aspectos gerais do branqueamento	20
2.2.	Ação do dióxido de cloro na qualidade da polpa branqueada	23
2.3.	Ação da hidrólise ácida na qualidade da polpa branqueada	27
2.4.	Ação do peróxido de hidrogênio pressurizado na qualidade da polpa branqueada	30
2.5.	Ação dos perácidos na qualidade da polpa branqueada	33
2.6.	Efeito do refino na qualidade da polpa branqueada	35
2.7.	Efeito dos “finos” na qualidade da polpa branqueada	38
2.8.	Propriedades físicas e mecânicas da polpa celulósica	41
3.	MATERIAL E MÉTODO	43
3.1.	Material	43
3.2.	Método	43
3.2.1.	Método de branqueamento	44
3.2.1.1.	Branqueamento com dióxido de cloro (D_0 , D_1 e D_2)	44
3.2.1.2.	Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)	45
3.2.1.3.	Branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado (PO)	46
3.2.1.4.	Branqueamento com ácido de caro (P_x)	46
3.2.2.	Métodos de análise da polpa	47
3.2.3.	Custos do branqueamento	47
3.2.4.	Classificação das fibras em <i>Bauer-McNett</i>	49
3.2.5.	Refino em moinho PFI	51
3.2.6.	Formação de folhas	51
3.2.7.	Testes físicos e mecânicos	52
3.2.7.1.	Peso específico aparente e Volume específico aparente	52
3.2.7.2.	Resistência à tração e Alongamento	53
3.2.7.3.	Resistência ao rasgo	53
3.2.7.4.	Resistência ao arrebatamento (estouro)	54

3.2.7.5. Resistência à compressão	54
3.2.7.6. Lisura.....	54
3.2.7.7. Ascensão capilar Klemm.....	55
3.2.8. Morfologia de fibras da polpa branqueada.....	55
3.2.9. Determinação do consumo de energia	56
3.2.10. Análise estatística.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1. Caracterização da polpa celulósica branqueada	58
4.1.1. Reversão de alvura	62
4.1.2. Viscosidade.....	64
4.1.3. Custos de branqueamento.....	65
4.2. Classificação de fibras.....	66
4.3. Propriedades das polpas	67
4.3.1. Refino	68
4.3.2. Opacidade	70
4.3.3. Influência do refino nas propriedades morfológicas	72
4.4. Propriedades da polpa referência.....	75
4.5. Propriedades da polpa com estágio ácido	80
4.6. Propriedades da polpa com estágio de peróxido de hidrogênio pressurizado	83
4.7. Propriedades da polpa com estágio com perácido.....	88
4.8. Comparação entre sequências de branqueamento	92
5. CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1. INTRODUÇÃO

Polpas kraft de eucalipto são usadas em larga escala para a produção de papéis branqueados, especialmente no Brasil. A qualidade dessas polpas tem sido aperfeiçoada através do avanço no programa de qualidade das indústrias e pela escolha das sequências de branqueamento utilizadas. A resistência mecânica destes papéis pode ser melhorada com o aprimoramento das propriedades da celulose, através da utilização de estágios de branqueamento adequados, para que ocorra o mínimo de degradação das cadeias celulósicas.

O setor de celulose e papel tem exigido das empresas produtos diferenciados, que sejam mais competitivos, com qualidade e economicamente viáveis. Tal exigência tem levado as indústrias de celulose e papel à busca por novas tecnologias de processo. Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos visando à obtenção de produtos diferenciados e de melhor qualidade para o mercado consumidor. Em razão das melhorias qualitativas, adequação ambiental, redução de custos de produção e demandas mercadológicas, as empresas e instituições passaram a se dedicar ao melhoramento da madeira. No entanto, apenas o melhoramento genético da madeira não é eficiente se o processo produtivo de celulose não for igualmente melhorado.

A etapa de branqueamento da celulose tende a reduzir o potencial de resistência da fibra. Isto ocorre devido, principalmente, ao uso de reagentes como oxigênio e seus derivados (ozônio, peróxido de hidrogênio e perácidos) os quais são menos seletivos para a preservação do potencial de sua resistência. A associação de reagentes seletivos com reagentes mais agressivos aos carboidratos promove a viabilidade de se produzir celulose branqueada, atentando-se aos custos, eficiências e resultados objetivo dos processos.

As propriedades físicas e mecânicas da celulose são de grande importância para a escolha da sequência de branqueamento. Para que se obtenham as propriedades físico-mecânicas desejáveis, inúmeros fatores devem ser controlados, como a composição da

matéria-prima e o processo de fabricação da polpa celulósica. Neste último caso, o refino da polpa é a etapa que mais consome energia e gera maiores custos às empresas.

As propriedades físico-mecânicas das polpas também podem fornecer informações importantes sobre a qualidade da polpa e sobre a eficiência do processo empregado. O conhecimento das propriedades físicas e mecânicas dos materiais se faz necessário para obtenção de resultados que permitam a previsão do comportamento do material sujeito a esforços. A maneira de o papel resistir à ação de forças externas, da umidade e do calor, depende de sua composição fibrosa e de sua formação. A resistência do papel é muito importante nos casos onde o papel deve resistir a um esforço aplicado. Esta resistência precisa ser identificada quanto à sua natureza, como, por exemplo, resistência à tração, ao rasgo ou ao estouro. Nenhum destes ensaios é uma medida fundamental, mas uma combinação de vários fatores, como flexibilidade, ligações de fibras e resistência da fibra. Tais fatores dependem, entre outros, do tipo de fibra, do comprimento e espessura das fibras, da flexibilidade das fibras individuais, do número de ligações entre fibras, da resistência das ligações individuais, da gramatura do papel, da densidade aparente e da umidade.

Cada reagente utilizado nas sequências de branqueamento afeta diferentemente as propriedades da celulose produzida. Neste contexto, o presente estudo teve por objetivo avaliar o comportamento da celulose branqueada por diferentes reagentes e sua influência sobre a classificação de fibras, refino, propriedades físicas e mecânicas da folha de celulose e sobre as propriedades das fibras.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Aspectos gerais do branqueamento

A indústria de celulose no Brasil está em constante crescimento e até 2020 viverá um dos seus ciclos mais importantes, visando o fortalecimento da sua participação no mercado mundial, principalmente no mercado de fibra de eucalipto branqueada. Segundo BRACELPA (2009), as empresas planejam investir US\$ 20 bilhões em projetos para elevar a produção, bem como a área de florestas plantadas aumentará em um milhão de hectares. Esses projetos de investimentos em novas unidades e modernização de fábricas permitirão elevar a produção anual de celulose em 57%, ou seja, de 14 milhões de toneladas para 22 milhões de toneladas. A perspectiva de produção anual de papel é que cresça 34%, passando de 9,5 milhões de toneladas para 12,7 milhões de toneladas.

A cultura do eucalipto foi alavancada no Brasil na década de 60, através do Programa de Incentivos Fiscais, cujo objetivo geral era de desenvolver certas regiões e setores do país. Assim, houve grande crescimento do setor florestal, no entanto grande parte dos plantios foi mal sucedida, em decorrência de fatores como insuficiência de trabalhos científicos, planejamento inadequado de uso da terra, de técnicas e de espécies. A partir da década de 80, várias pesquisas do setor fizeram com que as mais diversas espécies de eucalipto fossem adaptadas em locais apropriados, causando um crescimento exponencial na área plantada (BARROS, 2008).

Este aumento da área reflorestada com eucalipto e a melhoria de tecnologias de processo implicaram, significativamente, no aumento da produção. Atualmente, o Brasil destaca-se como o 4º maior produtor de celulose de eucalipto e 9º maior produtor de papel, contribuindo, significativamente, para a balança comercial brasileira (BRACELPA, 2009). Estima-se que em apenas 20 anos, o Brasil passará a ocupar o 2º lugar neste ranking, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Os

principais mercados para exportação de celulose são: Europa com 44%, seguida da China com 26% e da América do Norte com 18%. Para papel, os principais mercados eram a América Latina com 56%, seguida da Europa com 16%, e América do Norte com 10%, Ásia e Oceania com 6%, China com 5% e África com 4%. A produção nacional de polpa de eucalipto é, praticamente, destinada à produção de papéis para impressão e escrita (BRACELPA, 2009).

O Brasil se destaca por ser um dos maiores produtores mundiais de polpa de fibra curta de eucalipto e segundo Tran e Villarroel (2011), as fábricas mais modernas do mundo e detentoras de tecnologia de ponta, encontram-se na Escandinávia, Ásia e Brasil.

O cenário de celulose é positivo para os produtores brasileiros, porém deve ser executado com a consolidação da qualidade da celulose produzida, aumentando a competitividade com o mercado internacional. Para isto, as empresas do país deverão optar por sequências de branqueamento que gerem maior produtividade e qualidade, mas que também tenham baixo custo e o mínimo de impacto ao meio ambiente.

Durante o processo de branqueamento de fibra curta, são utilizados reagentes de branqueamento. Cada reagente afeta diferentemente as propriedades da celulose produzida. O branqueamento ECF (livre de cloro elementar) de celuloses químicas é atualmente a tecnologia dominante no segmento de celulose comercial de alta alvura. Cerca de 75% da celulose química branqueada do mundo é produzida com essa tecnologia, com a expectativa de a proporção aumentar ainda mais, dada a tendência em relação à adesão ao processo ECF no Japão e no Brasil. A celulose ECF já responde por mais de 70% da produção brasileira (VENTORIM *et al.*, 2009). Segundo Navarro (2004), a introdução de estágios isentos de cloro elementar deu-se devido a diversos fatores ambientais, mas também teve o propósito inicial de reduzir as perdas de resistência da polpa causada pelo cloro, bem como proporcionar aumento da seletividade do processo de branqueamento. Outra vantagem desta modificação é vista pela diminuição de compostos organoclorados no efluente de branqueamento. Apesar dos riscos ambientais advindos dos compostos organoclorados gerados pela utilização de dióxido de cloro em sequências ECF serem significativamente menores, trata-se de

uma tecnologia que já é bem estabelecida no mercado (MALINEN *et al.*, 1994; MIELI, 2007; TRAN; VILLARROEL, 2011).

Os estágios de branqueamento podem variar em número e tipo, pois dependem de diversos fatores relativos à qualidade da polpa branqueada, alvura requerida, tipo de material utilizado e do número kappa inicial da sequência. Nas indústrias de celulose, cada um dos estágios é realizado em torres de branqueamento, nas quais a polpa é misturada com reagentes químicos e vapor, e após a reação desta mistura, ela é lavada e segue para o próximo estágio (MIELI, 2007).

De acordo com Dence e Reeve (1996), o processo de branqueamento busca atingir os parâmetros usuais de medida de sua eficiência, como as propriedades ópticas, que estão relacionadas com a absorção ou reflexão de luz (alvura, reversão de alvura, opacidade e brancura). Nos primeiros estágios das sequências de branqueamento, os reagentes químicos tem a função de atacar quimicamente a lignina residual e outros compostos indesejáveis, a fim de dissolvê-los e eliminá-los do processo através da lavagem. Entretanto, os estágios finais têm a principal função de promover o alveamento da polpa até os desejados níveis de alvura.

Durantes os estágios, produtos químicos são aplicados às polpas celulósicas com o objetivo de aumentar sua alvura. Vários compostos podem ser utilizados durante o branqueamento da polpa celulósica. Dentre eles destacam-se o dióxido de cloro (ClO_2) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

A eficiência do branqueamento pode ser melhorada removendo-se os ácidos hexenurônicos da polpa através de uma hidrólise ácida, resultando numa economia de reagentes de branqueamento, o qual tem aplicação especialmente em branqueamentos ECF (VUORINEN *et al.*, 1996).

Porém, o uso de diferentes processos de polpação e branqueamento altera a química dos carboidratos das fibras da madeira, os quais irão afetar as propriedades de inchamento e absorção de água pela fibra (GELLERSTEDT; LINDFORS, 1991), alterando consequentemente as propriedades dos papéis produzidos.

2.2. Ação do dióxido de cloro na qualidade da polpa branqueada

O branqueamento de polpas por tecnologia ECF tem se tornado cada vez mais importante devido a fatores ambientais e mercadológicos. Esse tipo de branqueamento não utiliza o cloro elementar (Cl_2), sendo sua química fortemente substanciada no uso de dióxido de cloro (EIRAS, 2002; COSTA *et al.*, 2002).

O uso industrial do dióxido de cloro iniciou-se em substituição ao cloro elementar para reduzir a formação de organoclorados no efluente de branqueamento, aumentar a resistência da polpa e aumentar a seletividade do processo, ou seja, efetuar um branqueamento eficaz, mas sem que os carboidratos fossem degradados. É muito eficaz na deslignificação e no ganho de alvura. Este agente oxidante deve assegurar que a reversão de alvura seja a menor possível e seu processo de obtenção deve ser simples e econômico (VENTORIM, 2004).

O dióxido de cloro é o reagente mais utilizado no mundo nas plantas de branqueamento e, em consequência disto, possui uma tecnologia bem estabelecida no comércio. Caracteriza-se por ser uma substância eletrofílica que ataca predominantemente os anéis aromáticos com grupos hidroxílicos fenólicos livres, presentes na polpa celulósica (BRASILEIRO *et al.*, 2001). O dióxido de cloro é empregado, em geral, quando alvura elevada e boas propriedades mecânicas são exigidas. Apesar de ser mais caro do que outros agentes, os melhores resultados justificam um maior custo.

Suas reações químicas são muito complexas, sendo que a formação de produtos depende do pH e da temperatura de reação. Em meio ácido o dióxido de cloro é reduzido a íon cloreto (Cl^-). O dióxido de cloro reage com a lignina por oxidação, tendo como resultado a formação de ácidos carboxílicos que são altamente hidrofílicos, sendo removidos na etapa posterior de extração (SPENGEL *et al.*, 1994).

Quando o dióxido de cloro reage com a polpa, ele pode ser convertido em vários intermediários, como cloro (Cl_2), ácido hipocloroso (HClO), íons clorito (ClO_2^-) e íons clorato (ClO_3^-). Os íons clorito são formados pela transferência de um elétron do

substrato para a molécula de dióxido de cloro. Estes íons não reagem diretamente com a polpa. No entanto, sob condições ácidas, os íons clorito se decompõem em dióxido de cloro e íons cloreto (DENCE; REEVE, 1996; PESSOTI, 1997; CASTANHO, 2002). O dióxido de cloro também reage com a polpa, formando ácido hipocloroso, o qual é em parte convertido a cloro elementar, por hidrólise. O ácido hipocloroso e o cloro reagem com a polpa, produzindo íons cloreto e matéria orgânica clorada. Além disso, o cloro elementar reage com os íons clorito, regenerando dióxido de cloro e formando íons clorato (DENCE; REEVE, 1996; NI *et al.*, 1993).

Segundo Candranupap (2000) citado por Ventrone (2004), o pH é uma das variáveis mais importantes durante o processo de deslignificação com dióxido de cloro, pois parte do dióxido de cloro é convertido em íons clorato e clorito e acarreta grande perda do poder de oxidação do dióxido de cloro. O pH ideal para este estágio (D_0) é de 2,5 a 3,0. A taxa de deslignificação pode ser influenciada pelo aumento da concentração de dióxido de cloro, pelo aumento da concentração de íons cloreto e pela diminuição da concentração de íons de hidrogênio. Polpas pré-branqueadas com o oxigênio reagem mais lentamente com dióxido de cloro, por conterem menor quantidade de lignina (GERMGÄRD, 1982).

De acordo com Kutney *et al.* (1984), o estágio de dioxidação (D) deve ser dividido em dois estágios com uma extração alcalina intermediária, para que se obtenham alvuras altas e estáveis. Já a estabilidade da alvura, melhora com o aumento da quantidade de dióxido aplicada no estágio antes da extração alcalina, já que se obtêm melhores resultados quando a maior parte do dióxido de cloro é consumida rapidamente no primeiro estágio e apenas uma quantidade mínima é aplicada no estágio final.

A taxa de deslignificação pode ser influenciada pelo aumento da concentração de dióxido de cloro, pelo aumento da concentração de íons cloreto e pela diminuição da concentração de íons de hidrogênio. Polpas pré-branqueadas com o oxigênio reagem mais lentamente com dióxido de cloro (GERMGÄRD; NORDÉN, 1994). O uso de dióxido de cloro no primeiro estágio (D_0) reduz a cor do efluente do branqueamento quando comparado ao uso do cloro elementar. Este efeito se torna mais pronunciado

com o aumento na proporção de dióxido de cloro empregado neste estágio. Adição de dióxido de cloro no primeiro estágio de uma sequência de branqueamento convencional diminui a toxidez do efluente (NAVARRO, 2004).

A temperatura exerce grande influência nos resultados do estágio de branqueamento com dióxido de cloro. Em temperaturas mais baixas e sob grande quantidade de lignina na polpa, a reação é mais rápida. No entanto, para a extração de quantidades sobressalentes de lignina da polpa nos estágios finais, podem-se usar temperaturas maiores e tempo de retenção adequados (D'ALMEIDA, 1988).

Segundo Rapson (1966) citado por Navarro (2004) o residual positivo de dióxido de cloro deve ser mantido em alguns estágios de branqueamento durante todo o tempo de retenção. Se todo o dióxido de cloro for consumido resultará no amarelamento da celulose, contudo maior temperatura e maior umidade também contribuem. Se a polpa permanecer por mais tempo após o consumo total do reagente na torre, a alvura pode chegar a cair até dois pontos. Acima de 70°C a reação é acelerada e pode ocasionar o consumo rápido de todo o dióxido de cloro, deixando a pasta sob temperatura elevada e pH baixo, ocasionando reversão de alvura e enfraquecimento das fibras. No entanto, abaixo de 60°C, não ocorrerá o consumo desejado de dióxido de cloro pela polpa, de modo a não atingir a alvura final desejada.

A intensidade do estágio de extração alcalina, com oxigênio e/ou peróxido (Eop/ E+P), é uma das maneiras de compensar a pior deslignificação obtida com o dióxido de cloro com relação ao cloro. Tem sido reportado que esses tipos de extrações propiciam economias de dióxido de cloro e ganhos na qualidade do efluente (REID *et al.*, 1991; LIEBERGOTT *et al.*, 1991).

Basta (1995) e seus colaboradores estudaram os efeitos do pH final do estágio D₀ em polpa de eucalipto e constataram que o pH final na faixa de 1,9 a 3,5 não apresenta efeito perceptível na performance do estágio D₀ em termos de alvura, número kappa e viscosidade. Todavia, depois do estágio de extração alcalina com oxigênio (Eo) há significativa queda na viscosidade, quando o pH do D₀ for superior a 2,5. Esses autores estudaram também os efeitos do pH final e das cargas de ClO₂ nos próximos estágios de dióxido de cloro (D₁ e D₂) e concluíram que para o estágio D₁ as mudanças

de pH têm efeito muito pequeno nos níveis de alvura; contrariamente, a viscosidade da polpa é significativamente afetada pelo pH em dosagens maiores de ClO_2 e cada carga de ClO_2 pode ter um pH ótimo. Entretanto, para o estágio D_0 , valores de pH acima de 3,0 devem ser evitados, independentemente da dosagem de ClO_2 . Para o estágio D_2 , concluiu-se que cada carga de ClO_2 possui também um pH ótimo, havendo severa queda na viscosidade em valores de pH acima de 4,5.

Ainda na questão de viscosidade, autores como Lemune *et al.* (2004) concluíram que na reação de fibras de polpa celulósica com ClO_2 , pouca mudança na estrutura química foi detectada. Embora quase 50% do ClO_2 foi consumido no estágio de branqueamento, nenhuma mudança no grau de polimerização (GP) foi observado.

Cerca de 60% a 65% do dióxido de cloro total, necessária para o branqueamento, deve ser aplicada no estágio D_0 , com o restante aplicado nos últimos estágios. A quantidade de ClO_2 que pode ser substituída pela inclusão de peróxido de hidrogênio na extração alcalina varia de 0,6 a 2,5% (BROGDON, 2010).

Em estudos realizados por Parthasarathy e Colodette (2007), em sequências de branqueamento de polpas kraft de eucalipto terminadas com estágios DD e DP, foi verificado que o primeiro proporcionou um melhor índice de tração e índice de rasgo que o último, para um mesmo grau de refino, mas a diferença foi estatisticamente insignificante.

Para D'Almeida (1988), a resistência física de uma folha, composta somente por pasta celulósica, depende basicamente da resistência da fibra de celulose, do entrelaçamento entre as fibras, do número de ligações fibra-fibra e do comprimento da fibra. Quando se fala em degradação da celulose, quer-se referir à fragmentação da cadeia molecular da celulose. Este fato apresenta, como consequência, a diminuição do grau médio de polimerização das cadeias de celulose na fibra e, dependendo da degradação, uma menor ou maior queda da resistência física desta fibra. O valor da viscosidade de uma pasta celulósica é uma medida indireta do grau de polimerização médio das moléculas de celulose que constituem as fibras desta pasta. Deste modo, dentro de certos limites, a viscosidade também é um indicativo da resistência das

fibras. Deste modo, espera-se que agentes mais seletivos, como é o caso do dióxido de cloro, apresente maior resistência físico-mecânica que os agentes menos seletivos.

2.3. Ação da hidrólise ácida na qualidade da polpa branqueada

Até a década de 1980, a lignina era considerada a principal estrutura da polpa responsável pelo consumo de reagentes químicos no branqueamento. No entanto, na década seguinte, descobriu-se que os ácidos hexenurônicos (HexA) eram também significativos. Esses ácidos são encontrados, principalmente, em polpas de celulose provenientes de madeira de fibra curta, pois apresentam maiores teores de hemiceluloses de xilana, representando tipicamente de 3 a 6 unidades do número kappa da polpa marrom (GELLERSTEDT; LI, 1996). Estes ácidos são gerados durante o cozimento kraft, sendo sua quantidade na polpa influenciada pelo tipo do processo, convencional ou modificado, e, ainda, pelas condições de álcali e temperatura empregadas no cozimento (VUORINEN *et al.*, 1999). Quando presentes nas polpas, os ácidos hexenurônicos consomem reagentes químicos de branqueamento para serem eliminados. Quando não removidos da polpa de celulose, causam reversão de alvura e funcionam como quelantes, fixando os metais (VOURINEN *et al.*, 1996).

O ácido hexenurônico é formado a partir do ácido 4-*O*-metil-glucurônico - um grupo lateral na cadeia principal da xilana, uma das hemiceluloses mais importantes tanto em madeiras de folhosas como de coníferas - durante condições alcalinas, tal como a polpação kraft. Especialmente na celulose kraft de folhosas, o ácido hexenurônico corresponde à grande parte do número kappa, e a presença desse componente em celulosas branqueadas pode causar o amarelamento da polpa (LI *et al.*, 2011).

O ácido hexenurônico é incolor, mas, ainda assim, é um componente problemático na celulose kraft. Segundo Ragnar *et al.* (2002), citados por Li *et al.* (2011) esta substância consome reagentes químicos de branqueamento tais como

dióxido de cloro, ozônio e ácido peracético, levando a maiores custos de branqueamento. Mas se os ácidos hexenurônicos permanecerem na polpa branqueada, poderão formar produtos coloridos, como seu amarelamento (reversão de alvura), que é um sério problema especialmente para polpas transportadas a longas distâncias antes de serem convertidas em papel. Ainda, o ácido hexenurônico dá origem a compostos orgânicos clorados que, quando em reação com agentes de branqueamento baseados em produtos clorados (ClO_2 e Cl_2) e compostos orgânicos clorados, podem se constituir em problemas ambientais (BJÖRKLUND *et al.*, 2002 citados por LI *et al.*, 2011).

Uma vez que os ácidos hexenurônicos reagem com agentes comuns de branqueamento, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para removê-los de maneira seletiva em uma etapa anterior ao branqueamento, de forma a minimizar sua influência no branqueamento da polpa (AZEVEDO, 2005).

Os ácidos hexenurônicos podem ser previamente removidos, e de modo seletivo, por meio de uma hidrólise ácida em alta temperatura (A_{HT}) (VOURINEN *et al.*, 1996). Henricson (1997) indica condições adequadas para remover os ácidos hexenurônicos da polpa de celulose, em um estágio designado de hidrólise ácida. A implantação desse estágio requer alto investimento, pois exige equipamento de grande porte, construído de material nobre, além de um lavador de polpa adicional.

O uso de um estágio de hidrólise ácida antes do branqueamento pode reduzir o número kappa em até 50%, resultando em redução da demanda de reagentes químicos utilizados no branqueamento, tanto em sequências ECF, como TCF (totalmente livre de cloro) (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, como em estudos conduzidos por Frossard (2003), o qual confirma que a remoção de ácido hexenurônico da polpa antes do branqueamento ECF de polpas de fibra curta tem impacto significativo no consumo de dióxido de cloro, além de facilitar a remoção, em certa extensão, de metais de transição (Mn, Cu, Fe, Co, etc...) que estão ligados aos ácidos hexenurônicos. Esta é a principal vantagem

de incluir um estágio ácido no branqueamento, particularmente em unidades industriais com limitações na capacidade geradora de dióxido de cloro.

A hidrólise ácida da polpa para remoção dos ácidos hexenurônicos pode causar perdas de viscosidade e rendimento (SILVA, 2001) e, por isso, deve ser muito bem otimizada para cada polpa. Vuorinen *et al.* (1996) relatam que a remoção dos ácidos hexenurônicos aumenta com a redução do pH, atingindo um nível máximo em pH 3,0. O pH de 3 deve ser a melhor eficiência. Neste nível de pH, podem ser atingidas máxima eficiência (30 – 50% de redução dos ácidos hexenurônicos) e seletividade (maior rendimento e menor perda de viscosidade) nas seguintes condições de tempo e temperatura: 1º) 100°C e 70 minutos; 2º) 95°C e 120 minutos; e 3º) 90°C e 180 minutos (HENRICSON, 1997). Silva (2001) otimizou o estágio ácido para polpa kraft de eucalipto e concluiu que as condições ideais para operar esse estágio são temperatura de 95°C, pH 3,0 e tempo de reação de 120 minutos.

A importância das questões relacionadas à reversão da alvura induzida por calor tem aumentado nos últimos dez anos, devido ao rápido crescimento da produção de polpa kraft de eucalipto no mundo, e a estabilidade da alvura é particularmente importante para os produtores de celulose kraft de mercado de eucalipto. A celulose kraft de eucalipto apresenta alto conteúdo de ácidos hexenurônicos após o cozimento, o que contribui para estabilidade inferior da alvura da celulose branqueada se esta não tiver o tratamento correto e adequado (FORSSTRÖM *et al.*, 2007).

A aplicação do estágio ácido em polpa kraft-O₂ de bétula foi estudada por Siltala *et al.* (1998) em escala industrial. A redução de 3,5 unidades de número kappa correspondeu a uma redução de 70% dos ácidos hexenurônicos em sete horas de reação a 86 °C e pH 3,5. Como consequência, a aplicação do estágio ácido após a deslignificação com oxigênio da sequência O(Z/Q)(OP)(Z/Q)P representou economia de 20% de peróxido de hidrogênio, para a mesma dosagem de ozônio. Foi também verificado decréscimo na formação de oxalato de cálcio, que causam incrustações nos equipamentos.

No mesmo estudo, o autor observou que o estágio ácido pode afetar as propriedades da polpa. Foi verificado que o índice de rasgo da polpa, medido a um

índice de tração de 50 Nm/g, foi aproximadamente 6% menor em relação à referência. A redução foi atribuída à perda de resistência das fibras causada pela hidrólise de carboidratos durante o estágio ácido, o que pôde ser confirmado pela redução da viscosidade da polpa. Henricson (1997) observou essa mesma tendência para polpas de coníferas, embora não tenha verificado efeito negativo do estágio ácido nas propriedades de polpas de folhosas. Observou também que a perda de rendimento no estágio ácido é da ordem de 1% para cada quatro unidades de kappa reduzidas.

2.4. Ação do peróxido de hidrogênio pressurizado na qualidade da polpa branqueada

O peróxido de hidrogênio tem sido muito usado em aplicações industriais, como um oxidante poderoso. É um oxidante mais forte do que o cloro elementar e o permanganato de potássio, e tem a vantagem de não se decompor em produtos poluentes. O uso do peróxido como substituto parcial de reagentes clorados de branqueamento proporciona uma redução da quantidade de organoclorados formados. O peróxido de hidrogênio tem ainda a grande vantagem de diminuir a cor do efluente (COLODETTE, 1981).

Um estágio de peróxido de hidrogênio (P) final típico das indústrias de branqueamento de celulose é realizado nas seguintes condições: consistência de 10%, tempo de retenção de 120 minutos e pH final de 10,5. A quantidade de peróxido utilizada deve ser proporcional à alvura final desejada, porém deve ser o suficiente para que garanta um pequeno residual ao final do branqueamento, para que a reversão alcalina da alvura seja evitada (SIQUEIRA; SILVA, 2003).

Apesar do peróxido de hidrogênio possuir uma facilidade em sua aplicação, sua relação custo/benefício limita sua aplicação a cargas da ordem de 3 a 5 kg/t em estágios de extração e resulta em pequenos incrementos de alvura (ROBLES *et al.*, 2006). O peróxido de hidrogênio é tradicionalmente usado a temperaturas menores que 90°C, ou em longos tempos de reação, para que o consumo seja efetivo. No entanto,

demanda por polpas ECF, ECF Light (com pouco dióxido de cloro) e mesmo TCF (Totalmente Livre de Cloro) tem exigido maior efetividade do peróxido, a fim de diminuir seu custo operacional de aplicação no branqueamento (ROBLES *et al.*, 2006).

A decomposição do peróxido gera radicais hidroxilas, que são espécies altamente reativas, deslignificam a polpa, mas também despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose, afetando assim, as propriedades físicas e mecânicas da polpa (COSTA *et al.*, 2002). Desta forma, as reações de degradação dos carboidratos, envolvem o ataque eletrofílico dos radicais supracitados e, portanto, são semelhantes àquelas que ocorrem durante o branqueamento com oxigênio. Nos estágios E+P e Eop, o peróxido contribui para aumento da deslignificação e alveamento da polpa, o que resulta em decréscimo da demanda de reagentes químicos nos estágios finais da planta de branqueamento (CHANG, 1980). Nesse estágio os carboidratos também estão sujeitos ao ataque nucleofílico. Entretanto, o ânion hidroperóxido (HOO^-), a espécie ativa desse estágio, é pouco reativo com os carboidratos, pois apesar dos carbonos (C2, C3 e C6) dos carboidratos apresentarem uma carga parcial positiva, são estáveis, já que o HOO^- é um nucleófilo fraco.

Outra maneira de se utilizar o peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa celulósica é utilizá-lo com reforço do oxigênio, um estágio designado de peróxido pressurizado (PO), como alternativa para melhorar a eficiência do processo convencional de branqueamento com peróxido de hidrogênio. O branqueamento com peróxido pressurizado foi proposto inicialmente por Tibbling e Dillner (1993) citados por Pessotti *et al.* (1997). Tal processo permite o uso de temperaturas de reação mais elevadas, diminuindo significativamente o tempo de reação. Os mesmos autores, utilizando uma polpa de *Eucalyptus globulus*, pré-deslignificada com oxigênio, de número kappa 7,2, obtiveram alvura de 90% ISO com apenas um estágio de peróxido pressurizado, a 105 °C, 5 atm, em duas horas e 25 kg/tsa de peróxido de hidrogênio.

O estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado foi aplicado inicialmente para as sequências TCF e, devido a sua eficiência, começou a ser implantado também em sequências ECF (SIQUEIRA; SILVA, 2003). O uso de estágio

pressurizado com peróxido de hidrogênio pode reduzir significativamente a demanda de dióxido de cloro na sequência de branqueamento (SÜSS *et al.*, 1997)

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

Barna *et al.*, citados por Kramer (1999) estudaram o branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado de polpas kraft de eucalipto. Neste trabalho, os autores concluíram que este estágio é muito eficiente no ganho de alvura da polpa; um pré-tratamento da polpa com perácidos promove maior eficiência do estágio PO; a quebração da polpa e a utilização de sulfato de magnésio (MgSO_4) é importante para a proteção da viscosidade; a utilização de 110 °C ao invés de 90 °C demonstra um incremento significativo em sua eficiência; o tempo de retenção requerido para o estágio PO é de 3 a 4 vezes inferior ao estágio P convencional.

Pereira (1995), estudando o branqueamento de polpa kraft de eucalipto com peróxido pressurizado, concluiu que o aumento da temperatura na faixa de 90 - 110 °C melhora substancialmente a eficiência do alveamento, mas tem pouco efeito na deslignificação e produz decréscimo da viscosidade. O tempo de reação para o branqueamento com peróxido pressurizado é substancialmente menor que os tempos do processo convencional. A maior parte da reação de branqueamento no processo pressurizado ocorre nos primeiros 30 minutos. O efeito do gás pressurizante é puramente físico e a pressão de reação tem efeito positivo até 5 atm.

Em sequências de branqueamento $D_{HT(PO)D}$, constatou-se que o pH final de 10 é adequado para realizar o estágio sob temperatura de 80 °C. Aumentando o pH para 11 há pouco impacto sobre o número kappa, viscosidade e alvura. Por outro lado, o aumento da temperatura de 80 °C para 95 °C, causa uma queda considerável de número kappa, mas pode causar o escurecimento da polpa e, como consequência, não levar a ganhos significativos em alvura no final do branqueamento (MILANEZ; COLODETTE, 2006).

Em estudos promovidos por ROBLES *et al.* (2006), foi verificado que sequência $D_{HT}(Eop)D(PO)$ comparada com a referência $D_{HT}(Eop)DP$, indicou que a adição ao estágio pressurizado com peróxido permitiu uma redução adicional de somente 3,6% no consumo de reagentes. Quando maiores alvuras são consideradas, o efeito do estágio PO torna-se mais significativo.

2.5. Ação dos perácidos na qualidade da polpa branqueada

Com alternativa para o branqueamento com oxigênio, peróxido e ozônio, os perácidos, como o ácido de caro, ácido peracético e perácidos misturados, estão continuamente sendo estudados como agentes deslignificantes no branqueamento de polpas químicas. Os perácidos possuem a vantagem de apresentarem menores custos em relação ao ozônio e a deslignificação com oxigênio (SUNDARA; KRONIS, 2000).

O potencial oxidante dos perácidos é maior que do peróxido de hidrogênio e oxigênio, em meio alcalino, e semelhante aos do cloro e dióxido de cloro, em meio ácido (GENG *et al.*, 1993). Além disso, são reagentes bastante seletivos para remoção de lignina (SEISTO *et al.*, 1998).

Embora não haja muitos estudos sobre as reações dos perácidos com a lignina residual, Dence e Reeve (1996) afirmam que são considerados agentes deslignificantes altamente seletivos, devido à sua capacidade de oxidar estruturas ricas em elétrons, como anéis aromáticos da lignina, branqueando a polpa. Durante o branqueamento, os perácidos são consumidos por reações de oxidação da lignina e de decomposição espontânea, catalisada por metais de transição (KOUBEK *et al.*, 1963 e YUAN *et al.*, 1997 citados por BARROS, 2008).

Os perácidos têm sido utilizados no branqueamento com o objetivo de reduzir o consumo total de reagentes oxidantes e de melhorar a qualidade do efluente, no que tange às cargas de cloretos e halógenos orgânicos (VENSON, 2008). Industrialmente, os perácidos têm sido aplicados posteriormente ao estágio de oxigênio e autores

(BARROS, 2008; VENSON, 2008) pesquisam sua aplicação no último estágio da sequência.

Os perácidos reagem no branqueamento de forma eletrofílica, oxidando ligninas fenólicas e não fenólicas (GIERER, 1982). Os perácidos podem reagir também com grupos de ácidos hexenourônicos ligados às xilanas das hemiceluloses.

O ácido permonossulfúrico (H_2SO_5), ou ácido de Caro, foi descoberto no século XIX pelo químico alemão Heirich Caro. Esse perácido é altamente reativo e oxida com facilidade compostos orgânicos e inorgânicos. Sua acidez é bastante elevada, contudo o ânion permonossulfato (ou caroato), HSO_5^- , é notavelmente menos ácido do que o ânion bissulfato, HSO_4^- . Assim, na faixa de pH de 1 a 8, em que são geralmente realizadas as reações de branqueamento e deslignificação de polpas celulósicas, a principal espécie presente nas soluções estágio com ácido permonossulfúrico (P_X) é o ânion HSO_5^- (BRASILEIRO *et al.*, 2001).

O estudo realizado por Petit-Breuilh e colaboradores (2005) se baseou na remoção de ácidos hexenurônico e lignina com a ação deslignificante sobre a polpa com P_X , encontrando uma cinética onde estão envolvidas reações de oxidação e hidrólise ácida. Seus resultados mostraram um efeito seletivo do P_X sobre os ácidos hexenurônicos, o que tem como consequência uma redução no consumo de reagentes de branqueamento e redução do número kappa.

Em estudos com o ácido de Caro, Sundara e Kronis (2000) avaliaram o efeito deste reagente na extração alcalina, em substituição ao peróxido de hidrogênio. Foi verificado na sequência DEopDED que o ácido de Caro pode ser usado no lugar de peróxido de hidrogênio na extração alcalina (E_2), para melhorar a alvura da polpa em até 13% ISO. No entanto, foi observado também que, quando um estágio com dióxido de cloro segue a etapa de extração do ácido de Caro, a maior parte da alvura adquirida, devido ao ácido de Caro, é perdida por render poucos pontos de incremento de alvura na polpa final. O mesmo nível de ganho de alvura na polpa final pode ser obtido através do uso de 0,2% de peróxido de hidrogênio na etapa de extração. Assim, o peróxido foi preferível ao ácido de Caro no estágio de extração alcalina E_2 .

No entanto, tem sido sugerido que o ácido de Caro não deve ser utilizado como um reagente para que se obtenha altas alvuras, uma vez que se decompõe em pH acima de 6,0. A aplicação do ácido de Caro em pH alcalino como no estágio de extração ou como um estágio final de branqueamento de celulose para melhorar a alvura da polpa, no entanto, não foi estudado, principalmente devido à sua instabilidade (decomposição) de ácido de Caro em pH acima de 6,0, como mencionado por Liebergott (1996).

2.6. Efeito do refino na qualidade da polpa branqueada

Para que se obtenham as propriedades físicas e mecânicas desejáveis, inúmeros fatores devem ser controlados, como a composição da matéria-prima e o processo de fabricação da polpa celulósica. Os processos de fabricação, aos quais a celulose é submetida, variam desde diferentes tratamentos químicos, como a polpação e branqueamento, até tratamentos mecânicos, como é o caso do refino (YASUMURA *et al.*, 2008).

O refino se caracteriza por ser um tratamento mecânico dado às fibras de celulose, com a finalidade de efetuar mudanças na estrutura das fibras que compõem a polpa, melhorando a formação e a resistência mecânica do papel (SETH, 1999; BARROS, 2008), visando obter uma melhora em sua distribuição e homogeneização, evitando a formação de aglomerados e proporcionar também aumento na flexibilidade das fibras (CAMPOS, 1997). Isso deve ocorrer com a mínima demanda possível de energia (SETH, 1999; YASUMURA *et al.*, 2008).

As mudanças na estrutura da fibra produzidas pelo refino e seu impacto sobre o processo de fabricação de papel e propriedades do papel foram revistos por inúmeros pesquisadores. O refino causa efeitos como fibrilação interna, fibrilação externa, redução de comprimento da fibra, produção de finos, torções, micro compressões e estrangulamento das fibras (ALLENDER; WATERHOUSE, 1986). O refino pode ser

fortemente afetado pelos reagentes de branqueamento que são utilizados em cada sequência e os efeitos da refinação podem ser mais ou menos pronunciados dependendo do reagente empregado, segundo vários estudos.

Os efeitos que o refino causa podem ser classificados em primários (fibrilação interna, fibrilação externa, formação de finos e encurtamento das fibras) e secundários que estão relacionados com as propriedades físicas da folha formada (D'ALMEIDA, 1988).

Na refinação de celulose, as fibras são mecanicamente condicionadas para o aprimoramento de propriedades do papel. O tratamento afeta propriedades estruturais, morfológicas e interativas das fibras e aumenta o potencial de ligação entre fibras, devido a alterações nas fibras e suas paredes celulares, o que aumenta a conformabilidade das fibras, resultando numa consolidação da estrutura do papel. A refinação da celulose geralmente eleva a resistência física e reduz as propriedades ópticas da folha (LUNDIN *et al.*, 2009). A refinação busca propriedades desejadas para determinado papel. Entretanto, pode causar modificações indesejadas (LUNDIN *et al.*, 2009; BARROS, 2008). A busca e a manutenção do ponto de equilíbrio é o que determina a forma como a refinação será operada. Ao atingirem um máximo, as propriedades tendem a se estabilizar e, se o refino for prolongado, ele pode levar ao declínio (BARROS, 2008).

Durante o refino, as fibras são submetidas aleatoriamente e repetidamente a esforços de tração, cisalhamento, compressão e forças de flexão (ALLENDER e WATERHOUSE, 1986; SETH, 1999).

A presença de agrupamento de fibras, ou ainda, o aumento da manta ou do colchão de fibras entre as áreas refinadoras, reduz a ocorrência de corte das fibras e a formação de finos, já que grande número de fibras, ao passar pelas barras do refinador, encontra-se protegidas por outras fibras, não havendo desta forma contato direto com as barras refinadoras. Essa ação provoca maior efeito de desfibrilamento e, conseqüentemente, aumento do potencial de desenvolvimento de resistências, sendo mais pronunciado em fibras com paredes celulares mais espessas (SMOOK, 1987).

O tempo de refinação da polpa está relacionado diretamente com o consumo de energia. O aumento do refino da celulose conduz a decréscimos de propriedades, tais como opacidade, porosidade e volume específico aparente (MANFREDI *et al.*, 1986). A celulose ideal é aquela que consome baixa energia de refino e conserve ao máximo as propriedades importantes para cada tipo específico de papel. O aumento do tempo de refinação aumenta as propriedades de arrebatamento e tração, devido ao grande contato fibra-fibra. A propriedade de rasgo sofre um decréscimo com o aumento da refinação, devido ao grande número de cortes nas fibras. Já alvura, opacidade e porosidade sofrem declínio com a refinação, pois as folhas tornam-se mais densas (SMOOK, 1987).

O consumo de energia no refino é um importante parâmetro na indústria papelreira. Quanto menor for o consumo de energia para atingir o mesmo grau de refino, maior será a economia para a indústria. O consumo de energia na indústria de papel e celulose é alta, contribuindo em muitos casos com 18-25% do custo de produção (GIL *et al.*, 2009). Devido ao esgotamento de energia disponível e os elevados custos energéticos, a conservação de energia tem se tornado uma necessidade para a indústria de papel. Portanto, qualquer tratamento de polpa que promova uma diminuição no consumo de energia, particularmente no que diz respeito ao processo de refinação, terá um efeito benéfico sobre o consumo mundial de energia para o papel.

Para alguns autores como Dence e Reeve (1996), o aumento da temperatura da polpa durante o refino influencia as propriedades do papel, possivelmente por estar associado ao processo de hidratação e inchamento das fibras, o que, em geral, pode acarretar aumento na flexibilidade das fibras, favorecendo a consolidação na folha de papel, aumentando o potencial de ligações entre fibras e áreas de ligações, gerando maiores potenciais para resistência.

A resistência à tração se eleva com o prolongamento de refino, com o aumento da prensagem, colagem superficial, comprimento da fibra usada e gramatura, no entanto diminui com o aumento do conteúdo de umidade. Uma boa formação do papel favorece sobremaneira a resistência à tração (SCOTT; TROSSET, 1989). Segundo Dasgupta (1994) citado por Campos (1997) o aumento do grau de refinação da polpa

resulta no aumento do número e frequência das ligações interfibras, cuja consequência direta é o aumento da resistência à tração da folha de papel. Entretanto, altos níveis de refinação da polpa podem causar efeitos adversos, tais como degradação da resistência da fibra, devido aos danos físicos causados a ela.

2.7. Efeito dos “finos” na qualidade da polpa branqueada

As características químicas e físicas das fibras, especialmente das suas superfícies, e o teor de finos que compõem determinada polpa são considerados parâmetros importantes tanto para a etapa de fabricação do papel, quanto para a sua qualidade final. Estas características são definidas tanto durante as etapas de produção da polpa, polpação e branqueamento, quanto são oriundas da madeira, todas compõem em maior ou menor proporção a característica da polpa.

São considerados finos, a fração de polpa que atravessa uma malha de 200 *mesh*. Isto equivale a um tamanho médio de partícula de 75 μm (TAPPI T 261-cm-00). Esta definição é a mais largamente utilizada, porém, não impede de serem utilizados outros tamanhos de malha, desde que especificados no estudo. Os finos podem ser gerados ao longo do processo. Porém, com o tratamento mecânico de refino, a polpa pode desenvolver mais finos em razão da quebra das fibras e da remoção de fragmentos de suas paredes, agravada quando se utiliza energia em excesso. Os fragmentos menores, juntamente com outras células de pequenas dimensões, as células de parênquima de raio, presentes em grande quantidade em madeira de fibra curta, constituem os finos. Os finos contribuem para o aumento da opacidade do papel, porém, em grandes proporções pode atuar de forma negativa nas propriedades de resistência, especialmente, a propriedade índice de rasgo. Portanto, a depender da especificação do produto, o gerenciamento dos finos se constitui em aspecto indispensável.

Os parâmetros número de fibra por grama, *coarseness* (massa por comprimento de fibra) e teor de finos são considerados como variáveis de monitoramento da qualidade da polpa de celulose branqueada de eucalipto. Esses resultados podem sofrer

elevadas variações dependendo das características químicas, físicas e anatômicas da madeira, mesmo quando se tratam de madeiras de mesma base genética, como os clones (SILVA *et al.*, 1997). Resultados de estudos desenvolvidos por Silva *et al.* (1997), sobre análise das fibras de polpas branqueadas de dois diferentes clones de eucalipto, para nível de deslignificação baixo, número kappa 19, podem ser observados na Tabela 1. O estudo não contemplou a tendência de formação de flocos para as duas polpas.

Tabela 1- Análise de fibras de polpas branqueadas no equipamento *Kajaani*.

Parâmetro	Clone 1	Clone 2
Comprimento médio de fibra, mm	0,84	0,74
Número de fibras por grama, milhões	14,6	21,7
Coarseness, mg/100m de fibra	9,6	7,5
Finos, %	3,7	4,2

Fonte: Silva *et al.* (1997).

Depois das etapas químicas de polpação e de branqueamento, a etapa mecânica de refino exerce grande influência na estrutura física da fibra e na geração de finos.

Os finos podem ser classificados em (SCOTT, 1992, citado por SILVA, 2010): (a) Primários – são aqueles que estão naturalmente presentes na polpa da madeira. Podem ser células de parênquima e fragmentos de elementos de vasos para o caso das folhosas; (b) Secundários – são os finos gerados durante o tratamento de refinação da polpa. Consistem de fragmentos de microfibrilas e da parede celular das fibras; (c) Terciários – são gerados durante o fluxo e estão presentes na água branca por não terem sido retidos na mesa formadora. Podem ser gerados pela turbulência de bombeamento, de agitadores, dentre outros. O encurtamento das fibras e a capacidade de inchamento das mesmas, ditada pelo grau de fibrilação interna, aumentam a resistência ao fluxo (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001, citados por SILVA, 2010).

Os finos celulósicos melhoram praticamente todas as propriedades de resistência das folhas de papel de eucalipto. Também podem ter algum efeito positivo na opacidade, mas isso vai depender do nível de refino e da densidade e compactação da folha (SMOOK, 1987).

Os estudos realizados por Watherhouse e Omori (1993) consistiram na realização de experimentos para avaliarem a influência dos finos primários e secundários nas propriedades das polpas. Foi verificado que a remoção dos finos teve um efeito negativo sobre a maioria das propriedades para uma mesma densidade das folhas, como nas propriedades elásticas e de tração.

Segundo estudos conduzidos por Salvador *et al.* (2001), polpas branqueadas com menores teores de finos e maior comprimento de fibras geram papéis com maior resistência ao arrebentamento, devido à presença de maior número de ligações do tipo β 1 $\rightarrow$ 4. Segundo os autores, estas ligações possuem maior energia de ligação que as do tipo ligação de hidrogênio, abundantes em polpas com maior teor de finos e fibras de menor comprimento, que são facilmente rompidas quando submetidas à aplicação de uma força.

Em estudos conduzidos por Carvalho e colaboradores (1997), notou-se que as pastas fracionadas em *Bauer-McNett* apresentam diferenças evidentes nos testes físicos e mecânicos, devido à ausência dos finos nas pastas segregadas, verificando que as pastas segregadas apresentam, em geral, discrepâncias significativas em relação aos correspondentes valores da pasta global. No fracionamento de fibras, quando o tamanho das partículas diminui, notam-se maiores presenças de fibras quebradas, colapsadas e dobradas. Ou seja, quanto maior for a abertura da peneira, maior a proporção de fibras inteiras, íntegras e rígidas. Quanto mais se aproxima da fração de comprimentos de fibras menores, maiores as presenças de pedaços de fibras e paredes e de fibras deformadas. Conforme as fibras diminuem de tamanho e aumentam em teor de finos e fragmentos de fibras, as propriedades que dependem das ligações entre fibras se alteram para maiores (FOEKEL, 2009).

Com base em informações encontradas por Carvalho e colaboradores (1997), é reconhecido que menores resistências ao arrebentamento podem ser atribuídas em parte ao corte de fibras e ao teor de finos na polpa. Foi verificado diferenças também na composição química das diferentes frações. Tendo em consideração as baixas porcentagens de finos retiradas, os resultados confirmam a sua forte influência nas propriedades observadas sobre as folhas de ensaio. Quanto maior é a presença de finos

na polpa, maior é o preenchimento dos espaços interfibrilares, o que dificulta a passagem do ar em ensaios de porosidade (MOSBYE *et al.*, 2003). Com o aumento da consistência do refino, aumenta-se a resistência ao rasgo e diminui-se a resistência ao estouro, visto que ocorre redução nas ligações entre as fibras (MILANEZ, 1981).

Page e Seth (1988) citados por Campos (1997) demonstraram qual a relativa importância do comprimento da fibra, resistência da fibra e *coarseness* para os valores de resistência ao rasgo. Demonstraram também que os efeitos relativos destas propriedades da fibra modificam-se com o grau de consolidação da folha. Em uma folha de ligações pobres entre fibras, a resistência ao rasgo depende mais do comprimento de fibra do que da resistência da fibra, mas o oposto se verifica no caso da folhas de boas ligações entre fibras. Entre fibras de similar comprimento e resistência, as fibras com maior *coarseness* produzem folhas com maior resistência ao rasgo.

2.8. Propriedades físicas e mecânicas da polpa celulósica

Os ensaios do papel podem ser de natureza mecânica (gramatura, resistência à tração, ao arrebentamento, ao rasgo e rigidez, absorção de energia de tensão (TEA), de natureza óptica (alvura, opacidade, brilho e cor), de natureza química (pH, umidade), de natureza elétrica (rigidez dielétrica, condutividade), propriedades superficiais (lisura), permeabilidade a fluidos (resistência à passagem do ar) (SMOOK, 1989). Algumas dessas propriedades são melhor explicadas a seguir, conforme (D'ALMEIDA, 1988):

Gramatura: Afeta todas as propriedades mecânicas e algumas propriedades óticas. É importante do ponto de vista econômico na venda e compra do papel. Expressa em gramas por metro quadrado (g/m^2).

Lisura: Exprime a existência de irregularidades na superfície do papel. Afeta o desempenho, a aparência e uso final do papel. Quanto mais liso for o papel, melhor e

mais homogênea será a impressão. É expressa pelo tempo (em segundos) necessário para a passagem de um volume de ar pela superfície do papel.

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

Resistência ao arrebentamento: definida como a pressão necessária para produzir a ruptura do material transmitida por um diafragma elástico de área circular. O aparelho mais utilizado é o do tipo *Mullen*. A resistência ao arrebentamento é afetada por fatores como grau de refinação, gramatura e espessura.

Resistência ao rasgo: é a medida do trabalho total necessário para o rasgamento completo do papel, a uma distância fixada depois do rasgo ter sido iniciado, e é medida em um aparelho tipo pêndulo *Elmendorf*. Entre os fatores que afetam essa propriedade, estão o comprimento das fibras e ligação entre elas.

3. MATERIAL E MÉTODO

3.1. Material

Na realização deste trabalho utilizou-se polpa kraft de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio proveniente de uma empresa do setor de celulose. As características iniciais da polpa são: número kappa de 9,8, alvura de 60,2% ISO e viscosidade de 28,3 cP.

3.2. Método

Foram adotados normas padrões internacionais para os procedimentos experimentais. Um esquema com as várias etapas do estudo foram diagramados na Figura 1, de forma a simplificar o entendimento da sequência de análises.

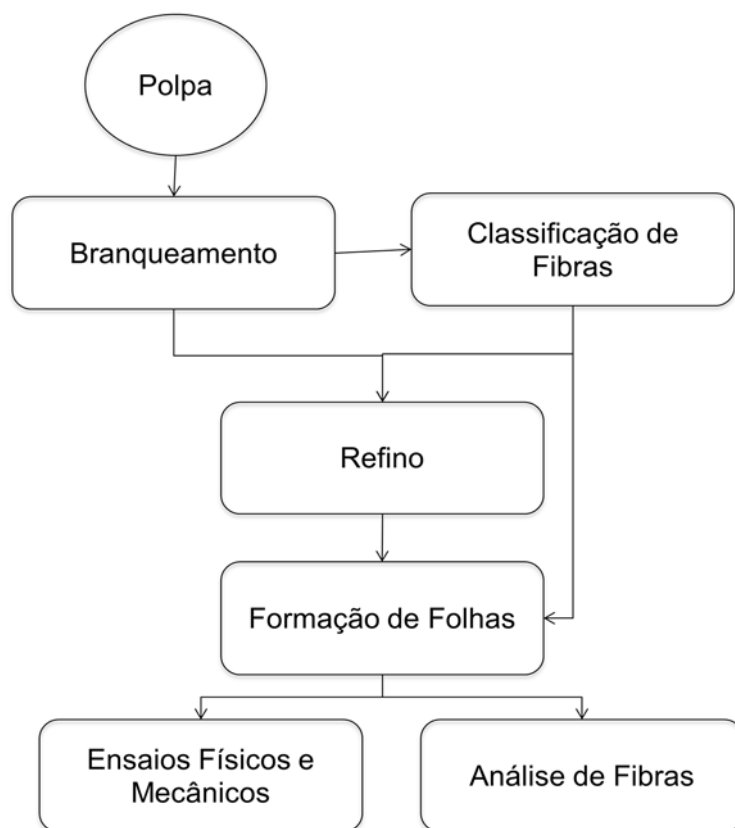


Figura 1 – Diagrama do procedimento experimental.

3.2.1. Método de branqueamento

Foram realizadas quatro sequências de branqueamento pelo processo livre de cloro elementar (ECF), sendo elas: D(E+P)DD (referência), A_{HT}D(E+P)DD, D(E+P)D(PO), P_X(E+P)DD, cujas condições são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições gerais do processo de branqueamento.

Condições	Estágios de branqueamento						
	D ₀	A _{HT}	P _X	(E+P)	D ₁	D ₂	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Tempo, min.	30	120	30	60	180	180	60
Temperatura, °C	60	95	60	70	70	70	105
Pressão, kPa	-	-	-	-	-	-	500
pH final	2,7	2,0	3,0	11,2	3,8	4,1	10,5
NaOH, kg/t	-	-	Otim.	8,0	Otim.	Otim.	8,0
H ₂ SO ₄ , kg/t	Otim.	Otim.	-	-	Otim.	Otim.	-
O ₂ , %	-	-	-	-	-	-	2,0
ClO ₂ , kg/t como Cl ₂	FK ¹ =0,2	-	-	-	15 ou 20	Otim.	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3,0	-	-	3,0
P _x , kg/t	-	-	5,0	-	-	-	-

¹Fator kappa

Os estágios foram simulados em laboratório. Foram adotadas condições operacionais constantes em cada estágio, conforme a Tabela 2, alterando-se as dosagens de reagentes para atingir o objetivo de alvura requerido em cada uma das sequências analisadas ($90 \pm 0,5\%$ ISO). Todos os estágios foram realizados em duplicata.

3.2.1.1. Branqueamento com dióxido de cloro (D₀, D₁ e D₂)

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 300,0 g de polpa. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O, H₂SO₄

ou NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de NaOH ou H_2SO_4 para controle de pH foi realizado em estudo prévio com miniamostras de polpa. Após a mistura manual, 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 estabelecido, de acordo com a Tabela 2. Terminado o tratamento, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras para análise de alvura e viscosidade.

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

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 270,0 g de polpa absolutamente secas. Foi adicionado à polpa uma mistura de água para ajuste da consistência, NaOH e H_2O_2 para o branqueamento e ajuste do pH. Após a mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostatizado, onde foi mantida por 60 minutos. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para análise de alvura, viscosidade e número kappa.

3.2.1.3. Branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado (PO)

Este estágio foi efetuado em um digestor rotativo laboratorial, da marca Regmed, com quatro reatores individuais de aço inox, com capacidade de 1,5 litros cada, com ajuste de temperatura e pressão. Em cada cápsula foram colocadas 110,0 g a.s. de polpa, para manter a reação de branqueamento uniforme. Foi adicionado à polpa uma mistura de água para ajuste da consistência, NaOH para ajuste do pH e H_2O_2 para o branqueamento. Após atingir a temperatura estabelecida, sob o efeito da rotação constante do digestor, foi aplicada a carga de oxigênio mantendo a pressão desejada. Terminada a reação, a pressão do digestor foi aliviada para retirar a polpa das cápsulas. Foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para análise de viscosidade e alvura.

3.2.1.4. Branqueamento com ácido de caro (P_x)

Para este estágio, calculou-se o volume de reagente (P_x avaliado para 5,0 kg/t de polpa seca), hidróxido de sódio e a quantidade de água a ser utilizada para o ajuste da consistência. As polpas foram misturadas com solução de água, ácido de caro e hidróxido de sódio $1,0 \text{ molL}^{-1}$ suficiente para estabelecer o pH igual a 3,0. Posteriormente, distribuiu-se a polpa uniformemente em um saco de polietileno, aqueceu-se o material em forno de microondas até a temperatura 60°C e este foi acondicionado em banho de vapor termostatizado à temperatura constante, durante o tempo pré-estabelecido. Terminado o tempo de reação, transferiu-se a amostra para um saco de pano, nylon, permitindo a coleta de licor residual para análises de pH e

residual de peróxido de hidrogênio. Em seguida, lavou-se a polpa com 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para análise de número kappa e alvura.

3.2.2. Métodos de análise da polpa

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

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

Parâmetro Utilizado	Metodologia
Confecção de Folhas	TAPPI - 205 sp 95
Número kappa	TAPPI - 236 om 99
Viscosidade	TAPPI - 230 om 99
Alvura	TAPPI - 525 om 92
Reversão de Alvura	TAPPI - 525 om 92 (4 h, 105±3°C, 0% U.R.)
Opacidade	TAPPI - 519 om 96

As análises dos licores residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foram realizadas de acordo com o método descrito por Kraft (1967).

3.2.3. Custos do branqueamento

O custo total do branqueamento foi calculado com base nas dosagens (kg/t) e nos preços (US\$/kg) dos reagentes utilizados nos vários estágios de branqueamento. Os preços dos reagentes em US\$/kg estão apresentados na Tabela 4. O custo total foi

determinado pelo somatório dos custos de reagentes de cada estágio individual. A seguir é mostrado um exemplo para a sequência referência, D(E+P)DD:

Estágio D₀: utilizou-se ácido sulfúrico 1 kg/t e dióxido de cloro (como ClO₂) 6,70 kg/t.

$$[1 \times 0,08 = 0,08 + (6,70 \times 1,0 = 6,70)] = 6,78$$

Estágio (E+P): utilizou-se hidróxido de sódio 8 kg/t e peróxido de hidrogênio 3 kg/t.

$$[8 \times 0,50 = 4,0 + (3 \times 0,85 = 2,55)] = 6,55$$

Estágio D₁: utilizou-se hidróxido de sódio 0,75 kg/t e dióxido de cloro (como ClO₂) 5,70 kg/t.

$$[0,75 \times 0,50 = 0,38 + (5,7 \times 1,0 = 5,7)] = 6,08$$

Estágio D₂: utilizou-se hidróxido de sódio 1 kg/t e dióxido de cloro (como ClO₂) 1,14 kg/t.

$$[1 \times 0,50 = 0,5 + (1,14 \times 1,0 = 1,14)] = 1,64$$

Custo Total: 21,05 US\$/t de polpa não branqueada.

Tabela 4 - Custos de reagentes utilizados nas seqüências de branqueamento em US\$/kg.

Reagente	Valor (US\$/kg)
H ₂ SO ₄	0,08
NaOH	0,50
H ₂ O ₂	0,85
ClO ₂	1,00
Px	1,50
O ₂	0,10

3.2.4. Classificação das fibras em *Bauer-McNett*

Com o objetivo de quantificar o tamanho das fibras das amostras dos diferentes branqueamentos empregados neste trabalho, foi utilizado um classificador de fibras *Bauer-McNett* (Figura 2), que é capaz de separar fibras em frações (ou grupos). O classificador utiliza quatro tanques elípticos, dispostos em forma de cascata, sendo cada tanque equipado de um agitador cilíndrico vertical e uma peneira. A malha da peneira do tanque mais alto é de 30 *mesh*, as intermediárias de 50 e 100 *mesh* e a do mais baixo de 200 *mesh*.



Figura 2 - Classificador de fibras *Bauer-McNett*.

Foram pesados 10,00 g a.s. de polpa, que foram transferidos quantitativamente a um desagregador laboratorial a 14.000 rpm, sendo a suspensão introduzida no tanque mais alto do classificador, onde passou, por gravidade, através dos tanques inferiores, durante um período de 20 minutos. Após a classificação, cada tanque foi drenado, lavado e as amostra removida, utilizando-se um filtro. As amostras contidas nos filtros

foram colocadas em estufa para a determinação de sua massa, para o cálculo da porcentagem de polpa que passaram pela tela de 200 *mesh* (finos). Este procedimento foi conduzido com quatro repetições.

A quantidade de finos foi calculada como proposto pela norma TAPPI T 233 cm-95:

$$w_5 = W - (w_1 + w_2 + w_3 + w_4) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde,

w_5 = massa de polpa que atravessou a tela de 200 *mesh* (considerados finos), g;

W = massa da amostra inserida no classificador, g;

w_1 = massa da amostra retida no tanque com malha de 30 *mesh*, g;

w_2 = massa da amostra retida no tanque com malha de 50 *mesh*, g;

w_3 = massa da amostra retida no tanque com malha de 100 *mesh*, g;

w_4 = massa da amostra retida no tanque com malha de 200 *mesh*, g;

A porcentagem de fibra em cada tanque foi calculada conforme o exemplo a seguir:

$$P_1 = w_1 \times (100\%) / W \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde,

P_1 = porcentagem de massa retida no tanque com malha de 30 *mesh*, %;

w_1 = massa da amostra retida no tanque com malha de 30 *mesh*, g;

W = massa total da amostra inserida no classificador, g.

Após a determinação da quantidade de fibras de cada tanque, foram realizadas em média 25 repetições de classificação de cada uma das quatro amostras branqueadas, para se obter amostras classificadas suficientes para o refino. Ao término das 25 repetições, as frações retidas na malha das quatro peneiras foram desaguadas em centrífuga, até atingir uma consistência de, aproximadamente, 40%.

3.2.5. Refino em moinho PFI

As polpas branqueadas foram submetidas ao refino em moinho PFI. Para cada nível de refino, 30 g (a.s.) de polpa foram pesadas e hidratadas durante 24h a uma consistência de 10%. Após 24h, a polpa foi colocada no moinho PFI. Cada uma das polpas branqueadas através das diferentes sequências foi submetida a uma curva de refino, com quatro níveis: 0, 1.500, 2.000, 2.500 e 3.000 revoluções do moinho. Após o refino, a polpa foi recolhida, dispersa em 2 L de água destilada (consistência de 1,5% m/v), a 14.000 revoluções do desagregador e suspensa para 8 L em um homogeneizador.

A intensidade de refino foi expressa pela resistência à drenagem da polpa. Para a determinação do grau Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), de acordo com a norma TAPPI T 248 cm-85, coletou-se uma alíquota de 1,0 L e deixou-se atingir a temperatura de 20°C.

Para o presente estudo, foi estabelecido que os testes físicos e mecânicos fossem realizados apenas para as polpas com $^{\circ}\text{SR}=40$, pois é um valor utilizado nas indústrias de celulosa kraft de eucalipto para fabricação de papel de imprimir e escrever. A partir da curva de refino realizada para cada amostra, foi realizado o refino das polpas não classificadas.

As polpas classificadas também foram refinadas, porém apenas as duas maiores porções de polpas retidas nas malhas do classificador. Elas foram refinadas ao mesmo número de revoluções que a sua amostra não classificada. Após o refino e a determinação do $^{\circ}\text{SR}$ foram confeccionadas vinte folhas de cada amostra.

3.2.6. Formação de folhas

A partir da suspensão de polpa, mantida continuamente sob agitação mecânica, foram fabricadas folhas em formadora tipo TAPPI, conforme o método TAPPI T205 sp-95, com gramatura $60,00 \pm 2,00 \text{ gm}^{-2}$. Para cada amostra com 40 $^{\circ}\text{SR}$ foram formadas, em média, vinte folhas. Em seguida, elas foram submetidas à climatização

com umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ e temperatura de $23,0 \pm 1,0$ °C para secagem, acondicionamento e realização dos testes físicos e mecânicos.

3.2.7. Testes físicos e mecânicos

As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos e metodologias padronizadas de acordo com normas técnicas da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI) e da *International Standard Organization* (ISO), listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Procedimentos para a análise das folhas.

Ensaio	Procedimento
Gramatura	T 410 om-93
Espessura	T 411 om-97
Peso Específico Aparente (PEA)	T 220 sp-96
Volume Específico Aparente (VEA)	T 220 sp-96
Opacidade	T 519 om-96
Lisura (método Bekk)	T 479 cm-99
Resistência ao rasgo	T 414 om-98
Resistência à tração	T 494 om-96
Alongamento	T 494 om-96
Resistência ao arrebentamento (estouro)	T 403 om-97
Ascensão capilar Klemm	ISO 186/ 1990
Resistência à compressão	T 826 pm-92

3.2.7.1. Peso específico aparente e Volume específico aparente

O peso específico aparente (PEA) e o volume específico aparente (VEA) são propriedades estruturais associadas com a habilidade de consolidação da estrutura do papel. O PEA tende a aumentar com o aumento do refino, devido ao colapsamento das fibras e produção de finos, enquanto que o VEA tem comportamento contrário, que

por definição matemática, $VEA = 1/PEA$. A importância dessas propriedades, entre outras, está na fabricação de papéis para impressão e escrita, onde uma alta opacidade é essencial para a qualidade do produto. Para uma mesma matéria-prima, e com aumento do VEA e, conseqüentemente, redução do PEA, há uma diminuição da opacidade do papel. Este ensaio foi conduzido com 10 repetições para cada amostra.

3.2.7.2. Resistência à tração e Alongamento

A resistência à tração do papel é medida para dimensionar a força máxima de ruptura de uma amostra submetida a esforços de tração. O índice de tração (I.T.) relaciona a força máxima necessária para causar ruptura no corpo de prova com sua largura e gramatura.

A resistência à tração é controlada por fatores como a resistência individual das fibras, comprimento médio das fibras e com a formação e estrutura da folha formada. O valor de resistência à tração de uma folha mal formada será menor, pois a ruptura ocorre na área mais fraca.

Simultaneamente ao ensaio de tração, é medido o alongamento da amostra. O alongamento é definido como a deformação máxima que apresenta um corpo de prova, de largura e comprimento especificados, no momento de sua ruptura. É determinado usando um acessório do dinamômetro. O alongamento é expresso em porcentagem. Estes ensaios foram conduzidos com 10 repetições para cada amostra.

3.2.7.3. Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo se relaciona com o trabalho necessário para um pêndulo rasgar o papel, realizado em um aparelho do tipo *Elmendorf*. Esta propriedade avalia a capacidade do papel em suportar esforços que têm por finalidade rasgar o produto. A resistência ao rasgo é medida em Newtons e o índice de rasgo (I.R.) é calculado pela

divisão da força média para o rasgo da folha pela gramatura da mesma. Este ensaio foi conduzido com 6 repetições para cada amostra.

3.2.7.4. Resistência ao arrebentamento (estouro)

A resistência ao arrebentamento é definida como a pressão necessária para produzir o arrebentamento do papel ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente transmitida por um diafragma elástico de área circular de 962 mm². O corpo-de-prova submetido ao ensaio é preso rigidamente entre dois anéis concêntricos. A pressão limite no momento da ruptura é expressa em kPa e para sua determinação utiliza-se o aparelho *Müllen*. Este ensaio foi conduzido com 10 repetições para cada amostra.

3.2.7.5. Resistência à compressão

A resistência à compressão está relacionada com a capacidade do corpo de prova resistir às forças de compressão. O corpo de prova submetido ao ensaio é preso entre duas garras que se separam por uma distância de 0,7mm. É aplicada uma força constante ao corpo de prova, até o momento de sua ruptura. O valor da resistência à compressão é calculado em kN/m. O índice de compressão (I.C.) relaciona a resistência à compressão da amostra com sua gramatura. Este ensaio foi conduzido com 10 repetições para cada amostra.

3.2.7.6. Lisura

A habilidade da superfície uma folha de papel em resistir à passagem de ar está relacionada com a quantidade de espaços vazios em sua estrutura superficial. Ela depende do tamanho e da distribuição de poros nesta folha. A estrutura porosa do

papel consiste em vazios da superfície, espaços entre as fibras e poros ou canais que atravessam o papel. A lisura representa a dificuldade que um determinado volume de ar encontra para passar pela superfície de uma folha de papel. O aumento do refino e a presença de finos na amostra causam diminuição dos espaços vazios entre as fibras. Este ensaio foi conduzido com 10 repetições para cada amostra.

3.2.7.7. Ascensão capilar Klemm

A propriedade física de capilaridade está relacionada com a capacidade de absorção de água pelas fibras e com a quantidade e tamanho dos espaços vazios entre elas. A ascensão capilar Klemm mede a absorção de uma tira de papel em milímetros, após estar em contato com água durante 10 minutos. Este ensaio foi conduzido com 10 repetições para cada amostra.

3.2.8. Morfologia de fibras da polpa branqueada

A morfologia de fibras da polpa branqueada foi avaliada utilizando-se o equipamento FQA – *Fiber Quality Analyser*, modelo LDA02, do fabricante canadense OpTest Inc. Os seguintes parâmetros foram analisados: comprimento médio ponderado em comprimento da fibra, a *coarseness* da fibra, teor de finos.

A morfologia de fibras foi efetuada com a dispersão de aproximadamente 20,0 mg de polpa em 2,0 L de água. Em seguida e sobre agitação manual, 150 mL desta solução foi inserida no aparelho para a análise.

A *coarseness* da polpa é a razão de miligramas de fibra por metro de comprimento da fibra (SIXTA, 2006). Depende do diâmetro da fibra, da espessura da parede celular, densidade da parede celular e da seção transversal da fibra. A *coarseness* tem uma grande influência na estrutura do papel. Uma alta *coarseness* indica uma fibra com parede espessa, de alta rigidez e de colapso mais difícil. No entanto, um baixo valor de *coarseness* e fibra de parede fina é característico de fibras

mais flexíveis e apresenta folhas de papel mais densas. Quanto mais alto o valor da *coarseness*, mais resistente é a fibra. Por isso é que os valores para fibras de polpas kraft de coníferas são muito superiores aos valores encontrados para as polpas kraft de eucalipto.

A quantidade de finos presentes na amostra influencia a leitura da *coarseness*. Mais partículas de finos significam menor quantidade de fibras para mesma massa final de polpa. Entretanto, quando se aumenta o teor de finos por refinação da massa, também se cortam as fibras. Nesse caso, aumentam tanto os teores de finos, como a população fibrosa. A *coarseness*, conseqüentemente, diminui com o aumento do refino.

3.2.9. Determinação do consumo de energia

A medição foi realizada diretamente no moinho PFI, que realiza a ação mecânica tendo um rotor interno e uma carcaça externa rodando sob pressão constante na mesma direção, porém com velocidades periféricas diferentes. Nesse processo, ele registra o consumo de energia (Wh) necessário para refinação da polpa.

3.2.10. Análise estatística

Para a análise estatística dos resultados aplicou-se a análise de variância através do teste F aos níveis de 1% e 5% de probabilidade. Utilizou-se também do teste de Tukey para a comparação entre médias dos tratamentos, ao nível de 5% de probabilidade.

Para melhor evidenciar as diferenças entre os tratamentos, adotou-se o princípio da utilização de letras para a comparação entre médias pelo teste de Tukey. As médias acompanhadas de mesma letra em uma mesma linha, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5% de probabilidade. Para estas análises foi utilizado o programa de estatística ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em busca de reagentes que reduzam a utilização de produtos derivados do cloro empregados em sequências de branqueamento de polpas celulósicas, os estágios A_{HT} , PO e P_X foram estudados, especialmente, por serem fortes agentes deslignificantes e alvejantes, de apresentarem algumas vantagens em relação ao efluente gerado e de uma possível seletividade nas reações com a lignina e ácidos hexenurônicos. Neste estudo, a sequência D(E+P)DD (referência) teve um estágio substituído ou acrescentado pelos estágios A_{HT} , PO e P_X , gerando as sequências $A_{HT}D(E+P)DD$, D(E+P)D(PO) e $P_X(E+P)DD$. Os resultados dos branqueamentos, classificação de fibras, análise de fibras e ensaios físicos e mecânicos foram discutidos separadamente em um primeiro momento. Ao final das discussões, foi realizada uma comparação geral entre todas as amostras.

Um sumário comparativo dos resultados experimentais, obtidos em cada estágio de branqueamento, das alternativas D(E+P)DD (referência), $A_{HT}D(E+P)DD$, D(E+P)D(PO) e $P_X(E+P)DD$ estão apresentados nas Tabela 6.

Tabela 6 - Características das polpas e consumo de reagentes no branqueamento pelas sequências D(E+P)DD, $A_{HT}D(E+P)DD$, D(E+P)D(PO) e $P_X(E+P)DD$.

Parâmetros	Sequências			
	D(E+P)DD (Referência)	$A_{HT}D(E+P)DD$	D(E+P)D(PO)	$P_X(E+P)DD$
Alvura A.D., % ISO	90,15	90,37	90,95	89,51
Reversão de Alvura O.D., % ISO	2,85	1,78	1,33	1,75
Viscosidade, cP	24,2	21,8	22,2	22,6
ClO ₂ , como Cl ₂ , kg/t	35,6	30,6	32,6	29
H ₂ O ₂ , kg/t	3	3	6	3
NaOH, kg/t	7,75	8	16,75	43
H ₂ SO ₄ , kg/t	1,0	5,0	1,0	0
P_X , kg/t	0	0	0	5
O ₂ , kg/t	0	0	20	0
Custo Total de Reagentes, US\$/t	21,0	20,2	28,1	37,6

Os resultados do branqueamento das quatro amostras foram interpretados com base nos parâmetros de qualidade da polpa branqueada, como valores de viscosidade, seletividade, reversão de alvura, custos de branqueamento e na influência de cada um dos estágios de branqueamento sobre esses parâmetros de qualidade.

4.1. Caracterização da polpa celulósica branqueada

A caracterização das polpas foi realizada através da medição de parâmetros de qualidade, como alvura, seletividade e viscosidade. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para a polpa referência, D(E+P)DD. No estágio final de branqueamento foram realizados branqueamentos com mini amostras de polpa, cada um utilizando uma quantidade de reagente, buscando atingir a alvura requerida, com a menor quantidade de reagente utilizado. Os números apresentados em subscrito nas simbologias do último estágio (D₃, D₆ e D₉), indicam as dosagens de reagente utilizadas, em quilo por tonelada de polpa não branqueada.

Tabela 7 - Características da polpa referência, branqueada pela sequência D(E+P)DD, para cada estágio de branqueamento.

Parâmetros	Estágios de Branqueamento					
	D	(E+P)	D	D ₃	D ₆	D ₉
Fator Kappa	0,18	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	17,6	-	15	3	6	9
H ₂ O ₂ , kg/t	-	3	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	6	0,75	1	1	1
H ₂ SO ₄ , kg/t	1	-	-	-	-	-
pH final	3,0	11,8	4,1	4,9	5,0	5,2
Consumo de Reagentes, %	100%	100%	100%	93,20%	-	-
Número Kappa	-	4,97	-	-	-	-
Alvura A.D., %ISO	74,19	81,76	87,45	90,15	90,54	90,91
Alvura O.D., %ISO	65,20	79,44	81,49	87,30	-	-
Viscosidade, cP	-	25,6	-	24,2	-	-

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam os resultados obtidos para a polpa branqueada com o estágio ácido, com o estágio de peróxido de hidrogênio pressurizado e para a

polpa branqueada com o estágio de perácido (ácido de caro), as quais receberam o branqueamento pelas sequências $A_{HT}D(E+P)DD$, $D(E+P)D(PO)$ e $P_X(E+P)DD$, respectivamente. Os números apresentados em subscrito nas simbologias dos vários processos indicam as dosagens de reagente utilizadas nos vários processos de branqueamento, em quilo por tonelada de polpa não branqueada.

Tabela 8 - Resultados para a amostra branqueada pela sequência $A_{HT}D(E+P)DD$.

Parâmetros	Estágios de Branqueamento						
	A_{HT}	D	(E+P)	D	D_3	D_6	D_9
Fator kappa	-	0,18	-	-	-	-	-
ClO_2 como Cl_2 , kg/t	-	12,6	-	15	3	6	9
H_2O_2 , kg/t	-	-	3	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	1	8	1	2	-	-
H_2SO_4 , kg/t	5	-	-	-	-	-	-
pH final	2,1	3,0	11,8	3,8	4,9	5,0	4,8
Consumo de Reagentes, %	-	100%	100%	100%	63%	-	-
Número Kappa	6,7	-	3,55	-	-	-	-
Alvura A.D., %ISO	59,99	67,84	81,29	88,13	90,37	91,54	91,62
Alvura O.D., %ISO	59,66	63,85	77,78	82,79	88,59	-	-
Viscosidade, cP	-	-	22,0	-	21,8	-	-

Tabela 9- Resultados para a amostra branqueada pela sequência $D(E+P)D(PO)$.

Parâmetros	Estágios de Branqueamento					
	D	(E+P)	D	PO_3	PO_6	PO_9
Fator kappa	0,18	-	-	-	-	-
O_2 , kg/t	-	-	-	20	5	5
Pressão, kPa	-	-	-	500	500	500
ClO_2 como Cl_2 , kg/t	17,6	-	15	-	-	-
H_2O_2 , kg/t	-	3	-	3	6	9
NaOH, kg/t	-	8	0,75	8	8	8
H_2SO_4 , kg/t	1	-	-	-	-	-
pH final	3,4	11,8	3,9	11,0	10,4	
Consumo de Reagentes, %	100%	100%	100%	98,92%	-	-
Número Kappa	-	5	-	-	-	-
Alvura A.D., %ISO	70,14	82,44	88,84	90,95	91,79	92,04
Alvura O.D., %ISO	63,23	79,04	81,87	89,62	-	-
Viscosidade, cP	-	25,4	-	22,2	-	-

Tabela 10- Resultados para a amostra branqueada pela sequência $P_X(E+P)DD$.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	P_X	(E+P)	D	D_3	D_6	D_9
ClO_2 como Cl_2 , kg/t	-	-	20	3	6	9
H_2O_2 , kg/t	-	3	-	-	-	-
NaOH, kg/t	30	8	2	3	3	3
P_X , kg/t	5	-	-	-	-	-
pH final	2,2	11,3	3,8	5,2	4,4	5,0
Consumo de Reagentes, %	75,6%	100,0%	100,0%	-	-	97,3%
Número Kappa	8,00	6,45	-	-	-	-
Alvura A.D., %ISO	62,6	66,8	80,5	87,8	88,8	89,5
Alvura O.D., %ISO	-	-	-	-	-	87,76
Viscosidade, cP	-	23,8	-	-	-	22,6

O número kappa e a viscosidade das polpas branqueadas após o estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P) pode ser medida pela seletividade. A seletividade é a relação entre a variação do número kappa e a variação da viscosidade ($\Delta\text{kappa} / \Delta\text{viscosidade}$) no estágio. Quanto mais seletivo é um estágio ou sequência de branqueamento, maior é sua eficiência de deslignificação e branqueamento, medida pela redução do número kappa e menor é sua agressividade às cadeias poliméricas, medida pela viscosidade.

De acordo com a Figura 3, a seletividade medida após o estágio (E+P) foi melhor para as sequências iniciadas com dióxido de cloro. A menor seletividade encontrada entre as sequências foram para as amostras branqueadas com A_{HT} , apresentando seletividade 44,7% inferior à sequência referência; e P_X , apresentando redução de 58,6% em relação à referência, o que pode ser justificado pela baixa seletividade do ácido sulfúrico e do perácido. Os dois primeiros estágios da sequência referência foram bastante seletivos, apresentando maiores valores de viscosidade, medidas após o estágio (E+P), apesar de apresentarem também, maiores números kappa.

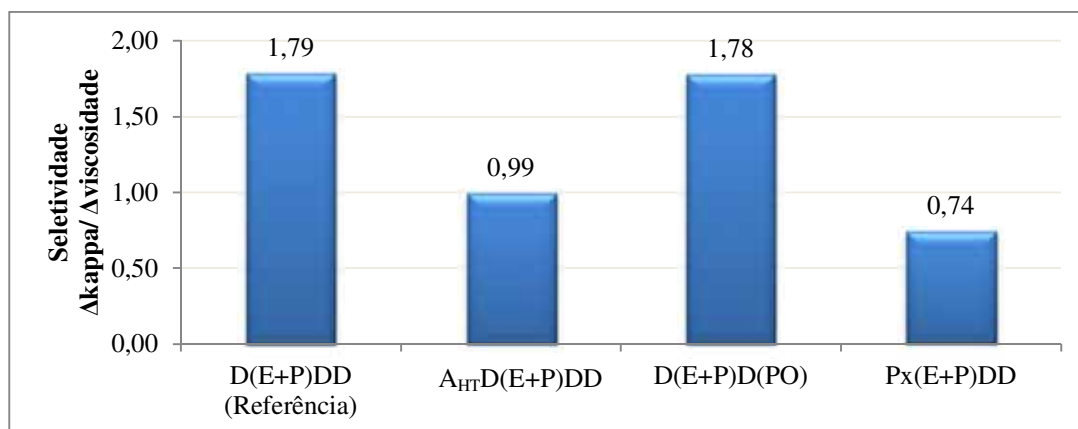


Figura 3 – Seletividade após estágio (E+P) de cada uma das sequências analisadas.

Uma maneira eficaz para substituir reagentes clorados no primeiro estágio de branqueamento, é a utilização de reagentes alternativos, como é o caso do ácido de caro. Ele pode ser substituído pelo D₀, promovendo deslignificação, o que pode ser observado pela queda do número kappa neste estágio. De acordo com as Tabelas 7 a 10 apresentadas anteriormente, verifica-se um decréscimo do número kappa em função de cada sequência. A amostra P_x(E+P)DD apresentou redução de apenas 3,35 unidades de número kappa em relação à polpa não branqueada (NK=9,8), apresentando número kappa maior que a sequência referência após o estágio (E+P), a qual apresentou redução de 5 unidades de número kappa em relação à polpa não branqueada.

Os ácidos hexenurônicos (AHex's) derivam da conversão parcial do ácido 4-O-metil-glicurônico presentes nas xilanas da madeira, durante a polpação kraft. Eles são os principais responsáveis pela característica apresentada pelas polpas de eucalipto de sequestrar metais, deixando-os fracamente ligados a ela e, portanto, podem ser removidos facilmente. Eles formam ligações covalentes com a lignina, consomem reagentes químicos eletrofílicos de branqueamento (dióxido de cloro, ozônio, etc.), causam reversão de alvura das polpas branqueadas e é uma das principais fontes de ácido oxálico (causadores de incrustações nas fábricas). Além de protegerem as xilanas durante a polpação e estágios alcalinos de branqueamento. Portanto, são indesejáveis na polpa celulósica, devido à diminuição da qualidade do produto final.

A maneira mais eficaz e econômica de se remover os ácidos hexenurônicos da polpa celulósica é a aplicação de um estágio de hidrólise ácida. Este fato pode explicar a diferença entre o número kappa para a sequência $A_{HT}D(E+P)DD$ no estágio (E+P), com 3,5 unidades, em relação à amostra referência, com 5,0 unidades de número kappa. A sequência que apresentou o menor número kappa após o estágio (E+P) foi a $A_{HT}D(E+P)DD$, com decréscimo de 6,1 unidades de número kappa no estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P) em relação à polpa com pré- O_2 .

4.1.1. Reversão de alvura

A reversão de alvura pode ser causada quando são utilizados reagentes incapazes de remover toda a lignina da polpa. A alvura da polpa branqueada não é permanente e a reversão é acelerada pela exposição à luz, calor, umidade, produtos químicos e oxigênio. Para evitar a reversão de alvura, deve-se controlar as condições ambientais (umidade e temperatura), metais, oxidação de carboidratos, kappa final idealmente abaixo de 1, eliminação dos ácidos hexenurônicos da polpa e controle do pH final da polpa. A sequência $D(E+P)DD$ é uma das mais utilizadas mundialmente para o branqueamento de polpa celulósica, por ser eficiente e seletiva. Porém, a estabilidade de alvura, a refinabilidade e as propriedades de resistência das polpas produzidas por esta sequência podem ser melhoradas. Por exemplo, tem sido demonstrado (BARNA *et al.*, 1996) que a substituição do último estágio D desta sequência por um estágio P (branqueamento com peróxido de hidrogênio), convertendo-a em $D(E+P)DP$, melhora significativamente as características de estabilidade de alvura e refinabilidade da polpa produzida. Outra opção é a substituição do último estágio de dióxido de cloro (D_2) por um estágio de PO, convertendo-a em $D(E+P)D(PO)$.

A reversão de alvura também foi avaliada neste estudo, pois a estabilidade de alvura se deve principalmente aos grupos residuais presentes na polpa branqueada, tais como: lignina residual, carboidratos oxidados, ácidos hexenurônicos, extrativos e

metais de transição (EIRAS, 2002). Pela Figura 4, verifica-se que o menor valor de reversão de alvura é da polpa com PO, fato que pode ser explicado pela alta estabilidade de alvura do peróxido de hidrogênio presente neste estágio (COLODETTE *et al.*, 1993).

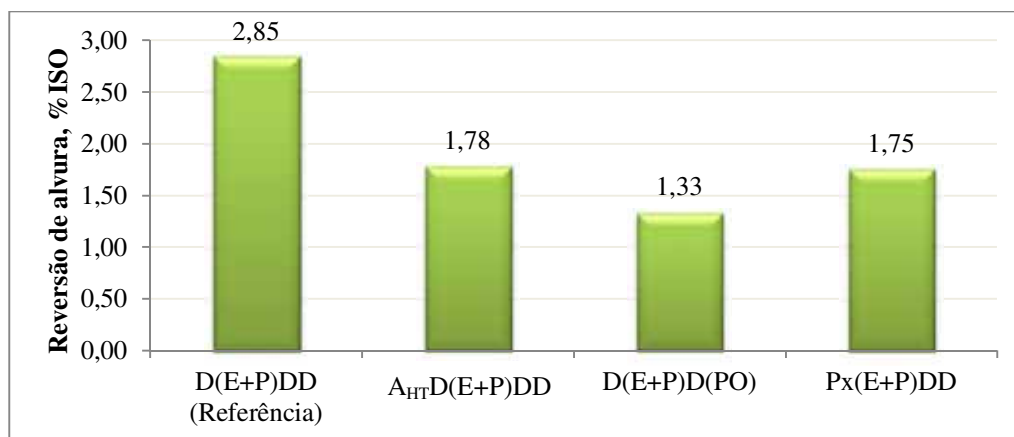


Figura 4 - Reversão de alvura para cada uma das sequências analisadas.

A reversão de alvura da polpa branqueada pela sequência P_x(EP)DD foi menor que a da branqueada pela sequência referência (Figura 4), resultado que pode ser explicado pelo menor teor de AHex da primeira, devido à ação do perácido. Em resumo, verificou-se que o estágio P_x resulta polpa de menor viscosidade, maior número kappa e menor reversão de alvura em relação à referência.

Pode ser observado que a maior reversão de alvura em relação à sequência referência ocorreu para a amostra com estágio ácido, apresentando a diminuição de 1,1% ISO de reversão de alvura em relação à referência, o que pode ser explicado pelo fato da polpa terminada em D apresentar maiores quantidades de ligninas residuais e ácidos hexenurônicos que a referência, já que o estágio ácido age principalmente na remoção dos AHex. Em estudos realizados por Costa e colaboradores (2003) reporta que 41,6% das causas da instabilidade de alvura em sequência ECF estão relacionadas com a quantidade de ligninas residuais no estágio de branqueamento. Provavelmente, num primeiro momento, para o estágio final com dióxido de cloro deixa-se na polpa um maior conteúdo de grupos leucocromóforos (AHex's), bem como estruturas de lignina residual (TRAN, 2002 apud COSTA *et al.*, 2003).

4.1.2. Viscosidade

O produtor de celulose está acostumado a mudar as condições de processo de cozimento e branqueamento na busca de otimizações. Ele geralmente não tem nenhuma indicação acerca de efeitos desastrosos que esta ação possa trazer à parede celular das fibras, exceto por medições de viscosidade da polpa. A viscosidade é uma propriedade muito simples para realmente mostrar os danos físicos e químicos que a parede celular sofre. Embora esse parâmetro seja um indicativo do grau de degradação das cadeias de celulose, não necessariamente deve ser utilizado como indicativo de qualidade da polpa (COSTA; COLODETTE, 2001). Através da Figura 5, verifica-se que a sequência $A_{HT}D(E+P)DD$ produziu polpa com viscosidade significativamente mais baixa que a referência, porém somente os testes físicos e mecânicos das fibras, que serão apresentados posteriormente, podem indicar se houve verdadeira perda de qualidade do papel. Os resultados mostram simplesmente que o estágio de hidrólise ácida reduziu mais o tamanho médio das cadeias de celulose em relação à sequência referência, que as demais sequências.

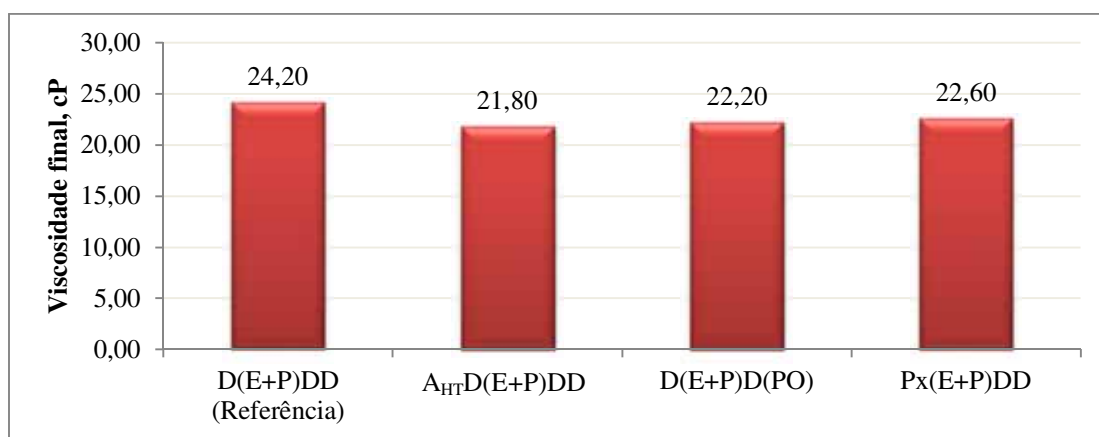


Figura 5 – Viscosidade ao final da sequência de branqueamento.

As sequências PO e P_x apresentaram menor viscosidade que a sequência referência, mas ainda assim, são valores praticados no mercado.

4.1.3. Custos de branqueamento

A análise de custos só foi pertinente para os processos de branqueamento que resultaram na alvura objetivo e estão reportados na Figura 6, os custos dos reagentes para cada sequência de branqueamento proposta. Neste caso, o processo que utilizou A_{HT} demandou menor quantidade de dióxido de cloro no estágio D_0 , e consequentemente, menor custo que a sequência referência, já que o dióxido de cloro apresenta custo superior ao ácido sulfúrico. No entanto, as sequências terminadas em P_X e PO apresentaram custo mais elevado que a referência, chegando a uma diferença de 7,1 US\$/tas de polpa branqueada no caso do PO e 16,6 US\$/tas de polpa branqueada, no caso do P_X .

Deve ser notado na Figura 6, que o uso do P_X elevou significativamente o custo total de branqueamento, sendo 44% superior ao custo da sequência referência. Este valor é alto devido à grande quantidade de NaOH aplicada para elevar o pH do estágio P_X . Os pequenos benefícios químicos acima relatados, provavelmente não justificam a utilização desse reagente. Mas ainda assim este custo é baixo quando comparado a sequências TCF.

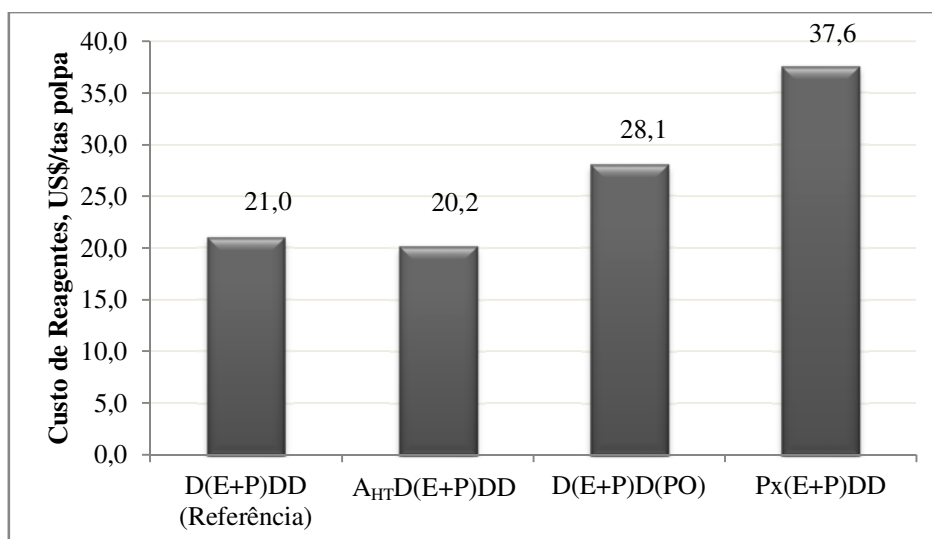


Figura 6 - Custo de reagentes (US\$/tas de polpa) de cada sequência analisada.

4.2. Classificação de fibras

Neste estudo foram avaliados os comprimentos médios das fibras de cada uma das sequências de branqueamento, determinados por classificação das fibras em equipamento *Bauer-McNett*, conforme descrito no item 3.2.4. Esse resultado pode sofrer elevadas variações dependendo das características químicas, físicas e anatômicas da madeira (SILVA *et al.*, 1997) e do processo de branqueamento utilizado.

De acordo com a Figura 7, nota-se que a maior quantidade de polpa foi retida na peneira com malha de 50 *mesh*, para todas as sequências. Para a sequência referência, a segunda maior quantidade de polpa ficou retida na malha de 30 *mesh*, como ocorreu também para a amostra com estágio P_x. Já as polpas branqueadas por PO e A_{HT}, tiveram as maiores quantidades de polpa retidas nas malhas de 50 e 100 *mesh*. Este fato pode ser explicado pela menor viscosidade encontrada nessas polpas, apresentando fibras mais degradadas em função da sequência de branqueamento empregada em relação a sequência referência.

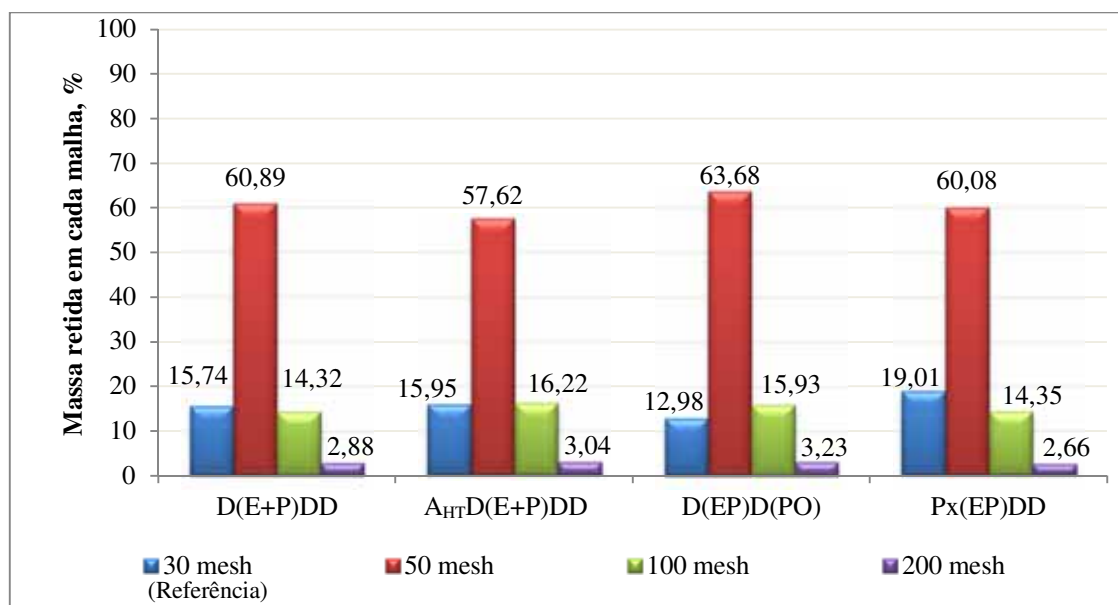


Figura 7 - Quantidade média de massa retida na malha de cada tanque na classificação de fibras em *Bauer-McNett* de cada uma das sequências de branqueamento analisadas.

De acordo com a Figura 8, a quantidade média de finos medida pela classificação de fibras em *Bauer-McNett* para a sequência referência (D(E+P)DD), foi de 6,17%. A polpa branqueada pela sequência com A_{HT} apresentou uma quantidade de finos igual à sequência referência, de acordo com a análise estatística. Já as amostras branqueadas pelas sequências com os estágios PO e P_X apresentaram porcentagem de finos estatisticamente iguais, porém inferiores à referência. Portanto, os estágios PO e P_X apresentaram menor quantidade de finos entre as sequências de branqueamento avaliadas neste estudo, para este método de medição. Apesar de apresentarem menores teores de finos, ambas as amostras apresentaram valores significativamente menores de viscosidade.

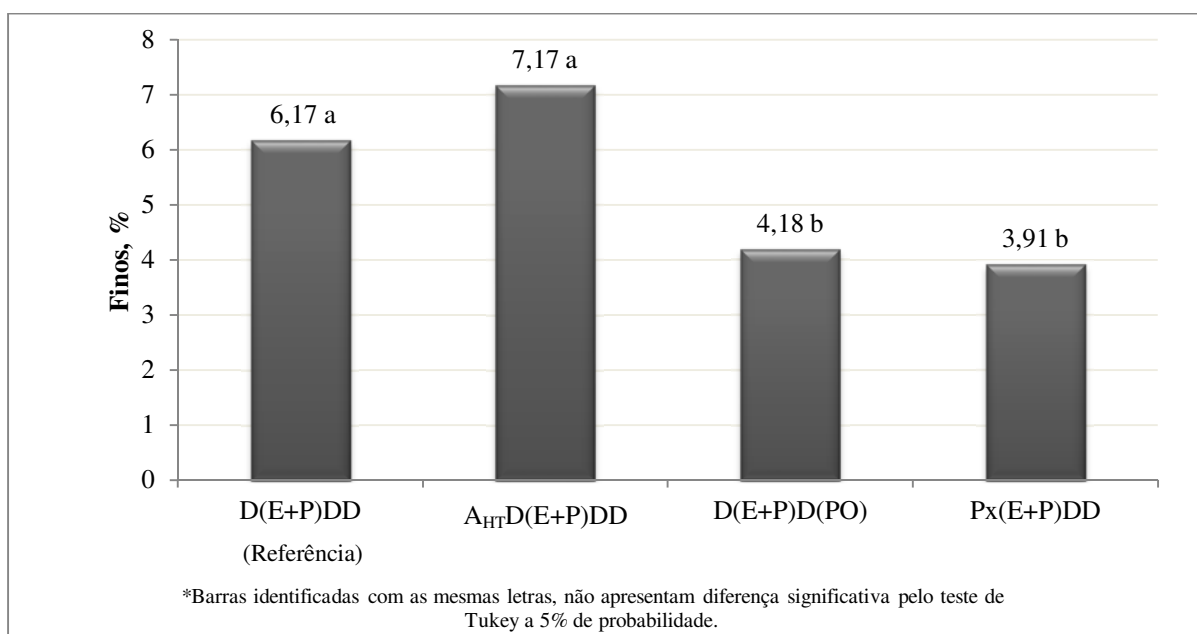


Figura 8 - Quantidade média de finos gerada por cada sequências de branqueamento, avaliadas em classificador de fibras *Bauer-McNett*.

4.3. Propriedades das polpas

Para avaliar o impacto da substituição de um estágio de branqueamento na refinabilidade e propriedades físico-mecânicas da polpa, amostras representativas de de celulose foram branqueadas até alvura de $90 \pm 0,5\%$ ISO. A polpa branqueada foi classificada e as maiores porções retidas na malha do classificador foram refinadas

com o mesmo grau de refino que a sua amostra não classificada. A comparação se deu através dos resultados obtidos nos ensaios físicos e mecânicos e na sua caracterização morfológica. Na prática, para o desempenho de um papel com fim determinado, só um ensaio mecânico não é significativo para poder deduzir se o papel reúne as condições necessárias para sua utilização. É muito importante obter pelo menos um par de ensaios mecânicos diferentes, significativos para uma determinada aplicação. Os métodos utilizados para medir a resistência no papel serão discutidos nas etapas seguintes.

4.3.1. Refino

A capacidade do refino de cada amostra foi quantificada em função de sua drenagem. A resistência à drenagem, expressa em graus Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), é um indicativo da dificuldade com que a água escoar através da camada de fibras. Quanto maior a sua resistência à drenagem, maior o grau de Shopper Riegler. O grau de refino torna-se maior com o aumento da energia aplicada nesta operação.

A Figura 9 mostra o comportamento da resistência à drenagem em função das revoluções determinadas para a curva de refino de cada uma das polpas branqueadas.

Para cada curva de refino foi determinado número exato de revoluções necessárias para que se atingisse 40°SR , através de análise de regressão linear, para cada polpa não classificada. Observa-se na Figura 9 que o ponto ideal para cada uma das sequências foi: D(E+P)DD – 2300 rpm; A_{HT}D(E+P)DD – 2100 rpm; D(E+P)D(PO) – 1500 rpm; P_X(E+P)DD – 1800 rpm.

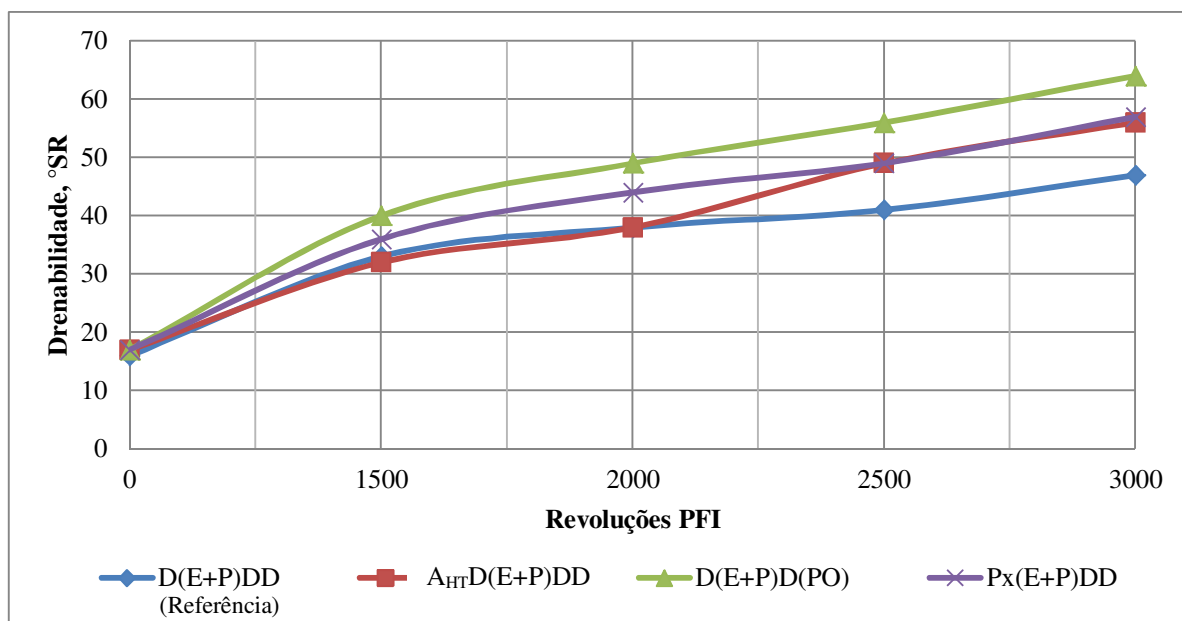


Figura 9 - Curva de refino para cada sequência de branqueamento.

Para as polpas classificadas são apresentados os resultados da drenabilidade, depois de refinadas com a mesma revolução que suas amostras globais correspondentes, encontram-se na Tabela 11. Através desta tabela, observa-se a clara influência da ausência dos finos na drenabilidade de todas as amostras classificadas. O maior espaço livre existente entre as ligações interfibrilares correspondeu a uma menor resistência à drenabilidade. Para que se atingisse 40 °SR, seria necessária uma demanda muito grande de energia para a refinação das amostras.

Tabela 11 - Drenabilidade (°SR) das polpas classificadas e refinadas ao mesmo número de revoluções que suas amostras não classificadas.

Sequência	Revoluções PFI	Consumo de Energia PFI (Wh)	Resistência à drenagem, °SR		
			30 mesh	50 mesh	100 mesh
D(E+P)DD (Ref.)	2300	60,3	26	27	-
A _{HT} D(E+P)DD	2100	50,6	-	24	25
D(E+P)D(PO)	1500	18,0	-	19	23
PX(E+P)DD	1800	45,5	21	21	-

O número de revoluções no moinho PFI é uma determinação fundamental para avaliar o consumo de energia de refino da polpa. A energia necessária para o refino é um dos maiores custos na fabricação do papel. Então, o baixo requerimento de refino

da polpa com o estágio PO para atingir a resistência à drenagem 40°SR é um atrativo para muitos fabricantes de papéis. Todas as amostras analisadas apresentaram menores valores consumidos de energia na operação de refino que a amostra referência. Mas o fato foi mais pronunciado para a sequência com o estágio PO, pois esta polpa apresentou menor valor de viscosidade em relação às demais.

4.3.2. Opacidade

O grau de refinação da polpa é um dos fatores que afeta as propriedades ópticas da pasta celulósica. A opacidade é a medida da obstrução da luz pelo papel. Quando a luz incide no papel, parte é refletida, parte é absorvida e parte é transmitida através do papel. A transmitância total de luz determina a opacidade do papel. As fibras de celulose pura são transparentes, portanto a opacidade resulta da absorção e difusão da luz conforme esta passa do ar para as fibras e volta para o ar. Em outras palavras, a opacidade é a capacidade do papel de dificultar a passagem de luz através de si mesmo. Assim um papel perfeitamente opaco é aquele que não permite a passagem de luz visível.

O grau de opacidade depende de diversas propriedades do papel: composição fibrosa e não-fibrosa, alvura, tonalidade, gramatura, espessura, grau de refinação etc. A transparência do impresso pode ser resultado da falta de opacidade do papel ou do atravessamento causado por excessiva penetração da tinta no papel, ou ainda uma combinação dos dois fatores. Falta de opacidade, ou transparência, reduz o contraste do impresso. A importância dessa propriedade, entre outras, está na fabricação de papéis para impressão e escrita, em que uma alta opacidade é essencial para a qualidade do produto final.

A opacidade caracteriza-se por ser um parâmetro importante, principalmente quando o papel é utilizado para fins de impressão e escrita. O papel caracteriza-se por ser um material poroso e não-homogêneo, com estrutura interna constituída por vários

elementos, formando interfaces entre si e com o ar. A opacidade do papel é influenciada pelos fenômenos ópticos de reflexão, refração, dispersão e absorção da luz, que determinam a habilidade da folha de papel em obstruir a passagem da luz.

Para cada amostra de polpa branqueada foram realizadas as medições de opacidade para a curva de refino de cada sequência de branqueamento. A Figura 10 relaciona os valores de opacidade em função da revolução do refinador PFI. Foi observado que a opacidade diminui quando aumenta-se a refinação da pasta. Isso está relacionado com o aumento de teor de finos e com o aumento de compactação da estrutura da folha (redução dos espaços internos), reduzindo o número de interfaces fibra-ar, proporcionando menor espalhamento da luz. Quanto mais superfícies de refração existir no papel, mais fácil é para a luz incidente ser refratada e menor é a quantidade de luz que irá alcançar o lado oposto. Quanto maior o número de fibras e partículas existentes na folha, maior é a refração, pois a luz é obrigada a atravessar mais interfaces fibra-ar. Quanto maior o número de fibras, maior é a área superficial interna da estrutura das folhas, favorecendo a dispersão, aumentando, assim, a opacidade. O aumento do refino da celulose conduz a decréscimos de propriedades tais como opacidade, porosidade e aumenta o volume específico aparente (MANFREDI *et al.*, 1986). Este fato foi observado para a opacidade, conforme exposto na Figura 10.

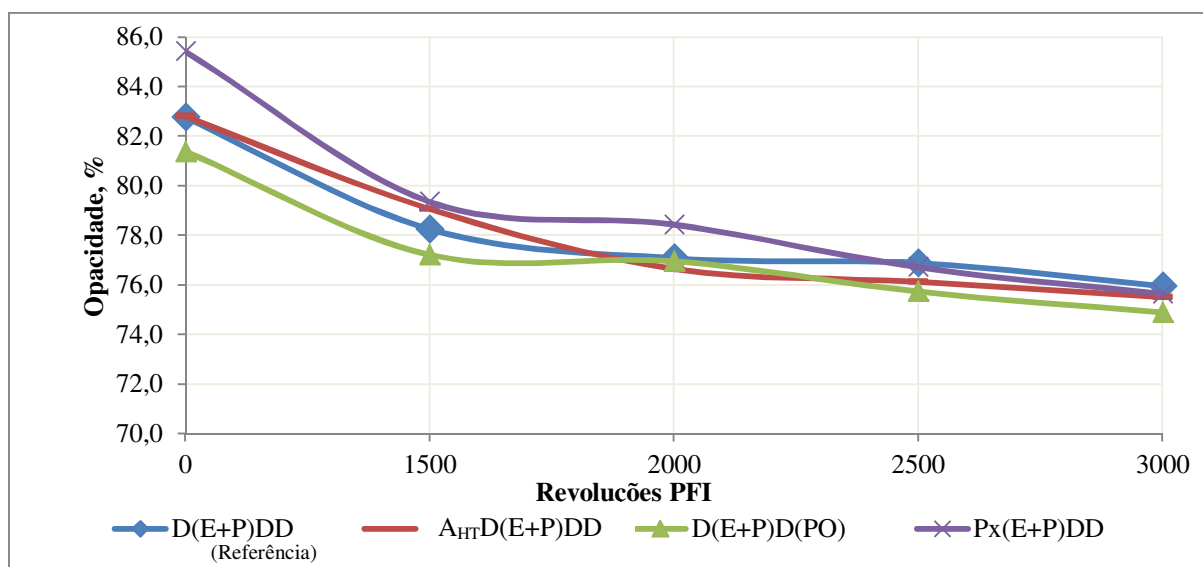


Figura 10 - Curva de opacidade para cada sequência de branqueamento em função da refinação.

Polpas mais degradadas e mais refinadas podem apresentar maiores teores de finos em sua composição. Os finos contribuem para a diminuição da opacidade do papel, porém, em grandes proporções podem atuar de forma negativa nas propriedades de resistência, especialmente, a propriedade índice de rasgo.

Como pode ser verificado na Figura 10 houve tendência de menor queda da opacidade para a polpa branqueada pela sequência referência. Este fato pode ser em razão de as fibras possuírem maior potencial em manter a estrutura original de suas fibras com a evolução do refino, proporcionando assim maior estabilidade da opacidade.

4.3.3. Influência do refino nas propriedades morfológicas

O teor de finos, além de ser quantificado pelo *Bauer-McNett*, foi mensurado também pelo analisador de fibras FQA. Foram denominadas R Global, R30 e R50; A Global, A50 e A100; P Global, P50 e P100; X Global, X30 e X50 as amostras não classificadas (global) e as amostras retidas nas malhas de 30, 50 e 100 *mesh* do classificador *Bauer-McNett*, para as sequências D(E+P)DD, A_{HT}D(E+P)DD, D(E+P)D(PO), P_X(E+P)DD, respectivamente. Verifica-se pela Figura 11 que o teor de finos foi significativamente maior para as polpas refinadas. O refino, apesar de melhorar quase todas as propriedades mecânicas do papel, causa ruptura nas fibras, aumentando assim, seu teor de finos. O teor de finos, medido pelo classificador *Bauer-McNett* e pelo FQA apresentaram valores muito distintos, não sendo possível estabelecer relação entre eles.

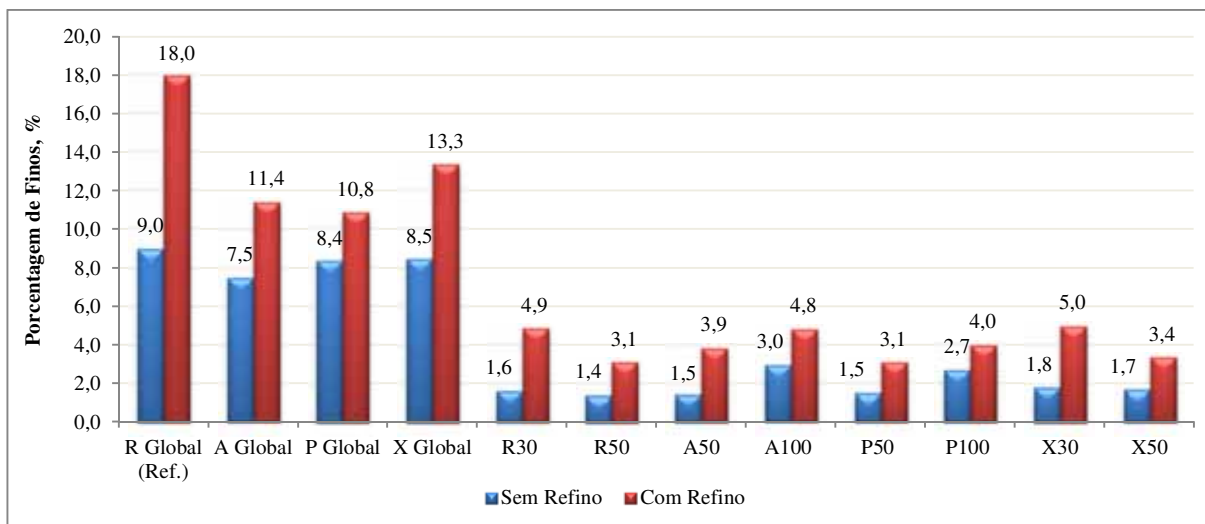


Figura 11 – Porcentagem média de finos (medidas no FQA) das amostras não classificadas (globais) e das amostras classificadas, antes e após o refino.

Os finos apresentam extrema importância na ligação entre fibras. Uma polpa sem finos tem pobre habilidade para ligações e baixas resistências físicas e mecânicas. Entretanto, um excesso de finos traz problemas na drenagem na seção úmida da máquina de papel, no desaguamento na prensagem a úmido, e colabora para uma alta densidade na folha de papel final. As deformações nas fibras não são naturais: os processos de fabricação de celulose e papel é que causam essas deformações na sua forma (FOEKEL, 2009). Quanto melhor for a ligação entre fibras, maior é a coesão entre as fibras na rede estrutural do papel.

A *coarseness* foi verificada para todas as amostras, conforme Figura 12. Verificou-se que polpas não refinadas apresentaram maior *coarseness* que as polpas refinadas, como esperado. Uma alta *coarseness* indica uma fibra com parede espessa, de alta rigidez e de colapso mais difícil. No entanto, um baixo valor de *coarseness* e fibra de parede fina, são característicos de fibras mais flexíveis e apresentam folhas de papel mais densas. Quanto mais alto o valor da *coarseness*, mais resistente é a fibra. Quando aumenta-se o teor de finos por refinação da massa, as fibras são cortadas. Nesse caso, aumentam tanto os teores de finos, como a população fibrosa. A *coarseness*, consequentemente, diminui com o desenrolar do refino. Miles e Karnis (1995), citados por Carvalho (1998), descrevendo uma relação entre as características

da madeira e o consumo de energia, relataram que a redução da *coarseness* das fibras durante o refino aumenta a flexibilidade das fibras e a produção de finos, ambos com efeitos no grau de refino.

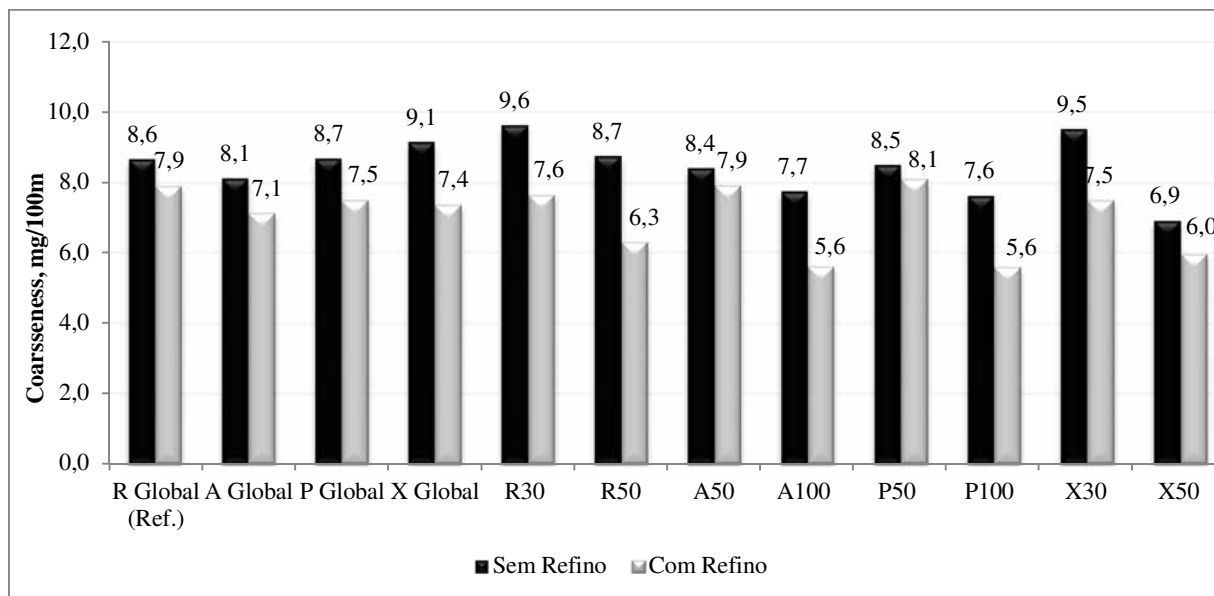


Figura 12 – Valores de *coarseness* observados para as amostras não classificadas (Globais) e para as amostras classificadas em cada malha do classificador Bauer-McNett, antes e após o refino.

Para a sequência referência, a *coarseness* foi maior para as amostras classificadas sem refino, devido ao maior comprimento de fibras, conforme exposto na Figura 12. O maior valor foi encontrado para a polpa R30, equivalente a 9,7, enquanto para a polpa global, o valor medido foi de apenas 8,6. O mesmo comportamento foi observado para as demais sequências globais e para as frações retidas na malha de 50 *mesh* do classificador. No entanto, a polpa sem refino, apresentou menor valores de *coarseness* para as polpas classificadas, fato que aponta para o refino, como causador de rupturas e danos na estrutura das fibras.

O comprimento médio das fibras não sofreu influência do refino, por não ter sido prolongado a ponto de diminuir seu tamanho médio. Independentemente do teor de finos e *coarseness* encontrado na polpa, o comprimento médio não variou. A Figura 13 relaciona o comprimento médio das fibras de acordo com a sequência de branqueamento aplicada.

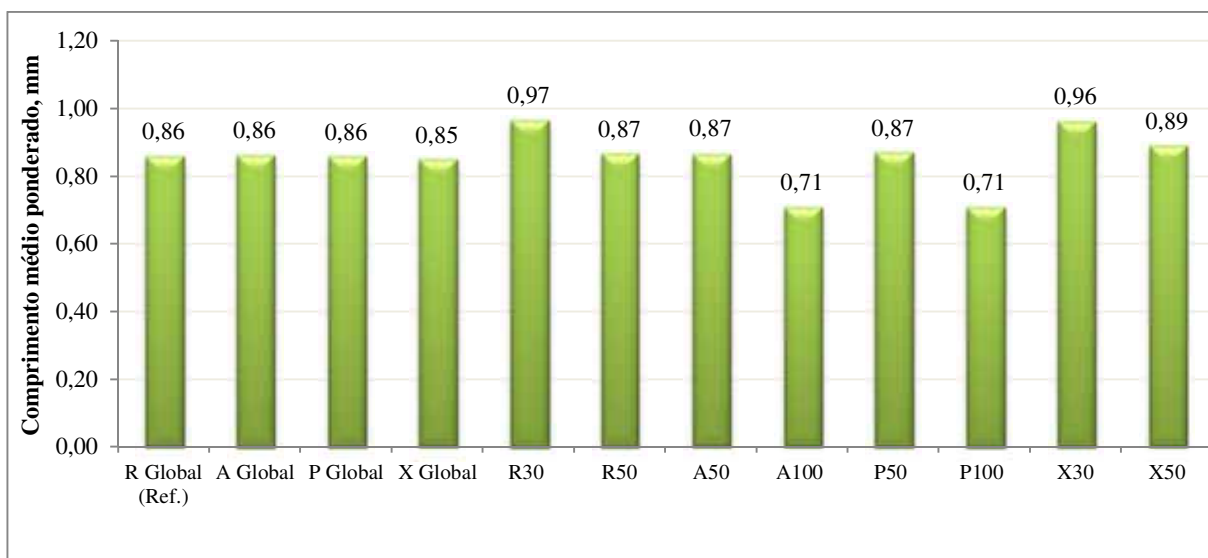


Figura 13 – Comprimento médio ponderado das fibras (medidas pelo FQA) para as amostras não classificadas (Globais) e para as amostras classificadas em cada malha do classificador *Bauer-McNett*.

Verifica-se pela Figura 13, que polpas globais apresentaram comprimento de fibras semelhantes, variando de 0,85 a 0,86 mm de comprimento. As polpas classificadas e retidas na malha de 30 *mesh* apresentaram comprimento entre 0,96 a 0,97 mm. As polpas retidas na malha de 50 *mesh* tiveram variação de 0,87 a 0,89 mm de comprimento. As polpas retidas na malha de 100 *mesh* apresentaram o menor comprimento entre todas as analisadas, com fibras de 0,71 mm de comprimento.

4.4. Propriedades da polpa referência

As propriedades morfológicas, físicas e mecânicas da polpa foram analisadas separadamente para cada sequência de branqueamento proposta, relacionando os resultados das amostras classificadas com a sua amostra global. Para a sequência referência, D(E+P)DD, as médias dos resultados obtidos estão sumarizadas na Tabela 12. Foram denominadas R30 e R50 as amostras branqueadas pela sequência referência, classificadas em *Bauer-McNett*, que ficaram retidas nas malhas de 30 e 50 *mesh*, respectivamente. A polpa não classificada foi denominada de polpa global.

Tabela 12 - Médias dos resultados dos ensaios físicos e mecânicos para a sequência D(E+P)DD não classificada e classificada.

Propriedade	Sequência Referência (D(E+P)DD)		
	Polpa global	R30	R50
Comprimento médio ponderado, mm*	0,86	0,97	0,87
Coarseness, mg/100m*	7,91	7,65	6,31
Teor de Finos*	17,96	4,85	3,11
VEA, cm ³ /g	2,10 c	2,81 a	2,28 b
PEA, g/m ³	476,15 a	355,82 c	438,82 b
Índice de Tração, N.m/g	64,37 a	67,74 a	59,15 b
Alongamento, %	3,95 a	3,38 a	3,51 a
Índice de Rasgo, mN.m ² /g	11,65 b	14,70 a	10,92 b
Índice de Arrebentamento, kPa.m ² /g	2,62 a	2,39 b	2,52 ab
Índice de Compressão, kN.m/g	2,60 a	2,23 b	2,26 b
Lisura, s.	41,40 a	22,21 c	27,08 b
Ascensão capilar Klemm, mm/10min	79,33 c	121,50 a	115,16 b

As médias seguidas pela mesma letra, em uma mesma linha, não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

*Medidos em FQA. Análise de variância não realizada.

Peso específico aparente (PEA) e Volume específico aparente (VEA)

Para a sequência referência, a variação do PEA foi significativa para amostras classificadas, como verificado na Tabela 12. Apesar da mesma revolução em moinho PFI, o PEA foi maior para a polpa global, pois apresentou teor de finos superior às amostras classificadas. Este resultado foi mais acentuado para amostra R30, representando redução de 25,3% em relação à polpa global, enquanto a amostra da peneira R50 apresentou redução de apenas 7,9% em relação à polpa global.

O VEA se comportou de maneira oposta ao PEA, como esperado. As frações classificadas apresentaram valores significativamente maiores que a polpa global. A polpa R30 produziu folhas com o maior volume específico aparente quando comparada com a polpa R50. Apesar de as polpas terem sido refinadas ao mesmo número de revoluções, a classificação das fibras afetou o VEA. Este fato está relacionado ao menor número de ligações entre as fibras, devido à redução da

concentração de finos na polpa. Consequentemente há um aumento dos espaços vazios, aumentando os espaços vazios, a espessura e o VEA das folhas. Maiores volumes específicos são considerados importantes principalmente na fabricação de papéis sanitários, pois se aumenta a absorção e maciez dos mesmos.

Resistência à tração e Alongamento

Pela Tabela 12 pode ser observado que o índice de tração (I.T.) foi maior para a polpa global e estatisticamente igual à amostra R30. A polpa R50 apresentou menor I.T., apesar da polpa R50 possuir comprimento de fibra similar ao da polpa global, menor resistência à tração foi observada para esta amostra, portanto torna-se evidente a má interação entre as fibras devido à ausência dos finos.

Verifica-se pela Tabela 12, que a análise de variância foi significativa para o alongamento na classificação de fibras, sendo o alongamento considerado estatisticamente igual para as três amostras analisadas.

Resistência ao rasgo

O rasgo é a principal propriedade afetada pelo comprimento das fibras, quanto mais longa a fibra, maior a resistência da folha de papel (SIXTA, 2006). No caso da resistência ao rasgo dos papéis, o comprimento e a espessura da parede celular das fibras participam efetivamente na reação da força que se opõe ao deslocamento do pêndulo no momento do teste. A resistência ao rasgo depende, no mínimo, de três fatores: comprimento da fibra, resistência da fibra e grau de ligação entre fibras. O índice de rasgo, portanto, é uma propriedade fortemente afetada pela classificação das fibras.

Verifica-se na Tabela 12, que o índice de rasgo foi maior para a amostra classificada R30, apresentando 20,75% a mais de resistência que a polpa global, resultado também observado no estudo de Carvalho e colaboradores (1997). A análise

estatística não encontrou valores significativamente diferentes entre as médias do I.R. para a polpa global e a amostra R50.

Este comportamento deve-se ao fato da resistência ao rasgo estar diretamente relacionada com o comprimento das fibras. Comprimento médio ponderado é a propriedade morfológica que está correlacionada linearmente com índice de rasgo e já é considerada nos modelos atuais de mecanismo de resistência ao rasgo. A polpa global e R50 apresentaram comprimento médio ponderado equivalente a 0,86 e 0,87 mm, respectivamente enquanto a polpa classificada R30 apresentou o equivalente a 0,97 mm.

Autores como Fardim e Duram (1999) observaram uma relação linear entre índice de rasgo e comprimento médio ponderado. Este comportamento de resistência ao rasgo é esperado, uma vez que o comprimento médio está relacionado com o trabalho necessário para remover fibras da estrutura da folha e com a energia elástica dissipada no rompimento da folha. Este comportamento foi observado neste ensaio, já que as amostras que apresentaram comprimento ponderado de fibras semelhantes, também apresentaram valores de resistência ao rasgo estatisticamente iguais.

Resistência ao arrebentamento (estouro)

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

Pela Tabela 12, verifica-se que a polpa R30 apresentou o I.A. 8,8% inferior em relação à polpa global. Esta por sua vez, não se distinguiu estatisticamente da amostra R50. A baixa resistência ao arrebentamento é atribuída ao baixo entrelaçamento entre as fibras. Polpas com finos (como é o caso da polpa global) e polpas com menores

comprimentos de fibras (R50) deixam menos espaços interfibrilares no papel, por isso apresentaram resultados iguais.

Resistência à compressão

Os resultados de índice de compressão (I.C.) para a polpa referência estão listados na Tabela 12. O valor médio de resistência foi em média 15% maior para a amostra de polpa global em relação às duas frações. As amostras classificadas R30 e R50 não apresentaram diferença entre si pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade. Este resultado mostrou que o comprimento das fibras não foi significativo para a resistência à compressão. Porém a ausência de finos demonstrou sua influência no I.C., pois as polpas classificadas apresentaram menores índices e menores teores de finos.

Lisura

Conforme pode ser observado na Tabela 12, o Teste de Tukey mostrou que a análise de lisura para as diferentes amostras revelou comportamento diferenciado. A polpa global apresentou o maior valor médio para a lisura, equivalente a 41,40 segundos. A amostra R30 desta sequência apresentou quase 50% de redução desta resistência em relação à amostra global. A amostra de R50 apresentou maior lisura que a de R30, por apresentar menor valor de comprimento das fibras. Este comportamento revela a forte influência do comprimento médio das fibras na porosidade do papel (MOSBYE *et al.*, 2003). Na amostra classificada de menor comprimento de fibras, as fibras se entrelaçaram de maneira que a diminuição de vazios entre elas foi menor que para a amostra R30.

Ascensão capilar Klemm

A amostra global apresentou o valor médio de 79,33 mm/10min de ascensão capilar Klemm, conforme a Tabela 12. Este foi o menor valor encontrado para as amostras analisadas. O maior valor encontrado foi para a amostra R30, equivalente a

121,50 mm/10min. A amostra R50 apresentou um valor intermediário de capilaridade. Como os finos presentes na amostra não classificada ocupam os espaços vazios existentes nas amostras classificadas, averigua-se o forte impacto da ausência dos finos na propriedade de capilaridade do papel.

4.5. Propriedades da polpa com estágio ácido

Na Tabela 13 foram sumarizados os resultados encontrados para a amostra branqueada pela sequência $A_{HT}D(E+P)DD$ e refinada a 2100 revoluções. Similarmente à sequência referência, as amostras classificadas também foram refinadas a 2100 revoluções e a média dos resultados foi comparada com a amostra não classificada, através de análise estatística. As amostras retidas na malha das peneiras de 50 e 100 *mesh* foram nomeadas de A50 e A100, respectivamente. A polpa não classificada foi nomeada de polpa global. Como as maiores quantidades de fibras retidas na classificação foram para as amostras A50 e A100, apenas essas porções foram refinadas e nelas realizados os ensaios físicos e mecânicos.

Tabela 13 -Médias dos resultados dos ensaios para a sequência $A_{HT}D(E+P)DD$ não classificada e classificada.

Propriedade	Sequência $A_{HT}D(E+P)DD$		
	Polpa global	A50	A100
Comprimento médio ponderado, mm*	0,86	0,87	0,71
Coarseness, mg/100m*	7,12	7,91	5,63
Teor de Finos, %*	11,43	3,86	4,82
VEA, cm ³ /g	2,27 b	2,36 ab	2,46a
PEA, g/m ³	440,60 a	425,06 ab	407,08 b
Índice de Tração, N.m/g	66,22 a	56,48 b	60,37 b
Alongamento, %	3,58 ab	3,57 b	4,39 a
Índice de Rasgo, mN.m ² /g	11,43 a	11,52 a	8,23 b
Índice de Arrebentamento, kPa.m ² /g	2,33 ab	2,09 b	2,39 a
Índice de Compressão, kN.m/g	2,36 a	2,37 a	2,38 a
Lisura, segundos	42,88 a	24,76 c	28,29 b
Ascensão capilar Klemm, mm/10 min	77,16 c	110,17 a	94,66 b

As médias seguidas pela mesma letra, em uma mesma linha, não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. *Medidos em FQA. Análise de variância não realizada.

Peso específico aparente e Volume específico aparente

Conforme a Tabela 13, o teste de Tukey mostrou que a polpa global apresentou maior PEA, equivalente a 440,60 g/m³, enquanto a polpa A100 apresentou valor 7,6% menor, igual a 407,08 g/m³. A amostra A50, por sua vez, não apresentou diferença estatística entre a amostra global. Quando comparada com a amostra A100, também não foi observada diferença significativa entre os resultados.

A variação do VEA foi inversamente proporcional. A amostra A100 apresentou o maior volume específico, equivalente a 2,46 cm³/g, mas quando comparada com a polpa A50, a diferença entre as médias não foi significativa. O menor comprimento de fibras observado na amostra A100, e esta característica foi significativa para o maior volume específico encontrado, pois fibras menores se compactam mais facilmente, aumentando sua densidade.

Resistência à tração e Alongamento

A resistência à tração para a polpa branqueada pela sequência com estágio ácido foi também representada pelo índice de tração (I. T.). Como observado na Tabela 13, o maior índice de tração foi para a amostra global, o mesmo comportamento foi observado para a sequência referência. A amostra global apresentou I.T. aproximadamente 11,8% superior às amostras classificadas, referente a 66,22 N.m/g. As polpas A50 e A100 não apresentaram diferenças significativas entre si, conforme a análise do teste de Tukey a 5% de probabilidade. Estes valores evidenciam a influência do teor de finos no I.T., já que a amostra global apresentou maior I.T. e também maior porcentagem de finos.

O alongamento foi maior para a polpa A100, equivalente a 4,39%, enquanto o menor valor, de 3,57% foi observado para a polpa A50, correspondendo a uma redução de 18,68 pontos percentuais. A polpa A100 não apresentou diferença estatística entre as médias obtidas para a polpa global. Esta por sua vez não apresentou diferença estatística entre a polpa A50.

Resistência ao rasgo

O índice de rasgo medido para as amostras branqueadas pela sequência com estágio ácido foi significativo para a análise de variância dentro da classificação de fibras. O maior I.R. foi observado para as amostras global e A50, pois foram consideradas estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade, conforme Tabela 13. O índice de rasgo foi aproximadamente 28,3% inferior para a amostra A100. A igualdade do resultado da amostra global com a amostra A50 foi também observada para a sequência referência. Portanto, a ação do estágio ácido não foi significativa para a propriedade de resistência ao rasgo. A resistência ao rasgo, deste modo, está associada ao comprimento das fibras da folha formada.

Resistência ao arrebentamento (estouro)

O índice de arrebentamento (I.A.) foi a propriedade escolhida para representar a resistência da amostra ao estouro. Pela Tabela 13 amostra A100 apresentou valor de I.A. igual a 2,39 kPa.m²/g, enquanto a polpa A50 foi de 2,09 kPa,m²/g. A polpa global não apresentou diferença estatística entre as amostras classificadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Resistência à compressão

A análise de variância do índice de compressão não foi significativa para a classificação de fibras da sequência branqueada pelo estágio ácido, conforme Tabela 13. Quando comparada com a sequência referência, foi verificado que esta também não apresentou diferença entre as amostras classificadas. Assim, presume-se que o estágio ácido afetou a propriedade de resistência à compressão da polpa global, mas não influenciou a propriedade das polpas classificadas.

Lisura

A lisura das amostras de papel e estão representadas na Tabela 13. Quanto mais consolidada é a estrutura superficial da folha, mais lisa é a polpa. A polpa global foi considerada a com maior resistência ao ar, apresentando o equivalente a 43 segundos. Este valor foi maior que a amostra de A100, com 28 segundos, seguido pela polpa A50, com 25 segundos.

A ausência de finos nas amostras classificadas afetou negativamente a propriedade de lisura. O menor comprimento da fibra contido na polpa A100 influenciou esta propriedade de maneira positiva, pois fibras de menor comprimento se entrelaçam mais, diminuindo os espaços vazios e, conseqüentemente, aumentando a lisura.

Ascensão capilar Klemm

A análise de variância de classificação de fibras foi significativa para a propriedade de ascensão capilar Klemm para a amostra com o estágio ácido, como mostra a análise estatística da Tabela 13. A polpa global apresentou o menor valor, equivalente a 71,16 mm/10min. A maior ascensão capilar Klemm foi para a amostra A50, seguido pela amostra A100. Quanto mais espaço há entre as fibras da folha, maior é a ascensão capilar. A ausência de finos, o maior valor de volume específico e menor lisura, contribuíram para que a amostra A50 apresentasse a maior ascensão capilar Klemm destas amostras.

4.6. Propriedades da polpa com estágio de peróxido de hidrogênio pressurizado

Na Tabela 14 foram sumarizadas as médias dos resultados encontrados para a amostra branqueada pela sequência D(E+P)D(PO) e refinada a 1500 revoluções. Similarmente à sequência referência, as amostras classificadas também foram

refinadas a 1500 revoluções e a média dos resultados foi comparada com a média da amostra não classificada, através de análise estatística.

As amostras retidas na malha das peneiras de 50 e 100 *mesh* foram nomeadas de P50 e P100, respectivamente. A polpa não classificada foi nomeada de polpa global. Como a maior quantidade de fibras retidas na classificação foram para as amostras P50 e P100, apenas essas porções foram refinadas e nelas realizados os ensaios físicos e mecânicos.

Tabela 14 - Médias dos resultados dos ensaios para a sequência D(E+P)D(PO) não classificada e classificada.

Propriedade	D(E+P)D(PO)		
	Polpa global	P50	P100
Comprimento médio ponderado, mm*	0,83	0,87	0,70
Coarseness, mg/100m*	7,5	8,1	5,6
Teor de Finos*	10,85	3,10	3,98
PEA, g/m ³	431,71 a	352,81 c	400,94 b
VEA, cm ³ /g	2,32 c	2,84 a	2,50 b
Índice de Tração, N.m/g	50,87 a	40,37 b	44,81 ab
Alongamento, %	3,38 a	3,08 a	3,21 a
Índice de Rasgo, mN.m ² /g	10,84 a	9,68 a	7,74 b
Índice de Arrebentamento, kPa.m ² /g	2,07 a	1,68 b	1,69 b
Índice de Compressão, kN.m/g	2,46 a	2,26 b	2,15 b
Lisura, segundos	34,18 a	17,33 c	23,00 b
Ascensão capilar Klemm, mm/10 min	97,5 b	117,5 a	100,66 b

As médias seguidas pela mesma letra, em uma mesma linha, não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

*Medidos em FQA. Análise de variância não realizada.

Volume específico aparente e Peso específico aparente

Conforme a Tabela 14, o teste de Tukey mostrou que a polpa global apresentou maior PEA, equivalente a 431,71 g/m³, enquanto a polpa P100 apresentou valor 7,13% menor, equivalente a 400,94 g/m³. A amostra P50 apresentou por sua vez o menor valor entre as demais polpas. Quando comparada com a amostra global, a diminuição do PEA foi de 18,28%.

A variação do VEA foi inversamente proporcional ao PEA. A amostra P50 apresentou o maior volume específico aparente, de 2,84 cm³/g, enquanto a polpa global apresentou 18,31% menor VEA, equivalente a 2,32.

O maior comprimento de fibras observado na amostra P50 foi significativo para o maior volume específico encontrado, pois fibras maiores se compactam com maior dificuldade que as mais curtas, aumentando os vazios entre as fibras, aumentando seu volume específico aparente. A menor quantidade de finos encontrada nesta polpa também influenciou o VEA.

Resistência à tração e Alongamento

A resistência à tração para a polpa branqueada pela sequência com estágio de peróxido pressurizado foi representada pelo índice de tração (I.T.). Como observado na Tabela 14, o maior índice de tração foi para a amostra global, o mesmo comportamento foi observado para a sequência referência. A amostra global apresentou I.T. aproximadamente 20,6% superior à amostra P50, referente a 50,87 N.m/g. A polpa P100 não apresentou diferenças significativa entre a polpa global e P50, conforme a análise do teste de Tukey a 5% de probabilidade.

No entanto, a análise de variância para o alongamento não foi significativa na classificação de fibras, sendo o alongamento considerado igual para as três amostras analisadas. O mesmo ocorreu para a sequência referência, portanto o estágio de peróxido pressurizado não influenciou a propriedade de alongamento das folhas formadas.

Resistência ao rasgo

O maior índice de rasgo (I.R.) foi observado para as amostras global e P50, pois foram consideradas estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade, conforme Tabela 14. O mesmo comportamento foi observado para a amostra branqueada pela sequência A_{HT}D(E+P)DD. O índice de rasgo foi aproximadamente

24,6% inferior para a amostra P100. A igualdade do resultado da amostra global com a amostra P50 foi também observada para a sequência referência. Portanto, a ação do estágio PO não foi significativa para esta propriedade. A resistência ao rasgo, deste modo, está associada ao comprimento das fibras da folha formada, já que essas amostras apresentam valores de comprimento de fibras similares.

Resistência ao arrebentamento (estouro)

O índice de arrebentamento (I.A.) foi a propriedade escolhida para representar a resistência da amostra ao estouro. Pela Tabela 14 verifica-se que a amostra global apresentou, aproximadamente, 18,6% de diferença de I.A. (2,07 kPa.m²/g) em relação às amostras classificadas P50 (1,68 kPa.m²/g) e P100 (1,69 kPa.m²/g). As amostras classificadas não apresentaram diferença significativa entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A amostra global apresentou maior I.A. devido ao melhor entrelaçamento promovido pelos finos, presentes em maior quantidade nesta amostra que nas demais.

Resistência à compressão

Pela Tabela 14, a resistência à compressão das amostras classificadas não diferiram estaticamente entre si, sendo menos resistentes que a amostra global. A amostra global apresentou índice de compressão igual a 2,46 kN.m/g, ou seja, equivalente a, aproximadamente, 10% a mais de resistência que as amostras P50 e P100.

As amostras classificadas não apresentaram diferença significativa entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Quando comparada com a sequência referência, foi verificado que esta também não apresentou discrepância apenas entre as amostras classificadas (P50 e P100).

Lisura

Conforme a Tabela 14, a polpa global branqueada com peróxido de hidrogênio pressurizado foi considerada a com maior lisura, apresentando o equivalente a 34,18 segundos. Este valor foi maior que a amostra de P100, com 23,00 segundos, seguido pela polpa P50, com 17,33 segundos.

A ausência de finos nas amostras classificadas afetou negativamente a propriedade de lisura. O menor comprimento da fibra contido na polpa P100 influenciou esta propriedade de maneira positiva, pois a polpa P100 resistiu 24,65% a mais que a amostra P50. No entanto, a polpa global, com maior teor de finos, apresentou 32,7% a mais de lisura em relação à polpa P100. Portanto, fica elucidada a influência do comprimento da fibra e do volume de espaços vazios entre as fibras para esta propriedade.

Ascensão capilar Klemm

Como visto na Tabela 14, a polpa global e a polpa P100 apresentaram os menores valores de ascensão capilar Klemm para as amostras branqueadas pela sequência com peróxido de hidrogênio pressurizado, e foram consideradas iguais pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. A maior ascensão capilar Klemm foi para a amostra P50 apresentando ser 15,7% maior que as demais. Quanto mais espaço há entre as fibras da folha, maior é a ascensão capilar, portanto o maior valor observado para as polpas classificadas é justificado. A ausência de finos, o maior valor de volume específico e menor lisura, contribuíram para que a amostra P50 apresentasse a maior ascensão capilar.

4.7. Propriedades da polpa com estágio com perácido

Na Tabela 15 foram sumarizadas as médias dos resultados encontrados para a amostra branqueada pela sequência $P_X(E+P)DD$ e refinada a 1800 revoluções. Similarmente à sequência referência, as amostras classificadas também foram refinadas a 1800 revoluções e a média dos resultados foi comparada com a média da amostra não classificada, através de análise estatística. As amostras retidas na malha das peneiras de 30 e 50 *mesh* foram nomeadas de X30 e X50, respectivamente. A polpa não classificada foi nomeada de polpa global. Como a maior quantidade de fibras retidas na classificação foram nas malhas de 30 e 50 *mesh*, apenas essas porções foram refinadas e nelas realizados os ensaios físicos e mecânicos.

Tabela 15 - Médias dos resultados dos ensaios para a sequência $P_X(E+P)DD$ não classificada e classificada.

Propriedade	$P_X(E+P)DD$		
	Polpa global	X30	X50
Comprimento médio ponderado, mm*	0,83	0,93	0,87
<i>Coarseness</i> , mg/100m*	7,4	7,5	6,0
Teor de Finos*	13,34	4,98	3,38
PEA, g/m ³	467,00 a	268,56 c	295,82 b
VEA, cm ³ /g	2,15 c	3,73 a	3,38 b
Índice de Tração, N.m/g	58,02 a	30,95 b	28,22 b
Alongamento, %	3,31 a	2,45 b	2,27 b
Índice de Rasgo, mN.m ² /g	8,03 b	11,62 a	8,69 b
Índice de Arrebentamento, kPa.m ² /g	2,16 a	1,95 b	0,96 c
Índice de Compressão, kN.m/g	2,26 a	1,76 c	1,89 b
Lisura, segundos	43,21 a	11,38 c	21,33 b
Ascensão capilar Klemm, mm/10 min	82,00 c	153,47 a	137,33 b

As médias seguidas pela mesma letra, em uma mesma linha, não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

*Medidos em FQA. Análise de variância não realizada.

Peso específico aparente e Volume específico aparente

Conforme a Tabela 15, o teste de Tukey mostrou que a polpa global apresentou maior PEA, equivalente a $467,00 \text{ g/m}^3$, enquanto a polpa X50 apresentou valor 36,7% menor, equivalente a $295,82 \text{ g/m}^3$. A amostra X30 apresentou por sua vez o menor valor entre as demais polpas. Quando comparada com a amostra global, a sua diminuição do PEA foi de 42,5%.

A variação do VEA foi inversamente proporcional. A amostra X30 apresentou o maior volume específico aparente, de $3,73 \text{ cm}^3/\text{g}$, enquanto a polpa global apresentou 18,3% menor VEA, equivalente a 2,32.

O maior comprimento de fibras e a menor porcentagem de finos observado na amostra X30 foram significativos para o maior volume específico aparente encontrado que na amostra X50, pois fibras maiores se compactam com maior dificuldade que fibras mais curtas, aumentando os vazios entre as fibras, aumentando, assim, seu volume específico aparente.

Resistência à tração e Alongamento

A resistência à tração para a polpa branqueada pela sequência com estágio de perácido foi representada pelo índice de tração (I.T.). Como observado na Tabela 15, o maior índice de tração foi para a amostra global, o mesmo comportamento foi observado para a sequência referência. A amostra global apresentou I.T. aproximadamente 49% superior às amostras classificadas, referente a $58,02 \text{ N.m/g}$. A polpa X30 não apresentou diferença significativa entre a X50, conforme a análise do teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O alongamento foi maior para a polpa global, equivalente a 3,31%, enquanto os menores valores foram observados para as polpas classificadas, correspondendo a uma redução de 28,7 pontos percentuais. A polpa X30 não apresentou diferença estatística entre as médias obtidas para a polpa X50.

Resistência ao rasgo

O índice de rasgo (I.R.), conforme observado na Tabela 15 foi maior para a amostra X30, equivalente a 11,62 mN.m²/g. As amostras global e X50 foram consideradas estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade, conforme. O mesmo comportamento foi observado para a amostra branqueada pela sequência referência. O índice de rasgo foi aproximadamente 28,1% inferior para as amostras global e X50. A resistência ao rasgo, deste modo, está associada ao comprimento das fibras da folha formada, já que a amostra X30 apresenta valor de comprimento de fibras superior às demais.

Resistência ao arrebentamento (estouro)

O índice de arrebentamento (I.A.), conforme Tabela 15, foi maior para a polpa global da sequência com perácido e apresentou o valor de I.A., com 2,16 kPa.m²/g. A polpa X30 apresentou 50% a mais de resistência ao arrebentamento que a amostra X50. Esta discrepância observada para esta última pode ser relacionada ao baixo valor de *coarseness*, de apenas 6,0 g/100m e ao alto volume específico aparente, equivalente a 3,73g/m³.

Resistência à compressão

Os resultados das médias do índice de compressão (I.C.) para a sequência com perácido estão listados na Tabela 15. O valor do I.C. foi 16,4% maior para a amostra de polpa global em relação às X50. Esta, por sua vez, foi 6,9% maior que a amostra X30. A polpa X50 apresenta menores comprimentos de fibras em relação à X30. Assim, as fibras menores permanecem mais compactadas, favorecendo a resistência à compressão. Apesar da baixa *coarseness*, o menor vazio entre as fibras para a amostra X50, quando comparada com a amostra X30, influenciou na resistência à compressão.

A baixa porcentagem de finos para as amostras classificadas representou em diminuição de seu I.C. O mesmo comportamento foi observado para a sequência referência.

Lisura

Conforme a Tabela 15, a polpa global da sequência branqueada com perácido foi considerada a com lisura, apresentando o equivalente a 43,21 segundos. Este valor foi maior que a amostra de X50, com 21,33 segundos, seguido pela polpa X30, com 11,38 segundos.

A ausência de finos nas amostras classificadas afetou negativamente a propriedade de lisura. O menor comprimento da fibra contido na polpa X50 influenciou esta propriedade de maneira positiva, pois a polpa X50 resistiu 46,65% a mais na lisura que a amostra X30. No entanto a polpa global, com maior teor de finos apresentou 50% a mais de resistência em relação à polpa X50. Fica claro a influência do comprimento da fibra e do volume de espaços vazios entre as fibras, preenchido pelos finos para esta propriedade.

Ascensão capilar Klemm

Como visto na Tabela 15, a polpa global apresentou o menor valor. A maior ascensão capilar Klemm foi para a amostra X30 apresentando ser 10,5% maior que a polpa X50 e 46,6% maior que a polpa global. Quanto mais espaço há entre as fibras da folha, maior é a ascensão capilar, portanto o maior valor observado de capilaridade para as polpas classificadas é justificado. A ausência de finos, o maior valor de volume específico e menor lisura, contribuíram para que a amostra X30 apresentasse a maior ascensão capilar Klemm entre as amostras analisadas.

4.8. Comparação entre sequências de branqueamento

Após a discussão dos ensaios físicos e mecânicos de cada uma das sequências propostas analisadas anteriormente, foi discutido as propriedades físicas e mecânicas para as amostras comuns às quatro sequências, ou seja, da polpa global com sua polpa classificada na malha de 50 *mesh*. As amostras não classificadas pelas sequências referência, com estágio ácido, peróxido pressurizado e com perácido foram denominadas de R Global, A Global, P Global e X Global, respectivamente. As polpas classificadas nas malhas de 50 *mesh* das sequências referência, com estágio ácido, peróxido pressurizado e com perácido, permanecem com a nomenclatura anterior (R50, A50, P50 e X50).

Peso específico aparente e Volume específico aparente das amostras comuns às sequências de branqueamento

Na Figura 14 estão representados os resultados do peso específico aparente (PEA) das amostras globais e das amostras da malha de 50 *mesh* das quatro sequências analisadas.

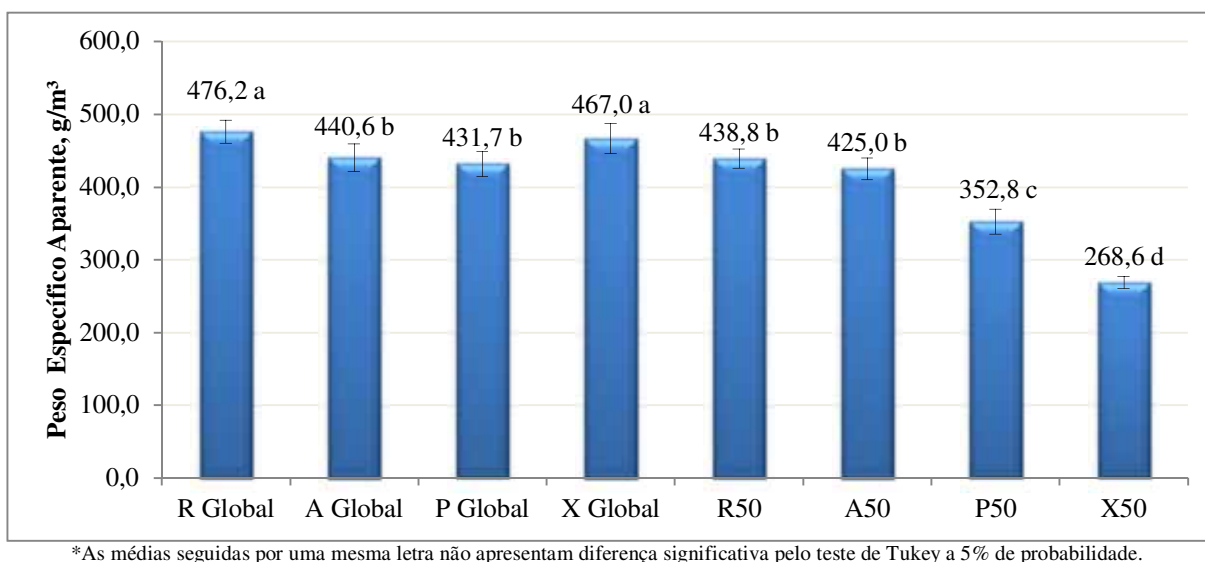
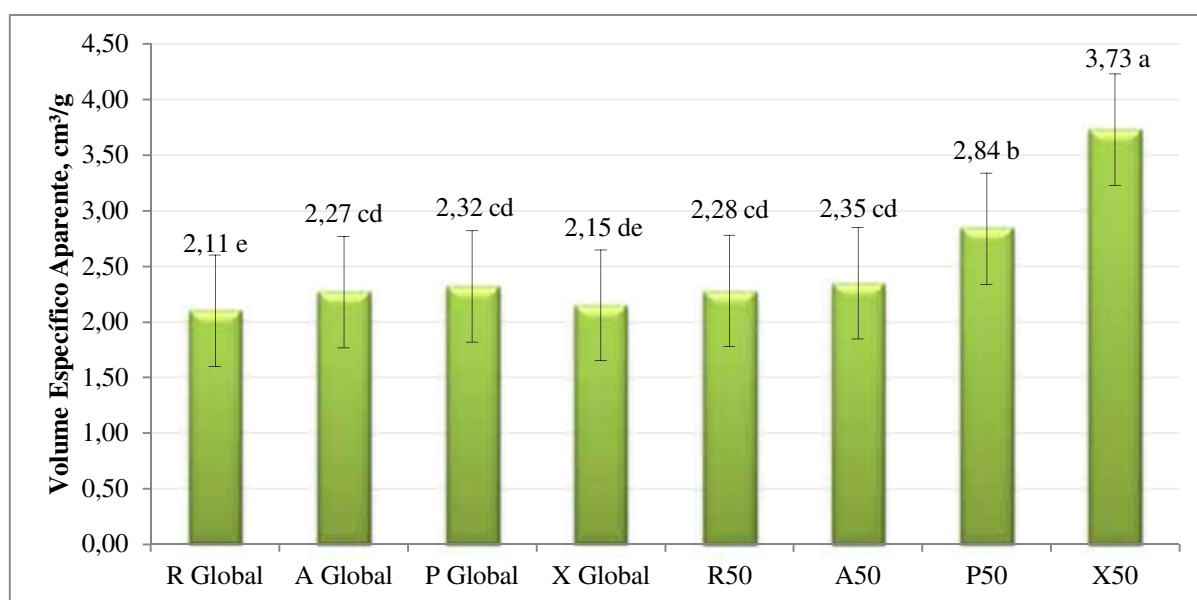


Figura 14 – Análise estatística do peso específico aparente para as amostras globais e 50 *mesh*.

Observa-se que as amostras globais das polpas referência (R Global) e com estágio de perácido (X Global) foram consideradas estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Portanto, o PEA não foi afetado pelo estágio com perácido. As amostras A Global e P Global foram consideradas iguais às amostras R50 e A50. Isto mostra que apesar da menor concentração de finos nessas amostras classificadas, o PEA foi igual às amostras não classificadas com estágio ácido e peróxido pressurizado. O menor PEA verificado foi da amostra X50, com apenas 268,6 g/m³.

Na Figura 15 encontram-se os valores do Volume Específico Aparente (VEA) das amostras globais e classificadas na malha de 50 *mesh* das quatro sequências de branqueamento. De maneira oposta ao PEA, o VEA foi maior para a amostra X50. As amostras A Global, P Global, R50 e A50 não se distinguiram da amostra X Global. Esta, por sua vez, não foi diferente da amostra R Global.

A polpa X50 foi a que apresentou maior VEA devido a refinação ser realizada a menor número de revoluções. A polpa R50 recebeu 2500 revoluções, enquanto aquela apenas 1800. Com menor intensidade do refino, maior é o VEA da amostra.

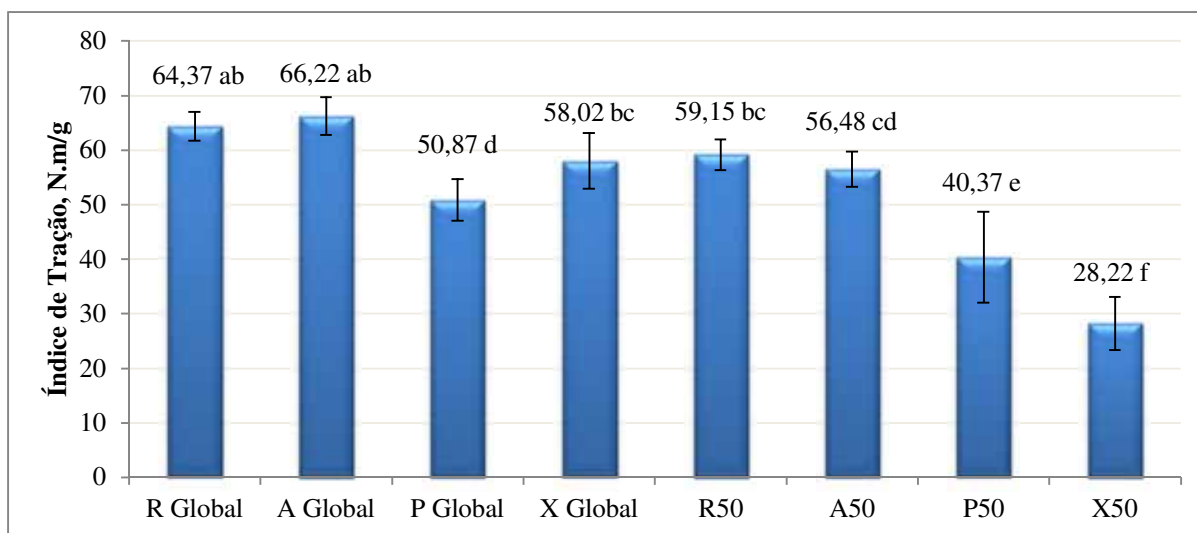


*As médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 15 – Análise estatística do volume específico aparente para as amostras globais e 50 *mesh*.

Resistência à tração e alongamento das amostras comuns às sequências de branqueamento

Na Figura 16 encontram-se os resultados do índice de tração (I.T.) comum às quatro sequências de branqueamento. Observa-se que as amostras R Global, A Global e X Global foram consideradas estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. A amostra P Global foi a que apresentou menor resistência à tração, devido à baixa seletividade deste estágio em comparação com o estágio de dióxido de cloro da polpa referência. Apesar da diferença significativa do °SR, a polpa X Global (40 °SR) teve o mesmo I.T. que a amostra R50 (27°SR) e A50 (24°SR), portanto a drenabilidade não está associada ao I.T. do papel.



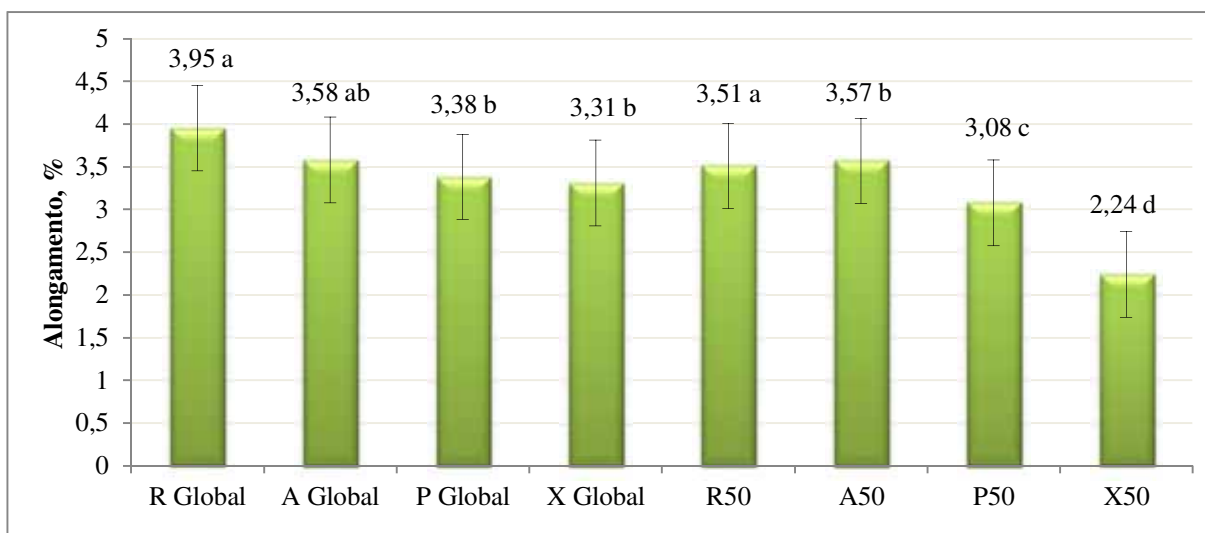
*As médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 16– Análise estatística do índice de tração para as amostras globais e 50 mesh.

A polpa A Global foi considerada igual à polpa referência (R Global). Deste mesmo modo, as polpas X Global, R50 e A50 também foram consideradas iguais à polpa referência, apesar das amostras classificadas serem pobres em finos.

Apesar das amostras classificadas apresentarem comprimento de fibras ponderado similares, o índice de tração foi menor para as amostras P50 e X50. Assim, os estágios PO e P_X afetaram negativamente a propriedade de I.T. das amostras. Os resultados do alongamento encontram-se na Figura 17. O alongamento verificado para

essas amostras foi também menor para a amostra X50. O maior valor verificado de alongamento foi para a polpa referência R Global, A Global e A50, devido à maior seletividade do estágio com dióxido de cloro, no caso da polpa R Global e do estágio ácido, como é o caso das polpas A Global e A50. Os menores valores de alongamento foram observados para as amostras P50 e X50, já que também apresentaram os maiores valores de VEA.



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

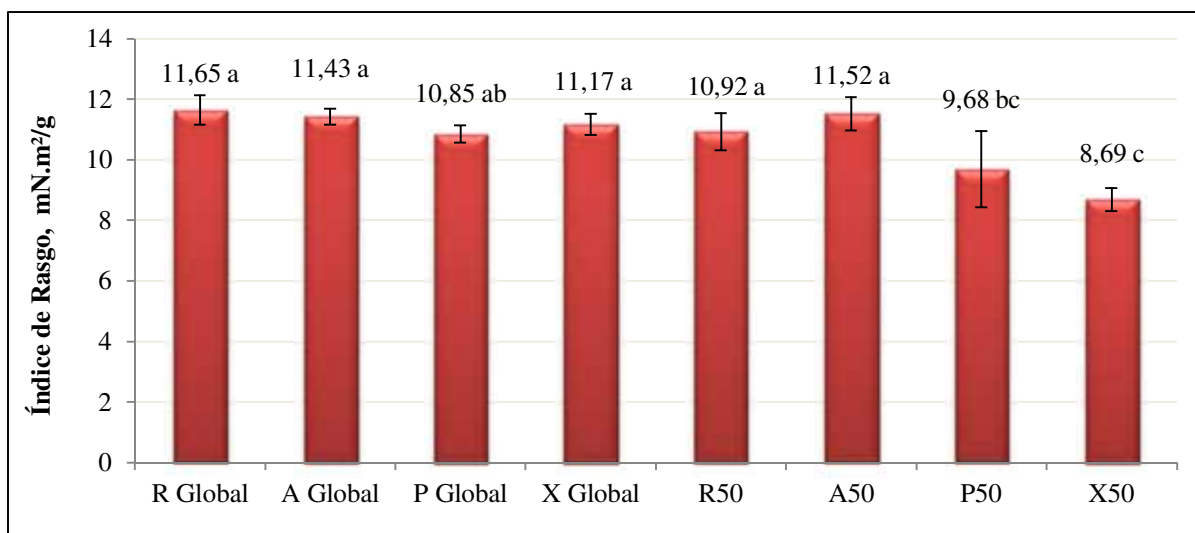
Figura 17 – Análise estatística do alongamento para as amostras globais e 50 mesh.

Resistência ao rasgo das amostras comuns às sequências de branqueamento

Na Figura 18 encontram-se as médias de índice de rasgo (I.R.) das amostras globais e de suas respectivas amostras classificadas na malha de 50 mesh. Pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade observa-se que as amostras globais não apresentaram diferença estatística entre si. As amostras classificadas R50 e A50 também não se distinguiram das amostras globais. A amostra global da sequência com PO (P Global) foi estatisticamente igual a P50 e esta última, igual à amostra X50. O menor valor de I.R. foi para a amostra X50. Apesar de sua amostra global (X Global) apresentar o mesmo comprimento de fibra que a referência (R Global), foi observado redução de 20,4% da polpa X50 em relação à polpa referência classificada na malha de 50 mesh

(R50). O teor de finos presentes nas amostras globais, apesar de serem inferiores para as polpas P Global e X Global, não interferiram no I.R. do papel.

Entre as amostras de 50 *mesh*, o maior valor observado foi para R50. A amostra A50 foi estatisticamente considerada igual à amostra R50. Apesar de a hidrólise ácida ser mais agressiva aos carboidratos, nenhuma diferença foi encontrada em relação à polpa R50 após a classificação das fibras, por apresentarem tamanhos de fibras semelhantes. O índice de rasgo está relacionado com o comprimento das fibras. Apesar de polpas classificadas apresentarem o comprimento de fibras semelhantes, os estágios PO e P_X afetaram negativamente a propriedade de I.R. das amostras P50 e X50 em relação à polpa referência de mesmo comprimento de fibras (R50) e menores valores de volume específico aparente.



*Médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

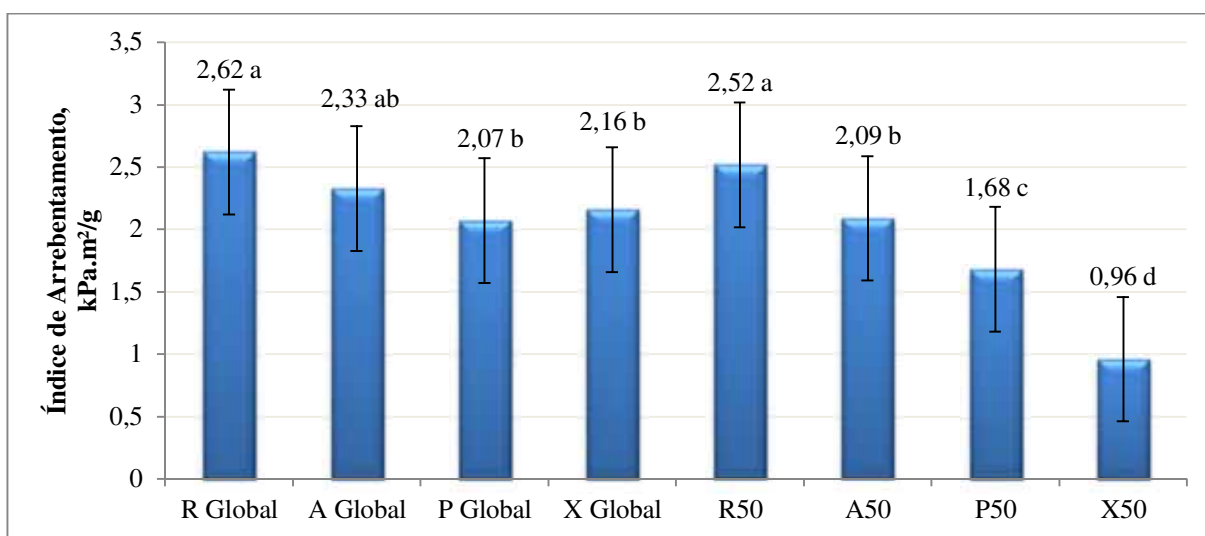
Figura 18– Análise estatística do índice de rasgo para as amostras globais e 50 *mesh*.

Resistência ao arrebatamento das amostras comuns às sequências de branqueamento

A resistência ao arrebatamento das amostras não classificadas e das classificadas na peneira de 50 *mesh*, medida pelo índice de arrebatamento, estão representados na Figura 19. Observa-se que o maior índice de arrebatamento é da

polpa R Global e da amostra R50. A polpa A Global também não apresentou diferença estatística entre elas.

As polpas A Global, P Global, X Global não se diferenciaram estatisticamente da amostra A50. O menor valor de índice de arrebentamento foi observado para as polpas P50 e X50. Estas polpas apresentaram os maiores valores de volume específico e demandaram menor quantidade de rotações no refino. Isto pode ter causado pouco colapsamento das fibras, acarretando em menor I.A. devido ao baixo entrelaçamento das mesmas. Ambas as polpas também apresentaram maiores valores de volume específico aparente. A resistência ao arrebentamento foi negativamente afetada pelo branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado e perácido.



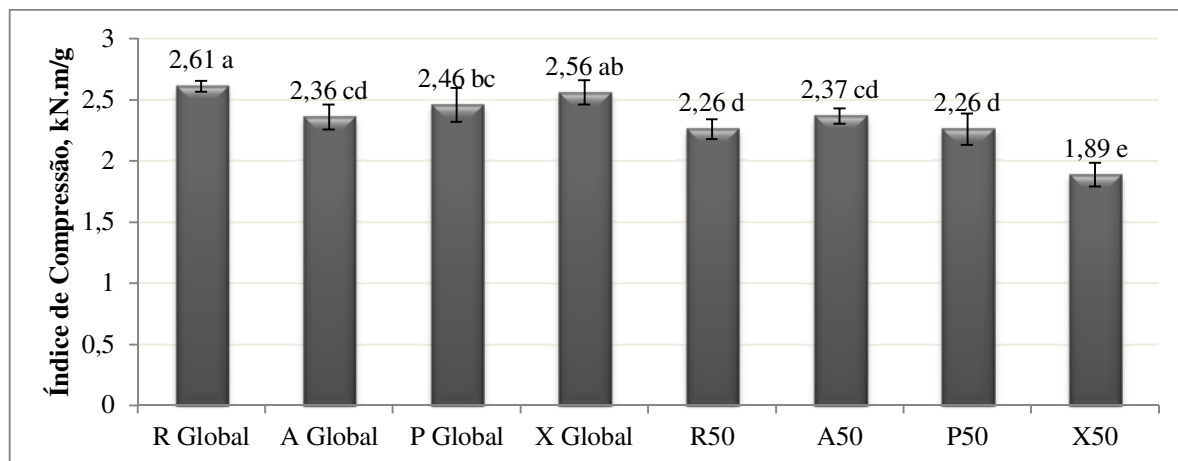
*Médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 19– Análise estatística do índice de arrebentamento para as amostras globais e 50 mesh.

Resistência à compressão das amostras comuns às sequências de branqueamento

A resistência à compressão das amostras não classificadas e das classificadas na peneira de 50 mesh, medida pelo índice de arrebentamento, estão representados na Figura 20. O maior índice de compressão foi verificado para a amostra R Global, a qual não apresentou diferença estatística entre a amostra X Global. As polpas A e P Global também não apresentaram diferença entre si. As polpas classificadas R50, A50 e P50 não foram consideradas diferentes.

Apenas a polpa X50 foi a que apresentou o menor índice de compressão entre as amostras avaliadas. Isto pode estar relacionado ao seu alto volume específico aparente, o qual desfavorece a resistência à compressão.



*Médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 20 – Análise estatística do índice de compressão para as amostras globais e 50 *mesh*.

A baixa porcentagem de finos verificada para as amostras classificadas afetou negativamente a propriedade de resistência à compressão. Portanto, os finos estão relacionados diretamente com essa propriedade, pois causam o mau entrelaçamento das fibras.

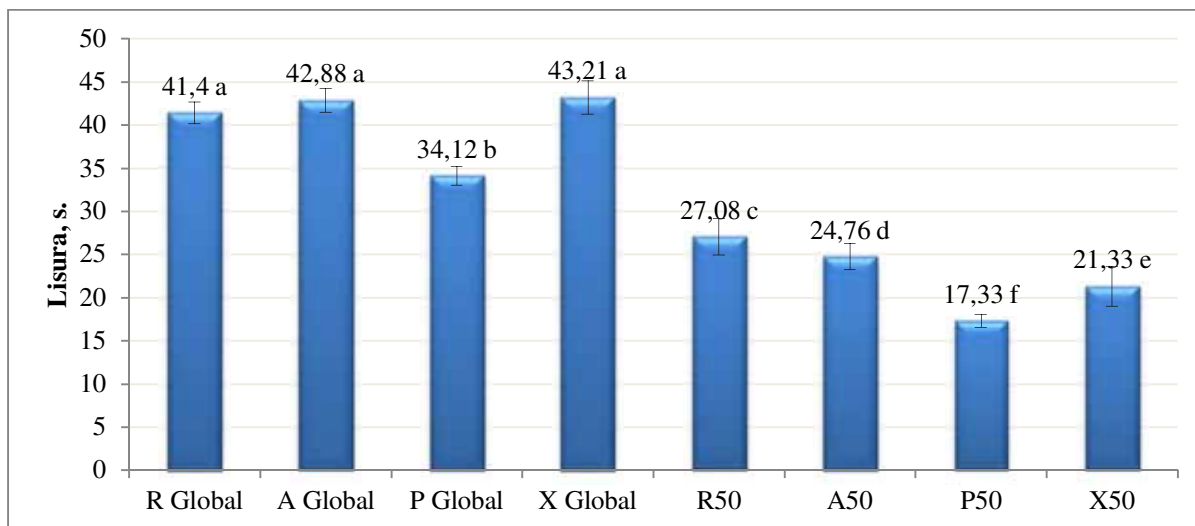
Lisura das amostras comuns às sequências de branqueamento

A lisura das amostras não classificadas e das classificadas na peneira de 50 *mesh*, medidas pela lisura, estão representados na Figura 21.

Dentre as amostras globais, verificou-se que não houve diferença estatística entre as amostras R Global, A Global e X Global. A polpa P Global apresentou em média 19% a menos de lisura que as demais globais. Portanto, o estágio com peróxido pressurizado afetou negativamente esta propriedade.

As polpas classificadas na malha de 50 *mesh* não apresentaram valores de lisura considerados iguais, apesar de possuírem teores de finos e comprimento de fibras

semelhantes. A menor refinação aplicada na polpa P50 pode justificar sua menor lisura, devido à pior conformação das fibras.



*Médias seguidas por uma mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 21– Análise estatística da lisura (Bekk) para amostras globais e 50 mesh.

A sequência de branqueamento utilizada afetou diferentemente as propriedades de resistência à passagem ao ar das amostras classificadas. Os reagentes considerados mais seletivos, como é o caso do dióxido de cloro da polpa R50, ocasionou menores danos às fibras que o peróxido pressurizado, favorecendo esta propriedade.

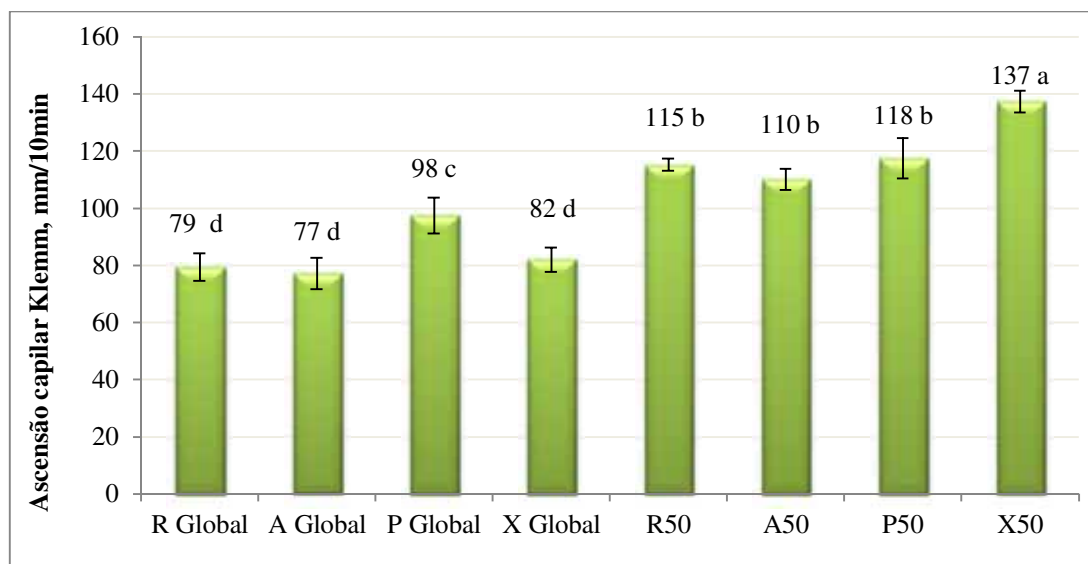
Esta propriedade foi afetada pela classificação das fibras, devido à ausência de finos. As polpas classificadas, as quais possuem menor porcentagem de finos que as globais, apresentaram menores valores de lisura.

Ascensão capilar Klemm das amostras comuns aos estágios de branqueamento

Na Figura 22 são apresentadas as médias dos resultados obtidos para a ascensão capilar Klemm das amostras globais e classificadas na malha de 50 mesh das quatro sequências de branqueamento.

Foi verificado que as polpas classificadas apresentaram maior capilaridade em relação às polpas não classificadas, pois possuem menor teor de finos devido à

classificação. A polpa P Global apresentou capilaridade superior às não classificadas, sendo uma característica fundamental a ser considerada pelos fabricantes de celulose que necessitem propriedades absorventes no papel formado. O estágio com PO foi o menos afetado para a propriedade de capilaridade entre as amostras não classificadas.



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

Figura 22– Análise estatística para a ascensão capilar Klemm das amostras globais e 50 mesh.

Nesta análise, os maiores valores de capilaridade são das polpas classificadas. A polpa P_X apresentou o maior valor entre as demais amostras, equivalente a 137 mm/10min. A polpa branqueada com perácido foi menos afetada em relação à propriedade de ascensão capilar. A classificação de fibras é uma proposta a ser levada em consideração para produtores de celulose tissue, já que a capilaridade é uma das propriedades mais importantes deste tipo de produto.

O branqueamento proposto neste estudo é caracterizado como ECF (isento de cloro molecular) e possui a vantagem de gerar um efluente menos nocivo ao meio ambiente, em relação aos processos convencionais. As diferentes sequências propostas visaram reduzir a aplicação de dióxido de cloro nas sequências. Assim, foram analisadas as propriedades físicas e mecânicas das polpas antes e após classificação de fibras.

5. CONCLUSÕES

Os diferentes estágios de branqueamento geraram polpas com diferentes características e com comportamento desigual durante a classificação das fibras e testes físicos e mecânicos. A sequência com hidrólise ácida foi a de menor custo. Apesar de menor custo apresentou quantidade de finos equivalente à polpa referência, valor relativamente superior aos valores encontrados de finos para as polpas PO e P_X, pela classificação de fibras em *Bauer-McNett*. No entanto, pela análise em FQA, a polpa que apresentou menor teor de finos em relação à referência foi a com hidrólise ácida. Após o refino, a polpa com menor teor de finos foi com estágio PO, por demandar menor energia para o refino.

Foi verificado forte impacto da presença ou ausência dos finos em todas as propriedades das folhas, analisadas para as diferentes frações classificadas.

A resistência à tração das polpas foi afetada pela classificação de fibras. Maior resistência à tração foi verificada para polpas não classificadas (globais). As polpas classificadas não apresentaram diferença entre si, sendo atribuída a maior resistência à tração, à presença de finos.

A resistência ao rasgo foi influenciada pelo comprimento das fibras. Maiores comprimentos de fibras apresentaram maiores índices de rasgo. Para as amostra de 50 *mesh*, índice de rasgo foi afetado pelos estágios PO e P_X, apresentando menores valores em relação às polpas globais e classificadas com 50 *mesh*.

Os maiores valores de ascensão capilar Klemm foram para as amostras classificadas, devido à ausência de finos e ao maior comprimento de fibras. O maior valor de capilaridade foi observado para a amostra P_X classificada na malha de 50 *mesh* em comparação com as polpas globais e classificadas na mesma malha.

O peso específico aparente, o volume específico aparente e a lisura das amostras foram influenciados pelo teor de finos. Quanto maior o teor de finos, maior o PEA, menor o VEA e maior a lisura encontrado nos ensaios. Para o ensaio de lisura, o comprimento das fibras também influenciou os resultados, de modo que fibras de

menores comprimentos geraram folhas mais consolidadas, com menor espaço vazio entre as fibras e mais lisas.

Acredita-se que a técnica de classificação de fibras pode ser uma válida alternativa para papéis que demandem forte controle de propriedades como volume específico aparente, porosidade e ascensão capilar de água. Seria talvez o caso de papéis tipo sanitários de alta qualidade, como lenços faciais, etc. Para esta situação, a sequência que mais se adequou a esta qualidade foi a sequência com a utilização do perecido, apesar de ter sido refinada. Cada situação industrial, que assim desejar proceder, deve avaliar os pontos ótimos que poderão beneficiar o papel em fabricação. Para papéis de imprimir e escrever, por exemplo, os melhores resultados das propriedades físicas e mecânicas em relação à sequência referência, foi a com a hidrólise ácida, pois demandou menor quantidade de dióxido de cloro e menor custo da sequência, para altos valores de resistência do papel.

A partir dos resultados obtidos, é possível sugerir alguns tópicos para trabalhos futuros, como a avaliação dos constituintes químicos presentes em cada polpa, como teores de celulose e hemiceluloses, visando à caracterização química da polpa, das frações classificadas e dos finos, bem como a influência dos mesmos nas propriedades do papel. Além disso, é possível explorar mais amplamente a classificação de fibras, sendo possível a formação de folhas com a fração de 100 *mesh* e utilizá-la para a comparação com as demais frações, com o objetivo de elucidar melhor a influência desta fração nas propriedades do papel. O estudo da caracterização dos finos também é fundamental, podendo auxiliar no entendimento da seletividade do branqueamento com os diversos tipos de agentes de branqueamento, como também da sua interação com aditivos e cargas para as técnicas de colagem e formação do papel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLENDER, B. M.; WATERHOUSE, J. F. Morphological factors in the refining of Eucalypt and Pinus radiata fibers. Institute of Paper Chemistry. Technical Paper Series, n. 209, 1986.

AZEVEDO, M. A. B. **Determinação de constituintes químicos em polpas kraft branqueadas e revertidas.** 2005. 150f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa- MG.

BARNA, J.; COLODETTE, J.L.; SALVADOR, E.; MAIA, E. R. P. Full bleaching of eucalyptus Kraft-O pulp with peracids and pressurized H₂O₂. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1996, Nashville. **Proceedings...** Nashville: TAPPI, p. 949-956, 1996.

BARROS, D. P. **Aplicação do ácido peracético no branqueamento da polpa de eucalipto e o impacto na sua qualidade.** 2008. 177f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.

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

BRACELPA. **Relatório estatístico.** 2009. São Paulo. 60 p. Disponível em: www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/rel2009.pdf. Acesso em: 05 jan. 2011.

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

BROGDON, B. N. Optimization of elemental chlorine-free bleaching for a softwood kraft pulp – Part 1: impact of oxidative extraction on chlorine dioxide stoichiometry. **Tappi Journal**, p. 27-35, ago. 2010.

CAMPOS, E. S. **Análise comparativa de pastas celulósicas branqueadas de eucaliptos para a fabricação de papéis de impressão e escrita.** 1997. 93f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS.

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

CARVALHO, M. G.; MARTINS, A. A.; FIGUEIREDO, M. M. Fracionamento de pasta kraft de eucalipto: caracterização físico-química e desempenho papeleiro. **O Papel**, v.58, n.7, São Paulo, p. 83-86, jul. 1997.

CASTANHO, C. G. **Utilização de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto para produção de papéis**. 2002. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.

CHANG, H. Oz bleaching shows potential for reducing cost and effluent problems. **Pulp and Paper Canadá**, v. 54, n. 3, p. 97-91, 1980.

COLODETTE, J. L. **Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 1981. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.

COLODETTE, J. L.; SOUZA, C. B.; MOUNTEER, A. H.; CAMPOS, A. S. Aumentando a seletividade e eficiência no branqueamento com oxigênio pelo uso do metanol. **O Papel**, v. 54, n.4, p.26-36, 1993.

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, São Paulo, 2001. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. CD-Room.

COSTA, M. M.; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A.; LEPORINI FILHO, C. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueadas de *Eucalyptus spp.* In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 1, 2003, Viçosa: UFV, 2003. p. 10-20.

COSTA, M. M.; SANTOS, J. R. C.; SANTOS, C. A.; SHACKFORD, L. D.; LEPORINI FILHO, C.; VENTORIM, G. Minimizando investimentos na otimização de sequência ECF para aumento de capacidade de produção na Cenibra. In:

CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002. CD-Room.

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

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

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

ERICSSON, B.; LINDGREN, B.O.; THEANDER, O. Factors influencing the carbohydrate degradation under oxygen-alkali bleaching. **Svensk Pappertidning**, v. 22, n. 11, p. 757-756, 1971.

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

FOELKEL, C. E. B. Diferenciando polpas de mercado e papéis de eucalipto através da gestão dos finos celulósicos da polpa. 2009. O Celsius Degree/ Grau Celsius. Disponível em: <<http://www.celsofoekel.com.br>>. Acesso em: 10 jan. 2011.

FORSSTRÖM, A.; WACKERBERG, E.; GRESCHIK, T.; JOUR, P.; HOLTINGER, L. Alta estabilidade de alvura em sequências ECF padrão. **O Papel**, v. 68, n. 10, p. 101-112, out. 2007.

FROSSARD, V. A. **Fechamento de circuito dos efluentes na planta de branqueamento**. 2003. 64f. Monografia (Especialização *Latu Sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- MG.

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

GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E. L. On the structure and reactivity of residual lignin in kraft pulp fibres. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1991, Stockholm. **Proceedings...** Stockholm, 1991, p. 73.

GENG, Z. P.; CHANG, H.; JAMEEL, H.; EVANS, B.; AMINI, B.; WEBSTER, J.R. Mixed peracids: manufacture and use as non-chlorine delignification and bleaching agents. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1993, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, não paginado, 1993.

GERMGÄRD, U. Technical consequence of new knowledge on pre-bleaching with fraction of chlorine dioxide. **Tappi Journal**, v. 65, n. 12, p. 81-83, 1982.

GERMGÄRD, U.; NORDÉN, S. OZP - Bleaching of kraft pulps to full brightness. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1994, Vancouver. **Proceedings ...** Vancouver: 1994. p. 53- 58.

GIERER, J. The chemistry of delignification. Part II: A general concept. **Holzforschung**, v. 36, p. 55-64, 1982.

GIL, N.; GIL, C.; AMARAL, M. E.; COSTA, A. P.; DUARTE, A. P. Use of enzymes to improve the refining of a bleached *Eucalyptus globulus* kraft pulp. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, p. 89–95, 2009.

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

KRAFT, P. In: Pulp & Paper Manufacture, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, **1967**, v. 1, p. 628-725.

KRAMER, J. D. Bleaching eucalyptus pulp – A review. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 32, 1999. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, CD-Room.

KUTNEY G. W.; HOLTON H. H.; ANDREWS D. H.; DU MANOIR J. R.; DONNINI G. P. A review of low versus high ClO₂ substitution in the C stage: Part I Pulp Quality. **Pulp and Paper Canadá**, v. 85, n. 4, p. 46-52, 1984.

LEMUNE, S.; JAMEEL, H.; CHANG, H.-M.; KADLA, J.F. Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1219–1223, 2004.

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

LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; NOLIN, A.; FAUBERT M.; LAFLAMME, J. Modifying the bleaching process to decrease AOX formation. **Pulp and Paper Canadá**, v. 92, n. 3, p. 84-89, 1991.

LIEBERGOTT, N. Peracid delignification and bleaching of chemical pulps - Part I delignification. **Pulp and Paper Canadá**, v. 97, n. 2, p. 21-26, 1996.

LUNDIN, T.; WURLITZER, F.; PARK, S. W.; FARDIM, P. Análise energética em refinação de baixa consistência de madeira de coníferas. **O Papel**, v.70, n. 10, p. 41 - 60, 2009.

MALINEN, R.; RANTANEN, T.; RAUTONEN, R.; TOIKKANEN, L. TCF bleaching to high brightness – bleaching sequences and pulp properties. In: INTERNATIONAL BLEACHING CONFERENCE, 1994, Vancouver. **Proceedings...** Vancouver: TAPPI, p. 187-194, 1994.

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

MIELI, J. C. A. **Sistema de Avaliação Ambiental na Indústria de Celulose e Papel**. 2007. 99f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.

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

MILANEZ, A. F.; COLODETTE, J. Condições otimizadas para o branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com sequência $D_{HT}(PO)D$. **O Papel**, v. 67, n.4, p. 46- 53, 2006.

MOSBYE, J.; LAINE, J.; MOE, S. The charge of fines originating from different parts of the fibre wall. **Nordic Pulp Paper Research Journal**. v. 18, n. 1, p. 63-68, 2003.

NAVARRO, R. M. S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. 2004. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP.

NI, Y.; KUBES, G. J.; HEININGEN, A. R. P. Mechanism of chlorate formation during bleaching of kraft pulp white chlorine dioxide. **Journal Pulp and Paper Science**, v. 19, n. 1, p. J1-J6, 1993.

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

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

PESSOTI, J. P.; COLODETTE, J. L.; ARAÚJO, G. A. T. Otimização da sequência $O/ODED(PO)D$ de um processo industrial de branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30º, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, p. 149 – 159, 1997.

PETIT-BREUILH, X.; ZAROR, C.; MELO, R. Modelo cinético simplificado para la remoción de ácido hexenurónico presente en la pulpa kraft de *Eucalyptus*, utilizando una solución de ácido peroximonosulfúrico. In: INTERNACIONAL COLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 2, Concepción, p. 154-166, 2005.

REID, D. W.; BILLMARK, G. G.; SUTTON, C. J. Bleaching with peroxide to reduce dioxin formation in a mill with limited chlorine dioxide generator capacity. **TAPPI Journal**, v. 74, n. 7, p. 99-103, 1991.

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

SALVADOR, E.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas Kraft. **O Papel**, v. 62, n. 2, p. 75-96, 2001.

SCOTT, W.; TROSSET, S. **Properties of paper: an introduction**. Atlanta: Tappi, 1989. 170p.

SEISTO, A.; POPPIUS-LEVLIN, K.; FUHRMANN, A. Correlations between chemical fiber and paper properties or TCF and ECF bleached kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Helsinki. **Proceedings...** Helsinki: TAPPI, p. 175- 86, 1998.

SETH, R. S. Beating and refining response of some reinforcement pulps. **TAPPI Journal**, Atlanta, v.82, n.3, p.147-155, 1999.

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

SILVA, D. J. **Química da parte úmida em processo de fabricação de papel - Interações em interfaces sólido-líquido**. 2010. 325f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo- SP.

SILVA, D. J.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa Kraft de eucalipto. **O Papel**, v. 58, n. 2, p. 33 – 43, 1997.

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

SIQUEIRA, J. L.; SILVA, L. L. Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto – O papel do peróxido de hidrogênio. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. **Anais...** Viçosa, CD-Room, 2003.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. 1316p.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 4.ed. Atlanta: TAPPI Press, 1987. 396 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**, v.77, n.11, p.155-166, 1994.

SUNDARA, R. P.; KRONIS, J. D. Caro's acid brightening of chemical pulp. **Tappi Journal**, v. 83, n. 06, 2000.

SÜSS, H. U.; NIMMERFROH, N. F.; KRONIS, J. D. The *naked* truth on hot peroxide bleaching. In: CPPA ANNUAL MEETING, 83, 1997, Montreal – Canadá. **Proceedings...** Montreal, v. 99, n. 4, p. 63-66, 1997.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. Test methods. Atlanta, 1994. 1v.

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

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

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas. **O Papel**, v. 70, n. 8, p. 39-50, 2009.

VENTORIM, G. **Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio**.

2004. 173f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

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

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

WATERHOUSE, J. F.; OMORI, K. The effect of recycling on the fines contribution to selected paper properties. IPST TECHNICAL PAPER SERIES. 1993. Disponível em: <<http://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/2032/tps-477.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 19 abr. 2010.

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