



CAMILA JULIANE MARCONDES

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO E DAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS NO BRANQUEAMENTO DE POLPA
CELULÓSICA COM PERÓXIDO PRESSURIZADO**

Itapeva, SP
2015

CAMILA JULIANE MARCONDES

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO E DAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS NO BRANQUEAMENTO DE POLPA
CELULÓSICA COM PERÓXIDO PRESSURIZADO**

Trabalho de Graduação apresentado no Campus Experimental de Itapeva - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como requisito para a conclusão do curso de Engenharia Industrial Madeireira.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrorm

Itapeva, SP
2015

M321a Marcondes, Camila Juliane
Avaliação do efeito das variáveis de processo e das propriedades mecânicas no branqueamento de polpa celulósica com peróxido pressurizado / Camila Juliane Marcondes. – – Itapeva, SP, 2015
72 f.: il.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado – Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Experimental de Itapeva, 2015
Orientador: Gustavo Ventorim
Banca examinadora: Tânia Cristina Frigieri, Ivan Rodrigues dos Santos

Bibliografia

1. Celulose. 2. Branqueamento. 3. Tecnologia química. I. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Experimental de Itapeva. II. Título

CDD 676.12

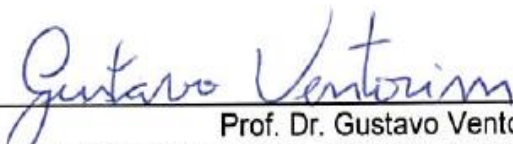


CAMILA JULIANE MARCONDES

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSOS E DAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS NO BRANQUEAMENTO DE POLPA
CELULÓSICA COM PERÓXIDO PRESSURIZADO.**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Industrial Madeireira, da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: 
Prof. Dr. Gustavo Ventrini
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

2º Examinador: 
Mª. Tânia Cristina Frigieri
Universidade Estadual Paulista - UNESP – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

3º Examinador: 
Dr. Ivan Rodrigues dos Santos
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

Itapeva, 06 de novembro de 2015.

À minha família, tudo o que tenho de mais precioso.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, sem ele eu nada seria e não estaria tendo todas as oportunidades no caminho da vida, nem todas as conquistas até então alcançadas.

Obrigada à minha família pelo apoio, pelos momentos de compreensão onde o estresse pelos estudos era grande. Sem eles eu não teria forças para continuar nesta jornada. Mãe e pai, meu objetivo a longo prazo é um dia poder dar um orgulho à vocês, sei que a caminhada é árdua, mas farei o possível para que um dia vocês olhem para mim e sintam este orgulho.

Ao meu orientador Gustavo Ventorim que mais que um professor, tornou-se um grande amigo, o qual além de me passar todos seus conhecimentos, que são muitos, me incentivou e mostrou que devo confiar mais em mim acima de tudo. Um pensamento positivo pode mudar tudo. Obrigada por esta lição de vida, levarei comigo para sempre e quem sabe ainda teremos o mestrado pela frente.

Aos colegas de laboratórios especialmente Jaque, Tânia e Ivan pela ajuda nos momentos de dúvida e pela disposição em ajudar. Espero um dia poder retribuir, mas no momento enquanto não consigo, apenas digo: muito obrigada.

Ao técnico Anderson pela ajuda no laboratório.

Minhas amigas Nádia e Thays, as quais se tornaram muito importantes nesta fase da minha vida especialmente no final da faculdade. Muito obrigada pela companhia, pela ajuda, com vocês tudo ficou mais fácil e muito mais divertido sem duvidas. Sentirei muita falta de vocês no meu dia a dia, falta dos trabalhos que passamos o dia todo fazendo e até do estresse que virava. Aliás já estou sentindo, levo vocês comigo pra sempre. Amo vocês.

Ao meu amigo Carlino que inesperadamente também se tornou muito especial nesta etapa da minha vida, muito obrigada pela disposição em me ajudar e pelos incontáveis momentos de risada. Que Deus te abençoe e você continue essa pessoa corajosa, tácita e muito determinada. Obrigada por tudo.

A amiga Priscila que me acompanhou em festas, no InterUNESP e nos ferveiros. Obrigada pela companhia e parceria em todos os momentos.

Aos meus amigos da nona turma que apesar de todas as diferenças pude criar um vínculo e conhecer um pouquinho de muitos, obrigada pelo companheirismo.

Muito obrigada a todos.

“A dúvida é o principio da sabedoria.”

Aristóteles

RESUMO

O mercado de polpa celulósica branqueada tem trabalhado de modo a promover níveis de alvura com valores de 92% ISO obedecendo, contudo, as normas ambientais e buscando processos menos agressivos. Assim, o dióxido de cloro adicional que seria necessário para elevação de alvuras tem sido substituído pelo peróxido de hidrogênio. No presente trabalho, objetivou-se avaliar a influência da variação da carga de peróxido de hidrogênio, pressão e temperatura na sequência de branqueamento $D_0(E+P)D_1(PO)$. Foi utilizada polpa kraft industrial, proveniente de híbrido de *Eucalyptus urophila x grandis*, pré-deslignificada com oxigênio, cujas características iniciais foram alvura 61,8% ISO, viscosidade 36,9 cp e número Kappa 8,9. O estágio (PO) foi feito variando a carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t), a temperatura (95 °C e 105 °C) e a pressão (0 atm e 5 atm). Para estudo do efeito de tais variações na polpa celulósica se realizou análises físicas, mecânicas, químicas e ópticas determinadas de acordo com os procedimentos descritos pela norma TAPPI. De um modo geral, o aumento da carga de peróxido de hidrogênio utilizada de 3 kg/t para 6 kg/t levou a um pequeno incremento dos valores do parâmetro alvura e diminuição da viscosidade da polpa celulósica estudada. O aumento de 10 °C na temperatura do sistema teve efeito positivo sob o parâmetro de alvura com acréscimo de valores, já para a análise da viscosidade os valores encontrados apresentaram tendência de redução. Para a variação da pressão de oxigênio observou-se aumento de alvura e diminuição de viscosidade. O estudo da reversão de alvura mostrou baixos valores conforme esperado devido alta estabilidade de alvura do peróxido de hidrogênio. O estudo das propriedades mecânicas mostrou que os valores de IT apresentaram um decréscimo com a variação de pressão e temperatura. Ao contrario do que aconteceu para a variação de peróxido de hidrogênio onde os valores foram incrementados quando o nível de refinação não se destacou ao dos parâmetros variados do sistema (pressão, carga e temperatura). O IR sofreu diminuição com a pressão de oxigênio, variação de carga de peróxido e temperatura, tendo um aumento para este último fator somente a 1500 rpm devido somatório do efeito do aumento de 10 °C com o efeito da refinação. O IE não apresentou tendência definida para estudo da pressão, carga de peróxido de hidrogênio e temperatura, a não ser quando o efeito do refino somou-se ao das variáveis analisadas aumentando seu valor.

Palavras-chave: Peróxido Pressurizado. Branqueamento. Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

The bleached pulp market has been working to promote whiteness levels with 92% ISO values obedience, however, environmental standards and seeking less aggressive processes. Then, the additional chlorine dioxide that would be necessary to lift brightness values has been replaced by hydrogen peroxide. The present study aimed to evaluate the influence of the variation of hydrogen peroxide load, pressure and temperature in the bleaching sequence $D_0(E+P)D_1(PO)$. It was used industrial kraft pulp, from hybrid of *Eucalyptus grandis* x *urophila*, pre-delignified with oxygen, whose features were initial brightness of 61.8 % ISO, viscosity of 36,9 cp and 8.9 of Kappa number. The last stage (PO) was done varying the hydrogen peroxide load (3 kg/t and 6 kg/t), temperature (95 °C and 105 °C) and pressure (0 atm and 5 atm). To study the effect of such variations in the pulp were run physical, mechanical, chemical and optical analyzes determined according to the procedures described by TAPPI standard. In general, increased hydrogen peroxide load of 3 kg/t to 6 kg/t led to a small increase in values of brightness parameter and decreasing the viscosity of the pulp studied. The increase of 10 °C in the temperature of the system had a positive effect on the brightness parameter, for the analysis of viscosity the values showed a reduction. For varying the oxygen pressure there was an increase in brightness and reduction of viscosity. The study of brightness reversion showed low values as expected due to the high stability of whiteness of hydrogen peroxide. The study of mechanical properties showed that the TI values showed a decline to the variation of pressure and temperature. Contrary to what happened to the variation of hydrogen peroxide where the values were increased when the level of refining did not stand out to the various system parameters (pressure, load and temperature). IR suffered decrease in oxygen pressure, temperature peroxide and load variation, and an increase factor for the latter only to 1500 rpm due to the summation effect of the increase of 10 °C to effect refining. IE showed no trend set to study the pressure, temperature and hydrogen peroxide charge, unless the effect of refining is added to the variables of increasing its value.

Keywords: Pressurized Peroxide. Bleaching. Mechanical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Organoclorados formados durante o estágio com ClO_2	18
Figura 2 - Esquema do processo de branqueamento com peróxido pressurizado....	23
Figura 3 - Conceito de Alvura.....	26
Figura 4 - Contribuições do número Kappa para uma polpa Kraft- O_2 de eucalipto...29	
Figura 5 - Relação entre as variáveis de controle do branqueamento.	29
Figura 6 - Rompimento das ligações pela entrada da água.	31
Figura 7 - Alvura estágio D_0	41
Figura 8 - Alvura estágio $D_0(\text{E}+\text{P})$	41
Figura 9 - Alvura estágio $D_0(\text{E}+\text{P})D_1$	42
Figura 10 - Viscosidade para o estágio $D_0(\text{E}+\text{P})$	47
Figura 11 - Viscosidade para o estágio $D_0(\text{E}+\text{P})D_1$	48
Figura 12 - Número kappa para o estágio $D_0(\text{E}+\text{P})$	54
Figura 13 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa não refinada e temperatura de 95 °C.	55
Figura 14 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa não refinada e temperatura de 105 °C.	55
Figura 15 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa refinada a 1500 rpm e temperatura de 95°C.	58
Figura 16 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa refinada a 1500 rpm e temperatura de 105°C.	58
Figura 17 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa refinada a 3000 rpm e temperatura de 95 °C.	62
Figura 18 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa refinada a 3000 rpm e temperatura de 105 °C.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições gerais de branqueamento da sequência OD ₀ (E+P)D ₁ (P+O).	37
Tabela 2 - Métodos de análise da polpa.	38
Tabela 3 - Procedimentos para análise das folhas.....	39
Tabela 4 - Alvuras do estágio D ₀	40
Tabela 5 - Alvuras para o estágio D ₀ (E+P).	41
Tabela 6 - Alvuras para o estágio D ₀ (E+P)D ₁	42
Tabela 7 - Estudo do efeito da variação da carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) com valores de temperatura (95 °C e 105 °C) e pressão de oxigênio (0 atm e 5 atm) fixos.....	43
Tabela 8 - Estudo do efeito variação da temperatura (95 °C e 105 °C) com valores de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) e pressão de oxigênio (0 atm e 5 atm) fixos.....	44
Tabela 9 - Estudo do efeito da variação da pressão de oxigênio (0 atm e 5 atm) com valores de temperatura (95 °C e 105 °C) e carga de peróxido (3 kg/t e 6 kg/t) fixos.	46
Tabela 10 - Viscosidades para o estágio D ₀ (E+P).	47
Tabela 11 - Viscosidades para o estágio D ₀ (E+P)D ₁	48
Tabela 12 - Estudo do efeito da variação da carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) com valores de temperatura (95°C e 105°) e pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) fixos.....	49
Tabela 13 - Estudo do efeito da variação da carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) com valores de temperatura (95°C e 105°C) e pressão de oxigênio (0 atm e 5 atm) fixos.....	50
Tabela 14 - Estudo do efeito da variacao da pressão de oxigênio (0 atm e 5 atm) com valores de temperatura (95°C e 105°C) e carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) fixos.	52
Tabela 15 - Reversão de alvura para o estágio com peróxido pressurizado.....	53
Tabela 16 - Número Kappa para o estágio D ₀ (E+P).	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Norma Técnicas

a.s. - Absolutamente seca

D₀- Branqueamento com dióxido de cloro no primeiro estágio

D₁- Branqueamento com dióxido de cloro no segundo estágio

(E+P) - Estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio

ECF - Livre de cloro elementar (*Elemental Chlorine Free*)

I.A. - Índice de arrebetamento

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

I.R. - Índice de rasgo

I.T. - Índice de tração

ISO – *International Standart Organization*

NK - Número Kappa

P - Estágio com peróxido de hidrogênio

(PO) - Estágio com peróxido de hidrogênio pressurizado

S1 - Primeira camada formada na parede secundaria da célula vegetal

S2 - Segunda camada formada na parede secundária da celula vegetal

TAPPI – *Technical Association of the Pulp and Paperl ndustry*

TCF - Totalmente livre de cloro (*Totally Chlorine Free*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Dióxido de Cloro (D_0 e D_1)	18
3.2 Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	21
3.3 Parâmetros de Eficiência do Branqueamento	25
3.4 Refino	30
3.5 Propriedades Mecânicas	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Material	36
4.2 Métodos	36
4.2.1 Branqueamento com Dióxido de Cloro (ClO_2) D_0 e D_1	36
4.2.2 Extração Oxidativa com Peróxido (E + P)	37
4.2.3 Branqueamento com Peróxido (P + O)	37
4.2.4 Refino em Moinho PFI	38
4.2.5 Formação de Folhas	39
4.2.6 Métodos para análise Físico-Mecânicas de Polpa Celulósica	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Alvura	40
5.1.1 Alvura estágio com Peróxido Pressurizado (PO) – Efeito da Carga de Peróxido	42
5.1.2 Alvura estágio com Peróxido Pressurizado (PO) – Efeito da Temperatura ..	44
5.1.3 Alvura estágio com Peróxido Pressurizado (PO) – Efeito da Pressão de Oxigênio	45
5.2 Viscosidade	47
5.2.1 Viscosidade Estágio com Peróxido Pressurizado - Efeito da Carga de Peróxido	48
5.2.2 Viscosidade Estágio com Peróxido Pressurizado - Efeito da Temperatura ..	50
5.2.3 Viscosidade Estágio com Peróxido Pressurizado - Efeito da Pressão de Oxigênio	51

5.3 Reversão de Alvura.....	52
5.4 Número Kappa	53
5.5 Propriedades Mecânicas.....	54
5.5.1 Poupa Branqueada Não Refinado	54
5.5.2 Poupa Refinada 1.500 Rotações	57
5.5.3 Poupa Refinada 3000 Rotações	61
6 CONCLUSÃO.....	65
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

O setor de celulose e papel tem exigido das empresas produtos diferenciados, que sejam mais competitivos, com qualidade e economicamente viáveis. O processo de branqueamento celulósico é uma das etapas mais poluentes dentro deste ramo devido utilização de compostos organoclorados. Assim, com as crescentes exigências ambientais as indústrias vêm buscando por novas tecnologias e processos baseados em modificações dos métodos convencionais para otimização das sequências (NAVARRO, 2004). Neste contexto, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem se tornado essencial nos sistemas de branqueamento da polpa kraft, uma vez que seu uso melhora a eficiência do branqueamento livre de cloro elementar (*Elemental Chlorine Free*– ECF).

O processo de branqueamento ECF realizado no mundo não requer necessariamente a implementação do estágio com peróxido de hidrogênio. No entanto, a criação do processo de branqueamento ECF-*Light*, que utiliza pouco dióxido de cloro, exige um estágio de poder de alvejamento maior que o peróxido de hidrogênio realizado em pressão atmosférica (ROBLES et al., 2006; VENSON, 2008).

No branqueamento de polpa celulósica, o peróxido de hidrogênio reage lentamente em baixas temperaturas, necessitando longo tempo de reação. Uma maneira de acelerar o processo é aumentar a temperatura do sistema, todavia até 95°C ainda requer-se um longo tempo de reação. Segundo Tibbling e Dillner (1993) citados por Pessoti (2000) pressurizar o sistema é uma outra alternativa, assim pode-se atingir altas temperaturas, porém quando muito elevadas, as degradações dos carboidratos também irão tornar-se maiores. O efeito do gás pressurizante é puramente físico e a pressão de reação tem efeito positivo até 5atm (PEREIRA, 1995).

A etapa de branqueamento da celulose tende a reduzir o potencial de resistência da fibra. Uma vez que, genericamente, no branqueamento a reação de deslignificação é mais rápida do que as reações de degradação dos polissacarídeos, assim o processo de branqueamento é seletivo para a lignina, desde que esta esteja presente em quantidade mínima e que assegure o consumo do agente de branqueamento e assim os polissacarídeos são protegidos. Todavia, após este

efeito protetor inicial, pode vir a ocorrer à degradação dos polissacarídeos, influenciando a resistência físico-mecânica das polpas (DENCE; REEVE, 1996).

Durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio várias reações dos constituintes da madeira com oxigênio e peróxido de hidrogênio na presença de álcali podem vir a ocorrer como: a solubilização de fragmentos de lignina clorada, deslignificação da polpa, branqueamento da polpa, degradação da celulose e decomposição do peróxido (ANDRADE, 2010). Onde as duas últimas são indesejáveis, pois a decomposição do peróxido gera radicais hidroxilas, que são espécies altamente reativas, as quais vêm a deslignificar a polpa celulósica, mas também despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose, afetando assim, as propriedades físicas e mecânicas da polpa (COSTA et al., 2002).

Assim, com o desenvolvimento dos novos processos e sequências de branqueamento, baseados em modificações e no uso de novos reagentes como o peróxido de hidrogênio, a atenção para as propriedades da polpa celulósica obtida tem sido de extrema importância a vitalidade das indústrias do ramo. Desta forma, o estudo tem como objetivo avaliar o efeito da carga de peróxido de hidrogênio, da temperatura e da pressão de oxigênio na branqueabilidade do estágio com peróxido de hidrogênio pressurizado e qualidade final da polpa celulósica através da análise das propriedades mecânicas.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos causados pela temperatura, pressão e carga de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) através da sequência de branqueamento celulósico $D_0(E+P)D_1(PO)$, em um sistema pressurizado com oxigênio, na branqueabilidade e qualidade da polpa final através da análise das propriedades ópticas e mecânicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

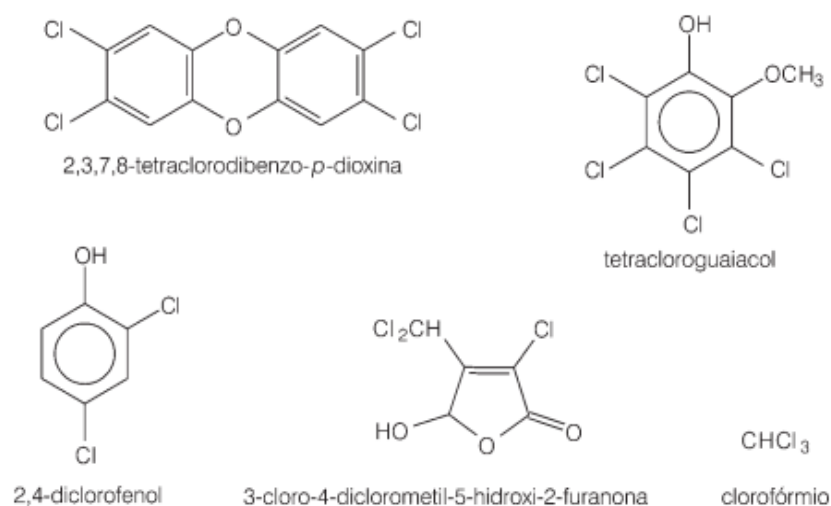
Nesta seção serão abordados os assuntos que são essenciais para o entendimento deste trabalho.

3.1 Dióxido de Cloro (D_0 e D_1)

O dióxido de cloro (ClO_2) caracteriza-se como uma substância altamente reativa e instável, o qual se decompõe a $30^\circ C$ e explode acima de $50^\circ C$. Apresenta odor penetrante, sendo muito corrosivo e tóxico (D'ALMEIDA, 1988).

Os processos de branqueamento celulósico utilizando agentes clorados como o ClO_2 apresentam o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados, principalmente furanos, o que constitui um grave problema ambiental. Desta maneira, verifica-se uma corrida em busca de processos alternativos de branqueamento sem compostos a base de cloro. Novos reagentes têm sido estudados e o uso de cloro drasticamente reduzido (BRASILEIRO et al., 2001). Durante o estágio de dióxido de cloro são formados diversos compostos, dentre eles, o cloro e o hipoclorito. Reagentes como o cloro e hipoclorito reagem com a lignina residual formando os organoclorados que são representados na Figura 1 (PILÓ-VELOSO et al., 1993).

Figura 1 - Organoclorados formados durante o estágio com ClO_2 .



Fonte: Piló- Veloso et al. (1993).

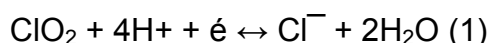
O início do uso do dióxido de cloro (ClO_2) teve como propósito reduzir as perdas de resistência da polpa e desta forma aumentar a seletividade do processo. O ClO_2 é uma espécie eletrofílica, o qual ataca principalmente os anéis aromáticos com grupos hidroxílicos fenólicos livres (EIRAS, 2002). De acordo com Sevastyanova et al. (2011) a principal reação da lignina presente na polpa celulósica com dióxido de cloro acredita-se ser a de abertura oxidativa dos anéis aromáticos fenólicos. Resultando assim em uma lignina modificada com anéis aromáticos parcialmente oxidados. Posterior a esta modificação a lignina é solubilizada e removida durante a extração alcalina com peróxido de hidrogênio. O dióxido de cloro é preferencialmente empregado quando se busca elevada alvura e boas propriedades mecânicas da polpa celulósica (COMELATO, 2011).

Segundo Kutney et al.(1984) citado por Navarro (2004) o tratamento com dióxido de cloro deve ser dividido em dois estágios e apresentar uma extração alcalina intermediária de forma a obter-se alvuras elevadas e estáveis. A maior quantidade de ClO_2 deve ser aplicada no primeiro estágio, antes da extração alcalina, sendo apenas uma quantidade mínima aplicada no estágio final.

As reações do dióxido de cloro (ClO_2) são muito complexas, sendo que a formação dos produtos depende do pH e da temperatura. Quanto menor o valor de pH, maior a presença de ácido hipocloroso (HClO), o qual é parcialmente convertido em cloro elementar (Cl_2) por hidrólise, assim maior a quantidade de Cl_2 (GOMES, 2006).O pH ideal para este estágio (D_0) é de 2,5 a 3,0.Germgard (1982) citado por Navarro (2004) afirma que o pH do segundo estágio (D_1) deve ser próximo a 5,0.

Os intermediários da reação do dióxido de cloro, ácido hipocloroso e o cloro, podem reagir com a polpa produzindo íons cloreto e matéria orgânica clorada. Outro subproduto é o íon clorato (ClO_3^-), sua formação leva a perda da eficiência do processo de branqueamento, já que este não reage com a polpa celulósica (DENCE; REEVE, 1996).

Em meio ácido o dióxido de cloro é reduzido a íon cloreto (Cl^-) da seguinte forma:

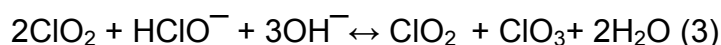


Em meio alcalino a reação é:

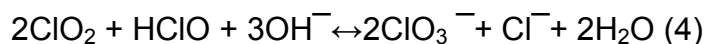


A reação em meio alcalino contribui com apenas um equivalente de oxidação (formação do íon clorito). Assim, a solução deve ser acidulada para desenvolver ação oxidante. A acidez no estágio com dióxido é parâmetro de destaque para maior eficiência do tratamento químico e na degradação da celulose (D'ALMEIDA, 1988).

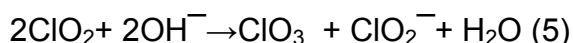
Em meio neutro ou alcalino pode ocorrer uma indesejável formação de clorato:



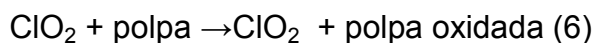
Em meio neutro ou alcalino pode haver, também, a formação de clorato e cloreto:



Reações Gerais do Dióxido de Cloro com a Polpa:



A taxa desta reação aumenta com o aumento do pH:



Reporta-se que reduzindo a dosagem de dióxido de cloro no primeiro estágio de dioxidação, através da redução do FK se tem menor geração de organoclorados. Porém, esta dosagem somente poderia ser reduzida de forma eficaz, se o consequente menor decréscimo do fator kappa da polpa, fosse compensada por outras alterações no processo, tais como: (1) polpação kraft estendida; (2) deslignificação intensiva com oxigênio, (3) incremento da carga de produtos químicos em outros estágios e (4) outras modificações no processo de branqueamento (COSTA et al., 2003) Uma das modificações possíveis é a inclusão do estágio de peróxido pressurizado na sequência de branqueamento.

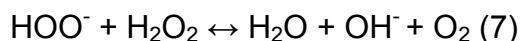
3.2 Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 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 (COLODETTE, 1981). Para Carvalho (1999) outra vantagem em se utilizar o peróxido de hidrogênio está na eficácia de eliminação dos grupos cromóforos da polpa celulósica o que possibilita uma boa branqueabilidade da mesma. 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 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. 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).

Segundo Andrade e Colodette (2010) o efeito alvejante do H_2O_2 tem sido geralmente atribuído à ação oxidante do ânion per hidroxila (HOO^-), resultado da reação entre peróxido e álcali, que reage nucleofilicamente com os grupos carbonilas conjugados (cromóforos) produzindo ácidos carboxílicos incolores. Contudo, sua eficácia é frequentemente diminuída por reações concorrentes, sendo uma delas sua decomposição em água e oxigênio quando em meio alcalino, conforme equação 7.



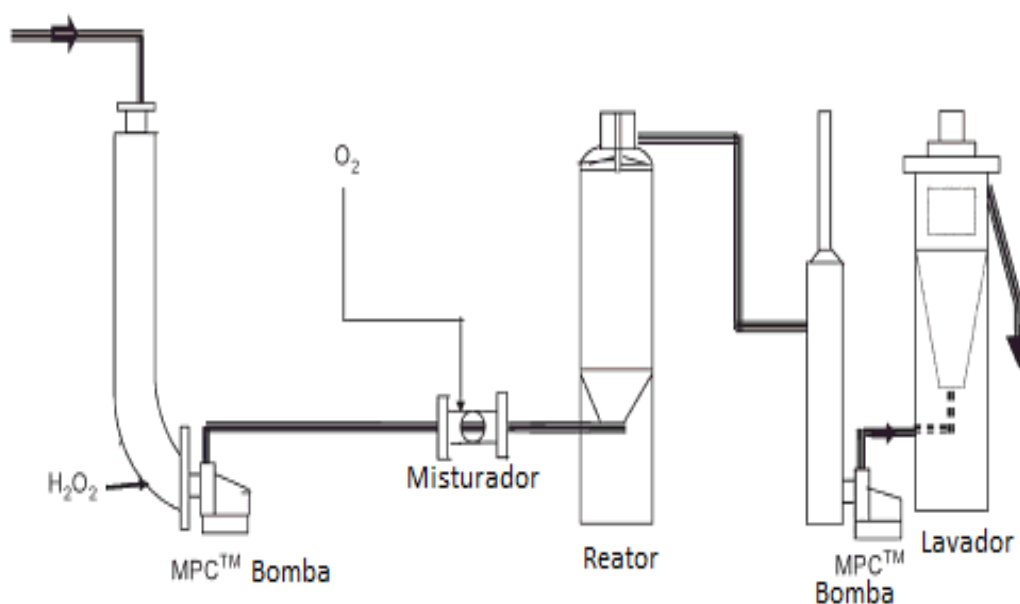
A decomposição do peróxido gera radicais hidroxilas ($\text{OH}^\cdot$), que são espécies altamente reativas, as quais deslignificam a polpa, mas também atacam a fibra de celulose, reduzindo a viscosidade da polpa. Desta forma, as reações de degradação dos carboidratos, envolvem o ataque eletrofílico dos radicais supracitados e, portanto, são semelhantes àquelas que ocorrem durante o branqueamento com oxigênio. Nos estágios (E+P) e (E+O+P), 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 Pessottiet al. (2000). Tal processo permite o uso de temperaturas de reação mais elevadas, diminuindo significativamente o tempo de reação. Germgard e Norden (1994) reportam que um estágio pressurizado por 2 horas e a 110°C leva a um nível de alvura equivalente a de um de peróxido convencional por 6 horas a 90°C. Tibblinget al. (1996) aumentando a temperatura de 90°C para 100°C obteve o mesmo nível de alvura para a metade do tempo e mesma carga de peróxido.

De acordo com Bajpai (2012) outra vantagem de um processo pressurizado (PO) é que um só estágio pode substituir vários estágios realizados a pressão atmosférica em uma linha de branqueamento, conforme esquema da Figura 2. Relata-se que o uso da pressão diminui as reações laterais (decomposição do peróxido) e fazem com que o peróxido seja mais eficiente. Outros autores afirmam que a pressão melhora a difusão da solução de peróxido do interior das fibras (COLODETTE, 1994).

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). Costa et al. (2009) realizando estágio (PO) obteve resultados que indicam que a inclusão do peróxido de hidrogênio pressurizado (PO) produziu um aumento do nível de alvura utilizando dosagens mais baixas de dióxido de cloro. Para um nível de alvura ISO de 92%, a inclusão do (PO) resultou em uma economia de 5,0 kg/t.a.s de ClO_2 , expressa como cloro ativo.

Figura 2 - Esquema do processo de branqueamento com peróxido pressurizado.



Fonte: Anderson e Amini citados por Bajpai (2012).

O processo PO caracteriza-se pela aplicação de um estágio pressurizado de 4,5 a 7 atmosferas, com 10 a 15 kg/t.s.a de peróxido de hidrogênio alcalino, em uma faixa de temperatura de 100 a 115 °C, e um tempo de torre de 90 a 120 minutos (DENCE; REEVE, 1996). Segundo Long et al. (2000) citado por Bajpai (2012) as condições ótimas para o peróxido pressurizado são 4% de carga de peróxido de hidrogênio, temperatura de 110°C e pressão de 2 atm.

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 quelação 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.

Mota et al. (2007) estudando as condições de operação com um estágio pressurizado concluiu que os principais fatores que afetam a alvura e a viscosidade da polpa são a temperatura e a carga de peróxido de hidrogênio. Em seu estudo com peróxido pressurizado mostrou que o desenvolvimento da alvura é significativamente melhorado com o aumento da temperatura na zona de 80-100°C ou da carga (até 1,8%).

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 alvejamento, 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.

A concentração de oxigênio possui um efeito negligenciável no estágio com peróxido pressurizado. Os autores Koukkari e Stevens estudaram o efeito do oxigênio versus nitrogênio para pressurizar o peróxido de hidrogênio. O resultado deste estudo foi que os autores não encontraram diferença significativa na reação cinética para os dois gases (MALMBERG; EDWARDS, 2007).

Em sequências de branqueamento $D_{HT}(\text{PO})D$, 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 leva a ganhos significativos em alvura no final do branqueamento (MILANEZ; COLODETTE, 2006).

A espécie ativa no branqueamento com peróxido de hidrogênio é o anión peridroxila (HOO^-). Mas há outras espécies que possuem origem na decomposição do peróxido de hidrogênio, como os radicais livres fazem parte do branqueamento da polpa, mas estão em pequena quantidade no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio. O anión peridroxila esta em equilíbrio com o pH da reação, que segundo Tender e Tormund determinaram que o valor de K_b deste anión é em função da temperatura e da concentração de íons presente na reação (MALMBERG; EDWARDS, 2007).

Em estudos promovidos por Robles et al. (2006), foi verificado que sequência $D_{HT}(\text{Eop})D(\text{PO})$ comparada com a referência $D_{HT}(\text{Eop})DP$, 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.

3.3 Parâmetros de eficiência do branqueamento

A viscosidade é utilizada como referência para determinação do grau de degradação química da celulose após processos de branqueamento e polpação celulósica. Esta é uma das propriedades mais discutidas como referência da qualidade de polpas, o que vem despertando interesse devido ao desenvolvimento de modificações em processos convencionais de branqueamento e o uso de novos reagentes (CARNEIRO et al., 1995). A viscosidade esta relacionada com o grau de polimerização (tamanho) e configuração das moléculas. Para sua determinação a pasta celulósica é dissolvida em solvente adequado e é mensurada a viscosidade da solução (D'ALMEIDA, 1988).

Segundo Caux et al. (2010) a proximidade da viscosidade da polpa com o grau de polimerização leva a uma associação da viscosidade com as propriedades relacionadas à resistência das fibras de celulose, no entanto, outros fatores também devem ser considerados. Já Carneiro et al. (1995) afirma que os níveis de variação aceitáveis do parâmetro viscosidade é mal definido como referência de qualidade da polpa.

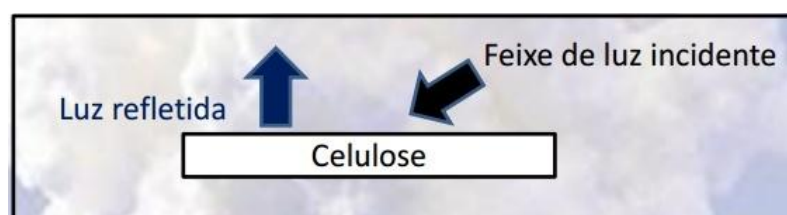
De acordo com Forsström et al. (2007) todas as modificações realizadas no branqueamento ECF da sequência padrão $D(\text{OP})DnD$ demonstraram produzir menor viscosidade final da celulose. Já Sansígolo (1988) citado por Carneiro et al.

(1995) afirma que a viscosidade da polpa celulósica depende do processo de cozimento e branqueamento empregados.

As causas para redução de viscosidade da polpa celulósica podem ser diversas, mas de modo geral as maiores perdas são observadas em polpas que contém elevado teor de metais de transição, como no estágio com peróxido de hidrogênio. A presença de tais metais leva a formação de radicais livres altamente reativos (COLODETTE et al., 2002).

Segundo Castro e Grabuskas (2013) a alvura (%) é: porcentagem de luz refletida em uma superfície de celulose ao incidir um feixe de luz ($\lambda = 457 \text{ nm}$) conforme a Figura 3.

Figura 3 - Conceito de Alvura.



Fonte: Castro e Grabauskas(2013).

O comportamento da luz difusa que retorna à superfície é dependente do material (água, polpa celulósica, ar) que ela tem para se dispersar e mudar de direção antes de ser absorvida. É uma função de k/s , onde o coeficiente de absorção (k) é proporcional à concentração de cromóforos e o coeficiente de dispersão (s) é determinado pelas dimensões da fibra e pelo grau de entrelaçamento entre fibras (MENDEZ; AREA, 2007).

A principal finalidade do branqueamento de polpa celulósica é obter uma polpa de alvura adequada para as exigências de mercado. Portanto, este é um parâmetro de suma importância e precisa ser primordialmente atendido, para produzir polpas de alvura aceitável as diferentes finalidades. Polpas branqueadas com alvuras de mercado contêm pequenas quantidades de grupos cromóforos, os quais dão cor à polpa (COSTA et al., 2003).

Muitos estudos vêm sendo realizados e avaliados segundo as alternativas disponíveis no mercado de celulose e papel almejando elevar os níveis de alvura vigentes (88-90% ISO) para uma polpa celulósica com alvura ISO 92%. Busca-se

também boa estabilidade, baixo impacto ambiental e flexibilização operacional do processo de branqueamento celulósico.

O principal agente de branqueamento responsável em atingir altos níveis de alvura é o dióxido de cloro, porém para que a reação seja de fato eficiente é necessária a formação de cloro, resultando em substância organoclorada que não atender aos requisitos de órgãos ambientais. Assim, o peróxido pressurizado surge de forma a superar esta adversidade e ainda incrementar os níveis de alvura (ROBLES et al., 2006).

As modificações no processo de branqueamento vêm também para investigar outro fator de grande importância para o mercado atual que é a estabilidade desta alvura, ou fenômeno conhecido como reversão de alvura onde ocorre o amarelecimento da polpa. A reversão deve-se à descoloração oxidativa térmica ou fotoquímica após exposição a condições de temperatura e umidade ambiente, bem como à luz solar, por meio de mecanismos que podem envolver a lignina residual e os ácidos hexenurônicos (DENCE; REEVE, 1966). O domínio das causas da reversão de alvura, particularmente o conhecimento dos estágios e condições operacionais de branqueamento que a favorecem tem sido um grande desafio (EIRAS et al., 2005). Andrade e Colodette (2010) afirmam que o branqueamento celulósico a alvuras altas ($\geq 90\%$ ISO) tornam a reversão de alvura um fator importante a ser considerado.

A reversão de alvura é um efeito que ocorre na polpa celulósica que resulta em diminuição da alvura devido às reações químicas e térmicas influenciadas por fatores internos e externos durante o processo de produção. Sendo os fatores externos a exposição da polpa a luz, ar, umidade e produtos químicos, e fatores internos ligados à matéria prima que ocasionam cor e muitas vezes não são removidos (BOAS, 2005). A mensuração da reversão de alvura é normalmente feita após a aceleração do envelhecimento do papel realizado por tratamento com calor ou exposição à luz intensa (EK et al., 2009).

Costa et al. (2003) afirma que a estabilidade de alvura depende de grupos residuais presentes na polpa branqueada, tais como: (1) lignina residual, (2) ácidos hexenuronoxilana (HexA's), (3) carboidratos oxidados, (4) extrativos e (5) metais de transição.

A determinação do número Kappa tem por finalidade analisar o grau de deslignificação celulose (COSTA; COLODETTE, 2007). Segundo Carvalho (1999) o

número Kappa mostra quão efetivo foi o branqueamento da pasta celulósica, uma vez que determina a lignina residual na polpa. Desta forma é um parâmetro bastante utilizado para o controle do processo.

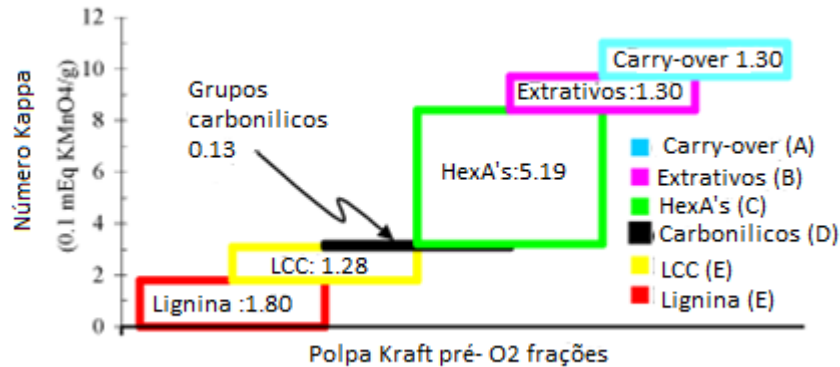
De acordo com a norma NBR 7537 – 1997, ABNT (1998), o “número Kappa” é definido como o número de milímetros de permanganato de potássio (KMnO_4) 0,1N, consumido por um grama de pasta celulósica, equivalente a seco em estufa a 105 ± 2 °C, sob condições específicas de temperatura e especificadas pelo método. Os resultados são corrigidos para obter um consumo de 50% (massa/massa) de permanganato em contato com a amostra.

Número Kappa mede a quantidade total de material em que a polpa é oxidável com KMnO_4 . Utiliza-se o permanganato de potássio uma vez que a lignina é suscetível a sofrer oxidação (principalmente dos anéis aromáticos) por vários oxidantes, assim o consumo de permanganato fornece a quantidade de lignina residual presente na polpa celulósica, porém, salienta-se que outras estruturas também podem consumir o permanganato contribuindo assim para o valor do índice kappa da pasta kraft (CARVALHO, 1999). Com a modificação do branqueamento convencional com cloro elementar para o ECF (*Elemental Chlorine Free*) necessita-se fazer distinção entre o material oxidável de lignina residual e outras estruturas, tais como os ácidos hexenurônicos (HexA's), extrativos e grupos carbonilas da polpa. Estas estruturas reagem facilmente com cloro elementar, mas apresentam diferentes taxas de reação de branqueamento ECF conforme os reagentes, tais como o dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio. Assim, é fundamental conhecer as frações dos oxicromos para determinar a composição do número kappa e desta maneira compreender branqueamento de celulose com estes produtos químicos (COSTA; COLODETTE, 2007). Assim, o valor do índice Kappa vai depender do teor dos grupos funcionais, o qual depende por sua vez das condições de cozimento (CARVALHO, 1999)

Um exemplo de grupos funcionais são os ácidos hexenurônicos formados durante o cozimento Kraft quando grupos de ácido 4-O-metilglicurônico em glicuronoxilana são convertidos em grupos de ácidos 4-deoxi-4-hexenurônico, os quais são sujeitos à hidrólise ácida e oxidação por substâncias eletrofílicas (Dióxido de cloro). Desta maneira a presença de tais grupos leva a menor estabilidade de alvura de polpas Kraft, as quais apresentam forte conteúdo do mesmo (60-70 mmol/kg) (FORSSTRÖM et al., 2007).

Apresentam-se na Figura 4 as frações do número kappa de branqueamento encontrados por Costa e Colodette (2007) para uma polpa Kraft – O₂ de eucalipto, onde se verifica que a principal contribuição para sua determinação vem dos ácidos hexenurônicos e da lignina residual.

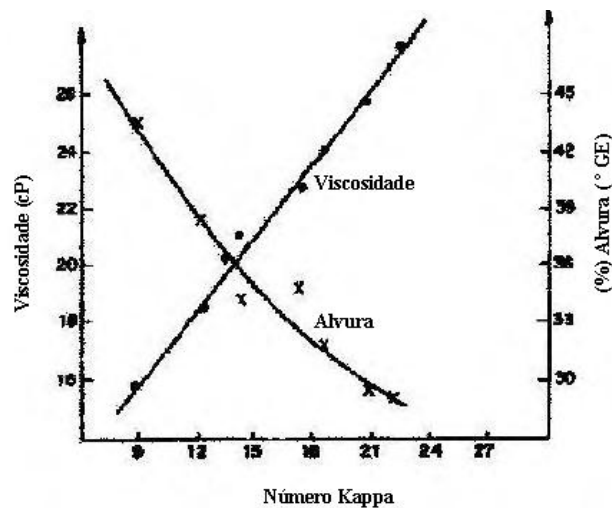
Figura 4 - Contribuições do número Kappa para uma polpa Kraft-O₂ de eucalipto.



Fonte: Costa e Colodette (2007).

Mostra-se, portanto, que é necessário estabelecer um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis de controle do branqueamento, conforme é possível se observar na Figura 5 (D'ALMEIDA, 1988).

Figura 5 - Relação entre as variáveis de controle do branqueamento.



Fonte: D'Almeida (1988).

3.4 Refino

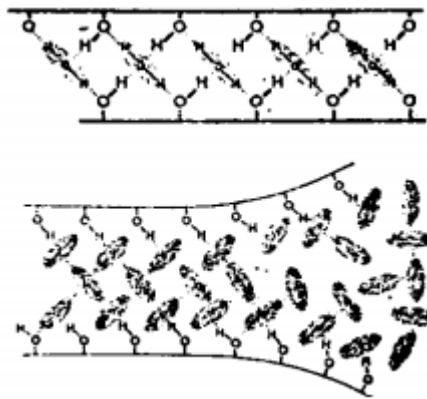
O papel pode sofrer vários tipos de modificações e influências dependendo do tipo de fibra celulósica a ser utilizada e o tipo de tratamento pela qual esta é submetida até a formação da folha, desde branqueamento e polpação até ações mecânicas como o processo de refino (YASUMURA et al., 2008). Como a busca por formas de tecnologia que garantam a uniformidade na qualidade dos produtos é constante na indústria de celulose e papel, uma das técnicas utilizadas é o processo de refinação. 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 e assim melhorar a formação e a resistência mecânica do papel (SETH, 1999; BARROS, 2008; SAMISTRARO et al., 2009). A refinação propicia uma diminuição da rigidez das fibras e intensifica a sua aptidão para se conformarem e unirem numa matriz tridimensional mais resistente. Além de possibilitar obtenção de curvas, as quais são elaboradas refinando a pasta celulósica em diferentes tempos. Tais curvas descrevem o desenvolvimento das propriedades finais do papel (FERREIRA, 2000; YASUMURA et al., 2008).

Durante o processo de refinação ocorrem dois fenômenos de maneira quase simultânea. Um deles é o trabalho mecânico efetuados sobre a fibra arrancando-lhe as partículas das camadas mais externas (parede primária S1 e secundária S2) o que permite a entrada de maior quantidade de água dentro da fibra. O outro conhecido como fibrilação externa consiste na liberação das microfibrilas das camadas mais internas, as quais anteriormente estavam restritas pelas referidas camadas S1 e S2. A água que penetra dentro das camadas mais internas da fibra rompe as uniões existentes (ligações de hidrogênio existentes primitivamente no interior das fibras) entre os grupos hidroxílicos e as moléculas de celulose ou hemicelulose, anteriormente próximas dos hidratos de carbono que existiam no interior da fibra, de acordo com Figura 6, resultando em um novo fenômeno chamado de fibrilação interna.

Como consequência da entrada de maiores quantidades de água a fibra se torna mais flexível e incha. Conforme se elimina esta água durante a etapa de fabricação do papel surgem forças de tensão superficial que aproximam as fibras e fibrilas, aumentando-se assim a capacidade de ligação entre estas e tornando

possível a formação de novas ligações de hidrogênio que vem a melhorar as propriedades mecânicas que dependem da área de enlace entre fibras (ITO, 1977; AZEVEDO, 2011; D'ALMEIDA, 1988). Segundo Caux et al. (2010) o teor de hemiceluloses presentes na polpa celulósica é em fator importante na refinabilidade, com isso, no desenvolvimento de suas propriedades também. Sendo as xilanas as hemiceluloses mais eficientes para a interação interfibras.

Figura 6 - Rompimento das ligações pela entrada da água.



Fonte: ITO (1977).

Como consequência da entrada de maiores quantidades de água a fibra se torna mais flexível e incha. Conforme se elimina esta água durante a etapa de fabricação do papel surgem forças de tensão superficial que aproximam as fibras e fibrilas, aumentando-se assim a capacidade de ligação entre estas e tornando possível a formação de novas ligações de hidrogênio que vem a melhorar as propriedades mecânicas que dependem da área de enlace entre fibras (ITO, 1977; AZEVEDO, 2011; D'ALMEIDA, 1988). Segundo Caux et al. (2010) o teor de hemiceluloses presentes na polpa celulósica é em fator importante na refinabilidade, com isso, no desenvolvimento de suas propriedades também. Sendo as xilanas as hemiceluloses mais eficientes para a interação interfibras.

A refinação da polpa produz modificações irreversíveis nas fibras as quais influenciam diretamente as propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel. Essas modificações são classificadas de acordo com os seus efeitos, chamado de efeito primário quando percebido em fibras individuais (fibrilação interna, fibrilação externa, formação de finos e encurtamento das fibras) e efeitos secundários como consequência direta dos efeitos primários nas fibras consideradas em conjunto nas

suspensões da polpa e nas folhas de papel produzidas (GALERA; BIASSIO, 2012; ITO, 1977).

A fibrilação interna leva a uma ruptura das ligações de hidrogênio, existentes inicialmente no interior das fibras, entre moléculas de celulose e hemicelulose, e as transformam em novas ligações de hidrogênio, só que agora com grupos hidroxilas das cadeias de celulose e hemicelulose, e as moléculas da água. Portanto, provoca a reorganização das ligações na fração amorfa das celulosas e hemicelulosas (ITO, 1977; D'ALMEIDA, 1988).

A fibrilação externa ocorre devido ao arrancamento das camadas externas das fibras e as microfibrilas formando uma camada peluda em volta da superfície fibrosa. Como estas fibrilas são constituídas principalmente por hemicelulosas, a possibilidade de formação dos enlaces com fibras contínuas é maior que antes do refino quando as capas exteriores impediam toda a liberação das microfibrilas (ITO, 1977; D'ALMEIDA 1988).

A formação de finos, partículas com tamanho médio de 75 μm , ocorre devido ao arranque e trituração das camadas externas das fibras, principalmente primária (Pr) e secundária (S1). Existindo grande diversidade de opiniões quanto ao seu efeito sobre o produto final (ITO, 1977; D'ALMEIDA, 1988; TAPPI 261-cm-00). De acordo com Comelato (2011) 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. Sendo, portanto, seu controle um fator indispensável.

O encurtamento das fibras ocorre devido a ação das lâminas e depende principalmente do tipo de polpa. No caso de ser uma fibra dura e uma parede fina, a incidência do corte será maior. Este fenômeno influi de maneira significativa sobre a resistência ao rasgo e pouco sobre os índices de ruptura e estouro que dependem principalmente das ligações de hidrogênio das fibras (ITO, 1977; D'ALMEIDA, 1988).

Durante o refino o papel adquire suas características finais, as quais serão função direta do tempo de refinação pelas alterações na parede celular e no comprimento das fibras (BRASIL, 1972). De maneira geral um aumento no processo de refinação provoca decréscimo da resistência ao rasgo, devido ao aumento do número de cortes nas fibras, e aumento da resistência ao arrebentamento e à tração, consequência do aumento da área de contato entre as fibras. Ainda provoca

um decréscimo nas propriedades de alvura, opacidade e porosidade do papel, pois as folhas se tornam mais densas (SAMISTRARO et al., 2009). Hyoungh-Jin e Byoung-Muk Jo (2000) citados por Publio (2012) ao estudarem o efeito dos diferentes níveis de refinação nas propriedades do papel chegaram a conclusão de que o aumento do refino leva a aumento do índice de tração devido a maior exposição dos grupos hidroxila e consequentemente aumento do número de ligações de hidrogênio. Concluíram também que a parede celular da fibra diminui de espessura, efeito da fibrilação (interna e externa), e de comprimento devido aos cortes causados pelo rotor do equipamento utilizado para o tratamento (moinho PFI).

Desta maneira, o processo de refinação de uma pasta deve ser feito levando-se em consideração o compromisso entre os ganhos de resistência mecânica das folhas mediante a perda de resistência das fibras (FERREIRA, 2000).

Ainda segundo Ferreira (2000) existe diversas formas para a análise do grau de refinação de uma pasta, como a medição da capacidade de retenção de água pelas fibras ou a medição da drenabilidade das pastas. Esta drenabilidade depende da resistência da pasta celulósica a passagem de água, a qual aumenta com a refinação, como consequência do aumento da presença de finos e também da perda de porosidade da matriz fibrosa devido a fibrilação externa e colapsabilidade das fibras, sendo portanto um indicador do nível de refinação e das propriedades ópticas, estruturais e de resistência mecânica, exceto para pastas celulósicas não refinadas onde contato entre as fibras é pequeno e existem poucas ligações de hidrogênio.

Segundo Pasquini (2004) citado por Azevedo (2011) o grau Schopper Riegler é inversamente proporcional ao volume de água que atravessa o retículo do filme de fibras, ou seja, quanto menor a drenabilidade de água, maior será o grau Schopper Riegler. De outra maneira, quanto maior a retenção de água na suspensão fibrosa, maior será o seu valor. Esta medida relaciona-se com a intensidade de desfibrilação das fibras, onde fibras muito desfibriladas apresentam valores elevados de grau Schopper Riegler, uma vez que há maior ligação entre as fibras, formando uma superfície fibrosa mais entrelaçada, menos porosa e mais resistente à passagem de líquido. Um dos principais métodos para a medição de drenabilidade de pastas é o grau Shopper Riegler (°SR) se baseia no escoamento de uma suspensão com um determinado volume e concentração através de um bolo

que vai se formando sobre uma malha metálica, medindo-se depois o volume de água que passa pelo bolo.

3.5 Propriedades Mecânicas

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

Segundo Sjöholm et al. (1997) citado por Salvador et al. (2000) temperatura e modificação química durante o branqueamento podem ser de maior importância para a resistência das fibras do que o tamanho da cadeia polimérica de carboidratos. Esta resistência precisa ser identificada quanto à sua natureza, como, por exemplo, resistência à tração, ao rasgo ou ao estouro. E ainda podemos realizar o teste de lisura na polpa para obter mais informações. Mas nenhum destes ensaios é uma medida fundamental, mas uma combinação de vários fatores, como flexibilidade, ligações de fibras e resistência da fibra (COMELATO, 2011).

As propriedades que dependem da ligação entre fibras (rasgo, tração, arrebetamento e lisura) são melhoradas quanto maior é o entrelaçamento entre as fibras, o contato fibra-fibra e a colapsabilidade das fibras e dos lumes, esta última está associada com a compactação da folha úmida que coloca as paredes celulares mais próximas umas das outras (SAMISTRARO et al., 2009). Segundo Ferreira (2000) as resistências a tração e rasgamento antes da refinação, onde a pasta possui poucas ligações químicas, é resultado da contribuição simultânea de vários fatores (interações eletrostáticas e mecânicas entre as fibras, resistência das fibras, finos, entre outros) sendo nenhum deles dominante. Já após a refinação com o aumento da área de ligação das fibras de celulose estas propriedades são fundamentalmente explicadas por outros fatores que agora prevalecem na pasta celulósica como a quantidade e a intensidade das ligações efetivas.

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho executado por um pendulo necessário para rasgar um conjunto de folhas, após realizar corte inicial nas amostras, de comprimento específico. O índice de rasgo é o resultado da divisão da

força média necessária para rasgar uma folha, por sua gramatura. É influenciado, principalmente, pela resistência intrínseca, pelo comprimento, pela espessura de parede das fibras e pelas ligações interfibras (GOMES, 2010).

A resistência à tração é a força máxima de tração por unidade de largura que o papel ou cartão suporta antes de se romper, sob condições definidas. É a força de tensão direta, necessária para arrebentar o papel, quando aplicada longitudinalmente ou transversalmente, indicando a durabilidade do papel quando sujeito a esforços. As ligações interfibrilares ocorridas na formação do papel serão fundamentais para se discutir essa propriedade (NASCIMENTO et al., 2009; MENEGAZZO, 2012). Para Comelato (2011) a resistência à tração é controlada por fatores como a resistência individual das fibras, comprimento médio das fibras e estrutura da folha formada.

A resistência ao estouro é definida como a pressão necessária para produzir o arrebentamento do material, ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico, de área circular, igual 962 mm². Polpas com menores teores de finos e maiores comprimentos de fibras, normalmente, geram papéis com maior resistência ao estouro (NASCIMENTO et al., 2009).

A 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 (D'ALMEIDA, 1988).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será descrita a metodologia utilizada e os equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 Material

Foi utilizada polpa kraft industrial, proveniente de híbrido de *Eucalyptus urophilaxgrandis*, pré-deslignificada com oxigênio. As características iniciais da polpa foram alvura 61,8 % ISO, viscosidade 36,9 cp e número Kappa 8,9.

4.2 Métodos

Utilizou-se neste estudo a sequência de branqueamento ECF-*Light* OD₀(E+P)D₁(P+O), cujos métodos de branqueamento estão descritos a seguir.

4.2.1 Branqueamento com Dióxido de Cloro (ClO₂) D₀ e D₁

O estágio (D) de deslignificação foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 300g a.s (absolutamente seca) (D₀) nas condições apresentadas na Tabela 1. Foram adicionados inicialmente o H₂SO₄ (ácido sulfúrico) e H₂O a polpa, logo então se adicionou o ClO₂ e fez-se a mistura manual em sacos de polietileno em temperatura ambiente. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo descrito na Tabela 1. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH e residual de dióxido de cloro (ClO₂). A polpa foi lavada com 9m³/t de água destilada. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para retirada da água e transferida para novos sacos de polietileno. Todas as etapas de branqueamento com dióxido de cloro (ClO₂) foram realizadas em duplicatas.

4.2.2 Extração Oxidativa com Peróxido (E + P)

A extração oxidativa com peróxido foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 300g a.s (absolutamente seca) de polpa nas condições apresentada na Tabela 1. O licor de branqueamento contendo H_2O , $NaOH$ e H_2O_2 foi adicionado a polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, em saco de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido por tempo preestabelecido. Depois de terminada a reação, a polpa foi lavada com o equivalente a $9,0 \text{ m}^3/\text{t}$ de água destilada e então centrifugada para retirada do excesso de água. Foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O estágio foi realizado em duplicata.

Tabela 1 - Condições gerais de branqueamento da sequência OD0(E+P)D1(P+O).

Condições	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO					
	D ₀	(E+P)	D ₁	(P+O)		
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	60	70	70	95/105	95/105	95/105
Tempo, min.	30	60	180	60 e 120	60 e 120	60 e 120
Pressão Inicial, kPa	-	-	-	otimizar	otimizar	otimizar
H ₂ O ₂ , kg/t	-	3,0	-	otimizar	otimizar	otimizar
O ₂ , kg/t	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	10,0	-	10,0	10,0	10,0
H ₂ SO ₄ , kg/t	otimizar	-	otimizar	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	5,0	-	5,0	-	-	-

4.2.3 Branqueamento com Peróxido (P + O)

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 aproximadamente 70,0 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.

Os métodos de análise da polpa a serem utilizados seguem os padrões da TAPPI, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Métodos de análise da polpa.

Parâmetro Utilizado	Metodologia
Confecção de Folhas	TAPPI – 205sp 95
Número Kappa	TAPPI – 236 om 99
Viscosidade	TAPPI - 230 om 99
Alvura	TAPPI - 525 om 92
Reversão de Alvura	TAPPI – UM 200 (4 h. 105±3°C, 0% U.R.)

Concentração de Reagentes: a análise das concentrações iniciais e residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foi realizada de acordo com Kraft (1967).

4.2.4 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 com as diferentes variáveis envolvidas (pressão, temperatura e carga de peróxido pressurizado) foi submetida a uma curva de refino, com três níveis: 0, 1.500 e 3.000 revoluções do moinho. Após o refino, a polpa foi recolhida, dispersa em água destilada a 14.000 revoluções do desagregador e suspendida para 8L em um homogenizador.

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 . Após o refino e a determinação do $^{\circ}\text{SR}$ foram confeccionadas dez folhas de cada amostra.

4.2.5 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 T 205 sp-95, com gramatura $60,00 \pm 2,00 \text{ gm-2}$. Para cada amostra foram formadas dez folhas. Em seguida, elas foram submetidas à climatização com umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ e temperatura de $23,0 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$ para secagem, acondicionamento e realização dos testes físicos e mecânicos.

4.2.6 Métodos para análises Físico-Mecânicas de Polpa Celulósica

Os procedimentos para análises mecânicas das folhas serão realizados conforme as normas TAPPI descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Procedimentos para análise das folhas.

Ensaio	Procedimento
Gramatura	T 410 om-93
Resistência ao rasgo	T 414 om-98
Resistência a tração	T 494 om-96
Resistência ao estouro	T 403 om-97
Refino	T 248 cm-85

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são divididos entre os testes efetuados em cada etapa do processo.

5.1Alvura

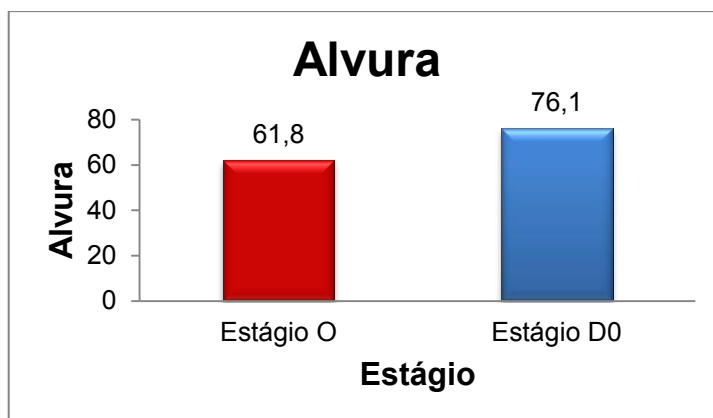
Foram realizadas quatro repetições de branqueamento para produzir polpa celulósica e posteriormente avaliar o uso do peróxido pressurizado como estágio final. Sendo após cada estágio realizada a análise estatística de maneira a comprovar que as alvuras das repetições são estatisticamente iguais através da análise de variância ANOVA e teste Tukey a 5% de significância se necessário.

Para alvura do estágio com dióxido de cloro D_0 a análise de variância mostrou que não houve diferença significativa da alvura entre as amostras ($F_{3,4}=0,53$; P-value > 5%), conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Alvuras do estágio D_0 .

Estágio D_0	Alvuras		Média
Amostra 1	76,8	75,1	75,4
Amostra 2	74,3	76,5	75,4
Amostra 3	76,5	77,3	76,9
Amostra 4	78,3	75,4	76,8
Média total			76,1

O estágio de dióxido de cloro (D_0) como primeiro estágio apresentou alvura média de 76,1% ISO e um ganho de alvura (14,3% ISO), como apresentado na Figura 7. O ganho de alvura foi consequência do branqueamento com o reagente dióxido de cloro semelhante aos valores publicados por Andrade e Colodette (2010) e distintos dos publicados por Gomes (2006) devido as divergências quanto as características da polpa inicial.

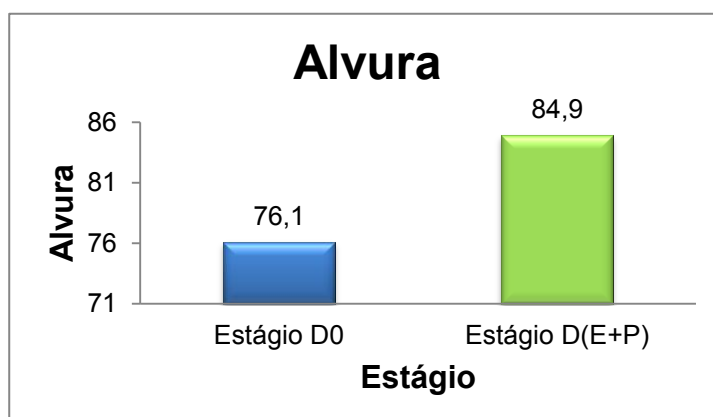
Figura 7 - Alvura estágio D₀.

A alvura do estágio da extração com peróxido de hidrogênio avaliada pela análise de variância mostrou que não houve diferença significativa da alvura entre as amostras ($F_{3,4} = 0,272$; P-value > 5%), mostradas na Tabela 5.

Tabela 5- Alvuras para o estágio D₀(E+P).

Estágio D ₀ (E+P)	Alvuras		Média
Amostra 1	84,7	84,8	84,7
Amostra 2	86,7	84,4	85,5
Amostra 3	84,0	85,4	84,7
Amostra 4	84,3	85,6	84,9
Média total			84,9

O estágio de extração com peróxido de hidrogênio apresentou alvura média de 84,9% ISO e um ganho de alvura (8,8% ISO), conforme mostrado na Figura 8. Sendo estes valores semelhantes aos publicados por Milagres (2011) e distintos dos encontrados por Gomes (2006) devido às divergências quanto às características da polpa celulósica inicial.

Figura 8 - Alvura estágio D₀(E+P).

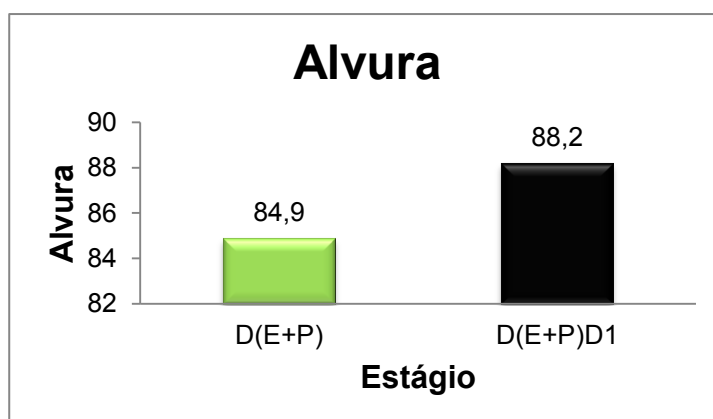
A alvura para o seguinte estágio com dióxido de cloro (D_1) pelo teste de análise de variância mostrou que não houve diferença significativa da alvura entre as amostras ($F_{3,4}=0.0513$; $P\text{-value}> 5\%$), mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Alvuras para o estágio $D_0(E+P)D_1$.

Estágio $D_0(E+P)D_1$	Alvuras		Média
Amostra 1	88,6	88,8	88,7
Amostra 2	89,2	89,5	89,3
Amostra 3	88,5	88,9	84,7
Amostra 4	89,3	89,2	89,2
Média total			88,2

O segundo estágio com dióxido de cloro apresentou alvura média de 88,2% ISO e um ganho de alvura (3,6% ISO), conforme mostrado na Figura 9. Resultados de alvura semelhantes para o segundo estágio com dióxido de cloro (D_1) foram encontrados por Comelato (2011).

Figura 9 - Alvura estágio $D_0(E+P)D_1$.



5.1.1 Alvura estágio com Peróxido Pressurizado (PO) – Efeito da Carga de Peróxido

Para avaliar o efeito do aumento da carga de peróxido de hidrogênio na alvura da polpa após o tratamento com peróxido pressurizado, foram fixadas as demais variáveis do processo. Os valores de temperatura (95°C e 105°C) e pressão (0atm e 5 atm) foram utilizados para realização deste estudo, os valores de alvura estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Estudo do efeito da variação da carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) com valores de temperatura (95°C e 105°C) e pressão de oxigênio (0 atm e 5 atm) fixos.

CARGA DE PERÓXIDO 105°C			
Com pressão		Sem pressão	
3 kg/t -A1	90,2	3 kg/t -A1	89,8
3 kg/t -A2	90	3 kg/t -A2	89,5
6 kg/t-A3	91,2	6 kg/t-A3	91
6 kg/t-A4	91,2	6 kg/t-A4	90,6
3 kg/t-C1	90,4	3 kg/t-C1	89,9
3 kg/t-C2	90,3	3 kg/t-C2	90,2
6 kg/t-C3	90,8	6 kg/t-C3	90,4
6 kg/t-C4	91	6 kg/t-C4	90,6

CARGA DE PERÓXIDO 95°C			
Com pressão		Sem pressão	
3 kg/t -B1	90,8	3 kg/t -B1	90,7
3 kg/t -B2	91,0	3 kg/t -B2	90,7
6 kg/t-B3	91,0	6 kg/t -B3	90,9
6 kg/t-B4	91,5	6 kg/t-B4	91,0
3 kg/t-D1	90,6	3 kg/t-C1	90,5
3 kg/t-D2	90,4	3 kg/t-C2	89,2
6 kg/t-D3	90,8	6 kg/t-C3	90,8
6 kg/t-D4	90,8	6 kg/t-C4	90,4

*Letras iguais = mesma amostra

Através da análise de variância constatou-se que não houve diferença significativa para variação de carga de peróxido para temperatura a 105°C com pressão ($F_{3,4} = 0.947$; $P\text{-value} > 5\%$). Neste trabalho o aumento da carga de 3 kg/t para 6 kg/t de peróxido de hidrogênio no estágio de peróxido pressurizado não propiciou o aumento esperado. Uma possível explicação foi que a alvura do estágio anterior (D_1) estava muito elevada (88,5% ISO). Para atingir uma alvura de 90% ISO é necessária uma pequena dosagem de peróxido de hidrogênio. Mas quando essa dosagem é aumentada a alvura não possui um incremento linear com o aumento da carga, no último estágio de branqueamento. Resultados semelhantes foram encontrados quando a temperatura foi fixada em 105°C sem pressão ($F_{3,4} = 0.899$; $P\text{-value} > 5\%$). E ainda para a temperatura fixada de 95°C com pressão ($F_{3,4} = 0.0536$; $P\text{-value} < 5\%$) e sem pressão ($F_{3,4} = 0.147$; $P\text{-value} > 5\%$). Apesar de teste estatístico não ser significativo resultados semelhantes foram obtidos por Igerud (1993), Germgård e Norden (1994) e Pessoti (2000), onde estes autores afirmam

que o ganho de alvura aumenta com o aumento da dosagem de H_2O_2 para uma mesma temperatura.

5.1.2 Alvura estágio com Peróxido Pressurizado (PO) – Efeito da Temperatura

Foi avaliado o efeito do aumento da temperatura de 95°C para 105°C na polpa de celulose no estágio de peróxido pressurizado utilizando os valores da carga de peróxido de hidrogênio e pressão com oxigênio fixos, conforme se observa na Tabela 8.

Tabela 8 - Estudo do efeito variação da temperatura (95°C e 105°C) com valores de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) e pressão de oxigênio (0 atm e 5 atm) fixos.

Efeito da temperatura			
3 kg/t sem pressão		3 kg/t sem pressão	
95°C A1	89,8	95°C A1	90,9
95°C A2	89,5	95°C A2	91,0
105°C B1	90,7	105°C B1	91,0
105°C B2	90,7	105°C B2	90,6
95°C C1	89,9	95°C C1	90,4
95°C C2	90,2	95°C C2	90,2
105°C D1	89,2	105°C D1	90,4
105°C D2	90,1	105°C D2	90,6

Efeito da temperatura			
6 kg/t com pressão		6 kg/t com pressão	
95°C A1	90,2	95°C A1	91,0
95°C A2	90,0	95°C A2	91,5
105°C B1	90,8	105°C B1	91,2
105°C B2	91,0	105°C B2	91,2
95°C C1	90,4	95°C C1	90,8
95°C C2	90,3	95°C C2	90,8
105°C D1	90,6	105°C D1	90,8
105°C D2	90,4	105°C D2	91,0

*Letras iguais = mesma amostra

O teste de análise de variância detectou que houve diferença significativa entre as amostras para a polpa celulósica com pressão de 5atm de oxigênio e carga

de peróxido de 3 kg/t ($F_{3,4}= 0.0141$; P-value< 5%). Conforme citado por Siqueira e Silva (2003), Mota et al. (2007) e Ragnar (2003), Germgård e Norden (1994) os resultados de aumento de temperatura aumentaram significativamente os resultados de alvura da polpa final. Neste estudo também foi verificado o efeito positivo da temperatura na alvura final da polpa celulósica. A explicação para isso é que o aumento da energia cinética das moléculas químicas proporciona uma maior ativação dos grupos cromóforos, modificando-os e diminuindo a intensidade de absorção da luz. De acordo com Andrade e Colodette (2010) eficiência de extração de compostos oxidados é sempre maior em temperaturas mais altas, pois o álcali tem maior facilidade de penetração nas camadas internas da fibra, além do fato do peróxido de hidrogênio ser consumido mais rapidamente, evitando reações de decomposição do reagente.

No entanto tal fato não foi verificado para todas as polpas do estudo em questão, uma vez que a alvura do estágio com dióxido de cloro (D_1) que precede o estágio (P+O) possui uma alvura muito alta (88,5% ISO). Assim foram estatisticamente iguais para carga peróxido de hidrogênio (3 kg/t) e sem pressão de oxigênio ($F_{3,4}= 0.108$; P-value > 5%). E também para a carga 6 kg/t ($F_{3,4}= 0.181$; P-value > 5%) com pressão de oxigênio e sem pressão de oxigênio. ($F_{3,4}= 0.15$; P-value > 5%).

5.1.3 Alvura estágio com Peróxido Pressurizado (PO) – Efeito da Pressão de Oxigênio

Para estudo do efeito da pressão com oxigênio no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio os valores de temperatura (95°C e 105°C) e carga de peróxido (3 kg/t e 6 kg/t) foram fixados para avaliação do efeito da pressurização do sistema, os valores de alvura estão apresentados na Tabela 9.

O teste de análise de variância detectou que houve diferença significativa entre as amostras para a polpa celulósica com carga de peróxido de 6 kg/t e temperatura de 95°C ($F_{3,4}=0.0346$; P-value < 5%). Esse resultado era esperado, pois a pressão tem grande efeito no branqueamento com peróxido pressurizado. Assim, o aumento da pressão aumenta a reatividade do peróxido com os grupos cromóforos. Este aumento pode ser explicado devido à diminuição da degradação do peróxido que pode ocorrer durante o branqueamento e ainda propicia que o

peróxido de hidrogênio atinja compostos cromóforos que estão em áreas mais estericamente impedidas. Altas pressões retardam as reações laterais tornando o peróxido mais eficiente e ainda possibilitam melhor difusão da solução de peróxido nas fibras (ROBLES et al., 2006; COLODETTE, 1994). Costa et al. (2009) comparando a sequência D(EOP)DP e D(EOP)D(PO) encontrou que a inclusão de um estágio pressurizado produz um incremento de alvura. Assim como Tibbling et al. (1996) que aplicando pressão de 5 bar em seu estudo obteve melhora de alvura em duas unidades e melhor seletividade. O mesmo efeito não foi expressivo para a amostra utilizando 3 kg/t de peróxido de hidrogênio e temperatura de 95°C, pois para baixas cargas aplicadas de peróxido o efeito não é pronunciado, assim o teste estatístico não detectou uma diferença significativa ($F_{3,4}=0.213$; P-value > 5%).

Tabela 9 - Estudo do efeito da variação da pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) com valores de temperatura (95°C e 105°C) e carga de peróxido (3 kg/t e 6 kg/t) fixos.

Efeito da Pressão			
3 kg/t 95 °C		3 kg/t 105 °C	
Com pressão A1	90,8	Com pressão B1	90,2
Com pressão A2	91,0	Com pressão B2	90,0
Com pressão A3	90,6	Com pressão B1	89,8
Com pressão A4	90,4	Com pressão B2	90,9
Sem pressão C1	90,7	Sem Pressão D1	90,4
Sem pressão C2	90,7	Sem pressão D2	90,3
Sem pressão C3	89,2	Sem pressão D3	89,8
Sem pressão C4	90,1	Sem pressão D4	90,2

Efeito da Pressão			
6 kg/t 95 °C		6 kg/t 105 °C	
Com pressão A1	91,0	Com pressão B1	91,2
Com pressão A2	91,5	Com pressão B2	91,2
Com pressão A3	90,9	Com pressão B1	91,0
Com pressão A4	91,0	Com pressão B2	90,6
Sem pressão C1	90,8	Sem pressão D1	90,8
Sem pressão C2	90,8	Sem pressão D2	91,0
Sem pressão C3	90,4	Sem pressão D3	90,4
Sem pressão C4	90,2	Sem pressão D4	90,6

*Letras iguais = mesma amostra

Para as amostras que utilizaram temperatura de 105°C, tanto para carga de 3 kg/t de peróxido de hidrogênio quanto para a carga de 6 kg/t não foi verificado grande efeito no uso da pressão utilizando o gás oxigênio. Os resultados da análise estatística estão apresentados a seguir, ($F_{3,4}=0.125$; P-value > 5%) e ($F_{3,4}=0.168$; P-value > 5%) respectivamente para as condições avaliadas. Tal fato ocorreu uma vez que o aumento da temperatura em 10°C ocultou o efeito da pressurização, não diferenciando significativamente a alvura final da polpa celulósica.

5.2 Viscosidade

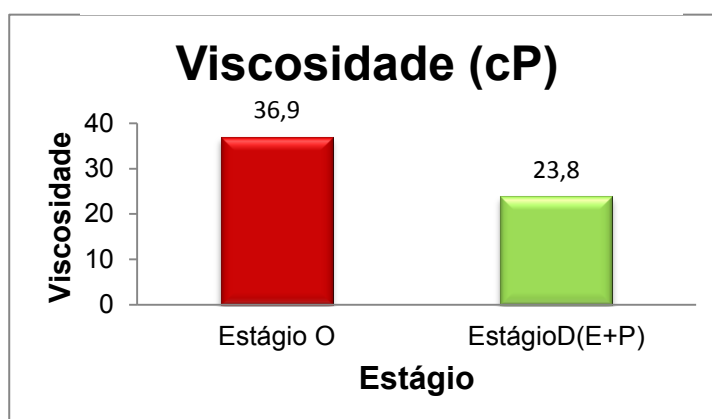
Para o parâmetro viscosidade a análise de variância mostrou que não houve diferença significativa de viscosidade entre as amostras com ($F_{3,4} = 0,846$; P-value > 5%), conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 - Viscosidades para o estágio D₀(E+P).

Estágio D ₀ (E+P)	Viscosidades		Média
Amostra 1	24,4	22,8	23,6
Amostra 2	23,9	24,1	24,0
Amostra 3	22,4	23,8	23,1
Amostra 4	23,8	25,1	24,5
Média total			23,8

A análise de viscosidade foi realizada após o estágio (E+P) considerando que o estágio de dióxido de cloro apresenta grande seletividade durante o branqueamento da polpa, à queda de viscosidade se deu devido ao estágio da extração alcalina. Esta degradação foi de 35,5%, como apresentado na Figura 10. Valor este semelhante ao publicado por Milagres et al. (2011) e distinto de Gomes (2006) devido as diferenças relacionadas às características iniciais da polpa celulósica.

Figura 10 - Viscosidade para o estágio D₀(E+P).



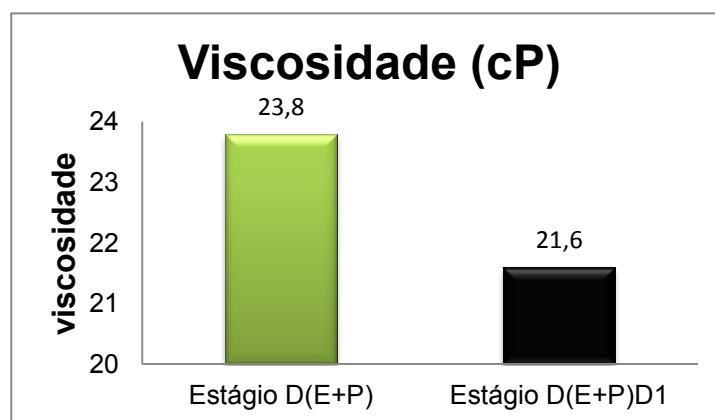
Para a sequência $D_0(E+P)D_1$ a análise de variância mostrou que não houve diferença significativa de viscosidade entre as amostras com ($F_{3,4} = 0,537$; P-value > 5%), conforme mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Viscosidades para o estágio $D_0(E+P)D_1$.

Estágio $D_0(E+P)D_1$	Alvuras		Média
Amostra 1	23,6	21,6	22,6
Amostra 2	23,6	20,4	22,0
Amostra 3	20,7	20,3	20,5
Amostra 4	21,2	21,9	21,5
Média total			21,6

Podemos observar na Figura 11 que a viscosidade média para o segundo estágio com dióxido de cloro foi de 21,6 cP, assim a degradação para a mudança de estágio aumentou em 2,2%.

Figura 11 - Viscosidade para o estágio $D_0(E+P)D_1$.



5.2.1 Viscosidade Estágio com Peróxido Pressurizado - Efeito da Carga de Peróxido

Para avaliar o efeito do aumento da carga de peróxido de hidrogênio na viscosidade da polpa após o tratamento com peróxido pressurizado, foram fixadas as demais variáveis do processo. Os valores de temperatura (95°C e 105°C) e pressão (0atm e 5 atm) foram utilizados para realização deste estudo, os valores de viscosidade encontrados estão apresentados na Tabela 12.

Através da análise de variância constatou-se que houve diferença significativa na viscosidade na aplicação da carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) para temperatura de 95°C com pressão de oxigênio (5 atm) ($F_{3,4} = 0.00276$; P-value < 5%). O incremento da carga de peróxido de hidrogênio aumenta a degradação dos carboidratos, devido ao enriquecimento dos radicais livres formados durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio. Mesmo resultado foi encontrado por Pessoti (2000) e Eiras et al.(2008) onde perda de viscosidade aumentou significativamente com o uso de maior dosagem de H_2O_2 .

Tabela 12 - Estudo do efeito da variação da carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) com valores de temperatura (95°C e 105°) e pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) fixos.

CARGA DE PERÓXIDO 105°C			
Com pressão		Sem pressão	
3 kg/t -B1	15,8	3 kg/t -B1	17,7
3 kg/t -B2	17,9	3 kg/t -B2	16,6
6 kg/t-B3	15,7	6 kg/t-B3	15,4
6 kg/t-B4	15,7	6 kg/t-B4	15,5
3 kg/t-D1	16,1	3 kg/t-D1	16,9
3 kg/t-D2	16,8	3 kg/t-D2	17,0
6 kg/t-D3	15,9	6 kg/t-D3	15,8
6 kg/t-D4	16,0	6 kg/t-D4	16,0

CARGA DE PERÓXIDO 95°C			
Com pressão		Sem pressão	
3 kg/t -A1	16,2	3 kg/t -A1	16,8
3 kg/t -A2	16,2	3 kg/t -A2	17,7
6 kg/t-A3	15,0	6 kg/t-A3	15,0
6 kg/t-A4	16,0	6 kg/t-A4	16,0
3 kg/t-C1	18,5	3 kg/t-C1	17,1
3 kg/t-C2	17,5	3 kg/t-C2	17,2
6 kg/t-C3	18,5	6 kg/t-C3	16,0
6 kg/t-C4	17,3	6 kg/t-C4	17,1

*Letras iguais = mesma amostra

No caso das viscosidades das amostras de polpa celulósica, as quais foram branqueadas sem a utilização da pressão de oxigênio não houve diferença significativa, uma vez que sem a pressurização o choque entre as moléculas (radicais livres e carboidratos) são menores levando a uma menor degradação do carboidrato. Para polpa tratada com temperatura de 95°C e sem pressão de oxigênio

($F_{3,4} = 0.487$; P-value > 5%) e para polpa com temperatura de 105°C e sem pressão de oxigênio ($F_{3,4} = 0.847$; P-value > 5%).

5.2.2 Viscosidade Estágio com Peróxido Pressurizado - Efeito da Temperatura

Para avaliação do efeito da temperatura de 95°C e 105°C na viscosidade da polpa de celulose foram fixados valores de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) e pressão de oxigênio (0 atm e 5 atm), resultados estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 - Estudo do efeito da variação da carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) com valores de temperatura (95°C e 105°C) e pressão de oxigênio (0 atm e 5 atm) fixos.

Efeito da Temperatura			
3 kg/t sem pressão		6 kg/t sem pressão	
95°C A1	16,8	95°C A1	15,0
95°C A2	17,7	95°C A2	15,0
105°C B1	17,8	105°C B1	15,4
105°C B2	16,6	105°C B2	15,5
95°C C1	17,1	95°C C1	16,0
95°C C2	17,2	95°C C2	17,1
105°C D1	16,9	105°C D1	15,8
105°C D2	17,0	105°C D2	16,0

Efeito da Temperatura			
3 kg/t com pressão		6 kg/t com pressão	
95°C A1	16,2	95°C A1	15,0
95°C A2	16,2	95°C A2	16,0
105°C B1	15,8	105°C B1	15,7
105°C B2	17,9	105°C B2	16,7
95°C C1	18,5	95°C C1	18,5
95°C C2	17,9	95°C C2	17,3
105°C D1	16,1	105°C D1	15,9
105°C D2	16,8	105°C D2	16,0

*Letras iguais = mesma amostra

No caso das viscosidades das amostras de polpa celulósica, as quais foram branqueadas com diferentes temperaturas não houve diferença significativa conforme análise estatística. A temperatura aumentou o choque entre as moléculas (radicais livres e carboidratos) de forma que não apresentou diferença na

degradação dos carboidratos, medidas pela viscosidade. Para uma carga de peróxido de hidrogênio de 3 kg/t e sem pressão encontrou-se pelo teste estatístico ($F_{3,4}=0.941$; P-value > 5%) para carga de peróxido de hidrogênio de 3 kg/t e com pressão de oxigênio ($F_{3,4}=0.207$; P-value > 5%). E ainda para aplicação de uma carga de peróxido de hidrogênio de 6 kg/t sem pressão ($F_{3,4}=0.0655$; P-value < 5%) e com pressão de oxigênio ($F_{3,4} = 0.0746$; P-value < 5%). Resultados diferentes foram encontrados por Pereira (1995) estudando o branqueamento de polpa kraft de eucalipto com peróxido pressurizado onde o aumento da temperatura na faixa de 90 - 110°C produz decréscimo da viscosidade. O mesmo ocorreu com Pessoti (2000) e Milanez (2008), pois o aumento da temperatura levou a maiores perdas de viscosidade.

5.2.3 Viscosidade Estágio com Peróxido Pressurizado - Efeito da Pressão de Oxigênio

Para estudo do efeito da pressão de 0atm e 5atm na viscosidade da polpa de celulose foram fixados valores de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) e temperatura (95°C e 105°C), resultados encontrados estão descritos na Tabela 14.

No caso da viscosidade da amostra de polpa celulósica branqueada sem pressão de oxigênio com 3 kg/t e temperatura de 95°C não houve diferença significativa na análise de viscosidade da polpa proveniente deste tratamento ($F_{3,4}=0.0346$; P-value < 5%). Mesmo com o aumento da temperatura para 105°C não foi observada diferença significativa nas viscosidades das polpas realizadas neste estudo tanto para carga de peróxido de hidrogênio de 3 kg/t ($F_{3,4}=0.125$; P-value > 5%) quanto para carga de peróxido de hidrogênio de 6 kg/t ($F_{3,4}=0.168$; P-value > 5%).

Tabela 14 - Estudo do efeito da variacao da pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) com valores de temperatura (95°C e 105°C) e carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) fixos.

Efeito da Pressão			
3 kg/t 95 °C		3 kg/t 105 °C	
Com pressão A1	16,8	Com pressão B1	15,8
Com pressão A2	17,7	Com pressão B2	17,9
Com pressão A3	16,2	Com pressão B1	17,7
Com pressão A4	16,2	Com pressão B2	16,6
Sem pressão C1	18,5	Sem Pressão D1	16,1
Sem pressão C2	17,9	Sem pressão D2	16,8
Sem pressão C3	17,1	Sem pressão D3	16,9
Sem pressão C4	17,2	Sem pressão D4	17,0

Efeito da Pressão			
6 kg/t 95°C		6 kg/t 105°C	
Com pressão A1	15,0	Com pressão B1	15,7
Com pressão A2	16,0	Com pressão B2	15,7
Com pressão A3	15,0	Com pressão B3	15,4
Com pressão A4	16,0	Com pressão B4	15,5
Sem pressão C1	18,5	Sem Pressão D1	15,9
Sem pressão C2	17,3	Sem pressão D2	16,0
Sem pressão C3	16,0	Sem pressão D3	15,8
Sem pressão C4	17,1	Sem pressão D4	16,0

*Letras iguais = mesma amostra

5.3 Reversão de Alvura

Neste trabalho a reversão de alvura não variou significativamente com a temperatura, pressão de oxigênio e carga de peróxido de hidrogênio. Todas as reversões obtidas foram consideradas de baixo percentual de reversão, conforme Tabela 15.

Segundo Comelato (2011) os resultados de peróxido pressurizado obtidos foram muito semelhantes ao encontrado neste trabalho. Sendo estes resultados de reversão de alvura menores que uma sequência referencia com estágio de dióxido final. Segundo Colodette et al. (1993) o menor valor de reversão de alvura da polpa com PO pode ser explicado pela alta estabilidade de alvura do peróxido de hidrogênio presente neste estágio.

Tabela 15 - Reversão de alvura para o estágio com peróxido pressurizado.

D ₀ (E+P)D ₁ PO		Com pressão	Sem pressão
A	3 kg/t	1,7	1,5
	9 kg/t	1,6	1,5
B	3 kg/t	1,6	1,6
	6 kg/t	1,6	1,7
C	3 kg/t	1,7	1,5
	6 kg/t	1,7	1,5
D	3 kg/t	1,6	1,6
	6 kg/t	1,6	1,6

5.4 Número Kappa

O número Kappa mede os compostos que consomem reagentes de branqueamento, sendo que esses compostos normalmente apresentam grande solubilidade em meio alcalino. Desta forma as análises do número Kappa da sequência de branqueamento foram realizadas após a extração alcalina com peróxido de hidrogênio a fim de se determinar os compostos que não foram removidos com os estágios de dióxido de cloro e extração com peróxido.

A análise de variância para as amostras mostrou que não houve diferença significativa dos números Kappa entre as amostras ($F_{3,4} = 0,467$; P-value > 5%), mostrados na Tabela 16.

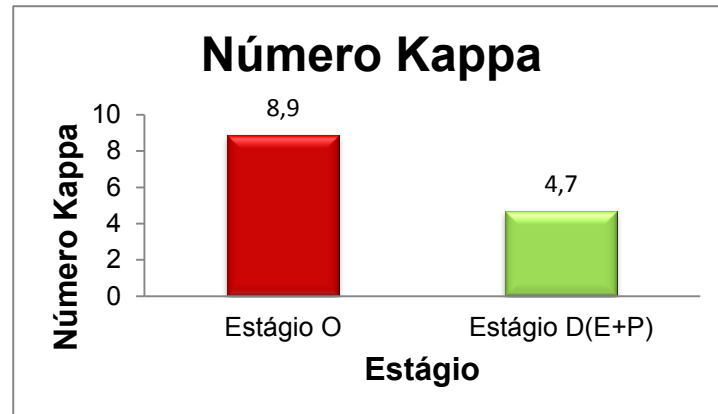
Tabela 16 - Número Kappa para o estágio D₀(E+P).

Estágio D ₀ (E+P)	Alvuras		Média
Amostra 1	4,7	4,6	4,6
Amostra 2	4,9	4,7	4,8
Amostra 3	4,5	4,9	4,7
Amostra 4	4,5	4,7	4,6
Média total			4,7

A porcentagem de designificação entre os estágios da pré-O₂ e da extração com peróxido de hidrogênio D(E+P) foi de 47,2%, conforme apresentado na Figura 12. Estes são semelhantes aos valores publicados por Milagres et al.

(2011) e diferentes dos relatados por Gomes (2006) devido as diferenças quanto as características iniciais da polpa.

Figura 12 - Número kappa para o estágio $D_0(E+P)$.



5.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de tração (índice de tração), rasgo (índice de rasgo) e estouro (índice de estouro) foram estudadas segundo a variação de pressão de oxigênio, carga de peróxido de hidrogênio e temperatura em estágio de branqueamento celulósico com peróxido pressurizado $D_0(E+P)D_1(P+O)$.

5.5.1 Polpa branqueada não refinada

As Figuras 13 e 14 apresentam os resultados encontrados para variação de pressão de oxigênio (0atm e 5 atm), carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) e temperatura (95°C e 105°C) para polpas que não foram refinadas (0 revoluções em moinho PFI).

a) Tração: o índice de tração (IT) foi influenciado pela pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) no estágio de branqueamento celulósico com peróxido de hidrogênio, ocorrendo um ligeiro decréscimo de valores de IT. Resultados semelhantes ao deste estudo foram encontrados por Comelato (2011) ao realizar sequência de branqueamento com peróxido pressurizado (PO). O decréscimo de valores de IT ocorreu, pois o aumento da pressão teve como resultado a diminuição

da resistência intrínseca da fibra e do número de ligações interfibrilares. Segundo Zanuncioet al. (2011) o índice de tração depende principalmente do grau de ligação entre fibras. Para os valores encontrados e apresentados nas Figuras 13 e 14, a análise estatística realizada através de Teste T mostrou que não houve diferença significativa entre os resultados para a pressão. Portanto, a variação de pressão 0atm e 5 atm no estágio de peróxido de hidrogênio resultou em uma pequena degradação da fibra de celulose, no entanto, os valores que não foram diferentes o suficiente para uma grande modificação deste parâmetro (índice de tração).

Figura 13 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa não refinada e temperatura de 95 °C.

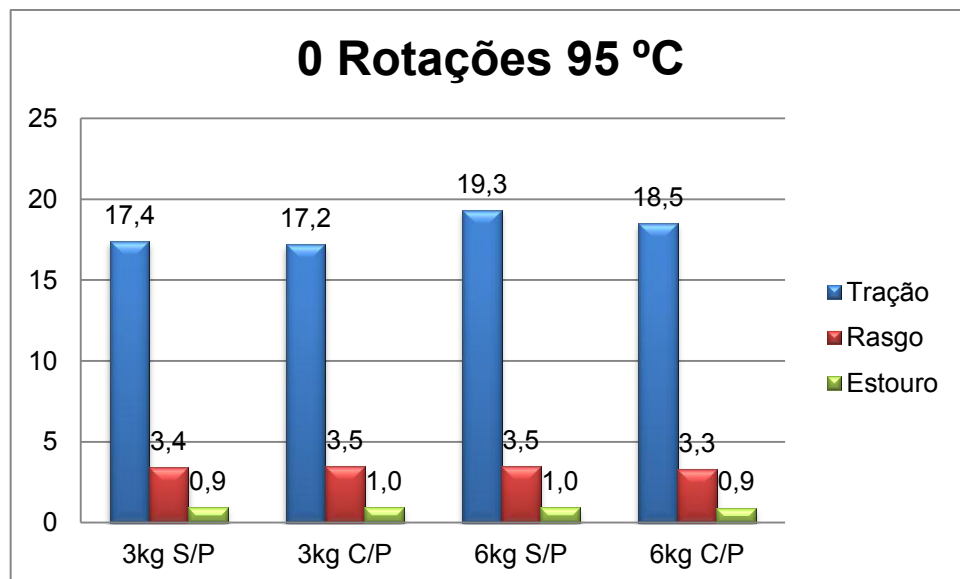
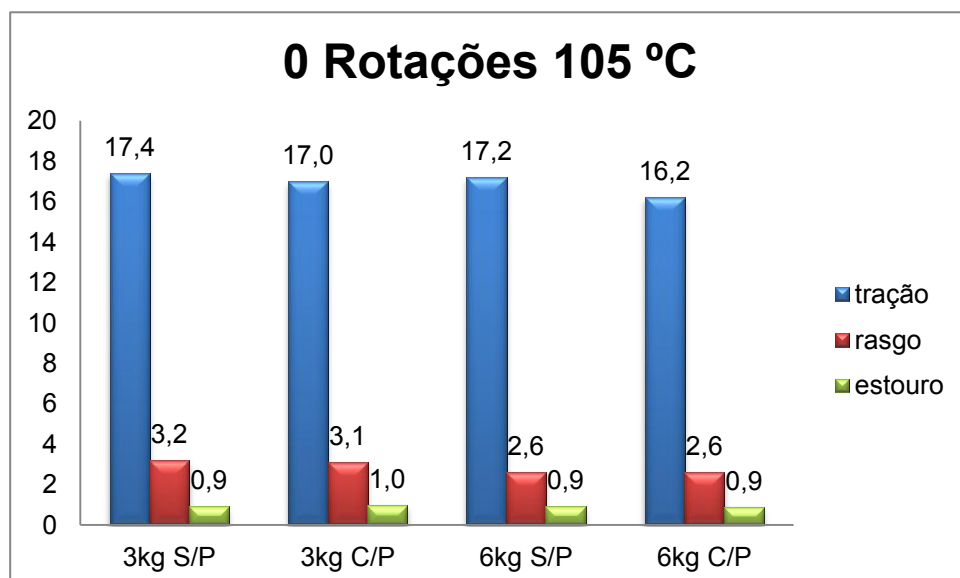


Figura 14 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa não refinada e temperatura de 105°C.



A variação de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) em estágio de branqueamento celulósico estudado resultou em um pequeno incremento do índice de tração quando realizado a temperatura de 95°C, o aumento da carga aplicada acarretou em uma maior flexibilidade das fibras de celulose e consequentemente maior ligação entre as mesmas. Silva Junior e Resende (1996) citados por Pessoti (2000) ao estudarem o efeito da concentração da solução de peróxido de hidrogênio concluíram que a alta concentração do mesmo leva a ganhos de qualidade da celulose. No entanto, o pequeno acréscimo para os valores encontrados e apresentados nas Figuras 13 e 14, não apresentou valores que foram diferentes significativamente em análise estatística realizada através de Teste T. A aplicação de diferentes cargas em temperatura de 105°C não seguiu a mesma tendência para o teste de índice de tração, contudo também não apresentou resultados com diferença significativa estatisticamente no Teste T de estatística.

A variação de temperatura (95°C e 105°C) em estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio não foi significativa estatisticamente no teste T para aplicação de carga de 3 kg/t de peróxido de hidrogênio. Aparentemente não houve modificação no número de ligações entre as fibras a ponto de ser percebida no teste índice de tração. Como já citado anteriormente por Ferreira (2000) as polpas sem refino são influenciadas por uma combinação de vários fatores (interações eletrostáticas e mecânicas entre as fibras, resistência das fibras, finos, entre outros) sendo nenhum deles dominante, ao contrario da polpa refinada. Já para aplicação de carga de peróxido de hidrogênio de 6 kg/t esta diferença foi estatisticamente significativa na realização de Teste T, pois um acréscimo da temperatura resultou em menor número de ligações interfibrilares, diminuindo os valores de índice de tração.

b) Rasgo: o resultado de rasgo não foi influenciado pela pressão do estágio de branqueamento celulósico com peróxido de hidrogênio. Para os valores encontrados neste estudo e apresentados nas Figuras 13 e 14, a análise estatística realizada através de Teste T mostrou que não houve diferença significativa entre os resultados para a variação de pressão de oxigênio. Ocorreu uma pequena degradação da fibra de celulose, a qual não atingiu valores que se mostraram diferentes e suficientes para uma grande modificação deste parâmetro (índice de rasgo).

A variação da carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) no estágio de branqueamento celulósico estudado resultou em diminuição do índice de rasgo (IR), uma vez que a resistência intrínseca da fibra foi diminuída, reduzindo desta forma o IR. O índice de rasgo é uma propriedade que depende principalmente da resistência intrínseca das fibras (MENEGAZZO, 2012). Todavia, este pequeno decréscimo de valores não mostrou diferença significativa em análise estatística realizada através do Teste T.

A utilização de diferentes temperaturas (95°C e 105°C) no branqueamento de polpa celulósica com peróxido de hidrogênio resultou em uma diminuição do índice de rasgo, consequência de uma menor resistência intrínseca da fibra. Porém este pequeno decréscimo não foi diferente significativamente em análise estatística realizada através de Teste T para os valores encontrados e apresentados nas Figuras 13 e 14.

c) Estouro: O resultado de índice de estouro não apresentou nenhuma tendência definida para a variação da pressão de oxigênio (0atm e 5 atm), carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) e temperatura (95°C e 105°C). Para os valores encontrados neste estudo e apresentados nas Figuras 13 e 14, a análise estatística realizada através de Teste T mostrou que não houve diferença significativa entre os valores encontrados para todas as variáveis estudadas (pressão, temperatura e carga de peróxido de hidrogênio).

5.5.2 Polpa refinada 1500 rotações

As Figuras 15 e 16 apresentam os resultados encontrados para variação de pressão de oxigênio (0atm e 5 atm), carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) e temperatura (95°C e 105°C) para a polpa refinada a 1500 rpm em moinho PFI.

a) Tração: o resultado de tração é influenciado pela pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) do estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio causando um decréscimo de valores do índice de tração. A pressão atuou diminuindo a resistência intrínseca da fibra e quando a polpa foi refinada a 1500 rpm o efeito negativo sobre o número de ligações interfibrilares foi mais acentuado. Assim, para os valores encontrados neste estudo e apresentados nas Figuras 15 e 16, a análise

estatística realizada através de Teste T mostrou que houve diferença significativa entre os resultados para a pressão. A variação da pressão de oxigênio de 0atm e 5atm no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio resultou em um aumento da degradação da fibra de celulose. Milanez (2008) ao estudar a otimização do estágio com peróxido pressurizado (PO) concluiu que o uso da pressão de oxigênio apresenta um ligeiro impacto negativo sobre a pasta.

Figura 15 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa refinada a 1500 rpm e temperatura de 95°C.

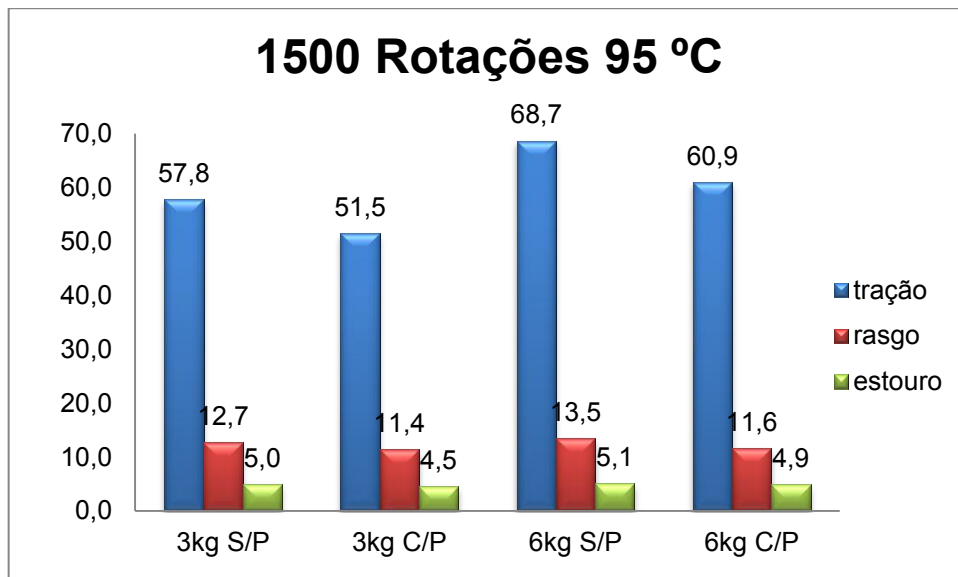
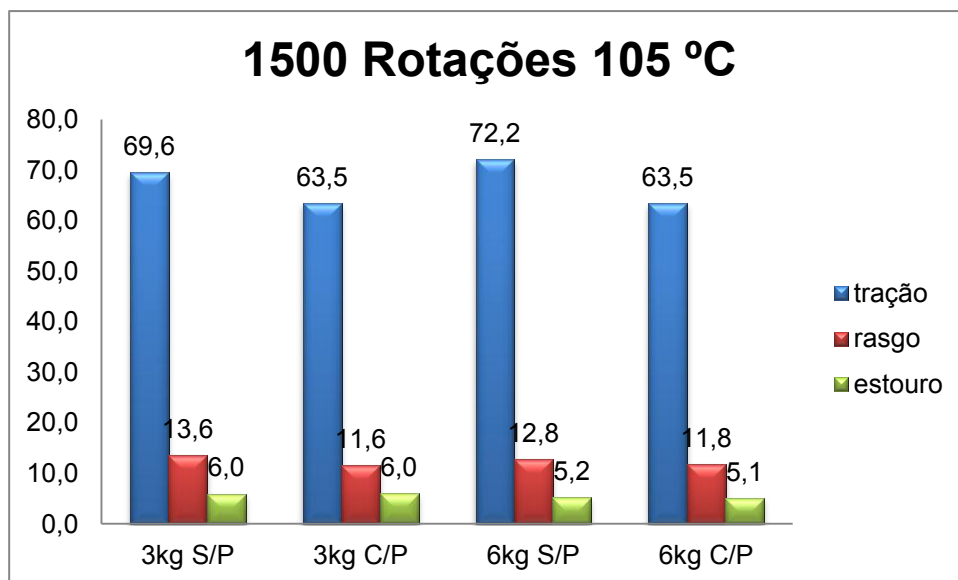


Figura 16 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa refinada a 1500 rpm e temperatura de 105°C.



A variação da carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) no estágio de branqueamento celulósico na polpa celulósica refinada a 1500 rpm ocasionou um acréscimo do índice de tração quando realizado a 95°C. O aumento da carga aplicada acarretou em uma maior flexibilidade das fibras de celulose favorecendo a desfibrilação externa, aumentando consequentemente o número de ligações entre as mesmas. Os níveis de fibrilação externa e de conformabilidade das fibras refletem nas ligações que estas estabelecem entre si (FERREIRA, 2000). Este incremento para os valores encontrados e apresentados nas Figuras 15 e 16 apresentaram diferença significativa em análise estatística realizada através de Teste T. Já a aplicação de diferentes cargas a uma temperatura de 105°C apesar de seguir a mesma tendência para o teste de índice de tração não apresentaram resultados diferentes significativamente no Teste T de estatística, pois os valores encontrados não foram tão diferentes entre si ao ponto de tornarem as médias diferentes estatisticamente.

O resultado para variação de temperatura (95°C e 105°C) em estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio foi estatisticamente significativo na realização de teste T para os valores de índice de tração (IT). Estas temperaturas contribuíram para uma maior desfibrilação da fibra de celulose durante o refino, havendo uma modificação no número de ligações entre as fibras a ponto de esta ser percebida no teste de IT. Para aplicação de carga de 6 kg/t de peróxido de hidrogênio e sem pressão os valores foram estatisticamente iguais, apesar de seguirem a mesma tendência de incremento de valores com aumento de temperatura, estes não apresentaram uma diferença tão acentuada a ponto de ser percebido no teste estatístico.

b) Rasgo: o resultado de rasgo foi influenciado pela pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) do estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio, havendo um decréscimo de valores do índice de rasgo (IR). Para os valores encontrados neste estudo e apresentados nas Figuras 15 e 16, a análise estatística realizada através de Teste T mostrou que houve diferença significativa entre os resultados. A variação de pressão 0atm e 5 atm no estágio de peróxido de hidrogênio somando-se ao efeito causado pelo refino em 1500 rpm resultou em maior degradação da fibra de celulose, diminuindo por sua vez o IR. Segundo Sanjuan (1997) citado por Frinhani (2012) a resistência ao rasgo é função do grau de refino das fibras. Os

valores são diminuídos à medida que o grau de refinação é aumentado, pois quando uma fibra é refinada ocorre o colapso da fibra, causando uma diminuição da resistência intrínseca e consequentemente a redução da resistência ao rasgo.

O resultado para variação de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) em estágio de branqueamento celulósico estudado não apresentou tendência definida nos resultados do índice de rasgo (hora aumentou, hora diminuiu com o efeito da carga de peróxido de hidrogênio). Segundo Ferreira (2000) a resistência ao rasgamento apresenta uma dispersão de valores após a refinação devido a mesma ser influenciada por características como o comprimento e resistência intrínseca das fibras e não somente pelo número de ligações interfibrilares. Os valores encontrados e apresentados nas Figuras 15 e 16, não apresentaram diferença significativa na análise estatística realizada através de Teste T. Somente a temperatura de 105°C e sem aplicação de pressão de oxigênio o teste mostrou-se significativo em teste T, pois um pequeno desvio padrão $\sigma = 0,76$ entre as amostras levou a uma diferença estatística entre as médias dos resultados, sendo que as médias não apresentaram valores tão discrepantes.

O resultado para diferentes temperaturas (95°C e 105°C) não apresentou diferença significativa em análise estatística realizada através de Teste T. Pois o efeito do refino a 1500 rpm foi mais acentuado se comparado ao da temperatura no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio.

c) Estouro: o resultado de estouro não apresentou tendência definida para a variação da pressão e carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t). Com exceção da temperatura (95 °C e 105 °C).

Para a variação da pressão (0atm e 5atm) no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio os valores encontrados neste estudo e apresentados nas Figuras 4 e 5 a análise estatística realizada através de Teste T mostrou que não houve diferença significativa entre os resultados para o índice de estouro. Exceto para a aplicação de carga de 3 kg/t de peróxido de hidrogênio e temperatura de 95°C cujo desvio padrão $\sigma = 2,83$ foi pequeno, se comparado ao das outras amostras, causando assim uma diferença estatística entre as médias dos resultados, mesmo estes não sendo tão discrepantes.

Para a aplicação de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) no estágio de branqueamento celulósico estudado os valores encontrados e

apresentados nas Figuras 4 e 5 a análise estatística realizada através de Teste T mostrou que houve diferença significativa entre os resultados para o índice de estouro. Exceto para a temperatura de 95°C e sem pressurização onde um grande desvio padrão $\sigma = 1,93$, se comparado aos das outras amostras, levou a uma igualdade das médias em teste estatístico.

Para a variação da temperatura (95°C e 105°C) no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio os resultados encontrados apresentaram uma tendência de acréscimo dos valores dos índices de estouro devido ao somatório dos efeitos de variação de temperatura e de desfibrilação externa das fibras devido ao refino. A análise estatística realizada através de Teste T mostrou que houve diferença significativa entre os resultados. Exceto para a aplicação de carga de peróxido de hidrogênio de 6 kg/t e sem pressão de oxigênio onde um grande desvio padrão $\sigma = 2,46$, se comparado aos das outras amostras, levou a uma igualdade das médias em teste estatístico.

5.5.3 Polpa refinada 3000 Rotações

As Figuras 17 e 18 apresentam os resultados encontrados para variação de pressão de oxigênio (0atm e 5 atm), carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) e temperatura (95°C e 105°C) para polpas refinadas a 3000 rpm em moinho PFI.

a) Tração: O resultado de tração foi influenciado pela pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) do estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio. A resistência intrínseca da fibra foi diminuída e somada ao refino da polpa celulósica a 3000 rpm apresentou um efeito negativo ainda mais acentuado no número de ligações interfibrilares, o que fez diminuir os valores de índice de tração. Segundo Seth (1999) citado por Yasumura et al. (2008) ao estudar o efeito dos diferentes níveis de refino explica que com menor intensidade de refino as fibras sofrem um maior número de impactos, porém estes são mais suaves o que faz do tratamento mais homogêneo. Assim as fibras apresentam maior fibrilação interna e consequentemente maior conformidade, gerando papeis com maior resistência. Já em maior intensidade de refino o tratamento é heterogêneo e as fibras recebem menor número de impactos, mas cada impacto é mais forte. No entanto, para os valores encontrados neste estudo e apresentados nas Figuras 17 e 18, a análise

estatística realizada através de Teste T mostrou que não houve diferença significativa entre os resultados, assim verifica-se que o efeito causado pelo refino a 3000 revoluções é superior ao causado pela pressão de oxigênio no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio.

Figura 17 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa refinada a 3000 rpm e temperatura de 95°C.

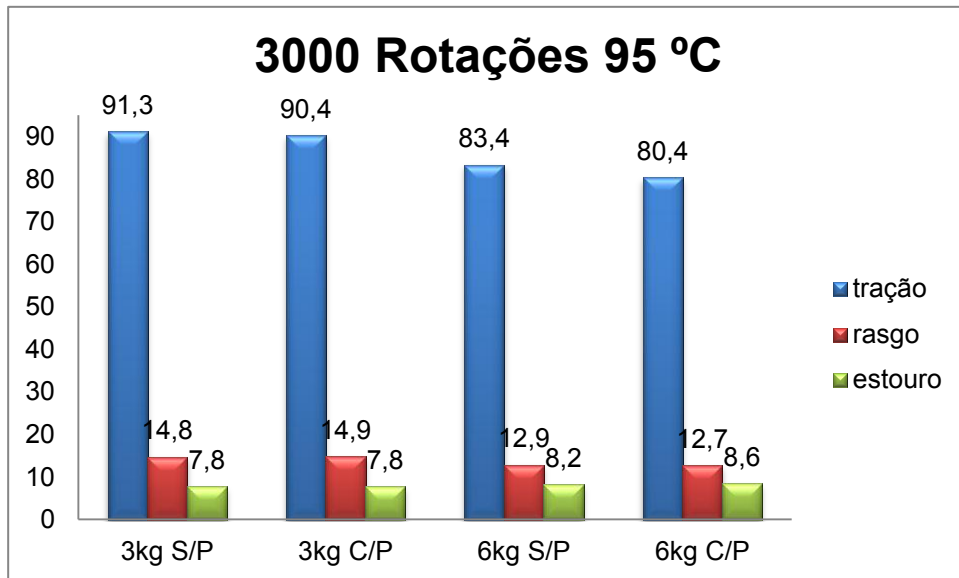
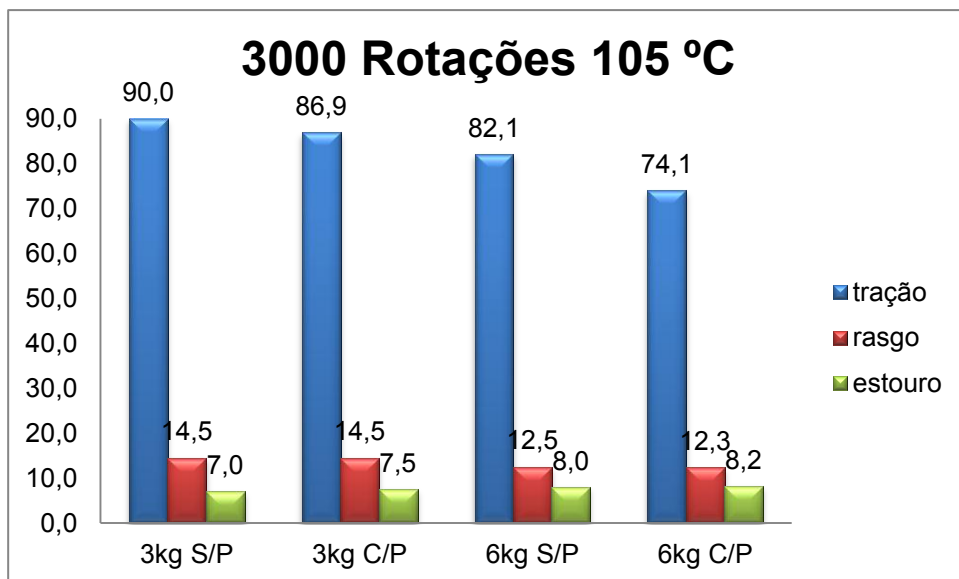


Figura 18 - Resultados de tração, rasgo e estouro para polpa refinada a 3000 rpm e temperatura de 105°C.



a) Rasgo: O resultado para variação de pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) no branqueamento com peróxido de hidrogênio e refinado a 3000 rpm, com

valores apresentados nas Figuras 17 e 18, não apresentou diferença significativa em análise estatística pelo Teste T. Verifica-se, portanto, que o efeito causado pelo refino da polpa celulósica a 3000 rpm foi maior do que o causado pela variação de pressão de oxigênio de 0 atm e 5 atm no estágio de branqueamento celulósico.

A variação de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) em estágio de branqueamento celulósico estudado somado ao aumento do número de revoluções (3000 rpm) no refino da polpa celulósica resultou em um maior decréscimo do índice de rasgo. A propriedade de rasgo sofre um decréscimo com o aumento da refinação, como consequência do aumento do número de cortes nas fibras (MENEGAZZO, 2012). Koskenhely et al. (2005) citado por Publio (2012) ao variar a intensidade de refino notou que o aumento da intensidade do tratamento gera a redução do comprimento da fibra. Para as intensidades menores também ocorreram cortes, no entanto, ocorreu foi uma fibrilação interna mais intensa que a externa o que levou ao inchaço da fibra e uma maior quantidade de água na parede celular. Assim, resistência intrínseca da fibra de celulose foi diminuída de maneira mais acentuada, pois o grau de polimerização da celulose foi reduzido com o aumento da carga de peróxido de hidrogênio aplicado e aumento do nível de refinação para 3000 revoluções em moinho PFI. Os valores encontrados e apresentados nas Figuras 17 e 18 apresentaram diferença significativa em análise estatística realizada através de Teste T.

O resultado para a aplicação de diferentes temperaturas (95°C e 105°C) em estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio não foi significativo na análise estatística realizada através de Teste T para o índice de rasgo, pois o efeito do refino da polpa celulósica a 3000 rpm foi mais acentuado se comparado ao da temperatura. Brasil et al. (1972) cita que o comprimento da fibra é de fundamental importância para a resistência ao rasgo e conclui em seu estudo que as fibras sem refino possuem maior comprimento de fibra e que a refinação promove encurtamento das mesmas de maneira proporcional ao tempo de refinação. Exceção ocorreu para polpa sem pressurização e com aplicação de carga de 6 kg/t de peróxido de hidrogênio, cuja análise estatística através de Teste T não foi significativa, pois um pequeno desvio padrão $\sigma = 0,35$ quando comparado ao das outras amostras, levou a uma diferença estatística entre as médias das amostras.

b) Estouro: O resultado de índice de estouro em branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado apresentou tendência de aumento para a

variação da pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) e carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t). O aumento do número de revoluções no refino refletiu em maior fibrilação externa da polpa, que contribuiu para o aumento do número de ligações interfibrilares e índice de estouro. A resistência ao arrebentamento apresenta um acréscimo com o grau de refino até certo ponto. A refinação confere flexibilidade e melhor conformabilidade às fibras, levando por sua vez a uma maior compactação e área de contato entre as mesmas, porém com seu excesso passa a decrescer gradativamente devido ao grau de colapsamento das fibras (KLOCK, 2000; AZEVEDO, 2011; MENEGAZZO, 2012).

Para a aplicação de pressão (0atm e 5 atm) em estágio de branqueamento celulósico com peróxido de hidrogênio o teste de estouro não apresentou diferença significativa em Teste T de estatística. Exceto para aplicação de carga de 6 kg/t e temperatura de 95°C que apresentou pequeno desvio padrão $\sigma = 3,18$, se comparado ao das outras amostras, levando assim a uma diferença estatística entre as médias dos resultados.

Para a aplicação de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) no estágio de branqueamento com peróxido pressurizado o teste de estouro apresentou diferença significativa em Teste T de estatística. Exceto para a amostra sem pressurização e temperatura de 95°C, onde um grande desvio padrão $\sigma = 3,91$, se comparado ao das outras amostras, levou a uma igualdade entre as médias.

A variação de temperatura (95°C e 105°C) no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio resultou em diminuição de valores para o índice de estouro quando a 105°C, devido a uma maior degradação da fibra de celulose. Um comportamento bem distinto quanto ao teste estatístico T foi observado, sendo que duas amostras apresentaram valores de médias estatisticamente iguais (3 kg/t C/P e 6 kg/t S/P) e duas valores estatisticamente diferentes (3 kg/t S/P e 6 kg/t C/P).

6 CONCLUSÃO

Foram realizadas quatro repetições para cada estágio da sequência de branqueamento $D_0(E+P)D_1$ e através dos testes estatísticos de análise de variância (ANOVA) comprovou-se que para o parâmetro de alvura as amostras produzidas são estatisticamente iguais.

O aumento da carga de peróxido de hidrogênio não teve efeito significativo na alvura das amostras estudadas para estágio com peróxido pressurizado.

O aumento de 10°C na temperatura teve efeito significativo na polpa com tratamento pressurizado a 5atm e carga de peróxido de hidrogênio de 3 kg/t. Para a pressão o efeito também foi significativo para polpa com tratamento de 95°C e carga de peróxido de 6 kg/t.

Para o parâmetro de viscosidade o aumento da carga de peróxido teve efeito significativo na polpa com pressurização de 5atm e temperatura de 95°C. Para a pressão de oxigênio o efeito também foi significativo para a polpa com tratamento de 95°C e carga de peróxido de hidrogênio de 6 kg/t.

O aumento de 10°C na temperatura não teve efeito significativo na viscosidade das amostras estudadas para o estágio com peróxido pressurizado.

A reversão de alvura não variou significativamente com a temperatura, pressão de oxigênio e carga de peróxido de hidrogênio.

A variação de pressão de oxigênio (0atm e 5 atm) influenciou o índice de tração, havendo uma diminuição dos valores encontrados para este parâmetro. Esta tendência foi ainda maior com o aumento do número de revoluções em moinho PFI. Entretanto, este efeito foi significativo estatisticamente apenas para polpa refinada a 1500 rpm, pois para polpa refinada a 3000 rpm o efeito do refino foi maior do que o efeito da pressão.

O índice de rasgo (IR) apresentou um decréscimo de valores para variação de pressão, porém este efeito apresentou diferença significativa apenas para a polpa refinada a 1500 rpm. Para polpa refinada a 3000 rpm observou-se que o efeito de um maior nível de refinação foi superior ao efeito causado pela variação de pressão de oxigênio no sistema.

O índice de estouro não apresentou tendências definidas para variação de pressão de oxigênio nas polpas sem refino e refinadas a 1500 rpm. Somente para polpas refinadas a 3000 rpm os valores tenderam a ser incrementados com esta variável (pressão).

A variação de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) para polpa sem refino e refinada a 1500 rpm resultou em um pequeno incremento do índice de tração. O que foi diferente para o refino a 3000 rpm onde o efeito foi negativo, uma vez que o efeito do maior nível de refinação se sobressaiu ao da variação da carga de peróxido de hidrogênio.

Para o índice de rasgo (IR) a variação de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) levou a uma diminuição dos valores de IR para polpa sem refino e polpa refinada a 3000 rpm, sendo esta mais acentuada para 3000 rpm devido a soma do efeito de maior refinação e de variação de carga de peróxido de hidrogênio. A polpa refinada a 1500 rpm não apresentou tendência definida.

O índice de estouro não apresentou tendência definida para a variação de carga de peróxido de hidrogênio (3 kg/t e 6 kg/t) para a polpa sem refino e polpa refinada a 1500rpm. Já para nível de refinação a 3000 rpm observou-se uma tendência de aumento dos valores encontrados do índice de estouro.

A variação de temperatura (95°C e 105°C) no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio não afetou os valores encontrados para o índice de tração (IT) das polpas sem refino (0 revoluções). Sendo constatado o efeito causado por esta variável apenas nas polpas refinadas a 1500 rpm e 3000 rpm, onde o aumento da mesma ocasionou uma diminuição do IT.

Para o índice de rasgo a variação da temperatura (95°C e 105°C) promoveu uma diminuição dos valores deste parâmetro em todos os níveis de refino (0, 1500 rpm e 3000 rpm), sendo este decréscimo intensificado com o aumento do número de revoluções em moinho PFI (nível de refinação).

O índice de estouro (IE) não apresentou tendência definida para a variação de temperatura de branqueamento com peróxido de hidrogênio na polpa sem refino (0 revoluções). Para polpas refinadas a 1500 rpm a variável levou ao acréscimo de valores de IE, já para 3000 rpm os valores foram diminuídos devido ao efeito do refino ter-se sobressaído ao de variação de temperatura.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, Marcela Freitas; COLODETTE, Jorge Luiz. Influência do último estágio de branqueamento ECF, na branqueabilidade, no refino e nas propriedades da polpa. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p.135-146, jun. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7537: Determinação do Número Kappa. São Paulo, 1997.

AZEVEDO, Marco Antônio Bandeira. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências - Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.

BAJPAI, Pratima. **Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching**. Oxford: Elsevier B.v, 2012. 395 p.

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.

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

BRASIL, M. A. M. et al. Variação das características e das propriedades físico-mecânicas com refinação da celulose sulfato de madeira de *Eucalyptus Saligna* Smith. **IPEF**, n.5, p.33-45, 1972.

BRASILEIRO, Lilian Borges et al. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, Belo Horizonte, v. 64, n., p.819-829, 4 abr. 2001.

CARNEIRO, Claudio José Gonçalves et al. **Efeito da viscosidade nas propriedades físico-mecânicas de polpas branqueadas**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 28., 1995, Mucuri. Efeito da viscosidade nas propriedades físico-mecânicas de polpas branqueadas. São Paulo: ABTCP, 1995. p. 227 - 234.

CARVALHO, Maria da Graça Videira Souza. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pasta Kraft de Eucalyptus Globulus**. 1999. 282 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.

CAUX, Leonardo de Souza et al. Limitações da viscosidade da polpa branqueada de eucalipto como determinante para sua qualidade. **O Papel**, Minas Gerais, v. 71, n. 6, p.43-55, jun. 2010.

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., **Peroxide Delignification and Bleaching**. In: Tutorial Sessions. Third Annual Non- Chlorine Bleaching Conference, Amelia Island , USA (1994).

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.

COLODETTE, J L; EIRAS, M M; VENTORIM, G, Efeito do conteúdo de lignina lixiviável e de ácidos hexenurônicos da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio, CIADYP-Congreso Ibero americano de investigation en Celulosa e Papel, 2002

COMELATO, Jaqueline Silveira. **Efeito de reagentes de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose kraft de eucalipto**. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.. **The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability**. Braz. J. Chem. Eng. [online].2007, vol.24, n.1, pp. 61-71.ISSN 0104-6632.

COSTA, M. M. et al. Low environmental impact bleaching sequences for attaining high brightness level with eucalyptus spp pulp. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. p. 11-22. mar. 2009.

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, Kátia M. M. et al. Estudo das causas de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. **Cerne**, Lavras, n., p.354-368, 13 set. 2005.

EIRAS, Kátia Maria Moraes. **Otimização do estágio de branqueamento de polpa kraft eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura**. 2002. 106 f. Tese (Pós Graduação) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

EIRAS, Kátia Maria Moraes et al. New insights on brightness stability of eucalyptus kraft pulp. **Nordic Pulp And Paper Research Journal**. Federal University of Viçosa, p. 102-107. jan. 2008.

EK, Monica; GELLERSTEDT, Göran; HENRIKSSON, Gunnar. **Pulping Chemistry and Technology**. Stockholm: de Gruyter, 2009. 471 p.

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

FORSSTROM, Annbritt. Alta estabilidade de alvura em sequências ECF padrão. **O Papel**, Suécia, n., p.101-112, 2007.

FRINHANI, Eduarda Magalhães Dias; DALTOÉ, Rodrigo. Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas. **Unoesc & Ciência**, Joaçaba, v. 1, n. 3, p.65-74, jun. 2012.

GALERA, Raphael; BIASSIO, Vanessa C. de. Análise da influência da temperatura no tempo de refino e nas propriedades do papel. **Pesquisa de Iniciação Científica**, Telêmaco Borba, p. 8, ago. 2012.

GERMGÄRD, U., NORDEN, S., 1994. OZP- Bleaching of kraft Pulps to Full Brightness. In: International Pulp bleaching Conf.-Papers Preprints, Tech. Sect. CPPA, Montreal, pg. 53. Ver o q é em negrito

GOMES, Claudia Márcia. **Trabalhabilidade dos efluentes de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com tecnologias de hidrólise ácida/dióxido de cloro a quente**. 2006. 170 f. Dissertação (Pós Graduação) - Universidade Federal de Viçosa, Guaratinguetá, 2006.

GOMES, Fernando José Borges. **Aperfeiçoamento do branqueamento de polpa kraft da mistura de madeira de *Pinus spp.* e *Eucalyptus spp.* pela sequência OQD*(PO)D e OQD*(PO)DP**. 2010. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia da Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

Instituto de pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo. **Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2ª São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT, 1988.

IGERUD, L., 1993. Mill Experiences of Lignox Bleaching. In: Non-Chlorine Bleaching Conf. Notes. Miller Freeman, San Francisco.

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

KLOC'K, Umberto. **QUALIDADE DA MADEIRA JUVENIL DE *Pinus maximinoi* H. E. MOORE**. 2000. 321 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

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

MALMBERG, Barry; EDWARDS, Lou. Dynamic modeling of pressurized peroxide stages with application to full bleach plant simulation. **Tappi Journal**, Miami, p. 9-17. 25 abr. 2007.

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

MÉNDEZ, Claudia Marcela; ÁREA, Maria Cristina. Influência das variáveis de processo na etapa Ep do branqueamento ECF. **O Papel**, Argentina, v. 70, n. 6, p.39-47, jun. 2009.

MILAGRES, Flaviana Reis et al. Branqueamento de polpa de eucalipto com sequências curtas. **Ciência Florestal**, Viçosa, v. 21, p.159-166, 2011.

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.

MILANEZ, Augusto Fernandes et al. Condições ótimas para branquear polpa kraft de eucalipto com uma sequência de três estágios. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 78, n. 36, p.105-113, jun. 2008.

MOTA, Sofia et al. Pressurized Hydrogen Peroxide Bleaching of Eucalyptus Globulus Pulps. Part One: Effect of Process Variables. **Nordic Pulp Paper Research Journal**. pg. 17-22. 2007

MOTA, Sofia M F; FERREIRA, Licinio M.G.A; CARVALHO, Maria Graça V.S. Pressurized Hydrogen Peroxide Bleaching of Eucalyptus Globulus Pulps. Part Two: Kinetics. **Nordic Pulp Paper Research Journal**., pg.23-27, 2007.

NASCIMENTO, Ana Carolina et al. Influência de fibras recicladas nas propriedades físico-mecânicas do papel. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Ponta Grossa, v. 1, n. 1, p.63-71, dez. 2009.

NAVARRO, Roberta Maria Salvador. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. 2004. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual De Campinas, 2004.

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, Jovani Polezi. **Otimização da seqüência O/ODED(PO)D de um processo industrial de branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 2000. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

PILO-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A. e MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, p. 435-448, 1993.

RAGNAR, Martin. Alkaline extraction and a control strategy for the chlorine dioxide charge to the final stage in DED bleaching. **Nordic Pulp And Paper Research Journal**. Sweden, p. 162-167. fev. 2003.

PUBLIO, Roberto. **Aplicação de celulasas no refino de fibras celulósicas kraft branqueadas de eucalipto**. 2012. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

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. et al. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpa Kraft. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DA ABTCP, 25, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000, 23-26 Outubro.

SAMISTRARO, Gisely et al. Previsão das propriedades físicas do papel kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p.37-41, jul. 2009.

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

SEVASTYANOVA O, FORSSTRÖM A, WACKERBERG E, LINDSTRÖM ME. Bleaching of *eucalyptus* kraft pulps with chlorine dioxide: factors affecting the efficiency of the final D stage. **International Pulp Bleaching Conference**, CD Proceedings, Portland, OR (2011).

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.

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.

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

TIBBLING et al. **Process for peroxide bleaching of chemical pulp in a pressurized bleach vessel**. USA nº 5, 571, 377, 22 dez. 1994, 5 nov. 1996.

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

YASUMURA, Patrícia Kaji; OTERO D'ALMEIDA, Maria Luiza; PARKZ, Song Bran. Ações de refino em moinho PFI a em refinador industrial de disco. **O Papel**, São Paulo, v. 69, n. 8, p.63-72, ago. 2008.

ZANUNCIO, Antônio José Vinha et al. Características químicas da polpa celulósica de eucalipto e as propriedades ópticas e físico-mecânicas do papel. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 2, n. 2, p.75-85, nov. 2011.