

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
CAMPUS EXPERIMENTAL DE ITAPEVA

FELIPO AUGUSTO PEREIRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA  
DESIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO NAS PROPRIEDADES  
DO PAPEL**

Itapeva – SP  
2010

FELIPO AUGUSTO PEREIRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA  
DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO NAS PROPRIEDADES  
DO PAPEL**

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 Ventrone

Itapeva – SP  
2010

Pereira, Felipo Augusto

P436a      Avaliação do efeito da temperatura na deslignificação com oxigênio nas propriedades do papel – Felipo Augusto Pereira – Itapeva, 2010  
87 f.; il.

Trabalho de Graduação do Curso Engenharia Industrial Madeireira apresentado ao Campus Experimental de Itapeva – UNESP, 2010

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim

Banca examinadora: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi; Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gláucia Aparecida Prates

Inclui bibliografia

1. Papel. 2. Branqueamento. 3. Temperatura. I. Título. II. Itapeva - Curso de Engenharia Industrial Madeireira.

CDD 676

Ficha catalográfica elaborada pela biblioteca da UNESP – Campus experimental de Itapeva - SP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
CAMPUS EXPERIMENTAL DE ITAPEVA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA  
DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO NAS PROPRIEDADES  
DO PAPEL**

FELIPO AUGUSTO PEREIRA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO  
COMO PARTE REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE  
**GRADUADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL MADEIREIRA**

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO  
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL MADEIREIRA

Prof. Dr. José Cláudio Caraschi  
Coordenador de Curso

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Gustavo Ventorim  
Orientador – Campus Experimental de Itapeva/UNESP

Prof. Dr. José Cláudio Caraschi  
Campus Experimental de Itapeva/UNESP

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glaucia Aparecida Prates  
Campus Experimental de Itapeva/UNESP

Para Deus sobre todas as coisas e para minha  
família pelo apoio incondicional

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por me conceder diariamente força, sabedoria, vontade e, sobretudo por colocar em meu caminho pais tão maravilhosos.

A meus pais, Ueden e Sônia pelo incentivo diário e pela formação tão sólida e exemplar que me trouxe até este momento.

Ao professor Gustavo Ventorim pelas horas dedicadas a orientação deste trabalho.

Ao professor Alexandre Jorge Duarte de Souza pela ajuda no conteúdo estatístico do trabalho.

A todos os meus amigos e colegas da graduação, em especial aos fiéis companheiros Rafael e Rodrigo pelas incontáveis horas de paciência, compreensão e ajuda.

Aos amigos e conhecidos da saudosa cidade de Itu.

Aos meus familiares que diretamente ou indiretamente a todo instante em suas ações ou pensamentos me ajudaram.

A todos os professores da graduação e ao longo da minha vida, que me auxiliaram a trilhar os melhores caminhos.

Aos técnicos, servidores e funcionários do campus da UNESP de Itapeva.

Aos colaboradores do laboratório da Lwarcel celulose Ltda. pelos ensinamentos com o moinho PFI.

*“A mente que se abre a uma nova idéia nunca  
mais voltará ao seu tamanho original”*

Albert Einstein

## RESUMO

A deslignificação com oxigênio, também denominada “pré-O<sub>2</sub>”, consiste em uma etapa de branqueamento, na qual consiste em realizar uma oxidação da lignina, e remove-la com o álcali, proporcionando um maior ganho no alvejamento da polpa. A pré-O<sub>2</sub> é um processo já bem estabelecido, onde boa parte da celulose de fibra curta branqueada produzida atualmente sofre deslignificação por este método. As condições de trabalho desta etapa refletem diretamente nos resultados do nível de deslignificação, nas propriedades físicas, ópticas e mecânicas da polpa, e conseqüentemente do papel, por isso é importante conhecer plenamente seus efeitos. As principais variáveis relacionadas ao controle desse processo são respectivamente: pressão e carga de oxigênio, carga alcalina, consistência, tempo e temperatura, sendo que esta última variável foi o foco de estudo neste trabalho. O objetivo do trabalho foi analisar o efeito da variação da temperatura na etapa de branqueamento com oxigênio ao longo de todo processo de alvejamento da polpa, refino e nas propriedades ópticas, físicas e mecânicas do papel. O desenvolvimento do trabalho fundamentou-se em quatro níveis de temperatura (90, 95, 100 e 105°C) aliada a duas seqüências de branqueamento (OD<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P e OA<sub>HT</sub>D<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P). Os resultados obtidos na etapa deslignificação com oxigênio indicaram que o aumento da temperatura refletiu em incremento na alvura, eficiência de deslignificação e na perda de viscosidade aliada à redução da seletividade do processo. No restante do branqueamento, a seqüência que englobou a hidrólise ácida, apresentou valores levemente inferiores de alvura, número kappa, viscosidade e rendimento em relação à outra seqüência quando comparadas com as amostras de temperaturas iguais. Já os ensaios físicos mostraram que a seqüência com etapa ácida amplia os valores de ascensão capilar e reduz os de lisura, onde a ampliação da temperatura acentuou a tendência de crescimento nos valores de ascensão capilar e de redução nos de lisura do papel. Para as propriedades mecânicas do papel, as variáveis estudadas influenciaram de maneira que a seqüência ácida refletiu em valores superiores para a resistência ao rasgo, índice de rasgo e resistência interna, já para a resistência a compressão e índice de compressão, seus valores foram ligeiramente menores. Com relação aos efeitos da variação de temperatura, os efeitos foram comuns para todos os ensaios, cuja

ampliação gradual da temperatura refletiu na perda de resistência em todas as propriedades mecânicas do papel estudadas. A deslignificação com oxigênio em temperaturas de 105°C não se mostrou muito interessante, assim como a utilização da sequência ácida. Já em temperaturas próximas de 95°C como 90 e 100°C se mostraram com propriedades do papel semelhantes ou até iguais, sobretudo na sequência referência, sendo assim a temperatura de 95°C aliada a sequência referência (OD<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P) é uma condição bastante interessante de trabalho.

**Palavras chaves:** Deslignificação com oxigênio; Temperatura; Propriedades do papel.

## ABSTRACT

The deslignification with oxygen, also denominated "pre-O<sub>2</sub>", consists in a whitening stage, which consists of accomplishing an oxidation of the lignin, and remove it with the alkali, providing a larger earnings in the bleaching of the pulp. The pre-O<sub>2</sub> is a process already very established, where a significant part of the cellulose of whitened short fiber produced nowadays suffers deslignification for this method. The conditions of work of this stage contemplate directly in the results of the deslignification level, in the physical, optical and mechanics properties of the pulp, and consequently of the paper, because this is important to know their effects fully. The main variables related to the control of this process are respectively: pressure and oxygen load, alkaline load, consistence, time and temperature, being this last variable was the study focus in this work. The objective of the work was to analyze the effect of the variation of the temperature in the oxygen whitening along every bleaching process of the pulp, refine and in the optical, physics and mechanics properties of the paper. The development of the work was based in four temperature levels (90, 95, 100 and 105°C) combined to two whitening sequences (OD<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P and OA<sub>H+T</sub>D<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P). The results obtained in the oxygen deslignification stage indicated that the elevation of the temperature contemplated in increases of the whiteness, deslignification efficiency and in the viscosity loss allied to the reduction of the selectivity of the process. In the remaining of the whitening, the sequence that included the acid hydrolysis presented values slightly inferior of whiteness, kappa number, viscosity and yield in relation to the other sequence when compared with the samples of same temperatures. Already the physical tests showed that the sequence with acid stage amplifies the values of capillary ascension and it reduces smoothness, where the enlargement of the temperature accentuated the growth tendency in the values of capillary ascension and of reduction in the smoothness of the paper. For the mechanical properties of the paper, the studied variables influenced so that the acid sequence contemplated in superior values for the resistance to the tear, tear index and internal resistance, already for the resistance to the compression and compression index, their values were slightly smaller. Regarding to the effects of the temperature variation, the effects were common for all of the tests, whose gradual enlargement of the temperature contemplated in the reduction of the values in all of the mechanical properties of the paper studied. The oxygen deslignification in

temperatures of 105°C was not shown very interesting, as well as the utilization of the acid sequence. Already close temperatures of 95°C as 90 and 100°C were shown with the similar paper properties or until the same ones, above all in the reference sequence, being thus the temperature of 95°C allied to the reference sequence (OD<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P) is an interesting condition of work.

**Keywords:** Oxygen deslignification; Temperature; Paper properties.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema de um pequeno sistema de deslignificação com oxigênio (adaptada SUSILO e BENNINGTON, 2007).....	6
<b>Figura 2</b> – Efeito de temperatura na deslignificação com oxigênio. Condições: 3,2% NaOH, 0,5 MPa de pressão de O <sub>2</sub> a 20% de consistência (HARTLER et al., 1970). .....	9
<b>Figura 3</b> – Dependência de grau de deslignificação em relação ao tempo de reação e a temperatura (VALCHEV et al., 1999). .....	10
<b>Figura 4</b> – Efeito na viscosidade mediante o tempo de reação e temperatura na pré-O <sub>2</sub> (VALCHEV et al., 1999). .....	11
<b>Figura 5</b> – Razão entre a quantidade de lignina fenólica livre condensada em relação à quantidade de lignina fenólica total, após a deslignificação com oxigênio (ARGYROPOULOS e LIU, 2000 apud VENSON, 2008).....	11
<b>Figura 6</b> – Perfil do pH do meio em função do tempo e temperatura durante a pré-O <sub>2</sub> (ASGARI e ARGYROPOULOS, 1998).....	12
<b>Figura 7</b> – Efeitos do tempo, consumo de NaOH e consistência em relação ao (a) número kappa e (b) viscosidade. Número kappa inicial 30,6 e viscosidade 44 mPa.s (LIEBERGOTT et al., 1985 apud McDONOUGH,1989).....	13
<b>Figura 8</b> – Caminho da redução do oxigênio na pré-O <sub>2</sub> (GUAY et al., 2001). .....	15
<b>Figura 9</b> – Reações químicas iniciais que envolvem a deslignificação com oxigênio (YANG et al., 2003). .....	16
<b>Figura 10</b> – Passos do mecanismo da deslignificação com oxigênio (GULLICHSEN, 2000 apud RAUVANTO, 2003).....	17
<b>Figura 11</b> – Efeito do magnésio na seletividade do oxigênio, no branqueamento da polpa Kraft de <i>softwood</i> (conífera) escandinava (CROON e ANDREWS, 1971 apud McDONOUGH, 1989). .....	18
<b>Figura 12</b> – (a) Classificador de cavacos e (b) cavacos selecionados. ....	22
<b>Figura 13</b> – (a) Massa ao fim da polpação, (b) rejeitos coletados na depuração e (c) polpa marrom acondicionada após deságue. ....	23
<b>Figura 14</b> – Autoclave rotativa com reatores individuais recebendo gás oxigênio para o início da deslignificação.....	26
<b>Figura 15</b> – Banho termostatizado no processo de branqueamento. ....	28

<b>Figura 16</b> – (a) Aplicação da carga de dióxido de cloro e (b) polpa após o processo D <sub>0</sub> .....	29
<b>Figura 17</b> – (a) Moinho PFI utilizado no refino e (b) equipamento de Shopper Riegler .....	34
<b>Figura 18</b> – (a) Formadora automática de folhas e (b) suporte para secagem das folhas .....	35
<b>Figura 19</b> – Conjunto de equipamentos de ensaios mecânicos: (a) Resistência Interna; (b) Resistência ao Rasgo; (c) Resistência à Compressão. ....	37
<b>Figura 20</b> – Equipamentos para os ensaios físicos: (a) Lisura e (b) Ascensão Capilar .....	38
<b>Figura 21</b> – Datacolor da ELREPHO .....	39
<b>Figura 22</b> – Comportamento da polpação Kraft mediante a matéria-prima utilizada. .....	40
<b>Figura 23</b> – Eficiência de deslignificação da pré-O <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura 24</b> – Ganho de alvura na pré-O <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura 25</b> – Perda de viscosidade na pré-O <sub>2</sub> .....	46
<b>Figura 26</b> – Seletividade na pré-O <sub>2</sub> .....	46
<b>Figura 27</b> – Crescimento do alveamento na seqüência com hidrólise ácida. ....	47
<b>Figura 28</b> – Comportamento da alvura ao longo do processo com etapa de hidrólise ácida.....	50
<b>Figura 29</b> – Comportamento da alvura ao longo do processo livre de hidrólise ácida. .....	50
<b>Figura 30</b> – Acompanhamento do número kappa no processo com etapa de hidrólise ácida.....	51
<b>Figura 31</b> – Acompanhamento do número kappa no processo livre de hidrólise ácida.....	51
<b>Figura 32</b> – Acompanhamento da viscosidade no processo com etapa de hidrólise ácida.....	52
<b>Figura 33</b> – Acompanhamento da viscosidade no processo livre de hidrólise ácida. .....	52
<b>Figura 34</b> – Rendimento do processo com etapa de hidrólise ácida presente. ....	53
<b>Figura 35</b> – Rendimento do processo com ausência da hidrólise ácida.....	53
<b>Figura 36</b> – Efeito no grau de refino das amostras mediante o mesmo processo de refino. ....	54

<b>Figura 37</b> – Comportamento das amostras em relação à ascensão capilar.....	56
<b>Figura 38</b> – Comportamento das amostras em relação à lisura.....	58
<b>Figura 39</b> – Comportamento das amostras em relação à resistência e índice de rasgo. ....	60
<b>Figura 40</b> – Comportamento das amostras em relação à resistência e índice de compressão.....	61
<b>Figura 41</b> – Comportamento das amostras em relação à resistência interna.....	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Condições operacionais típicas para deslignificação com oxigênio de polpa Kraft de <i>softwood</i> (DENCE e REEVE, 1996).....	7
<b>Tabela 2</b> – Condições da polpação Kraft. ....	23
<b>Tabela 3</b> – Condições do branqueamento com oxigênio. ....	25
<b>Tabela 4</b> – Condições de trabalho na etapa de hidrólise ácida.....	27
<b>Tabela 5</b> – Condições utilizadas nas etapas de branqueamento com dióxido de cloro. ....	29
<b>Tabela 6</b> – Condições da extração alcalina oxidativa do branqueamento. ....	30
<b>Tabela 7</b> – Condições da etapa de peroxidação.....	30
<b>Tabela 8</b> – Procedimentos normatizados utilizados nas atividades de branqueamento. ....	31
<b>Tabela 9</b> – Normas relativas aos ensaios físicos e mecânicos.....	36
<b>Tabela 10</b> – Resultados para o processo de polpação Kraft.....	41
<b>Tabela 11</b> – Valores médios encontrados para o ensaio de ascensão capilar. ....	57
<b>Tabela 12</b> – Valores médios encontrados para o ensaio de lisura.....	58
<b>Tabela 13</b> – Valores médios encontrados para o ensaio de resistência e índice de rasgo. ....	60
<b>Tabela 14</b> – Valores médios encontrados para o ensaio de resistência e índice de compressão. ....	62
<b>Tabela 15</b> – Valores médios encontrados para o ensaio de resistência interna. ....	63

## APÊNDICES

### Apêndice A

<b>Tabela A1</b> – Resultados do estágio de deslignificação com oxigênio com variação de temperatura. ....	75
<b>Tabela A2</b> – Resultados do estágio de hidrólise ácida. ....	76
<b>Tabela A3</b> – Resultados do primeiro estágio de dioxidação (seqüência com etapa ácida). ....	77
<b>Tabela A4</b> – Resultados do primeiro estágio de dioxidação (seqüência sem etapa ácida). ....	78
<b>Tabela A5</b> – Resultados do estágio de extração com peróxido (seqüência com etapa ácida). ....	79
<b>Tabela A6</b> – Resultados do estágio de extração com peróxido (seqüência sem etapa ácida). ....	80
<b>Tabela A7</b> – Resultados do segundo estágio de dioxidação (seqüência com etapa ácida). ....	81
<b>Tabela A8</b> – Resultados do segundo estágio de dioxidação (seqüência sem etapa ácida). ....	82
<b>Tabela A9</b> – Resultados do estágio de peroxidação alcalina (seqüência com etapa ácida). ....	83
<b>Tabela A10</b> – Resultados do estágio de peroxidação alcalina (seqüência sem etapa ácida). ....	84

### Apêndice B

<b>Tabela B1</b> – Resultados para o processo de refino das amostras. ....	85
<b>Tabela B2</b> – Resultados dos ensaios físicos e mecânicos executados. ....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.A.	- Álcali ativo
A.D.	- Alvura real
A.O.	- Alvura após envelhecimento
DBO	- Demanda bioquímica de oxigênio
ECF	- Elemental Chlorine Free (Livre de cloro elementar)
ECF-light	- Elemental Chlorine Free light (Livre de cloro elementar e com redução do teor de compostos cloro)
HexA	- Ácidos Hexenurônicos
ISO	- International Organization for Standardization
LLA	- Lignina Lixiviável em Álcali
OA <sub>HT</sub> D <sub>0</sub> (E+P)D <sub>1</sub> P	- Sequência de branqueamento: Deslignificação com oxigênio (O); hidrólise ácida a quente (A <sub>HT</sub> ); primeira dioxidação (D <sub>0</sub> ); extração alcalina oxidativa (E+P); segunda dioxidação (D <sub>1</sub> ) e peroxidação alcalina (P)
OD <sub>0</sub> (E+P)D <sub>1</sub> P	- Sequência de branqueamento: Deslignificação com oxigênio (O); primeira dioxidação (D <sub>0</sub> ); extração alcalina oxidativa (E+P); segunda dioxidação (D <sub>1</sub> ) e peroxidação alcalina (P)
Pré-O <sub>2</sub>	- Deslignificação com oxigênio (oxigenação)
SCAN	- Scandinavian Pulp, Paper and Board
TAPPI	- Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TCF	- Total Chlorine Free (Totalmente livre de cloro)
UNESP	- Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
90R	- Polpa deslignificada com oxigênio a 90°C e branqueada pela sequência referência
90A	- Polpa deslignificada com oxigênio a 90°C e branqueada pela sequência ácida
95R	- Polpa deslignificada com oxigênio a 95°C e branqueada pela sequência referência
95A	- Polpa deslignificada com oxigênio a 95°C e branqueada pela

sequência ácida

- 100R – Polpa deslignificada com oxigênio a 100°C e branqueada pela sequência referência
- 100A – Polpa deslignificada com oxigênio a 100°C e branqueada pela sequência ácida
- 105R – Polpa deslignificada com oxigênio a 105°C e branqueada pela sequência referência
- 105A – Polpa deslignificada com oxigênio a 105°C e branqueada pela sequência ácida

## LISTA DE SÍMBOLOS

$n_k$	Número kappa	[1]
$f_k$	Fator kappa	[1]
$\bar{y}$	Média aritmética	[1]
$s$	Desvio padrão	[1]
$p$	Valor p (p-value)	[1]
$n$	Número de repetições	[1]
$\alpha$	Nível de significância	[1]
$t$	Valor da estatística t	[1]

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1. Deslignificação com oxigênio.....	4
3.2. Branqueamento .....	19
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	21
4.1. Materiais .....	21
4.2. Métodos .....	21
4.2.1. Preparação da matéria-prima .....	21
4.2.2. Polpação Química .....	22
4.2.3. Branqueamento .....	24
4.2.3.1. Deslignificação com oxigênio .....	25
4.2.3.2. Hidrólise ácida.....	27
4.2.3.3. Dioxidação .....	28
4.2.3.4. Extração alcalina oxidativa.....	29
4.2.3.5. Peroxidação alcalina .....	30
4.2.4. Procedimentos e parâmetros analíticos.....	31
4.2.4.1. Rendimentos .....	31
4.2.4.1.1. Rendimento depurado e total.....	32
4.2.4.1.2. Rendimento do branqueamento.....	33
4.2.5. Refino e formação das folhas .....	33
4.2.6. Testes.....	35
4.2.7. Ferramentas estatísticas .....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
5.1. Processo de polpação.....	40

5.2. Branqueamento .....	42
5.2.1. Deslignificação com oxigênio .....	42
5.3. Processo de Refino.....	54
5.4. Ensaio Físicos e Mecânicos.....	55
5.4.1. Ensaio Físicos.....	56
5.4.1.1. Ascensão capilar.....	56
5.4.1.2. Lisura .....	58
5.4.2. Ensaio Mecânicos.....	59
5.4.2.1. Resistência ao Rasgo .....	59
5.4.2.2. Resistência à Compressão .....	61
5.4.2.3. Resistência Interna .....	62
5.5. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades do papel .....	64
6. CONCLUSÕES.....	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67
8. BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR.....	72
APÊNDICES.....	75

## 1. INTRODUÇÃO

No mundo atual as pressões sobre os impactos ambientais estão em evidência, porém esta preocupação não é recente na indústria de celulose, onde desde os anos 60, novos processos de branqueamento alternativos são pesquisados, visto que os antigos processos geravam um volume muito grande de resíduos líquidos do tipo organoclorados. Neste contexto surgiu a deslignificação com oxigênio, com efluentes menos agressivos ao ambiente e com grande eficiência de branqueamento.

A pré-deslignificação com oxigênio também denominada “pré-O<sub>2</sub>”, consiste em realizar primeiramente uma oxidação da lignina, através do oxigênio, e posteriormente proceder com a remoção destes compostos oxidados, através do álcali, garantindo assim o alveamento da polpa. Esta técnica de deslignificação é realizada costumeiramente após o processo de polpação Kraft, ou imediatamente antes do primeiro estágio de branqueamento.

O processo de pré-O<sub>2</sub> é uma tecnologia atualmente já bem estabelecida, com boa parte da celulose (fibra curta branqueada) produzida por este método. A execução desta etapa reflete diretamente nas propriedades físicas, mecânicas e ópticas da polpa e do papel, por isso é importante conhecer e avaliar possíveis conseqüências na qualidade final da polpa devido a alguma variação deste processo.

As condições de desenvolvimento do processo possuem forte influência nos resultados da deslignificação, cujas variáveis relacionadas a este processo são: carga e pressão de oxigênio, carga alcalina, consistência, carga de aditivos, tempo e temperatura.

A variação de temperatura na pré-O<sub>2</sub>, por exemplo, com sua ampliação, caracteriza-se pela maximização da taxa de deslignificação (decorrente basicamente da potencialização de oxidação do gás oxigênio), o que acarreta em perda de viscosidade da polpa e seletividade no processo em troca de maiores ganhos na alvura.

Neste trabalho, visa-se identificar os efeitos resultantes nas propriedades da polpa e papel (físicas, mecânicas e ópticas) mediante a variação de temperatura de trabalho (90, 95, 100 e 105°C) durante o processo de deslignificação.

Além da variação do nível térmico que a polpa foi submetida na pré-O<sub>2</sub>, seu alveamento foi completado por duas sequências distintas de branqueamento (OD<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P e OA<sub>HT</sub>D<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P).

Ao final almejou-se identificar quais das variáveis, ou combinação de variáveis, possuíram maior influência (benefícios e/ou malefícios) em algumas das propriedades da polpa e conseqüentemente do papel analisados, em relação a uma condição padrão, definido como sendo a temperatura 95°C aliada a sequência referência pré-O<sub>2</sub>.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral no desenvolvimento deste trabalho é avaliar os efeitos nas propriedades da polpa (alvura, número kappa, viscosidade, rendimento, opacidade e reversão de alvura) e do papel (lisura, ascensão capilar e resistências ao rasgo, compressão e interna), decorrentes do efeito da variação da temperatura em quatro patamares na deslignificação com oxigênio, combinadas a duas sequências de branqueamento.

O trabalho visa avaliar comportamento da polpa e conseqüentemente do papel, verificando a existência de um tipo de relação entre as variáveis analisadas (sequência de branqueamento e temperatura) dentro da deslignificação com oxigênio, do processo de branqueamento e do refino, e das propriedades do papel.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Deslignificação com oxigênio

O setor de celulose e papel brasileiro é composto por 255 unidades produtivas, sendo responsável pela liderança na fabricação de celulose de fibra curta (STUMP e PEDRO, 2009).

A celulose branqueada de eucalipto é responsável por quase 95% da produção total de fibra curta, crescendo 5,14% entre 2008 e 2009 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 2009). A maximização na produção deste gênero deve-se ao investimento maciço no melhoramento florestal e na modernização e aperfeiçoamento dos processos, como por exemplo, a incorporação da deslignificação com oxigênio no branqueamento.

As pesquisas de incremento da deslignificação com oxigênio como etapa de branqueamento remontam da década de 60, as quais possibilitaram ganhos significativos na produção, sobretudo no âmbito ambiental com a redução dos reagentes de branqueamento e toxidez dos efluentes, aliado a melhoria da viscosidade da pasta (MILANEZ, 1981; SALVADOR et al., 2001).

Os esforços nas pesquisas têm como finalidade principal a completa eliminação da poluição dos efluentes de fábricas de celulose, assim como a poluição do ar. Entretanto, tão importante como a eliminação do odor pelos processos com oxigênio, é a ampliação do rendimento do processo, aliado a menores custos operacionais (MILANEZ, 1981).

A redução dos impactos ambientais é proveniente da redução do consumo de reagentes empregados no processo de branqueamento, pois certa quantidade de lignina que seria removida no branqueamento já foi removida na pré-O<sub>2</sub>. No caso de processos que envolvem cloro, a formação de organoclorados é reduzida.

Não é de agora que os problemas com a poluição das águas é um dos grandes problemas ambientais globais, e muitas vezes estão relacionados à produção de celulose devido à demanda de enormes volumes de água potável nas

instalações industriais. Sabendo-se que no final do processo a água acaba se tornando altamente imprópria para consumo e devolução a natureza, devido principalmente ao branqueamento baseado em reagentes dotados de cloro, onde somente após um intenso e custoso tratamento, a água é recuperada e encaminhada novamente ao meio seguindo seu ciclo natural. É neste contexto ambiental que se fundamenta à tendência de incorporação da pré-O<sub>2</sub> em processos industriais.

Os principais benefícios da aplicação da pré-O<sub>2</sub> se referem à redução da carga de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e de organoclorados no efluente. Além disso, devido à ausência de íons cloro no efluente, o material dissolvido pode ser queimado na caldeira de recuperação, sem prejuízos para sua estrutura física e para o meio ambiente. Outro fator de estímulo a este processo decorre do menor custo do oxigênio em relação ao dióxido de cloro (McDONOUGH, 1989). O custo do O<sub>2</sub> gira em torno de 8 centavos de dólar por quilo, enquanto o cloro é de vinte e sete centavos de dólar por quilo (COELHO, 2009), ou seja, quase três vezes e meia mais econômico.

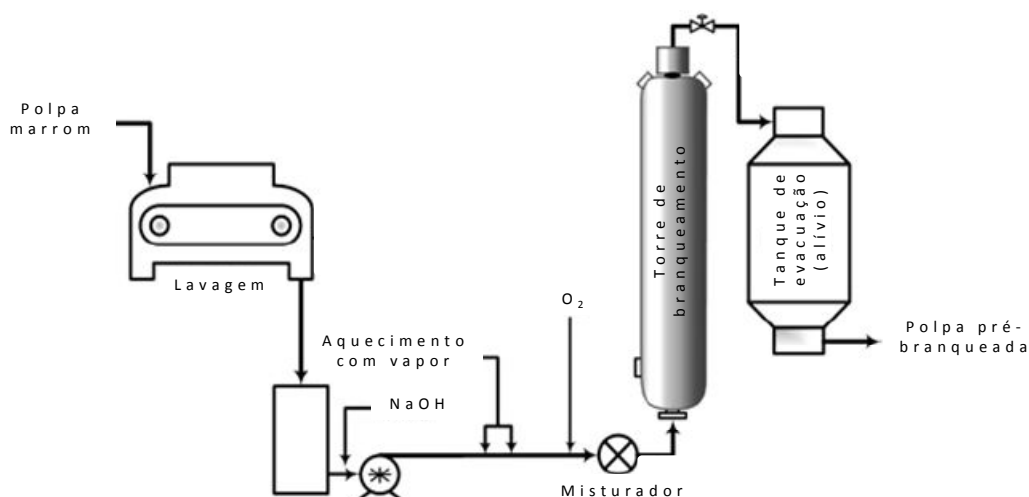
A pré-deslignificação com oxigênio consiste em uma deslignificação realizada na polpa após o cozimento, ou antes, do primeiro estágio de branqueamento. Nesta etapa, ocorre uma oxidação da lignina por meio do oxigênio sob pressão, submetido a um meio alcalino que favorece a extração dos compostos oxidados (ARAUJO, 2004).

Basicamente este tipo de deslignificação utiliza o oxigênio e uma carga alcalina para remover uma fração significativa da lignina residual do cozimento. Este procedimento pode ser aplicado a qualquer tipo de polpa, podendo se desenvolver em altas ou médias consistências em etapas únicas ou múltiplas. Além disso, outros produtos podem ser adicionados ao processo a fim de preservar a viscosidade e proporcionar maior alveamento da polpa (RAUVANTO, 2003).

Esta etapa segundo Salvador et al. (2001), visa à remoção dos extrativos saponificáveis em meio alcalino, através da degradação e dissolução da lignina residual do processo de polpação, ambos fatores aliados a uma alta eficiência e um baixo custo, buscando-se fundamentalmente o alveamento da polpa.

Um esquema industrial básico da etapa de pré-O<sub>2</sub> é apresentada na Figura 1. O sistema ilustrado é composto por apenas uma etapa de deslignificação,

contrariando a tendência dos últimos vinte anos, que é a realização do procedimento em dois estágios (duplo estágio). Esta configuração tornou-se uma tecnologia usual nas modernas operações de branqueamento da polpa celulósica (YANG et al., 2003).



**Figura 1** – Esquema de um pequeno sistema de deslignificação com oxigênio (adaptada SUSILO e BENNINGTON, 2007).

Com relação a sua eficiência, a deslignificação com oxigênio pode remover cerca de 50% da lignina sem afetar significativamente os carboidratos (SALVADOR et al., 2001). Vale ressaltar que neste tipo de processo a seletividade é superior a polpação convencional (PARSAD et al., 1994 apud SALVADOR et al., 2001).

Para Yang et al. (2003), a faixa de deslignificação situa-se entre 35 a 55% da lignina na polpa Kraft, antes que a seletividade do processo caia drasticamente afetando as propriedades físicas da polpa, cujo processo pode ser realizado por meio de seqüências simples ou duplas dependendo das condições.

Algumas condições industriais, geralmente empregadas neste tipo de processo, são demonstradas na Tabela 1.

A taxa de deslignificação com o oxigênio nesta etapa é uma função das seguintes variáveis: pressão parcial de oxigênio, concentração de álcali, temperatura, e número kappa inicial (VINCENT et al., 1994).

Já para Zou et al. (2000) e Agarwal et al. (1999) apud Venson (2008) a carga alcalina e a temperatura são preponderantes nos resultados finais, ao contrário do tempo e pressão de O<sub>2</sub> que se apresentam menos significativos.

De modo geral a redução do kappa e conseqüente aumento de alvura, durante a deslignificação, são regidos pela concentração de álcali, temperatura, tempo de reação e a pressão de oxigênio aplicada (SIXTA, 2006).

**Tabela 1** – Condições operacionais típicas para deslignificação com oxigênio de polpa Kraft de *softwood* (DENCE e REEVE, 1996).

Condições de trabalho	Média		Alta Consistência	
	Consistência		Faixa	
		Faixa	Faixa	
Consistência (%)	10	14	25	28
Tempo de reação (min)	50	60	30	30
Temperatura Inicial (°C)	85	105	100	115
Pressão de entrada (kPa)	700	800	415	600
Pressão de saída (kPa)	450	550	415	600
Deslignificação (%)	40	45	45	55
Consumo de energia (kWh/t)	35	45	40	45
Consumo de álcali (kg/t)	18	28	18	23
Consumo de oxigênio (kg/t)	20	24	15	24

A eficiência da pré-O<sub>2</sub> pode ser otimizada por meio do ajuste entre suas variáveis, onde a temperatura geralmente é utilizada como variável de controle, pois apresenta um comportamento descrito como linear (ZOU et al., 2000).

Para Dence e Reeve (1996) a variação da temperatura apresenta comportamento similar à variação da carga alcalina no processo. Onde a taxa de deslignificação e a temperatura estabelecem uma relação quase linear entre si.

Valchev et al. (1999) estudando os efeitos das variáveis no processo cinético da deslignificação com oxigênio, constatou que o processo é descrito por uma equação (Prout-Tompkins modificada), estabelecendo a dependência da temperatura e tempo.

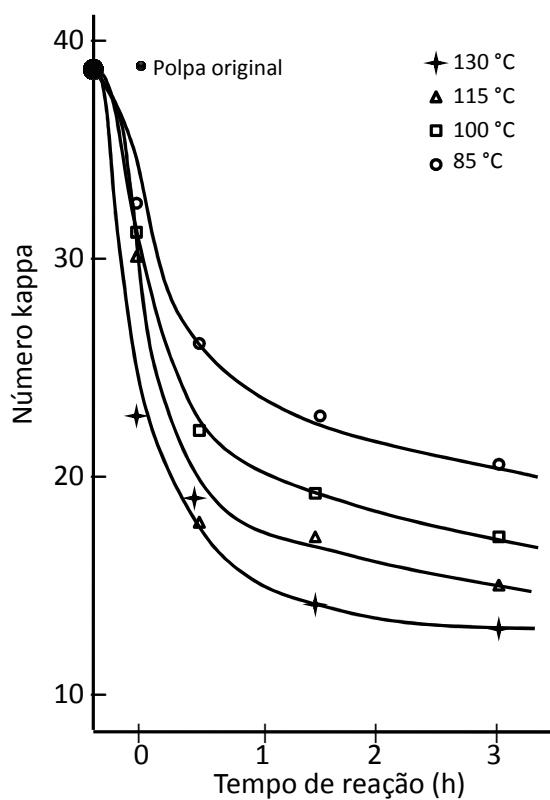
A deslignificação com oxigênio deve-se desenvolver em temperaturas acima de 80°C para que haja uma taxa razoável de deslignificação, porém recomenda-se a faixa de 90°C a 120°C, onde não ocorre perda significativa de seletividade e o rendimento é mantido (SIXTA, 2006).

Dence e Reeve (1996) recomendam que o processo seja conduzido de 85°C até 115°C, para assim obter boas qualidades de polpa.

Estudos demonstram que o processo conduzido à baixas temperaturas em seu início (5 a 10 minutos), apontam benefícios na seletividade da deslignificação. Isto indica que a seletividade da deslignificação com oxigênio tende a melhorar com temperaturas menores (conseqüentemente maiores tempos de reação), portanto um aumento na temperatura permite um processo inicial mais rápido, refletindo em menores números kappa e tempos de processo (SIXTA, 2006).

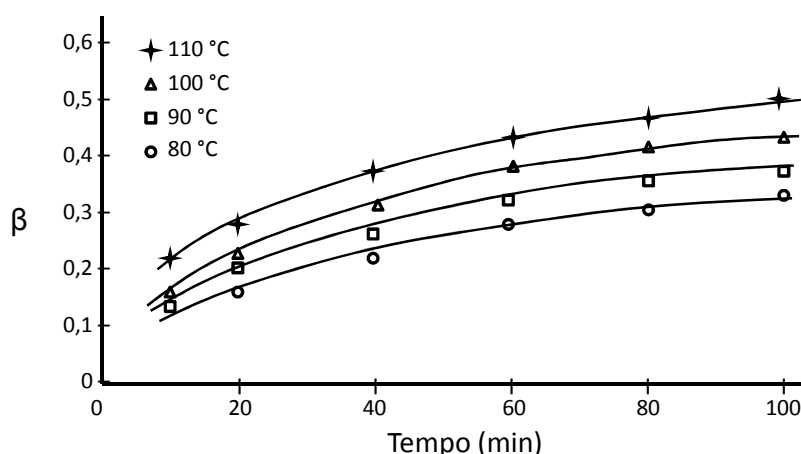
Na Figura 2 é possível visualizar o efeito da variação de temperatura sobre o número kappa de certa polpa. A taxa de deslignificação é consideravelmente acelerada devido a aumentos na temperatura, o que torna o consumo de álcali maior a 130°C do que a 85°C (DENCE e REEVE, 1996). Portanto uma ampliação da temperatura torna a taxa de deslignificação maior, incidindo em um alveamento mais vigoroso da polpa.

A realização de uma pré-O<sub>2</sub> em polpa Kraft de eucalipto, entre dois patamares de temperatura (100°C e 120°C), permitiu constatar-se que maiores temperaturas elevam a alvura e derrubam os valores de viscosidade e número kappa. Conseqüentemente no branqueamento ocorrerá uma menor exigência de reagentes a base de cloro (MOUNTEER, 1992).



**Figura 2** – Efeito de temperatura na deslignificação com oxigênio. Condições: 3,2% NaOH, 0,5 MPa de pressão de O<sub>2</sub> a 20% de consistência (HARTLER et al., 1970).

O grau de deslignificação ( $\beta$ ) é definido pelo quociente entre a quantidade de lignina removida da polpa (dissolvida no meio) e a quantidade inicial de lignina na polpa, ambas determinadas pelo número de kappa. A relação entre  $\beta$  e o tempo, relativo a vários patamares de temperatura foi estudada por Valchev et al. (1999), tendo seus resultados ilustrado na Figura 3.



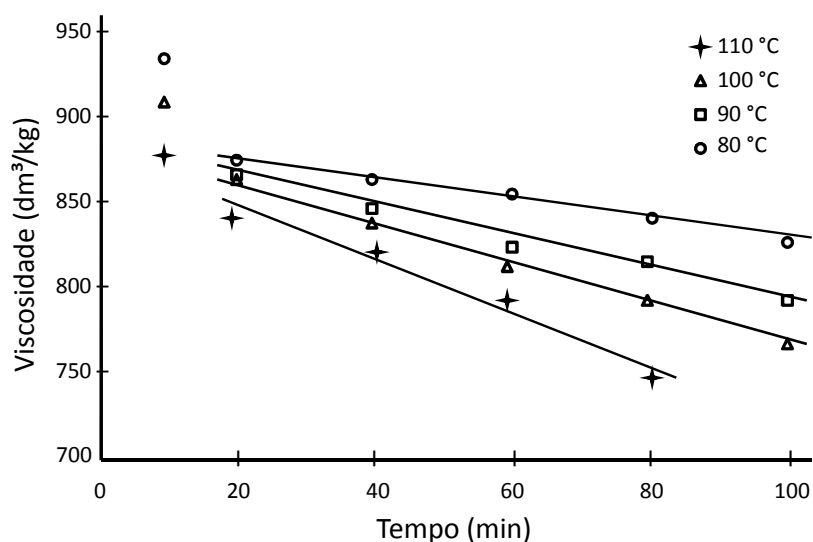
**Figura 3** – Dependência de grau de deslignificação em relação ao tempo de reação e a temperatura (VALCHEV et al., 1999).

Por meio da análise do gráfico (Figura 3), verifica-se que maiores temperaturas, e tempos também, proporcionam maiores remoções de lignina, tendendo a se tornar constante em maiores tempos.

Juntamente com a avaliação do fator  $\beta$ , a viscosidade da polpa também foi estudada nas mesmas condições, os resultados são apresentados na Figura 4.

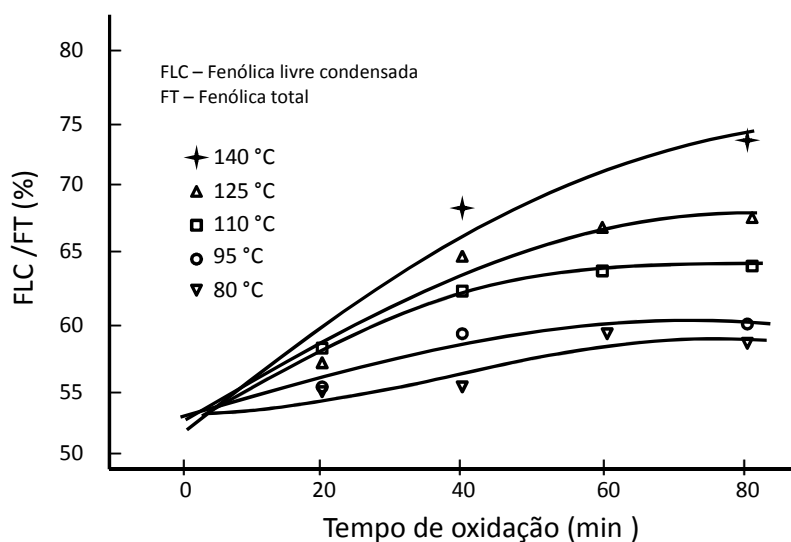
Como se pode visualizar, a partir dos 20 minutos de reação, as curvas de deslignificação com oxigênio adquirem um comportamento próximo ao linear, com intensificação da degradação de acordo com o aumento temperatura (VALCHEV et al., 1999).

Uma explicação do aumento da taxa de deslignificação da polpa, com a ampliação da temperatura, pode ser justificada pela intensificação na remoção das estruturas fenólicas livres condensadas (ex.: bifenilas e estilbenos), que possuem maiores energias de ativação nas reações com oxigênio (ARGYROPOULOS e LIU, 2000 apud VENSON, 2008).



**Figura 4** – Efeito na viscosidade mediante o tempo de reação e temperatura na pré-O<sub>2</sub> (VALCHEV et al., 1999).

A remoção destas estruturas é amplificada por maiores tempos de reação ou temperaturas, mudanças que afetam a seletividade do processo, ocasionando na perda de viscosidade, como ilustrado na Figura 5, onde fica perceptível a excessiva degradação dos carboidratos.

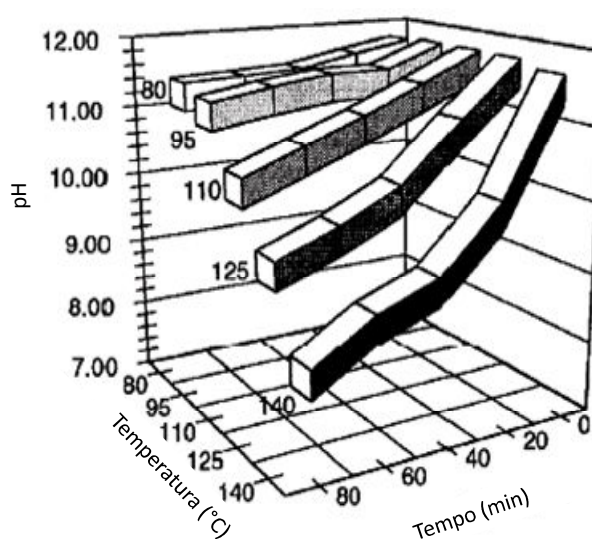


**Figura 5** – Razão entre a quantidade de lignina fenólica livre condensada em relação à quantidade de lignina fenólica total, após a deslignificação com oxigênio (ARGYROPOULOS e LIU, 2000 apud VENSON, 2008).

No decorrer da reação os grupos oxidados da lignina migram para o meio de reação, proporcionando uma redução no pH. Este efeito não é muito pronunciado

abaixo de 100°C, porém se torna evidente acima deste valor, com taxas cada vez maiores (ASGARI e ARGYROPOULOS, 1998).

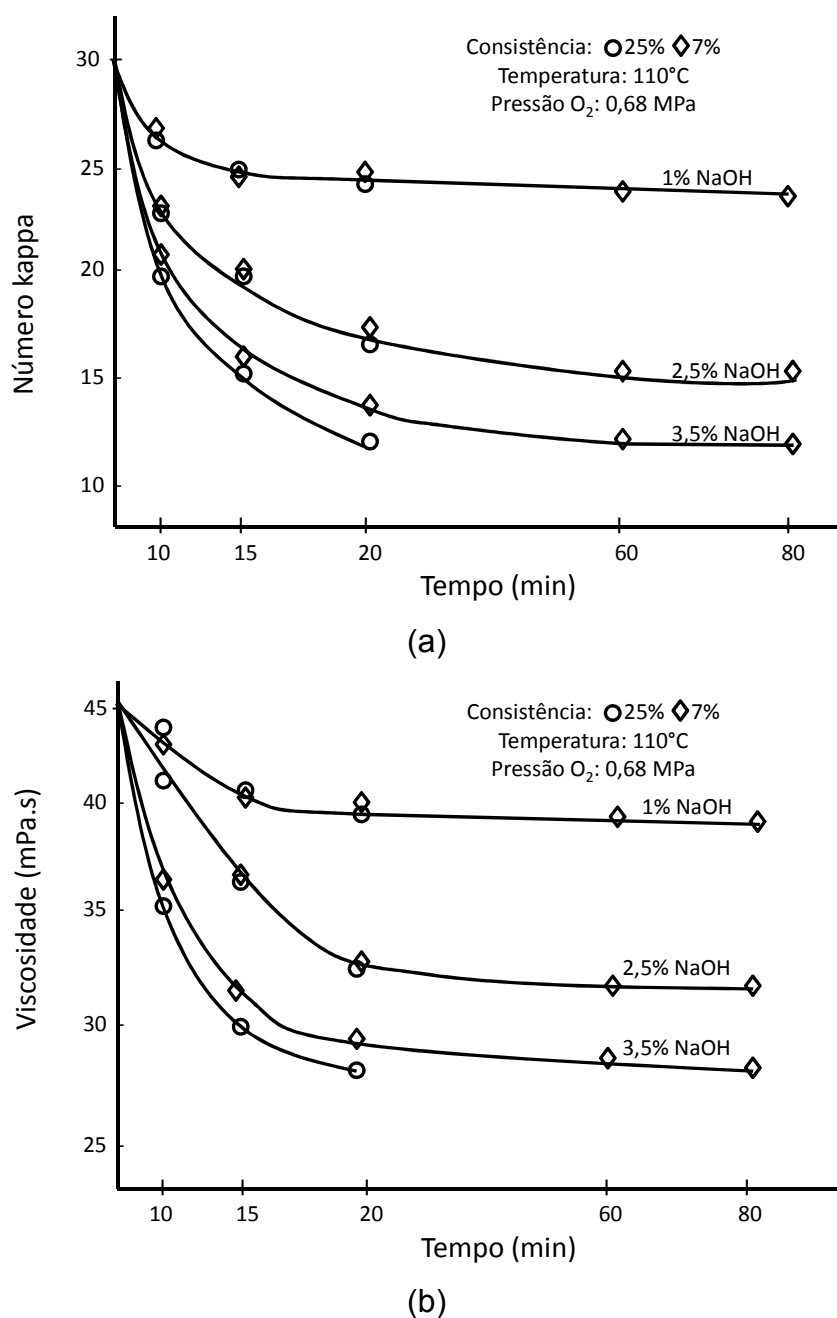
Esta situação poderia ser contornada por meio da ampliação da carga alcalina inicialmente aplicada, compensando assim as perdas no pH (ASGARI e ARGYROPOULOS, 1998). Este comportamento característico pode ser mais bem visualizado na Figura 6.



**Figura 6** – Perfil do pH do meio em função do tempo e temperatura durante a pré-O<sub>2</sub> (ASGARI e ARGYROPOULOS, 1998).

A partir da observação da Figura 7, situação em que a temperatura foi fixada, variando-se a concentração, tempo e consistência é possível constatar que além da temperatura as outras variáveis do processo influem na redução do número kappa (Figura 7a). Onde dentre elas a de mais destaque é a carga alcalina, que possui forte tendência em remover unidades do número kappa, aliada a ampliação da degradação dos carboidratos, resultando na perda acentuada de viscosidade da polpa (Figura 7b) (DENCE e REEVE, 1996).

Vale ressaltar, que quanto maior for o número kappa de entrada da polpa, maior será o ganho percentual de deslignificação e conseqüentemente refletido em forma de aumento da alvura.



**Figura 7** – Efeitos do tempo, consumo de NaOH e consistência em relação ao número kappa (a) e viscosidade (b). Número kappa inicial 30,6 e viscosidade 44 mPa.s (LIEBERGOTT et al., 1985 apud McDONOUGH, 1989).

Uma característica importante no comportamento da pré-O<sub>2</sub>, é que ela apresenta duas fases bem definidas de reação. Inicialmente se desenvolve de forma bastante rápida (10 minutos iniciais), onde uma grande quantia de lignina é extraída em um curto espaço de tempo. No decorrer da segunda etapa, a taxa de deslignificação se torna cada vez menor, dependendo da lignina remanescente da primeira etapa e do tempo de reação. A característica responsável por este

comportamento se baseia na diferença entre os grupos (fenólicos e não fenólicos) da lignina, os quais apresentam divergências em sua cinética de remoção. O processo também tende a perder ainda mais seletividade com o consumo de todo o álcali ou em temperaturas superiores a 120°C (McDONOUGH, 1989).

Com a característica acima descrita, fica claro que o teor de lignina (número kappa) pode ser reduzido para uma grande gama de valores, por meio de ajustes no processo como a prorrogação da reação (limitada pela concentração de álcali), maiores concentrações de álcali, pressão de O<sub>2</sub> e temperaturas, possibilitando a obtenção de resultados de deslignificação superiores aos “normais” (DENCE e REEVE, 1996). Segundo Argyropoulos e Liu (2000) apud Venson (2008) a variável mais importante para melhorar a eficiência na pré-O<sub>2</sub> é a temperatura em relação ao teor de álcali. Isso decorre da dificuldade de reação de algumas estruturas fenólicas com oxigênio, que com a ampliação da temperatura acabam se fragmentando e são conseqüentemente removidas. Na realidade o fator temperatura se trata do elemento “ativador” para todos os tipos de reações envolvidas.

Segundo Venson (2008) em seu estudo com polpas de pinus, a temperatura foi responsável por estabelecer uma maior influência na redução no número kappa do que a carga alcalina, sendo que a 115°C apresentou grande deslignificação, mas com expressivas perdas de viscosidade (baixa seletividade).

É obvio que um aumento na seletividade do processo é o principal objetivo de muitos grupos de pesquisa. A chave para o melhoramento do processo de deslignificação com oxigênio está em compreender e trabalhar com as reações químicas envolvidas na degradação da lignina e carboidratos durante o estágio com oxigênio (YANG et al., 2003).

As reações na pré-O<sub>2</sub> baseiam-se na degradação e dissolução da lignina, através de reações das estruturas fenólicas livres – geradas durante o cozimento Kraft – com os radicais perhidroxila (HOO<sup>-</sup>) e superóxidos (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) derivados do oxigênio.

O estágio de deslignificação resume-se a uma fase de deslignificação e outra de alveijamento da polpa. Entretanto, o mecanismo de reações do oxigênio com a polpa é bastante complexo (SANTOS, 2005).

Durante o processo uma grande variedade de espécies estão envolvidas nas reações com os componentes de polpa, cada uma com diferentes

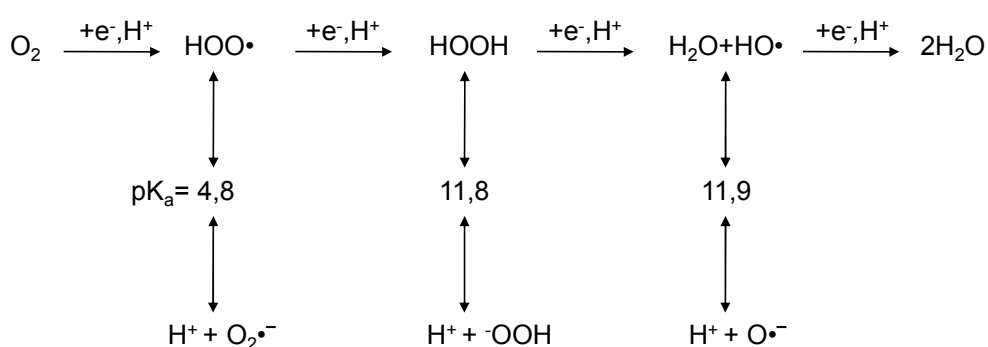
comportamentos de reatividade em função das condições do meio como a concentração de álcali (pH) e temperatura (SIXTA, 2006).

O oxigênio atua preferencialmente em estruturas fenólicas livres da lignina, fragmentando-as e tornando-as solúveis e mais fáceis de serem removidas (SINGH, 1979 apud SALVADOR et al., 2001).

O oxigênio é um radical livre, menos reativo que outros em geral, compartilhando a tendência de reagir com substratos de regiões com alta densidade de elétrons. Basicamente o processo de transformação do oxigênio em água dentro da pré-O<sub>2</sub> é descrito em quatro fases (Figura 8), onde no decorrer das reações geram a oxidação do substrato (lignina e carboidratos).

O gás oxigênio pode ser caracterizado como sendo um agente oxidante fraco nas condições normais de temperatura e pressão. Para que exerça sua função é necessário o uso de um catalisador, neste caso o aumento da temperatura se torna uma alternativa bastante interessante (DENCE e REEVE, 1996).

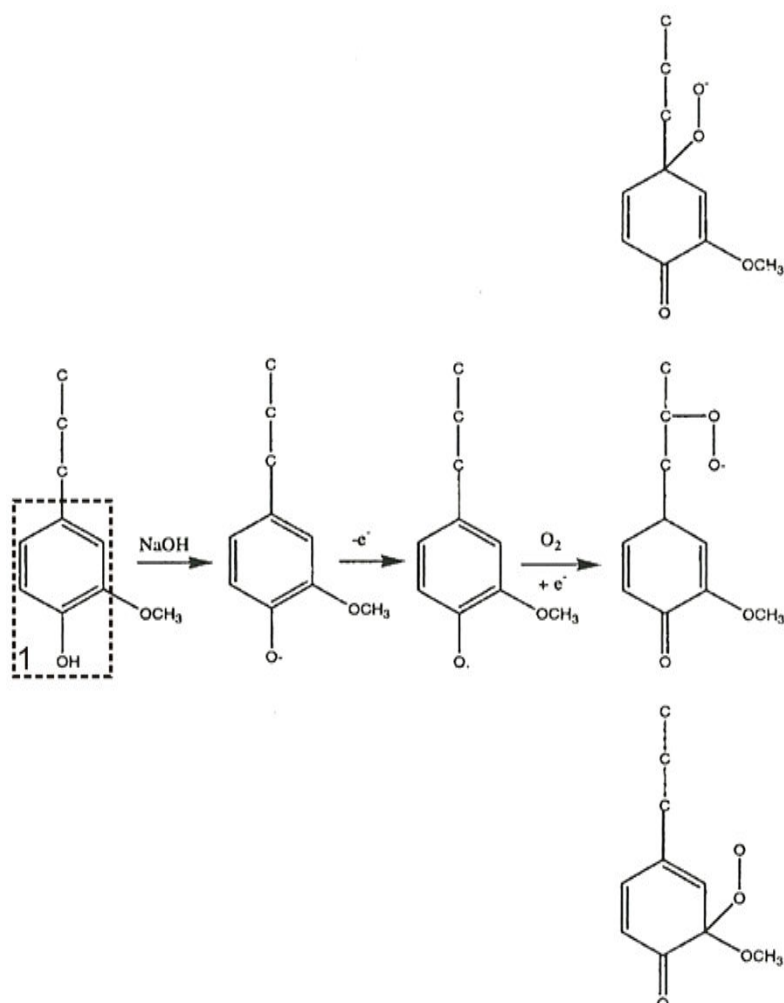
O trabalho em temperaturas maiores estimula a atividade do gás (energia interna), tornando-o mais reativo, conseqüentemente contornando parte dos problemas com a transferência de massa na reação, que surgem devido seu trabalho em menores temperatura (LANDUCCI e SANYER, 1975 apud MILANEZ, 1981).



**Figura 8** – Caminho da redução do oxigênio na pré-O<sub>2</sub> (GUAY et al., 2001).

A química fundamental da deslignificação com oxigênio foi estudada extensivamente, em seus estágios iniciais o hidróxido de sódio e o oxigênio atuam integralmente com os grupos (1), gerando outros compostos, como mostrado na

Figura 9 (YANG et al., 2003). Geralmente os compostos formados não apresentam características de grupos cromóforos.

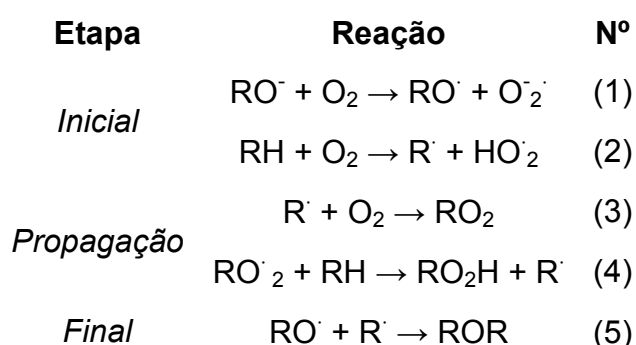


**Figura 9** – Reações químicas iniciais que envolvem a deslignificação com oxigênio (YANG et al., 2003).

As reações de oxidação que ocorrem na pré- $O_2$  são bastante complexas, incluindo reações na cadeia envolvendo uma variedade de compostos orgânicos derivados da lignina e carboidratos. O substrato é ativado devido às condições alcalinas do meio que ionizam os grupos hidroxila fenólicos livres da lignina residual, resultando em sítios aniônicos ricos em elétrons e vulneráveis ao ataque do oxigênio, como ilustrado sucintamente nas etapas da Figura 10 (DENCE e REEVE, 1996).

Os grupos hidroxílicos fenólicos quando são ionizados, devido ao álcali, iniciam uma reação de oxidação fraca, durante a reação é necessário que o meio

seja bastante alcalino evitando que o caráter ácido das estruturas fenólicas prejudique o andamento da reação. Primeiramente o grupo fenólico ionizado passa a ser um radical fenil, onde ocorre a perda de um elétron convertendo o oxigênio molecular em um radical ânion superóxido, ou outro radical. O resultado é a ressonância híbrida da estrutura que forma o oxigênio fenólico em um dos diferentes átomos de carbono do anel aromático ou com o carbono da cadeia lateral, tornando-se posições potenciais para o próximo passo da reação, ocorrendo à conversão para hidroperóxido (DENCE e REEVE, 1996).



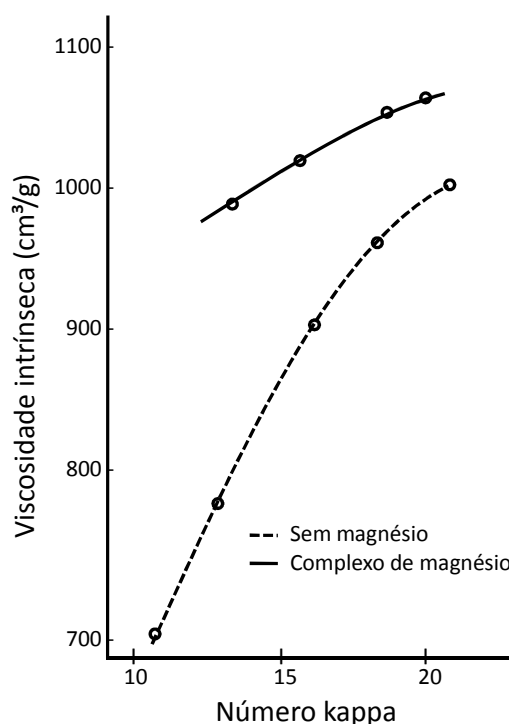
**Figura 10** – Passos do mecanismo da deslignificação com oxigênio (GULLICHSEN, 2000 apud RAUVANTO, 2003).

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

No caso do pinus as unidades fenólicas do guaiacil são eliminadas com a formação de ácidos carboxílicos na deslignificação. Em geral, temperaturas de reação que variam entre 80 e 100°C só causaram mudanças de grupo funcionais secundários da lignina, já a reatividade da lignina é aumentada substancialmente em temperaturas acima de 110°C (ASGARI e ARGIROPOULOS, 1998).

A baixa seletividade que pode existir na pré-O<sub>2</sub> decorre da sensibilidade do O<sub>2</sub> na presença de metais (transição), que servem como catalisadores para a formação de radicais livres que são altamente reativos e atacam mais intensamente os carboidratos (JAYAWANT e De GRAW, 1994 apud SALVADOR et al., 2001).

A degradação dos carboidratos decorrente da despolimerização catalítica, desencadeada por íons (metais de transição) como ferro, cobre, cobalto, zinco, podendo ser controlada pela adição no processo de íons de magnésio, iodo, manganês ou trietanolamina (TEA), favorecendo assim a preservação da viscosidade (intrínseca), como apresentado na Figura 11 (LANDUCCI e SANYER, 1975 apud MILANEZ, 1981).



**Figura 11** – Efeito do magnésio na seletividade do oxigênio, no branqueamento da polpa Kraft de *softwood* (conífera) escandinava (CROON e ANDREWS, 1971 apud McDONOUGH, 1989).

Quanto maior a dificuldade de deslignificação na polpação maior será a eficiência na deslignificação com oxigênio, mas com conseqüências diretas na qualidade final da polpa branqueada, mas não necessariamente em suas propriedades físico-mecânicas (SILVA et al., 1997).

Para Rauvanto (2003) cada polpa responde de diferentes formas o tratamento com oxigênio. Por exemplo, em madeiras macias (fibra longa) proporciona maior flexibilidade à fibra, ou seja, com perda de rigidez das fibras.

A qualidade da polpa após o branqueamento com oxigênio é equivalente ao branqueamento convencional, em geral possui menores viscosidades, fatores de

rasgo e tração semelhantes aos usualmente encontrados, com grande alveamento e limpeza da polpa (remoção de pitch), melhoria na estabilidade da alvura e menor gasto de energia para execução do refino. Lembrando que os efeitos na limpeza podem ser indiretos, visto que este estágio é seguido por toda uma seqüência de branqueamento (DENCE e REEVE, 1996).

Outros fatores de influência na qualidade final são os ácidos hexenurônicos (HexA) e a lignina lixiviável em álcali (LLA), onde suas presenças diminuem e aumentam respectivamente a eficiência do processo de deslignificação. Cerca de 90% das LLA são removidas, enquanto que os HexA restam íntegros na polpa (EIRAS et al., 2002).

O processo de deslignificação por oxigênio também pode ser avaliado através da quantidade de lignina lixiviável, pois o comportamento transitório da lignina residual consiste numa combinação da difusão natural e da lixiviação alcalina, que aumenta com a temperatura e com a carga de álcali. (ALA-KAILA e REILAMA, 2001).

O único inconveniente da utilização da pré-O<sub>2</sub> em temperaturas mais elevadas (acima de 100°C) fica por conta do elevado custo de implantação dos sistemas de vapor superaquecido (VENSON, 2008).

### **3.2. Branqueamento**

O branqueamento, etapa subsequente e complementar ao processo de pré-O<sub>2</sub>, é também muito influenciado pelas condições a que a polpa foi submetida. Trabalhos já realizados neste sentido indicam que o branqueamento iniciado com oxigênio traz bons benefícios à polpa e conseqüentemente ao papel.

O processo subsequente de branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free* – Livre de cloro elementar) vem se adaptando muito bem a polpas já pré-deslignificadas com O<sub>2</sub>, mostrando-se bastante eficiente, podendo ainda ser aperfeiçoado (VENTORIM et al., 2002).

Para Maia e Colodette (2003) a pré-O<sub>2</sub> atualmente é uma das melhores tecnologias para produção de polpa branqueada por processos ECF e TCF (*Total Chlorine Free* – Totalmente livre de cloro).

A deslignificação com oxigênio é importante na produção de polpas ECF e TCF, com baixo custo operacional (SILVA, 1996).

A pré-O<sub>2</sub> já se trata de uma etapa fundamental nas seqüências de branqueamento ECF, ECF-light (processo com teores reduzidos de compostos clorados em relação ao EFC) e TCF, devendo os estudos futuros serem direcionados no aumento de sua eficiência (PESSOTTI et al., 2000).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Todo desenvolvimento do trabalho foi realizado no laboratório de celulose e papel do campus de Itapeva da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

Para o desenvolvimento da pesquisa, foram utilizados cavacos industriais de um híbrido entre as espécies *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, fornecidos por uma empresa de celulose e papel localizada na grande São Paulo.

### 4.2. Métodos

#### 4.2.1. Preparação da matéria-prima

Os cavacos cedidos pela empresa foram submetidos a uma secagem ao ar, até atingirem uma umidade de equilíbrio com o ambiente. Sequencialmente o material foi novamente selecionado em um classificador de “chips” (Figura 12a) visando à remoção dos cavacos finos e dos superdimensionados, por fim, manualmente foram removidos resíduos de casca, cavacos tipo “palito” e possíveis nós, certificando assim uma homogeneidade da matéria-prima (Figura 12b).



(a)

(b)

**Figura 12** – (a) Classificador de cavacos e (b) cavacos selecionados.

#### **4.2.2. Polpação Química**

O número kappa da polpa marrom definido para o desenvolvimento do trabalho foi 17, para tanto foi necessário definir o comportamento do processo de polpação Kraft, realizado em um pré-ensaio que aplicou quatro níveis (13, 15, 17 e 19%) de álcali ativo (A.A.) na polpação, resultando em respectivamente quatro números kappa, possibilitando definir o comportamento do processo de polpação por meio de equações matemáticas, facilitando assim a otimização do A.A. necessário à obtenção do kappa 17.

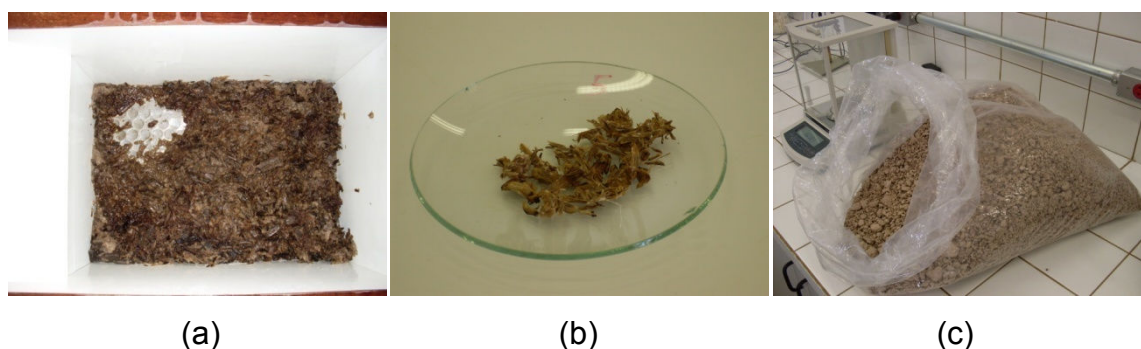
Os processos de polpação foram realizadas em uma autoclave rotativa (digestor), composta por quatro reatores (cápsulas) individuais com capacidade de 1,5L cada, com controles de temperatura e pressão eletrônicos, seguindo as condições apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2 – Condições da polpação Kraft.**

<b>Condição</b>	<b>Grandeza</b>
Álcali ativo	16*
Sulfidez	25%
Relação licor/madeira	4/1
Temperatura máxima	160°C
Tempo até a temperatura máxima (partindo de 80°C)	90 minutos
Tempo na temperatura máxima	90 minutos
Massa seca de cavacos por cápsula	150 g
Fator H (entre 80°C e 160°C)	92
Fator H total	690

\*Otimizado para kappa 17;

Após o processo de polpação, a polpa foi lavada visando-se a remoção do licor negro retido nas fibras (Figura 13a), seguida da completa individualização das fibras a partir de um liquidificador laboratorial e finalmente a massa sofreu uma depuração, em um depurador laboratorial com aberturas internas de 0,2 mm, objetivando a eliminação dos rejeitos (cavacos mal cozidos) do processo (Figura 13b). Todo o processo descrito foi conduzido em baixíssima consistência, portanto para o acondicionamento da massa procedeu-se um deságue em equipamento centrífugo, onde a massa resultante foi acondicionada (Figura 13c) e o valor de absolutamente seco foi aferido.



**Figura 13 – (a) Massa ao fim da polpação, (b) rejeitos coletados na depuração e (c) polpa marrom acondicionada após deságue.**

### **4.2.3. Branqueamento**

Para o branqueamento da polpa celulósica foram adotadas duas seqüências distintas de branqueamento ECF, sendo elas: OD<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P (referência) e OA<sub>HT</sub>D<sub>0</sub>(E+P)D<sub>1</sub>P (ácida), as condições em que se procedeu cada etapa são apresentadas nos subitens 4.2.3.1 a 4.2.3.5, para esta etapa os experimentos foram realizados em duplicata.

Os procedimentos básicos em todas as etapas foram realizados da seguinte forma: a partir do conhecimento da massa absolutamente seca (a.s.) da polpa, calculam-se os volumes dos reagentes (cargas de branqueamento, apresentadas nas tabelas dos próximos subitens) e de água necessários. Os reagentes foram misturados ao volume de água, e a solução resultante foi colocada juntamente com a polpa em um saco de polietileno, sequencialmente a massa foi vigorosamente misturada visando a completa homogeneização dos químicos de branqueamento sobre a polpa, e posteriormente o pH da massa era aferido.

O saco lacrado com a polpa foi encaminhado ao forno de microondas, visando seu aquecimento até a temperatura determinada da etapa, e em seguida encaminhado ao banho de vapor já pré-aquecido na temperatura desejada.

No final da etapa (transcorrido determinado tempo) o conteúdo do saco foi transferido para um saco de tecido onde o licor de branqueamento residual foi recolhido para posteriores análises, e por fim a polpa era lavada com 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada a.s. de polpa, sendo acondicionado por fim em sacos plásticos e sob refrigeração após seu deságue (até aproximadamente 30% de consistência). Lembrando que ao final de toda etapa, a massa resultante era aferida e uma pequena amostra era recolhida para o cálculo do a.s.

Para a realização de algumas etapas, previamente foram utilizadas mini-amostras do material celulósico, visando a otimização das condições finais ou iniciais almejadas.

#### 4.2.3.1. Deslignificação com oxigênio

Consistiu na primeira etapa de branqueamento, alvo principal deste estudo, cuja foi desenvolvida conforme as informações da Tabela 3, no mesmo equipamento utilizado no processo de polpação, graças ao controle eletrônico de temperatura e acessórios para injeção do gás oxigênio de alta pureza (Figura 14).

**Tabela 3** – Condições do branqueamento com oxigênio.

<b>Condição</b>	<b>Grandeza</b>
Consistência (%)	10
Tempo (min)	60
Temperaturas (°C)	90 / 95 / 100 / 105
Pressão inicial de O <sub>2</sub> (kPa)	500
Carga de O <sub>2</sub> (kg/t polpa a.s.)	20
Carga de NaOH (kg/t polpa a.s.)	20

Diferentemente das etapas posteriores de branqueamento, a massa já homogeneizada na consistência correta com os químicos, não foi aquecida no forno de microondas, sendo encaminhada diretamente aos reatores do digestor, onde foi progressivamente aquecida até o patamar desejado, e somente neste patamar o gás oxigênio foi injetado, e o tempo de reação foi efetivamente controlado.

Ao final desta etapa à polpa foi lavada exaustivamente sem controle do consumo de água, principalmente pela dificuldade de remoção da polpa do interior dos reatores.

As polpas resultantes foram identificadas por meio de códigos (considerando-se a sequência de branqueamento), como apresentado abaixo:

- 90R: Polpa deslignificada com oxigênio a 90°C e branqueada pela sequência referência;
- 90A: Polpa deslignificada com oxigênio a 90°C e branqueada pela sequência ácida;
- 95R: Polpa deslignificada com oxigênio a 95°C e branqueada pela sequência referência;

- 95A: Polpa deslignificada com oxigênio a 95°C e branqueada pela sequência ácida;
- 100R: Polpa deslignificada com oxigênio a 100°C e branqueada pela sequência referência;
- 100A: Polpa deslignificada com oxigênio a 100°C e branqueada pela sequência ácida;
- 105R: Polpa deslignificada com oxigênio a 105°C e branqueada pela sequência referência;
- 105A: Polpa deslignificada com oxigênio a 105°C e branqueada pela sequência ácida.



**Figura 14** – Autoclave rotativa com reatores individuais recebendo gás oxigênio para o início da deslignificação.

#### 4.2.3.2. Hidrólise ácida

Esta etapa visou principalmente à remoção dos ácidos hexenurônicos, formados durante a polpação Kraft, o que possibilitou uma redução do número kappa da polpa. Além disso, sua inclusão como etapa de branqueamento em uma das sequências, implica em reduções nos custos de branqueamento, visto que sua inclusão proporcionaria em uma redução do consumo de dióxido de cloro em etapas posteriores do processo que utilizam este agente de alvejamento (COLODETTE et al., 1999).

A carga de ácido necessária a etapa foi definida em função do pH inicial desejado, esse procedimento foi realizado a partir de pequenas amostras (reproduzindo as condições desejadas), onde foi possível definir o valor da carga que foi aplicada. As condições de trabalho utilizadas são apresentadas na Tabela 4, e a etapa de branqueamento é ilustrada pela Figura 15.

**Tabela 4** – Condições de trabalho na etapa de hidrólise ácida.

<b>Condição</b>	<b>Grandeza</b>
Consistência (%)	10
Tempo (min)	120
Temperatura (°C)	95
Carga de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t polpa a.s.)	8,5*

\*Otimizado para pH inicial 3;



**Figura 15** – Banho termostático no processo de branqueamento.

#### **4.2.3.3. Dioxidação**

As etapas que envolvem a utilização do dióxido de cloro são denominadas  $D_0$  e  $D_1$ , com condições utilizadas apresentadas na Tabela 5. Nesta etapa também foi necessária a utilização de mini-amostras para definir as condições iniciais para se obter as condições finais desejadas.

Este tipo de estágio (Figura 16) é muito utilizado devido à preservação da viscosidade, porém a custos da geração de compostos organoclorados de dispendioso tratamento.

**Tabela 5** – Condições utilizadas nas etapas de branqueamento com dióxido de cloro.

Condição	Grandeza			
	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>
Consistência (%)	10	10	10	10
Tempo (min)	30	30	180	180
Temperatura (°C)	60	60	70	70
Fator kappa (%)	0,2	0,2	-	-
Carga de ClO <sub>2</sub> (kg/t polpa a.s.) <sup>*</sup> como Cl <sub>2</sub>	90	18,0	22,7	
	95	17,0	21,8	15
	100	16,8	21,4	15
	105	14,2	21,1	
Carga de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t polpa a.s.)	-	4 <sup>**</sup>	0,5 <sup>***</sup>	0,5 <sup>***</sup>
Carga de NaOH (kg/t polpa a.s.)	2 <sup>**</sup>	-	-	-

<sup>1</sup> Seqüência ausente de hidrólise ácida;

\* Produto entre o fator kappa e número kappa;

\*\* Otimizado para pH final entre 2,5 e 3;

\*\*\* Otimizado para pH final entre 3,5 e 4;



(a)



(b)

**Figura 16** – (a) Aplicação da carga de dióxido de cloro e (b) polpa após o processo D<sub>0</sub>.

#### 4.2.3.4. Extração alcalina oxidativa

Esta etapa intermediária, entre o D<sub>0</sub> e D<sub>1</sub>, teve como objetivo efetuar uma limpeza na polpa, removendo os compostos degradados em D<sub>0</sub>. As condições utilizadas são apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6** – Condições da extração alcalina oxidativa do branqueamento.

Condição	Grandeza	
	E+P	E+P <sup>1</sup>
Consistência (%)	10	10
Tempo (min)	60	60
Temperatura (°C)	75	75
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t polpa a.s.)	3,0	3,0
Carga de NaOH (kg/t polpa a.s.)	10,0*	12,0*

<sup>1</sup> Seqüência ausente de hidrólise ácida;

\* Otimizado para pH inicial 12;

#### 4.2.3.5. Peroxidação alcalina

O peróxido como agente principal de branqueado foi utilizado nesta última etapa devido ao seu grande poder de alveamento, graças a modificação das estruturas químicas e não pela remoção (reação de degradação) dos grupos cromóforos. As condições em que as polpas foram submetidas são reportadas na Tabela 7.

**Tabela 7** – Condições da etapa de peroxidação.

Condição	Grandeza	
	P	P <sup>1</sup>
Consistência (%)	10	10
Tempo (min)	120	120
Temperatura (°C)	90	90
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t polpa a.s.)	3,0	3,0
Carga de NaOH (kg/t polpa a.s.)	4,5*	4,5*

<sup>1</sup> Seqüência ausente de hidrólise ácida;

\* Otimizado para pH final 11;

#### 4.2.4. Procedimentos e parâmetros analíticos

Todos os procedimentos, metodologias e parâmetros para análise e coleta de resultados utilizados ao longo do processo de branqueamento são apresentados na Tabela 8 e nos subitens que seguem.

**Tabela 8** – Procedimentos normatizados utilizados nas atividades de branqueamento.

<b>Procedimento</b>	<b>Norma</b>
Álcali efetivo residual (Licor Negro)	SCAN-N 33 - 94
Alvura (A.D.* ) e Reversão de alvura**	TAPPI T452 om - 02
	TAPPI T525 om - 02
	TAPPI T218 sp - 02
Formação de folha para teste óptico	TAPPI T272 sp - 02
	TAPPI T236 om - 99
Número kappa	TAPPI 236 om - 99
Opacidade	TAPPI T519 om - 02
Residual de ClO <sub>2</sub>	KRAFT (1967)
Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KRAFT (1967)
Viscosidade	TAPPI T230 om - 99

\* Antes do processo de reversão;

\*\* Alvura O.D. (após envelhecimento a 105±3°C por uma hora);

##### 4.2.4.1. Rendimentos

Ao longo do processo de obtenção das polpas branqueadas, vários rendimentos foram calculados visando o acompanhamento e verificação do desempenho das etapas, sendo mais bem apresentados nos dois subitens a seguir.

#### 4.2.4.1.1. *Rendimento depurado e total*

Para que fosse possível calcular os rendimentos, foi necessária uma boa estimativa das massas secas das polpas que se encontravam úmidas. O percentual de massa seca (absolutamente seco) é calculada pela Equação 1, a partir de pequenas amostras secas em estufa ( $105\pm 3^\circ\text{C}$ ) por um período de 24 horas (ou até estabilização da massa) tiveram sua massa aferida.

$$\text{a. s.} = \frac{m_s}{m_u} \times 100$$

**Equação 1**

**Onde:** a.s. – Teor de absolutamente seco (%);

$m_s$  – Massa seca (g);

$m_u$  – Massa úmida (g).

O rendimento depurado do processo de polpação é dado pela Equação 2 e o rendimento total pela Equação 3. Os rejeitos coletados no depurador foram secos em estufa.

$$\eta_D = \frac{m_{sf}}{m_{si}} \times 100$$

**Equação 2**

**Onde:**  $\eta_D$  – Rendimento depurado (%);

$m_{sf}$  – Massa seca final calculada da polpa (g);

$m_{si}$  – Massa seca inicial calculada da polpa (g).

$$\eta_T = \frac{m_{sf} + m_{sr}}{m_{si}} \times 100$$

**Equação 3**

**Onde:**  $\eta_T$  – Rendimento total (%);

$m_{sr}$  – Massa seca de rejeitos (g).

#### 4.2.4.1.2. *Rendimento do branqueamento*

O rendimento parcial, calculado entre os estágios de branqueamento é dado pela Equação 4, já o rendimento total do branqueamento e do processo completo é fornecido respectivamente pelas Equações 5 e 6.

$$\eta_P = \frac{m_{sd}}{m_{st}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

**Onde:**  $\eta_P$  – Rendimento parcial da etapa de branqueamento (%);

$m_{sd}$  – Massa seca de polpa calculada após etapa de branqueamento (g);

$m_{st}$  – Massa seca de polpa calculada antes da etapa de branqueamento (g).

$$\eta_B = \eta_{P1} \times \eta_{P2} \times \dots \times \eta_{Pn} \quad \text{Equação 5}$$

**Onde:**  $\eta_B$  – Rendimento total do branqueamento (%);

$\eta_{P1}$  – Rendimento parcial da primeira etapa de branqueamento (%);

$\eta_{P2}$  – Rendimento parcial da segunda etapa de branqueamento (%);

$\eta_{Pn}$  – Rendimento parcial da última etapa de branqueamento (%).

$$\eta = \eta_D \times \eta_B \quad \text{Equação 6}$$

**Onde:**  $\eta$  – Rendimento total do processo de polpação e branqueamento (%).

#### 4.2.5. *Refino e formação das folhas*

O processamento mecânico da polpa foi realizado em um moinho do tipo PFI (Figura 17a), onde se objetivou um grau de refino (drenabilidade) de 40°SR (aferido no equipamento da Figura 17b) para alguma das polpas. Por meio da definição da curva de refino para cada amostra foi possível definir o número mínimo

de revoluções para o refino das amostras. Cada amostra para realização do refino continha 30g a.s. de material, o restante da massa era água, visando atingir a consistência de 10%. Um detalhe importante é que todas as polpas permaneceram hidratadas por um período mínimo de quatro horas, visando o melhor desempenho da fibra perante o refino, ou seja, redução na formação de “finos” devido ao corte excessivo da fibra menos flexível (não sofreu processo de inchamento).



(a)

(b)

**Figura 17** – (a) Moinho PFI utilizado no refino e (b) equipamento de Shopper Riegler.

Após a realização de todos os refinamentos das polpas, foram confeccionados 12 corpos-de-prova circulares, com gramatura específica de 60g/m<sup>2</sup> para possibilitar a realização dos ensaios físicos e mecânicos. A confecção das folhas ocorreu segundo a norma TAPPI T205 sp-95, em uma formadora automática demonstrada na Figura 18a, ocorrendo posterior secagem das folhas em ambiente controlado (Figura 18b).

Após o período de secagem, as folhas foram selecionadas, onde possíveis defeitos de formação ou folhas com gramatura inadequada foram descartadas.



(a)



(b)

**Figura 18** – (a) Formadora automática de folhas e (b) suporte para secagem das folhas.

#### **4.2.6. Testes**

Os testes em que as folhas de cada polpa foram submetidas seguiram as metodologias impostas pelas normas arroladas na Tabela 9.

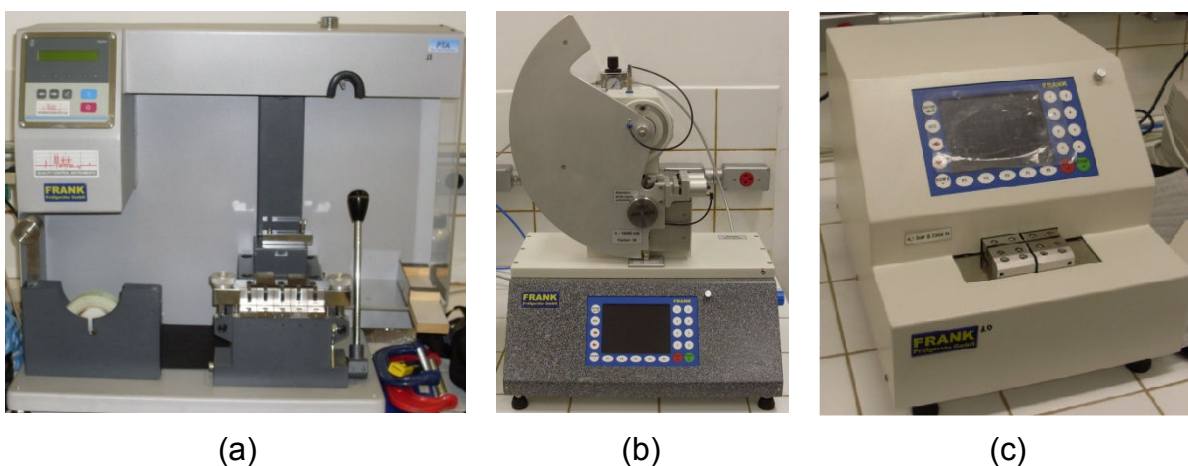
**Tabela 9 – Normas relativas aos ensaios físicos e mecânicos**

<b>Procedimento</b>	<b>Norma</b>
Ascensão Capilar	ISO 8787
Gramatura	TAPPI T410 om - 98
Lisura	TAPPI T479 cm - 99
Resistência a Compressão	TAPPI T826 pm - 92
Resistência ao rasgo	TAPPI T414 om - 98
Resistência interna	TAPPI T569 pm - 00

#### **4.2.6.1. Mecânicos**

Os ensaios mecânicos realizados foram o de resistência interna, resistência ao rasgo e resistência à compressão, cujos equipamentos são mostrados na Figura 19. Vale enfatizar que para cada tipo de ensaio eram necessário corpos-de-prova com dimensões específicas, que foram obtidos através de cortes (por meio de uma guilhotina) dos papéis circulares (160 mm de diâmetro) formados previamente.

Esta categoria mediante as outras, é considerada a mais importante, pois caracterizam os papéis devido a sua resistência a uma série de esforços, os quais são exigidos diariamente em sua utilização, permitindo uma qualificação do papel.



**Figura 19** – Conjunto de equipamentos de ensaios mecânicos: (a) Resistência Interna; (b) Resistência ao Rasgo; (c) Resistência à Compressão.

#### 4.2.6.2. Físicos

Os testes físicos têm a função básica de complementar os ensaios mecânicos. Muitas vezes dependendo da aplicação, as características mecânicas não são prioritárias, então as características físicas da polpa podem ser determinantes na utilização para determinado fim.

Neste trabalho, os ensaios físicos realizados foram o de lisura e de ascensão capilar, onde os equipamentos utilizados podem ser visualizados na Figura 20.



(a)



(b)

**Figura 20** – Equipamentos para os ensaios físicos: (a) Lisura e (b) Ascensão Capilar.

#### 4.2.6.3. Ópticos

Os ensaios ópticos não foram realizados após o refino da polpa, mas sim ao final da última etapa de branqueamento, através dos procedimentos já listados na Tabela 8, que qualificaram os aspectos visuais da polpa, por meio da alvura, opacidade e reversão de alvura. Estes três ensaios foram realizados em um único equipamento óptico, o Datacolor, como mostrado na Figura 21.



**Figura 21** – Datacolor da ELREPHO.

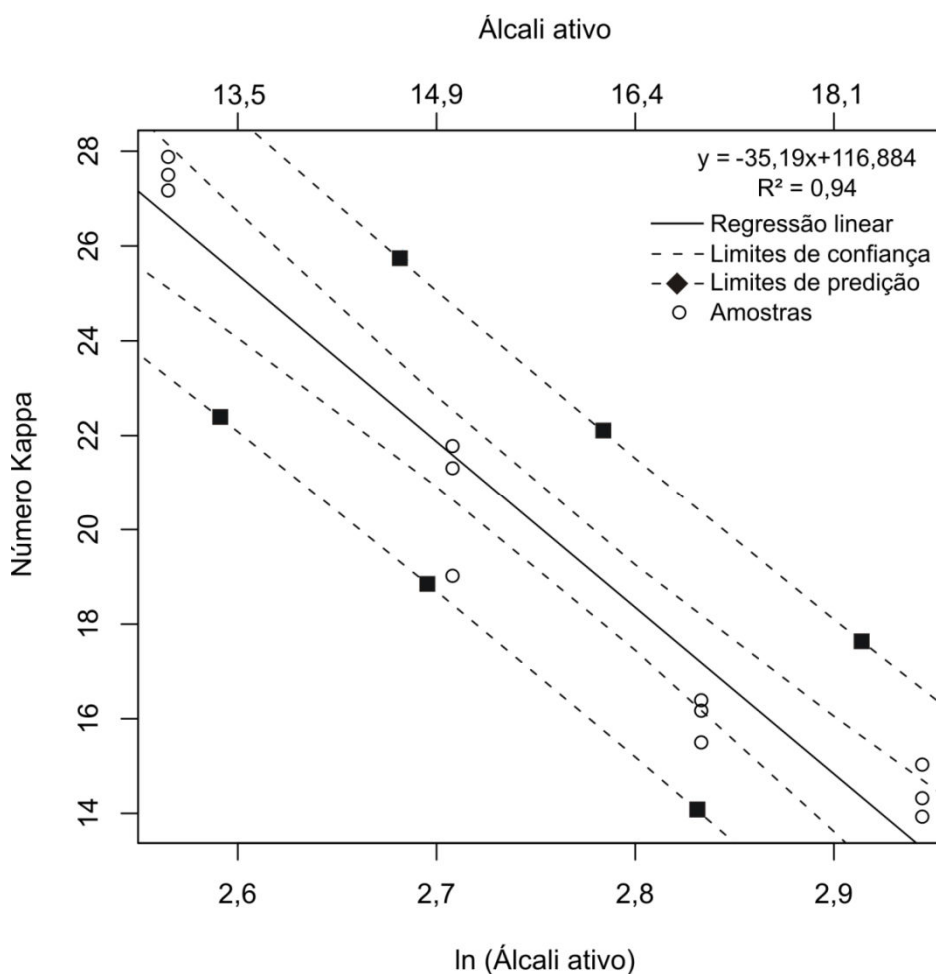
#### **4.2.7. Ferramentas estatísticas**

Para a realização das análises estatísticas e geração dos gráficos foram utilizados planilhas eletrônicas (Excel – Pacote Microsoft Office) e o software livre estatístico R (Versão 2.0.1, ISBN 3-900051-07-0), quando necessário os resultados foram calculados para níveis de 5% de significância (95% de confiança).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Processo de polpação

O número kappa 17 que era almejado para a polpa marrom, foi obtido a partir de testes com quatro níveis de álcali ativo (13%, 15%, 17% e 19%), onde após o desenvolvimento do processo de polpação obtiveram-se seus respectivos números kappa. O teste possibilitou a construção da curva, que relaciona álcali ativo e número kappa, descrita pela equação  $y = 110,1e^{-0,11x}$  ( $R^2=0,96$ ), onde após ajuste linear foi resultou no gráfico apresentado na Figura 22.



**Figura 22** – Comportamento da polpação Kraft mediante a matéria-prima utilizada.

A partir dos limites de predição para kappa 17 (fornecido pelo software estatístico R) temos que o álcali ativo a ser utilizado se encontra na faixa entre 15,6 a 18,7, adotando o valor de 16, resultou em um número kappa  $17,4 \pm 0,55$ .

Os resultados médios para o processo de polpação são apresentados na Tabela 10, cuja massa produzida foi suficiente para a realização de todos os processos da pesquisa.

**Tabela 10** – Resultados para o processo de polpação Kraft.

<b>Resultados</b>	<b><math>\bar{y}</math></b>	<b>s</b>	<b>p*</b>	<b>n</b>
pH licor branco	13,0	0,050	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3
pH licor negro	12,8	0,074	0,035	3
Álcali efetivo residual (g/L de NaOH)	8,9	0,044	$2,2 \cdot 10^{-16}$	3
Rendimento total (%)	54,4	0,49	0,89	3
Rendimento depurado (%)	54,3	0,46	0,91	3
Alvura (% ISO)	39,2	0,43	0,20	3
Viscosidade (mPa.s)	54,6	1,7	0,33	3
Teor de sólidos no licor negro (%)	15,8	0,31	0,30	3

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

Analisando os resultados do processo de polpação é possível verificar um bom desempenho, primeiramente o rendimento foi bastante alto, acima dos valores médios de 50 a 51% encontrados na literatura, outro detalhe foi à degradação eficiente da lignina refletindo em alvuras maiores e uma conservação dos carboidratos, resultando em uma viscosidade alta, ou seja, a polpação Kraft para as condições apresentadas apresentou boa seletividade.

## 5.2. Branqueamento

Os resultados completos referentes ao processo de branqueamento são apresentados no Apêndice A (Tabelas A1 até A10), e nos itens a seguir.

### 5.2.1. Deslignificação com oxigênio

Os efeitos referentes à variação de temperatura em quatro patamares (90°C, 95°C, 100°C e 105°C) no processo de deslignificação com oxigênio são apresentados nas Figuras 23 a 26.

Os gráficos foram construídos a partir dos dados que constam na Tabela 10 e Tabela 1A (Apêndice A), aplicados nas Equações de 7 a 10.

$$A_g = \frac{A_f - A_i}{A_i} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

**Onde:**  $A_g$  – Ganho de alvura (%);

$A_f$  – Alvura após deslignificação (%ISO);

$A_i$  – Alvura da polpa marrom (%ISO).

$$\varepsilon = \frac{n_{ki} - n_{kf}}{n_{ki}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

**Onde:**  $\varepsilon$  – Eficiência de deslignificação (%);

$n_{ki}$  – Número kappa da polpa marrom;

$n_{kf}$  – Número kappa após deslignificação.

$$v_c = \frac{v_i - v_f}{v_i} \times 100$$

Equação 9

**Onde:**  $v_c$  – Perda de viscosidade (%);

$v_i$  – Viscosidade da polpa marrom (mPa.s);

$v_f$  – Viscosidade após a deslignificação (mPa.s).

$$S = \frac{n_{ki} - n_{kf}}{v_i - v_f} \times 100$$

Equação 10

**Onde:**  $S$  – Seletividade (%).

Estes quatro parâmetros de avaliação se traduzem individualmente da seguinte maneira:

- O ganho de alvura indica o número de pontos de alvura que foram aumentados após a deslignificação em relação à alvura da polpa marrom.
- A eficiência se trata da perda de unidades de número kappa em relação à condição inicial, que no caso é o kappa 17 da polpa marrom.
- A perda de viscosidade é a redução de viscosidade devido o processo de deslignificação com oxigênio em relação à viscosidade da polpa marrom.
- O último parâmetro, a seletividade, estabelece a relação entre os teores de lignina (número kappa) e carboidratos (viscosidade) removidos da polpa após o processo de deslignificação, a partir das características da polpa marrom.

Em um processo ideal de deslignificação com oxigênio visa-se, portanto, uma porcentagem alta de ganho de alvura, eficiência de deslignificação e seletividade com mínimas perdas percentuais de viscosidade, ou seja, remover toda massa de lignina sem remover nenhuma massa de carboidrato.

Analisando o comportamento dos gráficos (Figura 23 e 25) é possível dizer que a ampliação da temperatura torna o processo de deslignificação mais intenso, resultando em uma maior remoção de lignina e conseqüente degradação de carboidratos.

A temperatura de 105°C tem grande poder de deslignificação e conseqüente alvejamento, já a 90°C caracteriza-se pela preservação dos carboidratos e menor poder de deslignificação.

Um aumento de 15°C no desenvolvimento do processo (90°C para 105°C) acarretou em um aumento na eficiência de deslignificação na ordem de 4,5%, o que proporcionou um ganho de alvura de 12,2%, devido a principalmente a remoção das estruturas fenólicas não condensadas, porém a custa de uma redução na seletividade em 0,9% e conseqüente perda de 8% na viscosidade refletindo diretamente no rendimento do estágio, (os rendimentos podem ser visualizados na Tabela A1). As ampliações das taxas de deslignificação também podem ser notadas pelo aumento no teor de sólidos dissolvidos no licor residual da deslignificação como apresentado na Tabela A1.

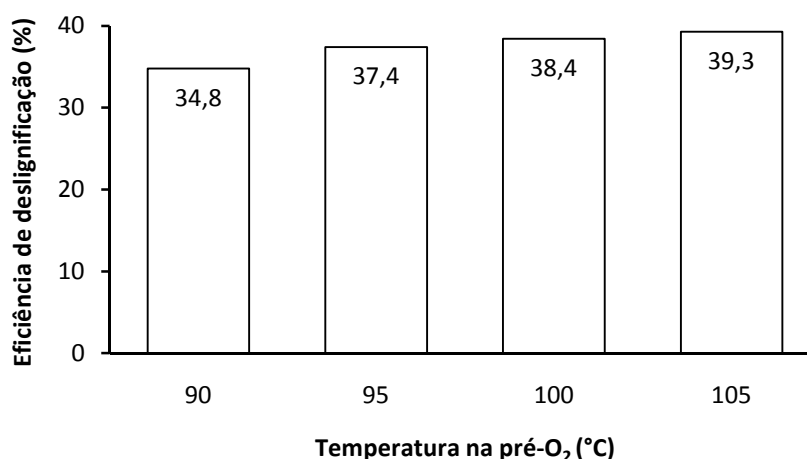
Na Tabela A1 é possível também verificar que o pH inicial do meio variava entre 12,5 e 12,6, e após o desenvolvimento das reações atingiu valores entre 12,2 e 11,4 para 90°C e 105°C respectivamente, a maior quantidade de lignina removida em maiores temperaturas torna o pH do meio menor, devido ao caráter ácido advindo de seus grupos de constituição.

Devido à ausência do emprego de aditivos (químicos protetores dos carboidratos) na pré-O<sub>2</sub>, a degradação dos carboidratos foi bastante intensificada pelos radicais livres formados ao longo do processo, essa característica justifica as grandes perdas de viscosidade que ultrapassam os 40%.

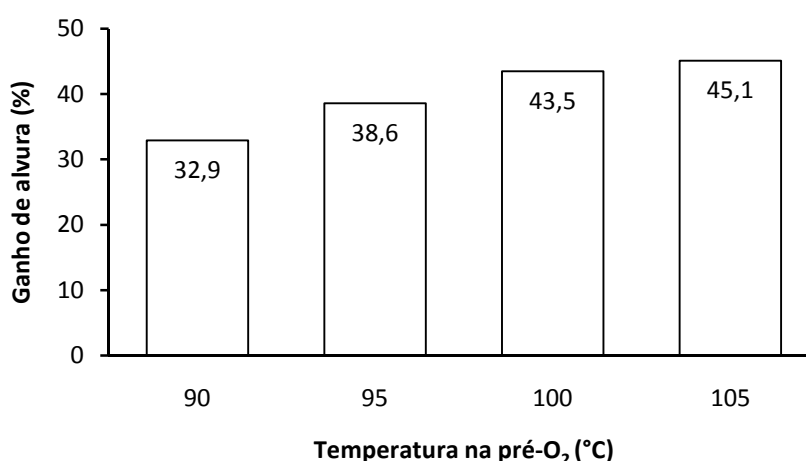
Os efeitos térmicos nas características da polpa, na pré-O<sub>2</sub>, podem ser descritos para o ganho de alvura e eficiência de deslignificação, da seguinte forma: Em menores temperaturas de trabalho, os efeitos de pequenas ampliações da temperatura refletem de forma mais pronunciada na polpa, já em acréscimos de mesma proporção em temperaturas mais elevadas o efeito na polpa é bastante limitado, porém se levado em consideração toda amplitude de variação térmica seu efeito é grandemente aumentado pela temperatura. Por exemplo, um aumento de 90°C para 95°C gerou um ganho de alvura de 5,7, enquanto que de 100°C para 105°C o ganho é de apenas de 1,6, porém no total foi de 12,2.

Avaliando somente este processo, a melhor temperatura a ser praticada seria alguma das intermediárias (95°C ou 100°C), a fim de equilibrar o ganho de alvura e eficiência de deslignificação contra a perda de seletividade e viscosidade

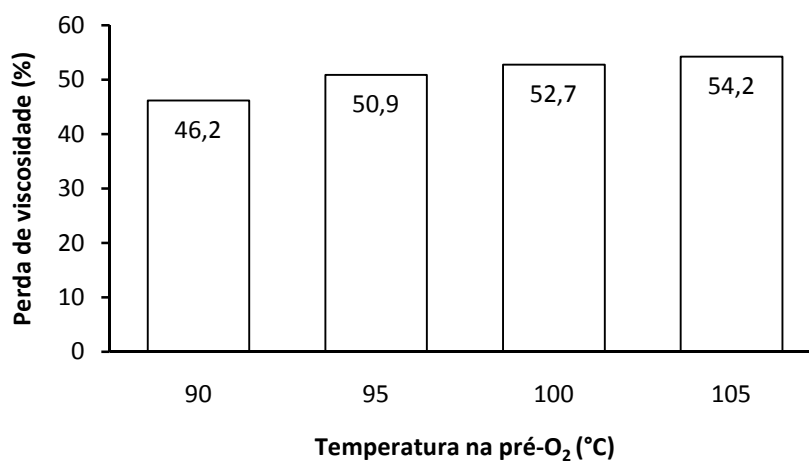
em relação às temperaturas limites de análise (90°C e 105°C), ou seja, a polpa obtida a 90°C possui melhor viscosidade, mas ainda possui mais lignina que as outras amostras, o que irá gerar um maior consumo de reagentes de branqueamento ao longo da sequência, já a polpa de 105°C encontra-se mais degradada apesar de sua maior alvura, podendo dar origem a polpas fora dos padrões mínimos exigidos de viscosidade ao final de todo processo.



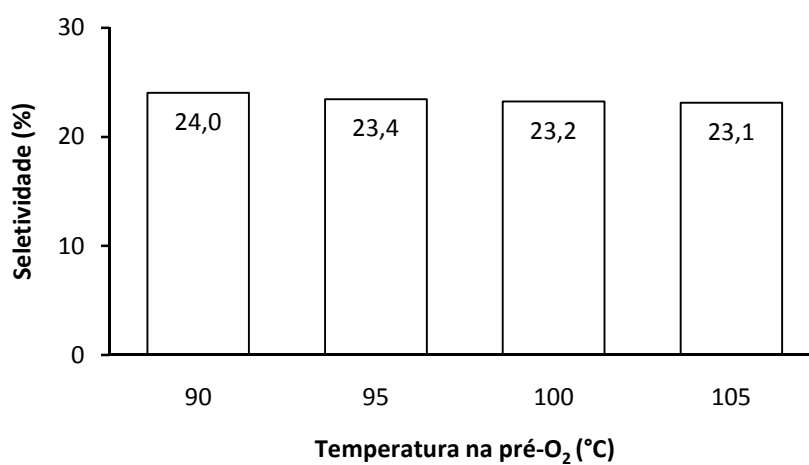
**Figura 23** – Eficiência de deslignificação da pré-O<sub>2</sub>.



**Figura 24** – Ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub>.



**Figura 25** – Perda de viscosidade na pré-O<sub>2</sub>.



**Figura 26** – Seletividade na pré-O<sub>2</sub>.

### 5.2.2. Sequência ECF

Os processos de branqueamento conduzidos por meio de duas seqüências do tipo ECF, iniciadas pela pré-O<sub>2</sub> visaram atingir no mínimo os 90%ISO de alvura. Um exemplo do ganho de alvura visual pode ser observado na Figura 27, referente à seqüência ácida. O comportamento completo de cada branqueamento, em relação as propriedade analisadas, pode ser observado nas Figuras 28 a 35.



**Figura 27** – Crescimento do alveamento na seqüência com hidrólise ácida.

Analisando os dados do processo de branqueamento é possível verificar que ambas seqüências atingiram o objetivo principal, uma alvura mínima de 90%ISO.

Comparando as seqüências, observou-se que as alvuras finais estabeleceram-se acima dos 91%ISO para todas as amostras, contanto os valores da seqüência referência foram na média de três décimos maiores, com relação a opacidade não houve maiores diferenças entre os tratamentos, onde estabeleceram próximo aos 100%. A reversão de alvura também não pareceu ser manipulada pelo tipo de seqüência adotada. Já o número kappa é influenciado por esta variável, onde na seqüência referência se apresentou levemente maior (em média 1,2 números kappa), em relação a seqüência ácida. O alveamento livre da etapa de hidrólise ácida resultou em ganhos médios de 3,3 mPa.s de viscosidade com base no outro processo de alveamento. O rendimento de ambos os processos estabeleceu-se acima dos 50%, porém a seqüência referência teve leve superioridade de 1%, em média, no ganho de rendimento.

Analisando as sequências utilizadas vê-se que os resultados são bastante próximos, onde o alveamento de referência atingiu melhores resultados, com exceção do número kappa, visto que na sequência ácida seus valores foram inferiores.

Com relação a cada etapa de alveamento, pode-se verificar os seguintes comportamentos, baseados nas Figuras 28 a 35.

- Designificação com oxigênio: Apresentou grande capacidade de alveamento da polpa, com redução significativa de número kappa, excessiva degradação dos carboidratos e rendimento compatível as outras etapas.
- Hidrólise ácida: Demonstrou-se com baixíssima capacidade no ganho de alvura, com bom desempenho na redução de números kappa da polpa, porém agravou a perda de viscosidade e conseqüentemente reduziu o rendimento.
- Primeira dioxidação: A etapa refletiu em bons ganhos de alvura, leve perda de viscosidade e perda de rendimento moderado.
- Extração oxidativa: Etapa que marcou o início da manutenção nas diversas propriedades, ou seja, no final do processo iniciou-se a tendência das propriedades analisadas se estabilizarem. Estágio marcado por um ganho de alvura reduzido, com complementação e estabilização do número kappa, com perdas muito reduzidas de viscosidade e rendimento.
- Segunda dioxidação e peroxidação: Estas duas últimas etapas das sequências de branqueamento apresentaram comportamento bastantes semelhantes devido ao estado evoluído de alveamento da polpa. Marcadas pelos pequenos ganhos de alvura, perdas de viscosidade e rendimentos, resumidamente, se trataram de etapas para estabilização e finalização das características da polpa.

As diferenças existentes entre as polpas, na pré-O<sub>2</sub>, tenderam a se reduzir, causando uma aproximação dos valores de suas propriedades.

Na alvura constatou-se que a ampliação da temperatura em 5°C gerou ganhos médios de 0,2%ISO.

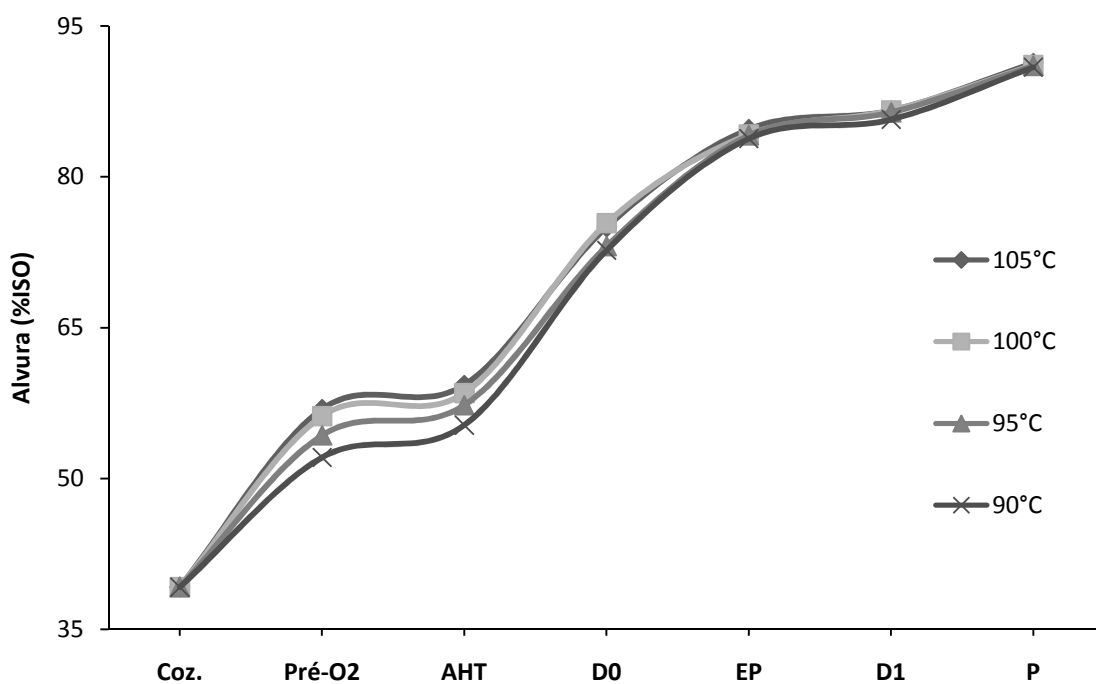
No número kappa, o aumento em 5°C, resultou em aumento (sequência ácida) ou reduções (sequência referência) de 0,3 números kappa, dependendo da sequência. Esse detalhe sobre o kappa pode ser explicado da seguinte forma: o branqueamento com tratamento ácido as polpas, aliadas as menores temperaturas apresentaram no final menores números kappa, ao contrário da seqüência referência onde maiores temperaturas resultaram em menores números kappa.

Este fato pode ser explicado devido à realização da hidrólise ácida em uma das duas sequências, nesta etapa, ocorreu a remoção dos ácidos hexenurônicos – responsáveis juntamente com a lignina pelo número kappa da polpa, porém não apresentam nenhum efeito sobre a coloração da polpa. Essa característica afetou a carga calculada de dióxido a ser aplicada em função do número kappa, portanto as polpas de menor temperatura acabaram recebendo uma maior carga de dióxido (por possuírem maiores números kappas), o que justifica seus menores valores. Justamente a economia de na carga de  $\text{ClO}_2$  acima citada é o que justifica a utilização da etapa ácida no branqueamento.

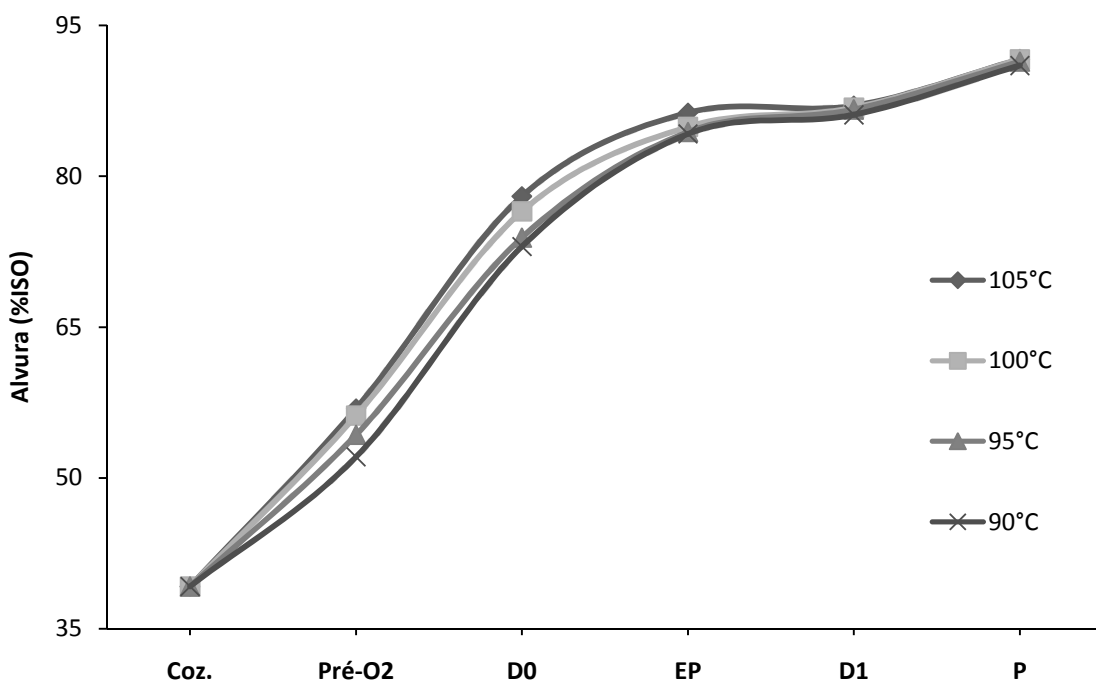
A viscosidade foi afetada na ordem de 0,6 mPa.s por aumentos de 5°C na média entre as polpas, a variação de viscosidade nas temperaturas limites analisadas (comparando 90°C com 105°C) chegou a 1,6 mPa.s (referência) e 1,7 mPa.s (ácida).

Analisando o rendimento total ao longo do processo de cada amostra, constatou-se que aumentos na ordem de 5°C em média reduziram 0,3% o rendimento do processo.

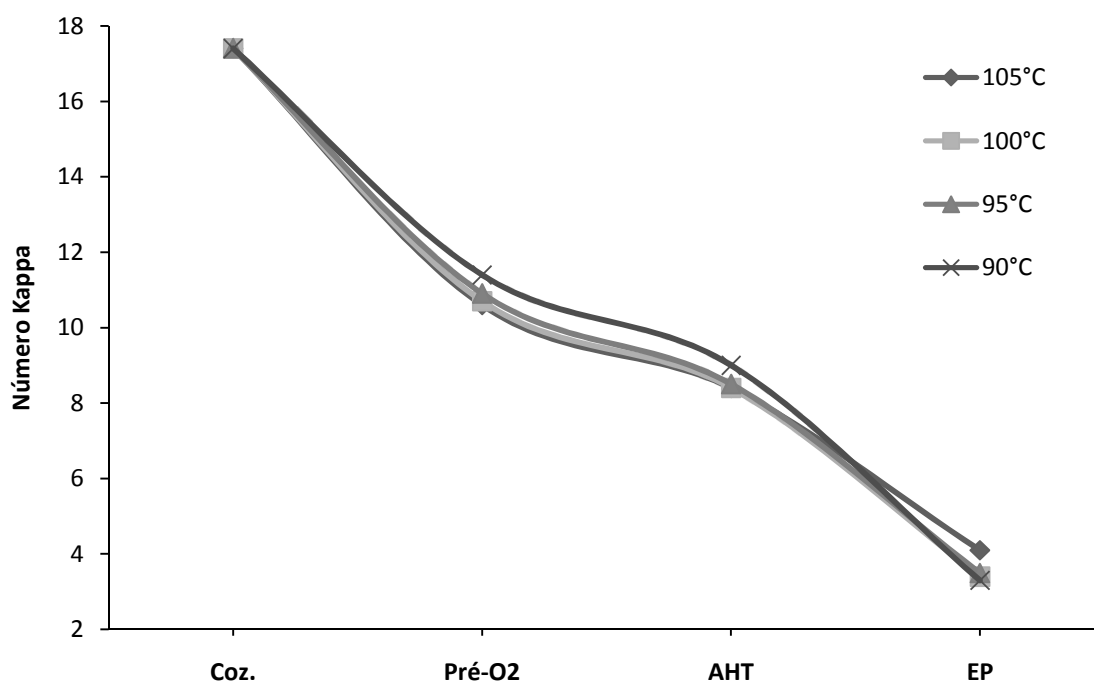
As outras propriedades analisadas como a reversão de alvura e opacidade não demonstraram relações explícitas de influência com a temperatura.



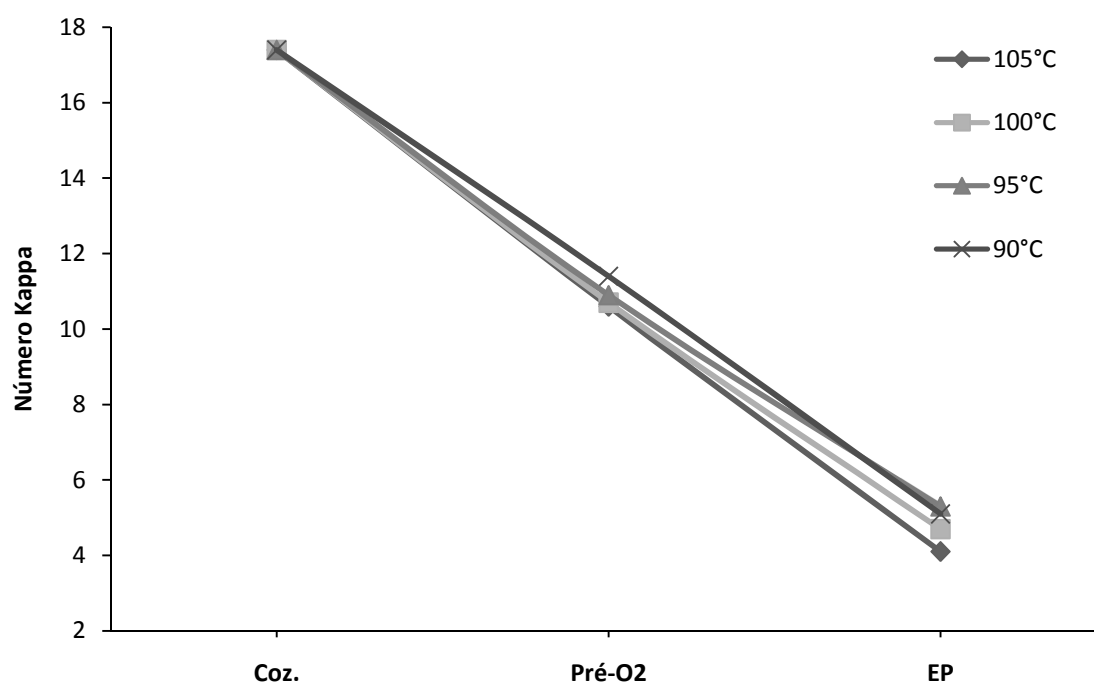
**Figura 28** – Comportamento da alvura ao longo do processo com etapa de hidrólise ácida.



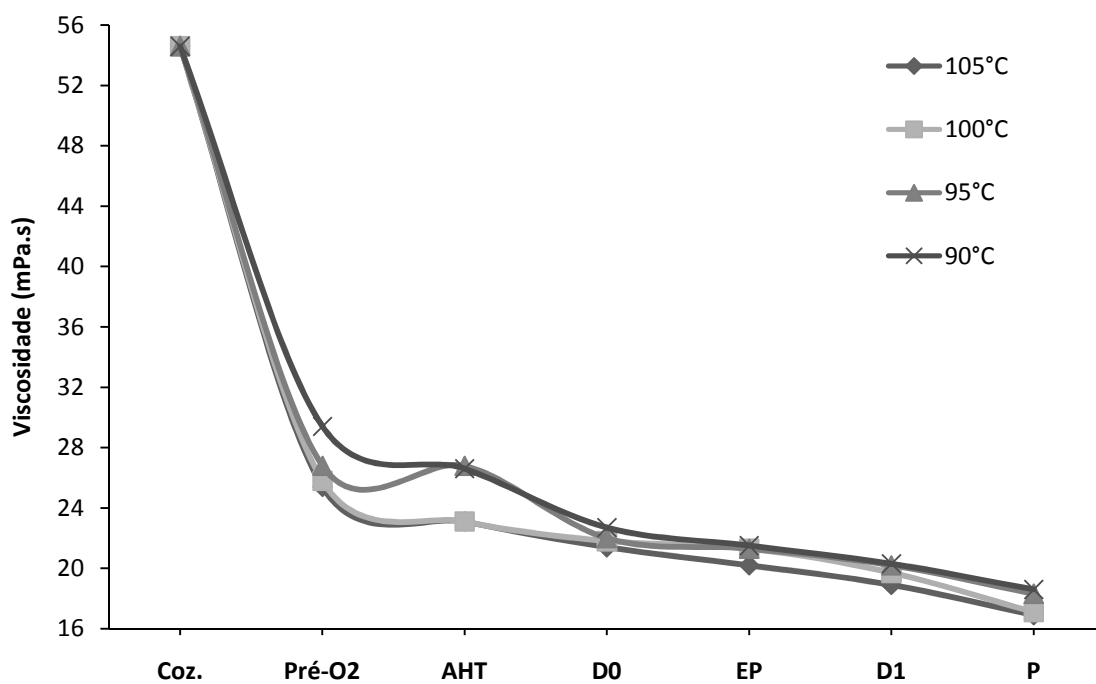
**Figura 29** – Comportamento da alvura ao longo do processo livre de hidrólise ácida.



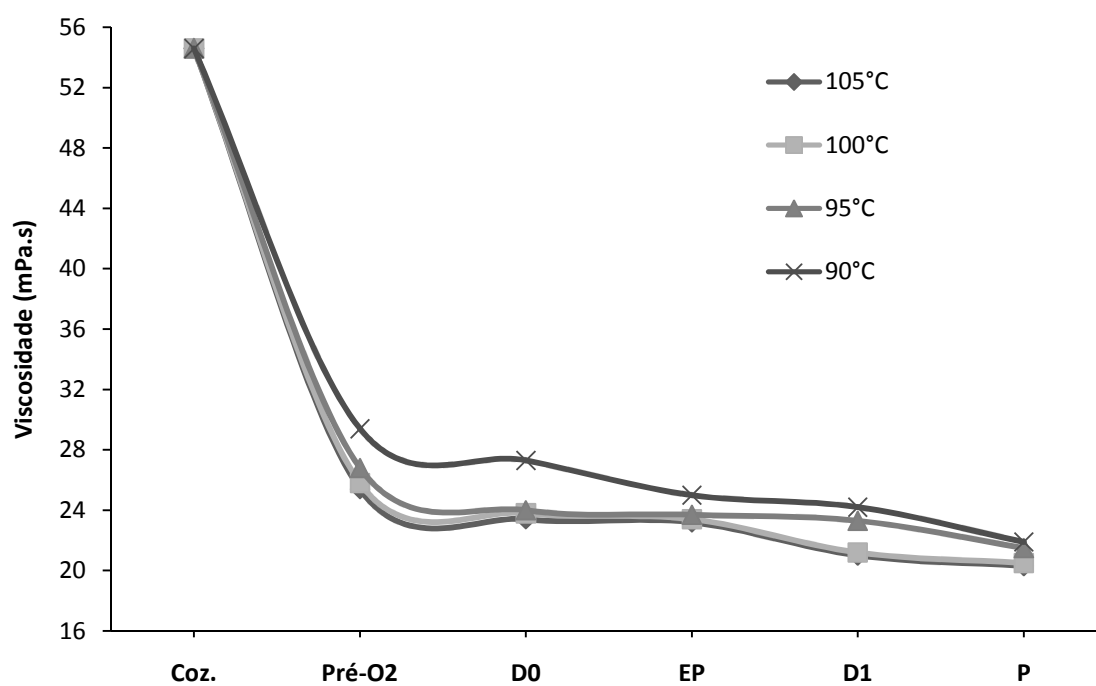
**Figura 30** – Acompanhamento do número kappa no processo com etapa de hidrólise ácida.



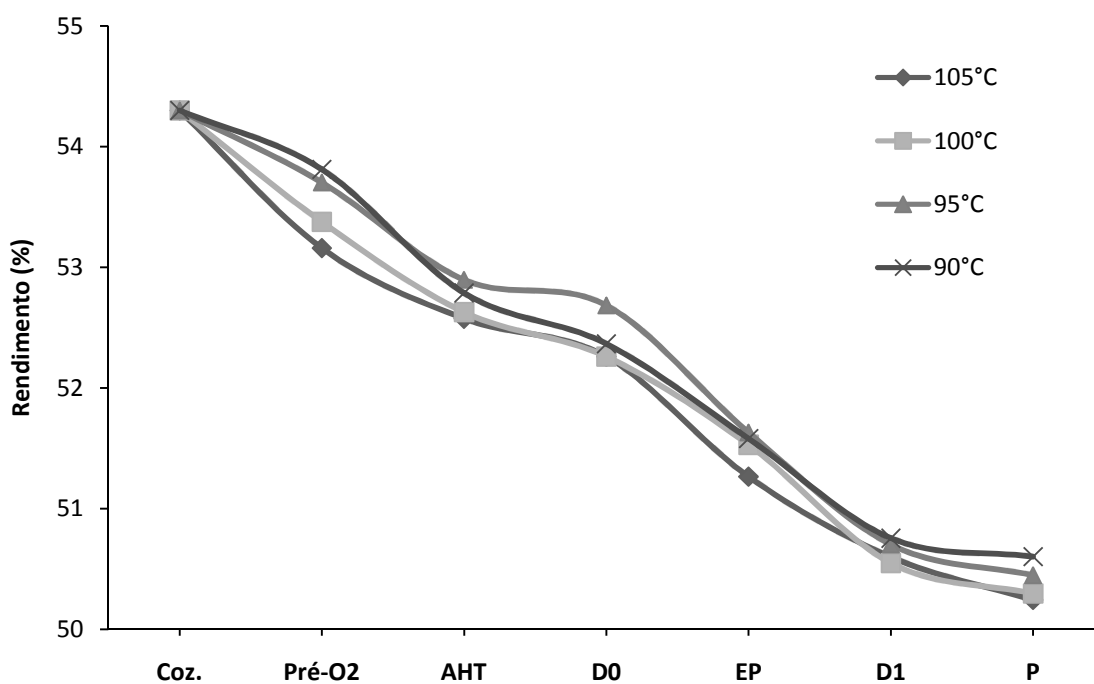
**Figura 31** – Acompanhamento do número kappa no processo livre de hidrólise ácida.



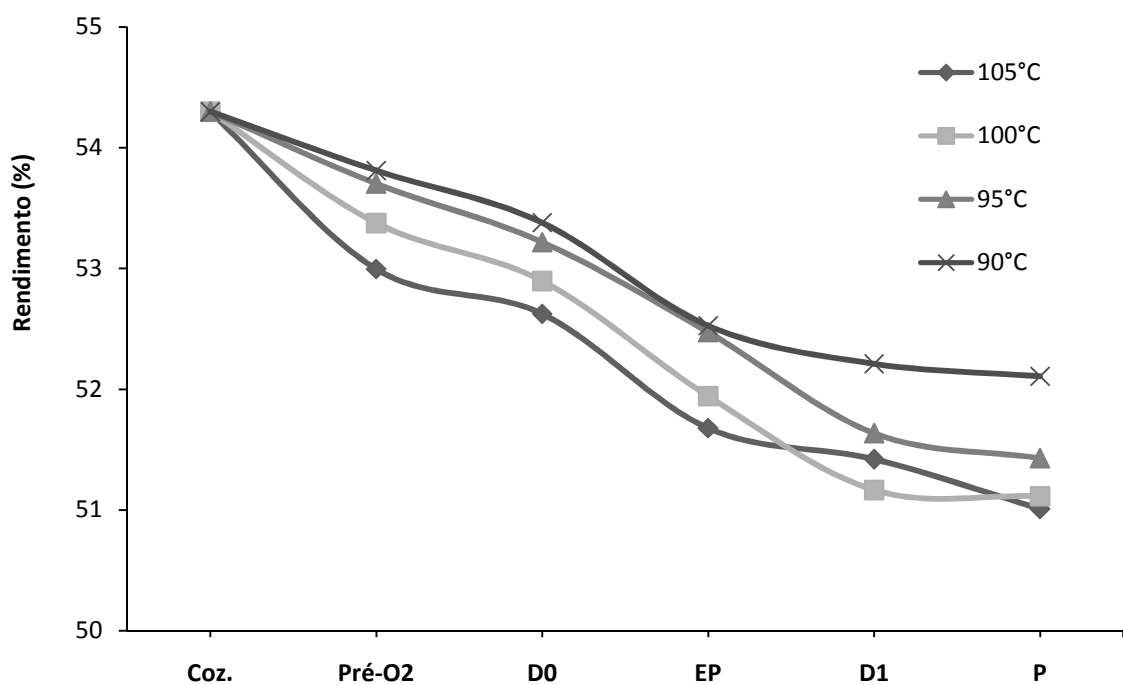
**Figura 32** – Acompanhamento da viscosidade no processo com etapa de hidrólise ácida.



**Figura 33** – Acompanhamento da viscosidade no processo livre de hidrólise ácida.



**Figura 34** – Rendimento do processo com etapa de hidrólise ácida presente.

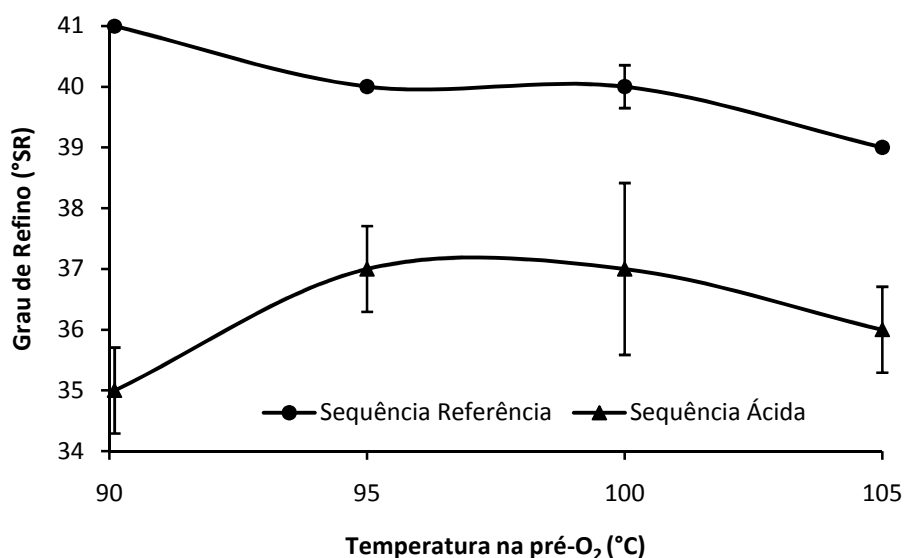


**Figura 35** – Rendimento do processo com ausência da hidrólise ácida.

### 5.3. Processo de Refino

O processo de refino foi realizado após o término dos branqueamentos das polpas. Nesta etapa, o grau de refino que se objetivava era 40°SR, para isso foram feitos pré-ensaios com quatro níveis de revolução (0, 2000, 4000 e 6000) em todas as polpas. Os valores encontrados do grau de refino em seus respectivos níveis de refino foram utilizados em regressões exponenciais, buscado encontrar o valor mínimo de revoluções para um grau de refino 40°SR.

O menor valor calculado foi de 3250 revoluções para a polpa 90R, cujo valor foi adotado e ensaiado em todas as amostras, resultando no comportamento apresentado na Figura 36 (resultados constam na Tabela B1 do Apêndice B). No gráfico verifica-se que o valor para a polpa 90R acabou ficando um grau acima do desejado, isso decorreu devido ao número de revoluções aplicado se tratar de um valor calculado que incorre em imprecisões do modelo de regressão utilizado.



**Figura 36** – Efeito no grau de refino das amostras mediante o mesmo processo de refino.

Analisando o comportamento das curvas do gráfico é possível constatar que o aumento da temperatura na etapa com oxigênio reflete em uma suave tendência de redução no grau de refino para ambas sequências utilizadas. A diferença do grau de refino, existente entre as sequências, pode ser explicada

devido a realização da hidrólise ácida à quente em uma delas, onde nesta etapa, devido ao baixo pH, além da remoção dos HexA's as hemiceluloses também acabaram sendo degradadas, as quais, quando presentes na polpa, possuem a característica de facilitar o processo de refino das fibras, e que conseqüentemente ampliariam o grau de refinação aos níveis da seqüência referência.

#### **5.4. Ensaios Físicos e Mecânicos**

Os ensaios foram divididos em suas determinadas categorias para facilitar a apresentação dos resultados. Todos os ensaios foram repetidos sete vezes gerando uma quantidade mínima necessária de dados para as posteriores análises.

Com relação ao tratamento dos dados foi feita da seguinte forma: após coleta e tratamento dos dados (cálculo da média, desvio padrão e variância) aplicou-se uma análise de variância (ANOVA) de dois fatores (investigando o efeito da variação de temperatura e tipo de seqüência de branqueamento utilizados). A aplicação deste método visou testar a veracidade de determinada hipótese (se existe diferença no tratamento a partir da variação da temperatura e/ou da seqüência utilizada, nas propriedades do papel analisados).

Nos casos onde se constatou a existência de alguma relação entre os fatores (onde os tratamentos não são iguais), utilizou-se um teste de hipótese, com a finalidade de verificar se existiriam diferenças entre o comportamento de cada amostra e relação a um padrão (em todos os casos a polpa de 95°C da seqüência referência), para cada um dos ensaios. O teste adotado é o teste T, cujo testa a significância de diferença de dois tratamentos baseada na estatística t.

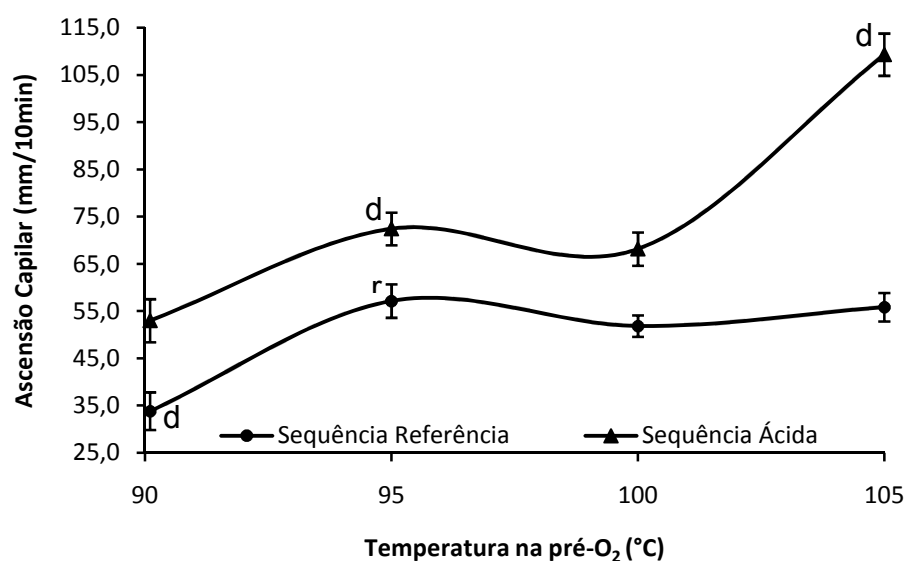
Vale ressaltar que a amostra 95R foi adotada como padrão em todos os ensaios, por se tratar da condição mais difundida e praticada entre os processos de produção de celulose branqueada. Vale aqui destacar que todas as análises de variância aplicadas, indicaram a existência sobre as propriedades investigadas, os efeitos das variáveis em questão.

### 5.4.1. Ensaios Físicos

Dentro desta categoria, os ensaios a qual as amostras foram submetidas foram o de ascensão capilar (método de capilaridade Klemm) e de lisura (método Bekk).

#### 5.4.1.1. Ascensão capilar

Este método se baseia em deixar os corpos-de-prova em contato com água por 10 minutos, decorrido o tempo verifica-se a coluna de absorção de água no papel. Com relação a este ensaio seu comportamento é descrito pela Figura 37.



**Figura 37** – Comportamento das amostras em relação à ascensão capilar.

Os valores médios encontrados são demonstrados na Tabela 11, juntamente com a comparação de médias realizadas.

**Tabela 11** – Valores médios encontrados para o ensaio de ascensão capilar.

Propriedade	Tratamento	Temperatura (°C)			
		90	95	100	105
Capilaridade Klemm (mm/10min)	Ácido	53,0 n	72,4 d	68,1 n	109,3 d
	Referência	33,9 d	57,1 r	51,9 n	55,9 n

r – Valor padrão médio adotado; d – Valor médio difere do padrão para  $\alpha=0,05$ ; n – Valor médio não difere do padrão para  $\alpha=0,05$ .

Analisando o gráfico da Figura 37 verifica-se que as amostras oriundas da sequência ácida obtiveram valores superiores em média 26 mm por 10 minutos de análise, enquanto a sequência referência se apresentou com maior dificuldade de absorção e condução da água por capilaridade.

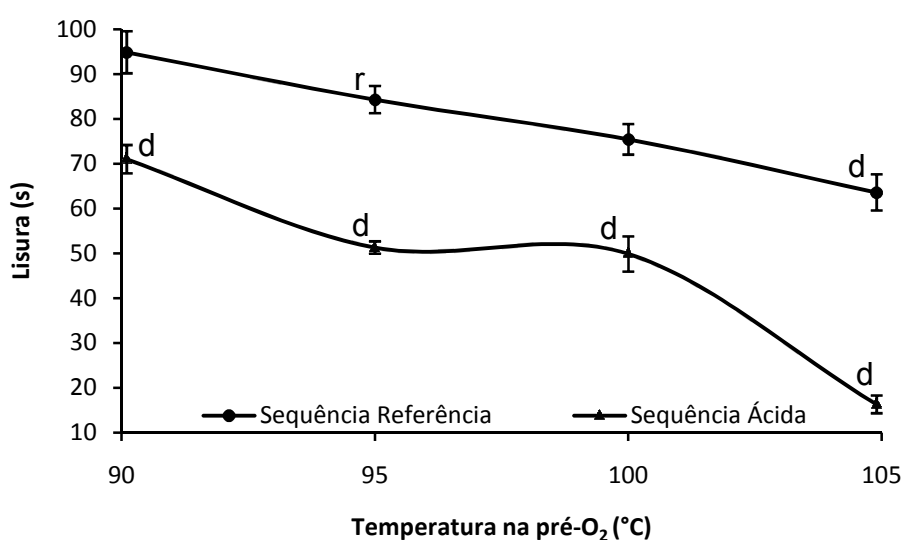
A maior capacidade de ascensão capilar, verificada na sequência ácida, pode ser justificada devido à maior degradação do material celulósico, efeito de um processo mais agressivo. Essa maior degradação gera cadeias celulósicas de menor tamanho, as quais acabam possuindo uma maior interação (superfície de contato) entre si, o que favorece a absorção e, sobretudo a condução da água. Ao contrário, as polpas que passaram pela sequência referência, apresentaram-se com suas fibras mais inteiras e com menor degradação e conseqüentemente menor superfície de contato para condução de água.

A influência da temperatura na ascensão capilar revelou que ampliações da temperatura refletem em fortes tendências de ampliação na capacidade de ascensão capilar, como pode ser observado na Figura 37. No caso da temperatura seu efeito sobre o papel tem efeito similar ao do tipo de sequência, onde nas maiores temperaturas ocorreu maior degradação das fibras, afetando assim diretamente esta propriedade.

A Tabela 11 elucida que para um nível de 5% de significância, as amostras 90R, 95A e 105A diferem da amostra padrão 95R, para o restante das amostras não existiram diferenças significativas nos tratamentos.

### 5.4.1.2. Lisura

A lisura se trata do tempo decorrido para a perda de pressão entre dois patamares determinados, quanto maior o tempo necessário para a queda de pressão mais lisa é a superfície do papel formado. Quando as amostras foram submetidas a este ensaio apresentaram o desempenho ilustrado pela Figura 38.



**Figura 38** – Comportamento das amostras em relação à lisura.

A análise entre os dados coletados no ensaio são apresentados de forma simplificada na Tabela 12.

**Tabela 12** – Valores médios encontrados para o ensaio de lisura.

Propriedade	Tratamento	Temperatura (°C)			
		90	95	100	105
Lisura (s)	Ácido	71,0 d	51,3 d	49,9 d	16,3 d
	Referência	94,9 n	84,3 r	75,4 n	63,6 d

r – Valor padrão médio adotado; d – Valor médio difere do padrão para  $\alpha=0,05$ ; n – Valor médio não difere do padrão para  $\alpha=0,05$ .

A leitura do gráfico da Figura 38 mostra que a adoção da sequência ácida resultou em perdas de 32 segundos (em média) na lisura de suas amostras, portanto

a sequência referência possuiu uma propensão de fornecer ao papel melhores lisuras.

Os valores de lisura ligeiramente superiores para o branqueamento de referência são associados à maior conservação e integridade das fibras, que diferentemente da sequência ácida, apresentam maiores graus de fragmentação, o que torna a superfície do papel bastante irregular.

Pela leitura dos dados da Tabela 12 juntamente com a Figura 38 é possível descrever que a lisura é influenciada pela temperatura, seguindo a tendência de queda da lisura com o aumento da temperatura. Porém, estatisticamente (ao nível de 5% de significância), é indiferente a deslignificação com oxigênio procedida das temperaturas de 90, 95 e 100°C da sequência referência, no efeito da lisura do papel.

Novamente a amplificação da temperatura a níveis sensíveis da propriedade (105°C) maximizou a fragmentação das fibras, o que tornou a superfície menos lisa.

#### **5.4.2. Ensaios Mecânicos**

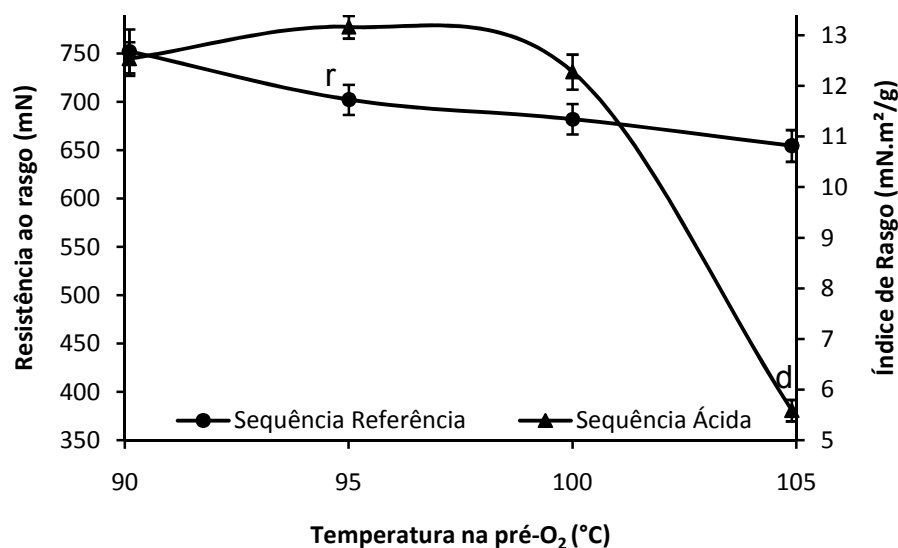
Com relação aos ensaios mecânicos realizados para caracterizar as amostras foram: resistência ao rasgo (método tipo Elmendorf), resistência à compressão e resistência interna (tipo Scott).

##### **5.4.2.1. Resistência ao Rasgo**

A resistência ao rasgo é obtida proporcionalmente pela resistência em que o rasgo do papel limita a movimentação de um pêndulo do tipo Elmendorf.

Com os dados coletados neste teste foi possível construir o gráfico (Figura 39) que descreve o comportamento de resistência ao rasgo das amostras. O

índice de rasgo também apresentado no gráfico foi obtido pelo quociente entre resistência ao rasgo e gramatura das folhas ensaiadas.



**Figura 39** – Comportamento das amostras em relação à resistência e índice de rasgo.

A Tabela 13 reporta os valores médios dos valores para resistência e índice de rasgo, com suas respectivas comparações com a amostra padrão adotada.

**Tabela 13** – Valores médios encontrados para o ensaio de resistência e índice de rasgo.

Propriedade	Tratamento	Temperatura (°C)			
		90	95	100	105
Resistência ao Rasgo (mN)	Ácido	744,7 n	777,6 n	731,1 n	380,9 d
	Referência	752,6 n	682,3 r	682,3 n	654,7 n
Índice de Rasgo (mN.m²/g)	Ácido	12,4 n	13,0 n	12,2 n	6,3 d
	Referência	12,5 n	11,7 r	11,4 n	10,9 n

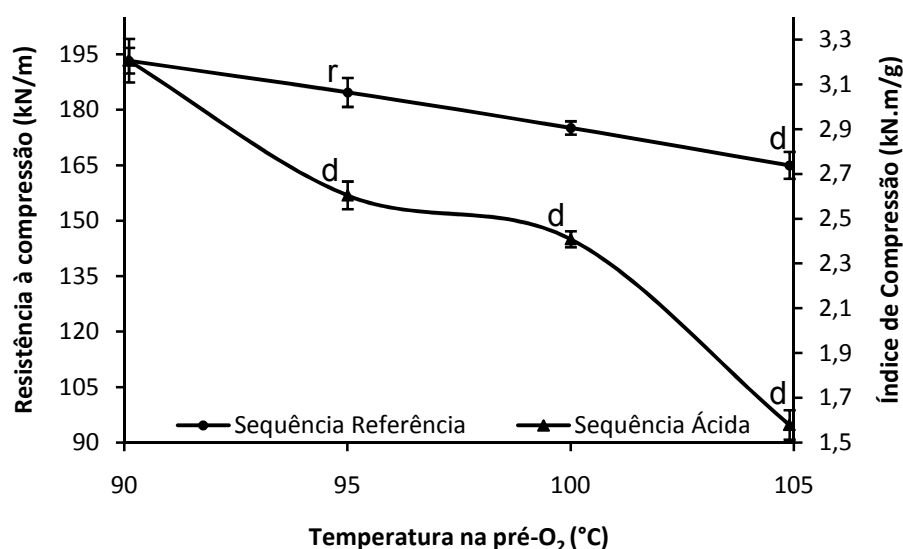
r – Valor padrão médio adotado; d – Valor médio difere do padrão para  $\alpha=0,05$ ; n – Valor médio não difere do padrão para  $\alpha=0,05$ .

Analisando o efeito do tipo de sequência de branqueamento adotada sobre o efeito da resistência e índice de rasgo, sua interpretação não foi possível devido ao comportamento não definido entre as sequências, como elucidado no gráfico da Figura 39.

Analisando os valores do ensaio, constata-se que a elevação temperatura resulta em uma tendência de redução na resistência ao rasgo e conseqüentemente do índice de rasgo. Com relação às amostras analisadas praticamente não se constata diferenças significativas (ao nível de 5% de significância) entre as médias de resistências e índices de rasgo ao padrão da polpa 95R, com exceção da polpa 105 A. Provavelmente esta condição, devido a combinação das variáveis estudadas, atingiu níveis críticos de resistências mecânicas, justificada pela excessiva fragmentação e maior fragilidade das fibras.

#### 5.4.2.2. Resistência à Compressão

A resistência a compressão é obtida pela compressão efetiva do corpo-de-prova a uma distância muito pequena entre garras. Os valores médios calculados possibilitaram a construção do gráfico característico (Figura 40), além da Tabela 14, onde também são apresentados os resultados de comparação entre médias.



**Figura 40** – Comportamento das amostras em relação à resistência e índice de compressão.

Vale ressaltar que o índice de compressão é calculado pelo quociente entre a resistência à compressão e gramatura do corpo-de-prova.

**Tabela 14** – Valores médios encontrados para o ensaio de resistência e índice de compressão.

Propriedade	Tratamento	Temperatura (°C)			
		90	95	100	105
Resistência à compressão (kN/m)	Ácido	193,3 n	156,9 d	145,0 d	94,8 d
	Referência	193,3 n	184,7 r	175,1 n	165,0 d
Índice de Compressão (kN.m/g)	Ácido	3,2 n	2,6 d	2,4 d	1,6 d
	Referência	3,2 n	3,1 r	2,9 n	2,7 d

r – Valor padrão médio adotado; d – Valor médio difere do padrão para  $\alpha=0,05$ ; n – Valor médio não difere do padrão para  $\alpha=0,05$ .

A resistência e índice apresentaram reduções médias de 32 kN/m e 0,5 kN.m/g respectivamente pelo uso da sequência ácida ao invés da referência. Portanto ficou claro que a integração da hidrólise ácida como etapa de alvejamento ocasionou perdas nas propriedades de compressão do papel.

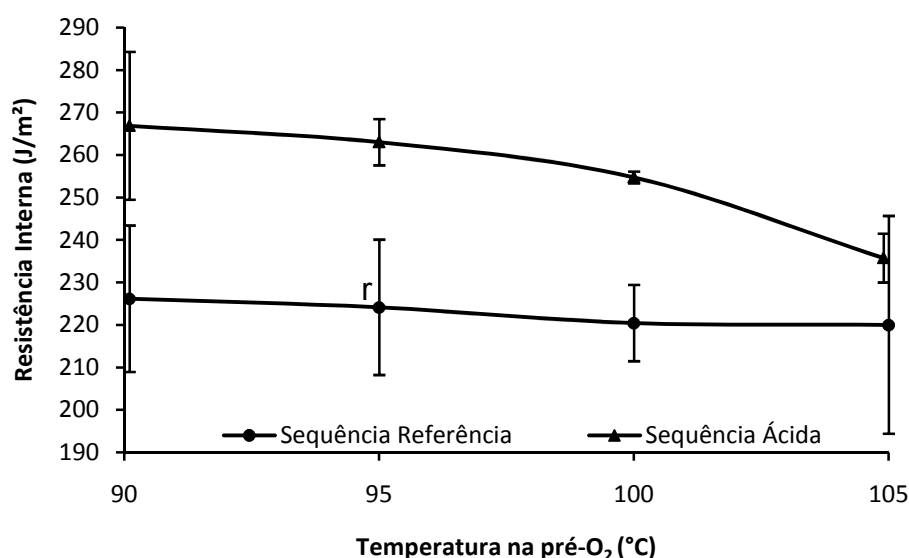
Em mais uma propriedade a degradação química das fibras refletiu em um caráter maléfico nas propriedades da polpa e conseqüente do papel. Sabe-se que fibras mais integralmente conservadas, em suas características e dimensões, foram mais resistentes quando submetida a esforços mecânicos como é o caso da sequência referência.

A temperatura apresentou-se como um fator igualmente prejudicial à qualidade do papel, onde seu aumento incidiu em reduções na resistência e índice de compressão, sobretudo na temperatura limite de 105°C. Decorrente da degradação térmica acentuada das fibras.

Estatisticamente ao nível de significância de 5% diferenciaram-se do padrão 95R as polpas 95A, 100A, 105A e 105R.

#### **5.4.2.3. Resistência Interna**

A resistência interna do papel, equivalente a tração na direção Z, quantifica a energia despendida em determinada área para realizar a delaminação do papel, feito por meio de um anteparo com movimento pendular. O comportamento das amostras perante este ensaio pode ser observado no gráfico da Figura 41.



**Figura 41** – Comportamento das amostras em relação à resistência interna.

Os dados relativos a este teste podem ser acompanhados em forma de média na Tabela 15, onde é possível identificar que para os tipos de sequência analisada e temperaturas empregadas não existe diferença (ao nível de 5% de significância) nos tratamentos. Portanto independente das condições em questão utilizadas a diferença não é significativa neste ensaio. Porém a tendência de comportamento visualizado foi de que a sequência ácida forneça papéis com maior resistência interna, diferente da sequência referência com leve perda de resistência nesta propriedade. Seguindo a tendência dos outros ensaios, a elevação da temperatura na pré-O<sub>2</sub> incide na redução da resistência interna.

**Tabela 15** – Valores médios encontrados para o ensaio de resistência interna.

Propriedade	Tratamento	Temperatura (°C)			
		90	95	100	105
Resistência Interna (J/m <sup>2</sup> )	Ácido	266,9 n	263,0 n	254,7 n	235,7 n
	Referência	226,1 n	224,1 r	220,4 n	220,0 n

r – Valor padrão médio adotado; d – Valor médio difere do padrão para  $\alpha=0,05$ ; n – Valor médio não difere do padrão para  $\alpha=0,05$ .

Todos os resultados dos ensaios físicos e mecânicos podem ser consultados na Tabela B2 (Apêndice B).

### **5.5. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades do papel**

Realizando agora uma comparação entre o comportamento da polpa mediante a deslignificação com oxigênio em relação a seus efeitos as propriedades do papel.

Como já comentado no item 5.2.1 as temperaturas da pré-O<sub>2</sub> que são mais vantajosas para o desenvolvimento do processo foram as temperaturas centrais de 95°C e 100°C, devido ao seu equilíbrio de remoção de lignina e conservação de celulose.

Observando de forma geral os resultados finais obtidos, verifica-se que as temperaturas de 90, 95 e 105°C resultam em propriedades muitas vezes similares, com destaque para a temperatura de 90°C que vez ou outra refletiu em melhores propriedades físicas e mecânicas, com características ópticas bastante satisfatórias.

A resposta da análise entre estes resultados sugere que temperaturas entorno de 95°C na pré-O<sub>2</sub> são bastante adequadas a obtenção de celulose branqueada, decorrente de um bom balanceamento entre as propriedade físicas, ópticas e mecânicas da polpa e do papel.

## 6. CONCLUSÕES

A partir do desenvolvimento e análise dos resultados obtidos e perante aos objetivos traçados pode-se concluir algumas características entorno dos tratamentos.

A etapa de deslignificação com oxigênio ocorreu de forma mais vigorosa em maiores temperaturas, proporcionando maiores ganhos de alvura, eficiência de deslignificação e perda de viscosidade com pequena redução na seletividade do processo.

No processo branqueamento, a sequência que continha a hidrólise ácida apresentou-se levemente mais maléfica as propriedades analisadas da polpa, o que refletiu em menores valores de alvura, viscosidade e rendimento, porém favoreceu a redução de número kappa.

No processo de refino a faixa de temperatura se demonstrou pouco significativa na variação no grau de refino das polpas para as amostras analisadas, já os tipos de sequências de branqueamento (referência e ácida) apresentaram ligeiras diferenças entre si, sobretudo a sequência referência com valores superiores quando comparada a sequência ácida.

A ascensão capilar se demonstrou moderadamente insensível a mudanças de branqueamento e temperatura, diferindo-se somente nas condições limites (90R e 105A) do padrão adotado (95R) e também para a amostra 95A.

Outra propriedade física, a lisura, apresentou maior influência quanto à sequência utilizada e temperatura empregada na pré-O<sub>2</sub>, somente para as temperaturas próximas ao padrão (95R) da mesma sequência não se diferenciaram.

Dentro dos ensaios mecânicos a resistência e o índice de rasgo a única amostra que sofreu maior influência foi a 105A, o restante das amostras se mostraram equivalentes.

Na resistência e índice de compressão, a sequência ácida demonstrou maior suscetibilidade na perda de resistência pelo aumento de temperatura a partir de 95°C, já na outra sequência somente a temperatura mais alta pronunciou diferenciações.

A única propriedade que não sofreu qualquer tipo de influência considerável nas polpas analisadas foi a de resistência interna, evidenciando sua total independência das condições nas variáveis analisadas.

Com relação ao branqueamento, a sequência ácida não é indicada para obtenção de polpas, sendo mais indicado o uso da sequência referência. Com relação à temperatura de desenvolvimento da pré-O<sub>2</sub>, analisando somente o branqueamento, é praticamente indiferente trabalhar em alguma das temperaturas estudadas (90, 95, 100 ou 105°C). Especificamente na pré-O<sub>2</sub>, a temperatura mais recomendada as temperaturas de 95°C ou 100°C.

As análises dos resultados físicos e mecânicos indicaram que a condição mais desfavorável dentre as amostras é a polpa 105A, onde em grande parte dos testes apresentou os piores resultados, com diferenças bem significativas as demais tratamentos.

A polpa adotada como padrão de comparação (95R), quando não apresentou os melhores resultados, figurava entre os melhores, esse fato comprova porque está condição é largamente difundida e utilizada.

Outra característica é que as polpas com temperaturas próximas a 95°C da sequência referência, principalmente a de 90°C apresentou resultados muito semelhante, portanto o trabalho nesta temperatura poderia ser viável, visto a dificuldade na manutenção constante da temperatura, ou seja, mesmo com a temperatura do processo variando, desde que dentro do intervalo (90 a 100°C), as características da polpa se definiriam de forma semelhante.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALA-KAILA, K.; REILAMA, I. Step-wise delignification response in an industrial twostage oxygen-alkali delignification process. **Pulp & Paper Canada**. 2001. v. 102, n. 6, p. 53-55.

ARAUJO, R. H. **Celulose kraft produzida a partir das madeiras de bracatinga (*mimosa scabrella*) e eucalipto (*eucalyptus saligna*) misturadas em diferentes proporções**. 2004. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia florestal) – Centro de ciências rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (São Paulo) (Org.). **Relatório anual 2008/2009**: Estatísticas BRACELPA. São Paulo, 2009. 60 p.

COELHO, A. **Avaliação da polpação Kraft e diferentes processos de branqueamento**. 100 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação em engenharia industrial madeireira) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Itapeva, 2009.

COLODETE, J.L.; SHAH, P.; BRITO, A C.; SALVADOR, E. Alternative Method to apply in ECF Bleaching: The Z3 Technology. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, v. 2, 1999, Orlando, USA. **Proceedings...** Orlando, USA: 1999. 741p.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching**: Principles and practice. Atlanta, USA: Ed. Tappi press, 1996. 868 p. ISSN; 0-89852-063-0.

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

GIERER, J. The chemistry of delignification: a general concept. **Holzforschug**. 1982. Part. 1, v. 36, n. 1, p. 43-51.

GUAY, D. F.; COLE, B. J. W.; FORT, JR. R. C.; HAUSMAN, M. C.; GENCO, J. M.; ELDER, T. J.; OVERLY, K. R. Mechanisms of oxidative degradation of carbohydrates during oxygen delignification: Reaction of photochemically generated hydroxyl radicals with methyl  $\beta$ -cellobioside. **Journal of wood chemistry and technology**. 2001. v. 21, p. 67–79.

HARTLER, N.; NORRSTROM, H.; RYDIN, S. Oxygen alkali bleaching of sulfate pulp. **Svensk Papperstid**. 1970. v.73, p. 696-717.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 8787**: determination of capillary rise (Klemm method). Geneva, 2001. 4p.

KRAFT, P. Titulação de soluções e residuais de branqueamento. In: McDonald, R.G. **Pulp & Paper manufacture**. 1. ed. New York, USA: Ed. McGraw-Hill Book, 1967. v.1, p. 628-725.

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

MCDONOUGH, T J. **Oxygen delignification**. Appleton: The Institute Of Paper Chemistry, 1989. 11 p. (Technical paper series). N. 318.

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

MOUNTEER, A.H. **Alternativas para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto sem cloro molecular**. 130p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1992.

PESSOTTI J. P.; COLODETTE, J. L.; ARAÚJO, G. A. T.; Otimização da seqüência O/ODED(PO)D de um processo industrial de branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2000. 21 p.

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

SALVADOR, E.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R. C. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. **O Papel**, São Paulo, p. 75-95. 2001.

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

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **SCAN-N 33-94**: Residual alkali (hydroxide Ion content). Stockholm, 1994. 4p.

SILVA, D. J. **Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa Kraft de Eucalipto**. 103p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1996.

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

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Ed. Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, 2006. v. 2. 1316 p. ISBN: 3-527-30997-7.

STUMP, D.; PEDRO, F. P. **A inserção do setor de papel e celulose no contexto da implementação dos esforços globais para a estabilização do clima**. Position Paper - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), São Paulo, 2009. 47p.

SUSILO, J.; BENNINGTON, C. P. J. Modelling kappa number and pulp viscosity in industrial oxygen delignification systems. **Chemical Engineering Research & Design**. 2007. Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A; v. 85, n. 6, p. 872-881. ISSN: 02638762.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 205 sp-95**: forming Handsheets for Physical Tests of Pulp. Atlanta, USA, 1995. 9p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 218 sp-97**: forming Handsheets for Reflectance Testing of Pulp (Büchner Funnel Procedure). Atlanta,USA, 1997. 6p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 230 om-99**: viscosity of pulp (capillary viscometer method). Atlanta,USA, 1999. 9p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 236 om-99**: kappa Number of Pulp. Atlanta,USA, 1999. 4p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 272 sp-97**: forming Handsheets for Reflectance Testing of Pulp (Sheet Machine Procedure). Atlanta,USA, 1997. 6p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 410 om-98**: grammage of Paper and Paperboard (Weight Per Unit Area). Atlanta,USA, 1998. 5p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 414 om-98**: internal Tearing Resistance of Paper (Elmendorf-Type Method). Atlanta,USA, 1998. 7p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 452 om-96**: brightness of Pulp, Paper and Paperboard (Directional Reflectance at 457 nm). Atlanta,USA, 1996. 9p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 479 cm-99**: smoothness of Paper (Bekk Method). Atlanta,USA, 1999. 4p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 519 om-96**: diffuse Opacity of Paper ( $d,0^\circ$  paper backing). Atlanta,USA, 1996. 5p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 525 om-92**: diffuse Brightness of Pulp ( $d/0^\circ$ ). Atlanta,USA, 1992. 5p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 569 pm-00**: internal Bond Strength (Scott Type). Atlanta,USA, 2000. 7p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 826 pm-92**: short Span Compressive Strength of Paperboard. Atlanta,USA, 1992. 4p.

VALCHEV, I.; VALCHEVA, E.; CHISTOVA, E. . Kinetics of oxygen delignification of hardwood kraft pulp. **Cellulose chemistry and technology**. 1999. v. 33, p. 303-310. ISSN: 05769787.

VENTORIM, G.; EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. Alternativas para aumentar a eficiência do branqueamento ECF de polpa Kraft de eucalipto. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35°, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2002. 11 p.

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

VINCENT, A. H. D.; NGUYEN, K. L.; MATHEWS, J. F. Kinetics of oxygen delignification of eucalypt Kraft pulp. **Appita Journal**, May. 1994. v. 47, n.3, p. 217-220. ISSN: 10386807.

YANG, R.; LUCIA, L.; RAGAUSKAS, A. J.; JAMEEL, H. Oxygen delignification chemistry and its impact in pulp fibers. **Journal of wood chemistry and tecnologia**. 2003. v. 23, n. 1, p. 13-29.

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

## 8. BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

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

CARPINETTI, L.C.R. **Planejamento e análise de experimento**. 4. ed. São Carlos: Ed. Serviço gráfico Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, SP, 2009. 217 p.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa kraft - O<sub>2</sub> na sua branqueabilidade. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34°, 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2001. 18 p.

DANIELEWICZ, D.; SURMA-SLUSARSKA, B. Oxygen delignification of high-kappa number pine kraft pulp. **Fibres & textiles in eastern Europe**, Apr./June. 2006. v. 14, n. 2, p. 89-93. ISSN: 12303666.

FERREIRA, C. R. S.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; NETO, H. F. Estudos de Otimização do Perfil de Temperatura na Polpação RDH de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2000. 16p.

FERREIRA, C.; FANTINI JUNIOR, M.; OLIVEIRA, R.C.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. Critérios de seleção de clones para maximizar rendimento e qualidade da celulose. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL DE CELULOSE DE EUCALIPTO, 1°, 2003, Viçosa, MG. **Anais...** Viçosa, MG: 2003. 14p.

FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; KATO, J.; MILANEZ, A.F.; SOBRINHO, J.M. **Branqueamento de celuloses com seqüências contendo oxigênio**. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), São Paulo, 1980. 10p. Disponível em: <<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1980.%20Branqueamento%20oxig%EAnio%20polpas%20sol%FAveis%20ac%E1cia%20e%20eucali.pdf>>. Acesso em: 25 fev. 2009.

MAŠURA, V. Deslignification and degradation of kraft pulp during oxygen bleaching. **Cellulose chemistry and technology**, [S.l.], v. 27, p. 201-215, Apr. 1993. ISSN: 05769787.

MAGNUSSON, W.E.; MOURÃO, G. **Estatística sem matemática: A ligação entre as questões e a análise**. 1.ed. Londrina, PR: Ed. Planta, 2005.138 p. ISBN 85-902002-2-1.

MENOCELLI, S.; PASSINI, R.; SILVA, F.G.; MIRANDA, C.R. Estratégia para aumento de rendimento na produção de polpa kraft de Pinus sp. – Polpação e deslignificação com oxigênio. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34°, 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2001.10 p.

MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Importância da Densidade e do Teor de Carboidratos Totais da Madeira de Eucalipto no Desempenho da Linha de Fibra. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. 2003, Viçosa, MG. **Colóquio...** Viçosa: 2003. p. 15-38.

NGUYEN, K. L.; LIANG, H. Kinetic modelo f oxygen delignification. Part 1 – effect of process variables. **Appita Journal**, Mar. 2002. v. 55, n. 2, p. 162-165. ISSN: 10386807.

RATNIEKS, E., SACON,V., ZIMMER, C., FOELKEL, C. A Verdadeira Eficiência da Deslignificação com Oxigênio. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1°, 1994, Vitória, ES. **Anais...** Vitória, ES: 1994. 10 p.

RUBINI, B. R. **Desenvolvimento de modelos matemáticos para uma planta de deslignificação de polpa celulósica com oxigênio**. 152 f. Tese (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

RUUTTUNEN, K.; VUORINEN, T. Developing Catalytic Oxygen Delignification for Kraft Pulp: Kinetic Study of Lignin Oxidation with Polyoxometalate Anions. **Ind. Eng. Chem. Res.** [S.I.], v. 44, p. 4284-429. 2005.

SANTOS, C.A.; MANFREDI, V. Avaliação de seqüências de branqueamento ECF e TCF com ozônio e peróxido de hidrogênio na Bahia sul Celulose. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 32°, 1999, [S.I.]. **Anais...** [S.I.]. 18 p.

SHACKFORD, L.D.; COLODETTE, J. L.; SANTOS, C. A.; VENTORIM, G. Métodos para remoção de ácido hexanurônico em polpas Kraft de eucalypto. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2000. 15 p.

TRAN, A. V. The two-stage oxygen delignification of hardwood kraft pulp. **Appita Journal**. 2004. v. 57, n. 6, p. 440-443. ISSN: 10386807.

VENTORIM, G.; OLIVEIRA, K. D. ; COLODETTE, J. L.; COSTA, M. M. Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. **Scientia Forestalis**, 24 abr. 2006. n. 71, p. 87-97.

WEINSTOCK, I. A.; HAMMEL, K. E.; MOEN, M. A.; LANDUCCI, L. L.; RALPH, S.; SULLIVAN, C. E.; REINER, R. S. Selective transition-metal catalysis of oxygen delignification using water-soluble salts of polyoxometalate (POM) anions. **Holzforschung**, [S.l.], v. 52, n. 3, 1998.

## APÊNDICES

### Apêndice A – Resultados do processo de branqueamento.

**Tabela A1** – Resultados do estágio de deslignificação com oxigênio com variação de temperatura.

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	S	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	99,1	3,9	0,16	98,9	0,82	0,43	98,3	0,25	0,78	97,6	0,31	0,45	2
pH inicial	12,6	0,082	0,091	12,5	0,0	-	12,5	0,0	-	12,6	0,055	$4,0 \cdot 10^{-3}$	2
pH final	12,2	0,058	0,024	12,1	0,058	0,024	11,7	0,0	-	11,4	0,35	0,02	2
Número kappa	11,4	0,34	0,43	10,9	0,36	0,32	10,7	0,21	0,56	10,6	0,25	0,58	2
Viscosidade (mPa.s)	29,4	1,6	0,53	26,8	0,74	0,96	25,8	2,1	0,19	25,0	0,92	0,37	2
Alvura (% ISO)	52,1	0,90	0,19	54,3	1,3	0,50	56,2	0,47	0,97	56,9	0,78	0,25	2
Teor de sólidos (%)	0,34	0,026	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,35	0,049	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,40	0,018	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,44	0,029	$1,7 \cdot 10^{-3}$	2

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

Tabela A2 – Resultados do estágio de hidrólise ácida.

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	S	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	98,1	0,20	0,97	98,5	0,021	1,0	98,6	0,72	1,0	98,9	0,59	1,0	2
pH inicial	3,0	0,038	0,25	2,9	0,031	0,64	3,1	0,020	1,0	3,0	0,023	0,36	2
pH final	3,0	0,010	1,0	2,9	$6 \cdot 10^{-3}$	0,22	3,0	$6 \cdot 10^{-3}$	1,0	3,0	0,015	0,64	2
Número kappa	9,0	0,42	-	8,5	0,092	-	8,4	0,25	-	8,4	0,64	-	2
Viscosidade (mPa.s)	26,6	0,074	0,69	26,4	0,13	0,07	23,1	0,17	0,55	23,1	0,17	0,07	2
Alvura (% ISO)	55,3	0,33	0,20	57,3	0,39	0,025	58,5	0,74	0,026	59,3	0,29	0,37	2

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

**Tabela A3 – Resultados do primeiro estágio de dioxidação (seqüência com etapa ácida).**

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	99,2	0,048	1,0	99,6	0,015	0,98	99,3	0,049	0,97	99,4	0,015	0,99	2
pH final	2,9	0,032	0,30	2,2	0,015	0,64	2,5	0,010	1,0	2,9	0,032	0,30	2
Viscosidade (mPa.s)	22,7	0,093	0,52	22,0	0,18	0,61	21,8	0,084	0,94	21,4	0,28	0,49	2
Alvura (% ISO)	72,7	0,70	0,027	73,1	0,83	0,56	75,4	0,41	0,79	75,0	0,015	0,64	2
Consumo de reagente (%)	99,9	-	-	100,0	-	-	100,0	-	-	99,9	-	-	1

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

**Tabela A4 – Resultados do primeiro estágio de dioxidação (seqüência sem etapa ácida).**

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	99,2	0,066	1,0	99,1	0,029	0,96	99,1	0,020	1,0	99,3	0,041	1,0	2
pH final	2,7	0,012	$2,2 \cdot 10^{-16}$	3,1	0,032	0,30	3,1	0,036	0,54	3,0	0,010	1,0	2
Viscosidade (mPa.s)	27,3	0,30	0,65	24,0	0,20	0,64	23,8	0,049	0,36	23,4	0,13	0,61	2
Alvura (% ISO)	73,0	0,48	0,16	73,9	0,72	0,53	76,5	0,43	0,24	78,0	0,50	0,69	2
Consumo de reagente (%)	100,0	-	-	99,9	-	-	100,0	-	-	100,0	-	-	1

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

**Tabela A5** – Resultados do estágio de extração com peróxido (seqüência com etapa ácida).

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	98,5	0,096	0,94	98,0	1,2	0,99	98,6	1,5	1,0	98,1	0,52	0,99	2
pH inicial	12,0	0,025	0,78	11,9	0,049	0,19	11,9	0,061	0,16	11,9	0,036	0,54	2
pH final	11,6	0,040	1,0	11,5	0,040	0,73	11,5	0,021	0,46	11,5	0,038	0,25	2
Número kappa	3,3	0,11	-	3,5	0,032	-	3,4	0,080	-	4,1	0,086	-	2
Viscosidade (mPa.s)	21,5	0,11	0,54	21,3	0,16	$2,2 \cdot 10^{-16}$	21,3	0,084	0,22	20,2	0,14	0,64	2
Alvura (% ISO)	83,8	0,30	0,52	84,1	0,10	0,46	84,2	0,22	0,92	84,7	0,38	0,10	2
Consumo de reagente (%)	99,6	0,014	1,0	99,5	0,033	0,64	99,5	0,019	0,46	99,5	0,019	0,46	2

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

Tabela A6 – Resultados do estágio de extração com peróxido (seqüência sem etapa ácida).

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	98,4	1,5	0,99	98,6	1,4	1,0	98,2	0,21	0,97	98,2	0,25	0,98	2
pH inicial	11,8	0,026	0,36	12,0	0,015	0,64	12,0	0,010	1,0	12,0	0,021	0,46	2
pH final	11,5	0,030	1,0	11,6	0,040	0,73	11,9	0,010	1,0	11,9	0,010	1,0	2
Número kappa	5,1	0,14	-	5,3	0,17	-	4,7	0,16	-	4,1	0,093	-	2
Viscosidade (mPa.s)	25,0	0,11	0,67	23,7	0,064	0,92	23,4	0,11	0,74	23,2	0,18	0,054	2
Alvura (% ISO)	84,2	0,35	0,11	84,4	0,36	0,86	84,9	0,55	0,78	86,3	0,37	0,077	2
Consumo de reagente (%)	99,8	0,014	0,64	99,8	0,024	0,36	99,8	0,024	0,46	99,7	4,6.10 <sup>-3</sup>	0,78	2

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

**Tabela A7 – Resultados do segundo estágio de dioxidação (seqüência com etapa ácida).**

Temperatura (°C)	90				95				100				105			
	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	98,4	1,0	1,0	98,2	0,16	1,0	98,1	0,64	1,0	98,7	0,49	0,64	0,64	2		
pH final	3,8	0,035	0,84	3,6	0,025	0,78	3,5	0,010	1,0	3,2	0,010	1,0	1,0	2		
Viscosidade (mPa.s)	20,3	0,12	0,33	20,2	0,13	0,83	19,7	0,11	0,46	18,9	0,20	0,87	0,87	2		
Alvura (% ISO)	85,7	1,1	0,80	86,4	0,62	0,44	86,6	0,72	0,16	86,6	0,36	0,10	0,10	2		
Consumo de reagente (%)	100,0	-	-	100,0	-	-	100,0	-	-	100,0	-	-	-	2		

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

**Tabela A8 – Resultados do segundo estágio de dioxidação (seqüência sem etapa ácida).**

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	99,4	0,046	0,87	98,4	0,13	1,0	98,5	0,53	1,0	99,5	1,23	0,99	2
pH final	3,9	0,015	0,64	3,6	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	3,6	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	3,9	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	2
Viscosidade (mPa.s)	24,2	0,12	0,86	23,3	0,18	0,42	21,2	0,28	0,16	21,0	0,14	0,76	2
Alvura (% ISO)	86,1	0,56	0,50	86,6	0,35	0,22	86,8	0,58	0,94	87,0	0,35	0,67	2
Consumo de reagente (%)	100,0	-	-	100,0	-	-	100,0	-	-	100,0	-	-	2

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

**Tabela A9** – Resultados do estágio de peroxidação alcalina (seqüência com etapa ácida).

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	99,7	0,53	0,99	99,3	0,46	0,94	99,5	0,18	1,0	99,5	0,92	1,0	2
pH inicial	11,7	0,015	0,64	11,6	0,010	1,0	11,4	0,020	1,0	11,4	0,015	0,64	2
pH final	11,3	0,020	1,0	11,2	0,040	1,0	11,1	$6 \cdot 10^{-3}$	1,0	11,0	0,021	0,46	2
Viscosidade (mPa.s)	18,6	0,12	0,33	18,3	0,12	0,55	17,1	0,25	0,039	16,9	0,082	0,46	2
Alvura A.D. (% ISO)	90,9	0,48	0,020	91,0	0,035	0,84	91,1	0,067	0,58	91,3	0,032	0,30	2
Alvura A.O. (% ISO)	90,4	0,14	$7 \cdot 10^{-3}$	90,0	0,082	0,59	90,1	0,040	0,73	90,4	0,044	0,22	2
Consumo de reagente (%)	99,7	0,18	1,0	99,6	0,19	1,0	99,8	0,16	1,0	99,8	0,16	1,0	2
Opacidade	99,8	0,33	0,39	100,0	0,058	$2,2 \cdot 10^{-6}$	99,9	0,14	0,067	100,0	-	$2,2 \cdot 10^{-6}$	2

\*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

Tabela A10 – Resultados do estágio de peroxidação alcalina (seqüência sem etapa ácida).

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Rendimento (%)	99,8	0,13	0,99	99,6	0,91	0,99	99,9	0,97	0,99	99,2	0,40	0,99	2
pH inicial	11,5	0,010	1,0	11,5	0,010	1,0	11,5	0,020	1,0	11,5	0,015	0,64	2
pH final	11,1	0,012	$2,2 \cdot 10^{-16}$	11,0	0,010	1,0	11,1	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	11,2	0,010	1,0	2
Viscosidade (mPa.s)	21,9	0,058	0,16	21,5	0,095	0,32	20,5	0,070	0,28	20,3	0,034	0,54	2
Alvura A.D. (% ISO)	91,0	0,091	0,76	91,4	0,026	0,36	91,6	0,031	0,64	91,6	0,070	0,84	2
Alvura A.O. (% ISO)	89,9	0,057	0,51	90,5	0,12	0,080	90,8	0,065	0,92	90,2	0,25	0,54	2
Consumo de reagente (%)	99,4	0,17	1,0	99,4	0,17	1,0	99,6	0,17	1,0	99,4	0,17	1,0	2
Opacidade	99,9	0,11	0,17	100,0	0,035	0,78	100,0	-	$2,2 \cdot 10^{-16}$	100,0	0,040	0,73	2

\*P > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

**Apêndice B – Resultados referentes ao processo de refino e dos ensaios físicos e mecânicos realizados.**

**Tabela B1 – Resultados para o processo de refino das amostras.**

Temperatura (°C)	90			95			100			105			
	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	$\bar{y}$	s	p*	n
Grau de Refino A (°SR)	35,0	0,71	-	37,0	0,71	-	37,0	1,4	-	36,0	0,71	-	2
Grau de Refino R (°SR)	41,0	-	-	40,0	-	-	40,0	0,35	-	39,0	-	-	2

A – Sequência Ácida; R – Sequência Referência; \*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

Tabela B2 – Resultados dos ensaios físicos e mecânicos executados.

Temperatura (°C)	90							95						
	$\bar{y}$	s	p*	t	$\bar{y}$	s	p*	t	n	$\bar{y}$	s	p*	t	n
Lisura A (s)	71,0	3,2	0,72	2,6	51,3	1,4	0,10	9,3	7					
Lisura R (s)	94,9	4,7	0,49	-1,2	84,3	3,0	0,66	-	7					
Resistência ao Rasgo A (mN)	744,7	17,3	0,67	-0,29	777,6	11,7	0,30	-0,71	7					
Resistência ao Rasgo R (mN)	752,6	22,7	0,31	-0,23	682,3	15,6	0,81	-	7					
Índice de Rasgo A (mN.m <sup>2</sup> /g)	12,4	0,29	0,55	-	13,0	0,20	0,25	-	7					
Índice de Rasgo R (mN.m <sup>2</sup> /g)	12,5	0,38	0,26	-	11,7	0,26	0,76	-	7					
Resistência à compressão A (kN/m)	193,3	3,4	0,42	-1,2	156,9	3,7	0,80	3,6	7					
Resistência à compressão R (kN/m)	193,3	5,9	0,22	-0,60	184,7	3,9	0,061	-	7					
Índice de Compressão A (kN.m/g)	3,2	0,057	0,38	-	2,6	0,062	0,77	-	7					
Índice de Compressão R (kN.m/g)	3,2	0,098	0,24	-	3,1	0,065	1,1.10 <sup>-6</sup>	-	7					
Resistência Interna A (J/m <sup>2</sup> )	266,9	17,4	0,052	-0,29	263,0	5,4	0,23	-0,40	7					
Resistência Interna R (J/m <sup>2</sup> )	226,1	17,2	1,4.10 <sup>-3</sup>	-0,014	224,1	15,9	5,2.10 <sup>-3</sup>	-	7					
Capilaridade Klemm A (mm/10min)	53,0	4,5	0,66	0,45	72,4	3,5	0,13	-2,3	7					
Capilaridade Klemm R (mm/10min)	33,9	4,0	0,81	3,1	57,1	3,5	0,28	-	7					

A – Sequência Ácida; R – Sequência Referência; \*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;

Tabela B2 – Resultados dos ensaios físicos e mecânicos executados (continuação).

Temperatura (°C)	100							105						
	$\bar{y}$	s	p*	t	$\bar{y}$	s	p*	t	$\bar{y}$	s	p*	t	n	
Lisura A (s)	49,9	3,9	0,47	5,1	16,3	2,0	0,040	17,9	7					
Lisura R (s)	75,4	3,4	0,66	1,6	63,6	4,0	0,024	2,9	7					
Resistência ao Rasgo A (mN)	731,1	18,1	0,37	-0,19	380,9	11,1	0,48	3,12	7					
Resistência ao Rasgo R (mN)	682,3	15,8	0,25	0,15	654,7	16,4	0,96	0,35	7					
Índice de Rasgo A (mN.m <sup>2</sup> /g)	12,2	0,30	0,24	-	6,3	0,19	0,31	-	7					
Índice de Rasgo R (mN.m <sup>2</sup> /g)	11,4	0,26	0,42	-	10,9	0,27	0,96	-	7					
Resistência à compressão A (kN/m)	145,0	2,2	0,63	6,6	94,8	4,0	0,81	10,8	7					
Resistência à compressão R (kN/m)	175,1	1,8	0,69	1,6	165,0	3,6	0,52	2,6	7					
Índice de Compressão A (kN.m/g)	2,4	0,036	0,63	-	1,6	0,067	0,077	-	7					
Índice de Compressão R (kN.m/g)	2,9	0,030	0,56	-	2,7	0,060	0,62	-	7					
Resistência Interna A (J/m <sup>2</sup> )	254,7	1,4	0,46	-0,32	235,7	5,7	0,55	-0,12	7					
Resistência Interna R (J/m <sup>2</sup> )	220,4	9,0	0,047	0,037	220	25,6	6,7.10 <sup>-4</sup>	0,016	7					
Capilaridade Klemm A (mm/10min)	68,1	3,5	0,17	-1,6	109,3	4,5	0,11	-5,9	7					
Capilaridade Klemm R (mm/10min)	51,9	2,3	0,26	1,0	55,9	3,0	0,24	0,22	7					

A – Sequência Ácida; R – Sequência Referência; \*p > 0,05 – A distribuição dos dados observados não difere da distribuição normal ( $\alpha=0,05$ ), para o teste de Shapiro-Wilk;