

KÁTIA MARIA MORAIS EIRAS

**ESTUDOS DAS CAUSAS E DA PREVENÇÃO DA
REVERSÃO TÉRMICA DE ALVURA DE
POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

E35e
2005

Eiras, Kátia Maria Morais, 1971-
Estudos das causas e da prevenção da reversão térmica
de alvura de polpas kraft de eucalipto / Kátia Maria
Morais Eiras. – Viçosa : UFV, 2005.
xxvii, 161f. : il. ; 39cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Viçosa.

Referências Bibliográficas: f. 115-123.

1. Polpa da madeira – Branqueamento. 2. Madeira -
Química. 3. Polpação alcalina por sulfato. 4. Eucalipto.
5. Indústria de celulose. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

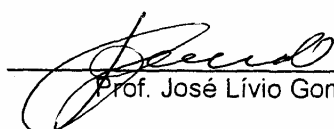
CDD 22ed. 634.986177

KÁTIA MARIA MORAIS EIRAS


**ESTUDOS DAS CAUSAS E DA PREVENÇÃO DA
REVERSÃO TÉRMICA DE ALVURA DE
POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO**

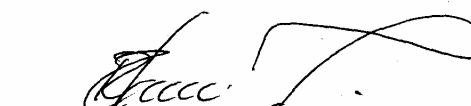
Tese Apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência Florestal, para
obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

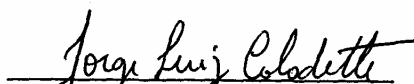
APROVADA: 19 de dezembro de 2005.


Prof. José Lívio Gomide


Prof. Raymond Francis


Prof. Luiz Cláudio A. Barbosa
(Conselheiro)


Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Conselheiro)


Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

Quem pode penetrar na sabedoria divina, anterior a tudo?

Quem pode discernir os seus artifícios?

Eclesiástico 1, 1-6.

AGRADECIMENTOS

Ao Pai e aos meus entes queridos, minhas fontes de vida.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade oferecida.

Ao *College of Environmental Science and Forestry of State University of New York (ESF-SUNY)*, nos Estados Unidos, pela oportunidade de participação no Programa Doutorado-Sanduíche da CAPES.

Ao meu orientador, professor Dr. Jorge Luiz Colodette, pela exímia orientação, pelos ensinamentos, pelo incentivo e pela dedicação durante o decorrer do curso. Finalmente, pela amizade e confiança travadas nos seis anos em que estive sob sua orientação no Programa de Pós-Graduação, em nível de mestrado e doutorado.

Ao meu conselheiro, professor Dr. Rubens Chaves de Oliveira, pelos ensinamentos, pela disponibilidade e pelo incentivo no decorrer destes anos e, finalmente, pela amizade.

Ao meu conselheiro, professor Dr. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pela sua didática nata, por ser incansável na condução de seus alunos ao conhecimento e pela presteza e solícitude no ensino de química e, finalmente, pela amizade.

Ao professor Dr. José Lívio Gomide, pelo incentivo e reconhecimento durante o curso e, principalmente, por ser o idealista, o grande empreendedor e o realizador do Curso de Tecnologia em Papel e Celulose e do Laboratório de Celulose e Papel da UFV.

Ao professor Dr. Raymond Francis, da ESF-SUNY, por ter me concedido a oportunidade para complementar meus estudos no exterior. Pelo

apoio e pela credibilidade durante o período que permaneci nos Estados Unidos e, finalmente, pela amizade.

Ao professor Dr. Cláudio Mudado Silva, pelos ensinamentos, pelo apoio e pelos valorosos comentários durante os seminários e, finalmente, pela amizade.

Aos colegas de curso, Marcos Rabelo, Cláudia Gomes e Cláudio Arcanjo, pelo incentivo, pelo companheirismo e pela amizade. Em especial, ao Gustavo Venturini, pelos ensinamentos e pelo direcionamento nas análises laboratoriais e, por ter sido um colega estimável durante o período em que cursamos as disciplinas do Departamento de Agroquímica.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, em especial ao Oldair, Frederico, Cláudio, Romildo, Célio, Yoni, Dora e Juliana, pela atenção, pelo profissionalismo, pela colaboração e pela amizade.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Florestal da UFV, em especial à Sr^a Rita de Cássia (Ritinha) e ao Frederico (Fred), pelo apoio, pelo profissionalismo e pela amizade.

Aos funcionários da ESF-SUNY, NY, EUA, na pessoa do Patrick McHale, David Kiemle, Lynn e Linda, pela compreensão e pelo apoio.

À Aracruz Celulose, pelo apoio financeiro, na forma de bolsas de estudos no primeiro ano do curso de Doutorado.

À CAPES, pela concessão do apoio financeiro na forma de bolsa de estudos, nos três anos finais do Curso de Doutorado e, principalmente, por viabilizar e assegurar a presença de alunos de doutorado no exterior no Programa de Doutorado com Estágio no Exterior, dando total apoio aos estudantes e à pesquisa brasileira.

À Suzano Papel e Celulose, pelo apoio final durante o período de elaboração da tese, em especial ao Sr. Vail Manfredi, pela compreensão.

Finalmente, a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

KÁTIA MARIA MORAIS EIRAS, filha de Veríssimo do Carmo Eiras e Sebastiana Moraes Eiras, nasceu em 12 de abril de 1971, em Pouso Alegre, Minas Gerais.

Cursou o 1^o Grau no Colégio Sagrado Coração de Maria e o 2^o Grau no Centro Educacional Sigma, em Brasília-DF.

Em 1991, ingressou-se no Curso de Engenharia Florestal da Universidade de Brasília, graduando-se em 1997.

De agosto de 1996 a dezembro de 1999, atuou como técnica em pesquisas do Setor de Química da Madeira, no Laboratório de Produtos Florestais do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (sede), em Brasília.

Em março de 2000, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Mestrado, da Universidade Federal de Viçosa-MG, concluindo os requisitos necessários para obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2002.

Em março de 2002, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Doutorado, da Universidade Federal de Viçosa-MG, concluindo os requisitos necessários para obtenção do título de *Doctor Scientiae* em março de 2006.

Durante o ano de 2004, foi aluna do *College of Environmental Science and Forestry of State University of New York* (ESF-SUNY), nos Estados Unidos, num programa de doutoramento no Brasil com estágio no exterior.

Atualmente, é pesquisadora da Linha de Fibras da Gerência de Pesquisa e Desenvolvimento e integrante do Comitê de Tecnologia da Suzano Papel e Celulose, Unidade Mucuri, em Mucuri, Bahia.

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE FIGURAS	xv
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Histórico do estudo da estabilidade de alvura de polpa	4
2.2. Estruturas oxidadas na celulose branqueada	5
2.2.1. Álcoois.....	6
2.2.2. Carbonilas e carboxilas	7
2.2.3. Ácidos urônicos	9
2.3. Efeito da madeira	13
2.4. Efeito dos agentes de branqueamento	14
2.4.1. Dióxido de cloro	15
2.4.2. Ozônio	16
2.4.3. Peróxido de hidrogênio e estabilidade de alvura	17
2.5. Efeito do cloro residual na polpa branqueada.....	19
2.6. Derivados de lignina e lignina residual na polpa branqueada	19

	Página
CAPÍTULO 1	21
INFLUÊNCIA DO TIPO DE MADEIRA NA ESTABILIDADE DE ALVURA DA POLPA KRAFT	21
RESUMO	21
ABSTRACT	22
1. INTRODUÇÃO	23
2. MATERIAL E MÉTODOS	25
2.1. Material	25
2.2. Métodos	25
2.2.1. Cozimento kraft.....	25
2.2.2. Deslignificação com oxigênio	26
2.2.3. Branqueamento pelas seqüências DEDD e DEDP.....	27
2.2.3.1. Branqueamento com dióxido de cloro (D ₀ , D ₁ e D ₂)	27
2.2.3.2. Extração alcalina simples (E)	27
2.2.3.3. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P).....	28
2.2.4. Reversão de alvura das polpas branqueadas	28
2.2.5. Análise da polpa	28
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
3.1. Padronização da avaliação e indução da reversão de alvura	29
3.2. Efeito do tipo de madeira na reversão de alvura	34
3.3. Efeito do processo de polpação	36
3.4. Efeito do desempenho da deslignificação com O ₂ na reversão..	37
3.5. Branqueamento ECF	38
3.6. Efeito dos componentes químicos da polpa na reversão da alvura	40
4. CONCLUSÃO.....	47
CAPÍTULO 2	48
INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO NA ESTABILIDADE DE ALVURA DA POLPA KRAFT.....	48
RESUMO	48
ABSTRACT	49
1. INTRODUÇÃO	50
2. MATERIAL E MÉTODOS	52
2.1. Material	52
2.2. Métodos	52

	Página
2.2.1. Deslignificação com oxigênio (O), branqueamento com peróxido pressurizado (PO), dióxido de cloro em alta temperatura (D _{HT}) e hidrólise ácida a quente seguido de dióxido de cloro (A/D)	53
2.2.2. Branqueamento com cloro e dióxido de cloro (DC), com dióxido de cloro (D ₀ , D ₁ e D ₂) e com peróxido de hidrogênio (P)	53
2.2.3. Formação de folhas e testes de reversão	54
2.2.4. Análises químicas da polpa	54
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.1. Processo de branqueamento <i>versus</i> estabilidade de alvura	56
3.2. Causas da reversão de alvura	58
3.3. Conteúdo de metais na polpa	60
3.4. Influência das características químicas da polpa na reversão de alvura	61
3.5. Perfil da reversão através da seqüência de branqueamento	65
4. CONCLUSÕES	68
CAPITULO 3	69
A INFLUÊNCIA DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS NA ESTABILIDADE DE ALVURA DA POLPA KRAFT	69
RESUMO	69
ABSTRACT	70
1. INTRODUÇÃO	71
2. MATERIAL E MÉTODOS	74
2.1. Material	74
2.2. Métodos	74
2.2.1. Parte 1 – Branqueamento das polpas de maple, birch e poplar e teste de reversão	74
2.2.2. Parte 2 – Branqueamento de polpa de eucalipto e teste de reversão	75
2.2.2.1. Branqueamento com dióxido de cloro em alta temperatura (D _{HT})	75
2.2.2.2. Branqueamentos (DC), D ₀ , D ₁ , D ₂ , E, (EP) e P	75
2.2.2.3. Formação de folhas, testes de reversão e análises químicas da polpa branqueada	77
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
3.1. Parte 1	78

	Página
3.2. Parte 2	80
3.3. Seqüências iniciando com estádios DC.....	80
3.4. Seqüências iniciando com estádios D ₀	82
3.5. Seqüências iniciando com estádio D _{HT}	83
4. CONCLUSÃO.....	84
CAPÍTULO 4	85
ESTABILIDADE DE ALVURA DE POLPAS BRANQUEADAS COM OZÔNIO E PROVÁVEIS MECANISMOS DA REVERSÃO EM POLPAS DE EUCALIPTO	85
RESUMO	85
ABSTRACT	87
1. INTRODUÇÃO.....	88
2. MATERIAL E MÉTODOS	90
2.1. Material.....	90
2.2. Métodos	90
2.2.1. Branqueamento OZ/ED(PO) e OZ/EDP	90
2.2.1.1. Carga de oxidantes para o branqueamento OZ/ED(PO) e OZ/EDP.....	91
2.2.2. Análises físico-químicas das polpas branqueadas	93
2.2.3. Método de análise por pirólise-CG/EM.....	94
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
3.1. Estabilidade de alvura da polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO).....	95
3.1.1. Conteúdo de metais da polpa	97
3.1.2. Química fina da polpa branqueada	97
3.1.3. Reversão de alvura estádio por estádio do branqueamento	99
3.2. Branqueamento pela seqüência OZ/EDP	102
3.2.1. Estádio final de peróxido em meio alcalino	102
3.2.2. Estádio final de peróxido em meio ácido.....	104
3.3. Mecanismo da reversão de alvura	105
3.3.1. Efeito do pH da folha de celulose	106
3.3.2. Pirólise-CG/EM de polpas branqueadas (90-91% ISO) pelas seqüências OZ/EDP e D _{HT} EDD.....	108

	Página
4. CONCLUSÃO.....	113
3. CONCLUSÃO GERAL	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
APÊNDICES	124
APÊNDICE A	125
APÊNDICE B	128
APÊNDICE C	160

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Composição química de algumas espécies de madeira usuais na produção de polpa, em porcentagem peso madeira seca, conforme SJÖSTRÖM (1993)	13
CAPÍTULO 1	
1 Condições gerais de branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP.....	26
2 Perda de alvura (em ΔR_{457} , % ISO) de amostras de polpa branqueadas pela seqüência O(Ze)D(PO) com vários valores de pH (91,8 % ISO e $91 \pm 0,5$ % seca) expostas ao calor (105 ± 3 °C) por 4 horas a 0 % de umidade relativa	32
3 Perda de alvura (em ΔR_{457} , % ISO) de amostras de polpas branqueadas pela seqüência O(Ze)D(PO) com vários graus de secura (91,8 % ISO e pH 6,0) expostas ao calor (105 ± 3 °C) por 4 horas a 0% de umidade relativa	33
4 Reversão de alvura (em ΔR_{457} , % ISO) de quatro amostras de polpas laboratoriais branqueadas por diferentes seqüências (90 a 91 % ISO, pH 6,0 e $91 \pm 0,5$ % seca) expostas ao calor (105 ± 3 °C) por 4 horas a 0% de umidade relativa	33
5 Conteúdo de metais nas polpas marrons derivadas de madeira de 13 diferentes clones de eucalipto e os respectivos resultados de reversão de alvura, medido pelo ΔR_{457} , % ISO das polpas após o branqueamento	46

CAPÍTULO 2

1	Condições aplicadas nos diversos estádios de branqueamento pelas seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD _{HT} (PO)DD e OD _{HT} (PO)DP, OA/D(PO)DD e OA/D(PO)DP	54
2	Resultados de número kappa e alvura, estádio por estádio, e número de cor posterior de polpa de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio e branqueada a 90-90,5 %ISO por oito diferentes seqüências.....	57
3	Requerimento de oxidantes para atingir alvura 90-90,5% ISO e viscosidade da polpa branqueada pelas várias seqüências	59
4	Conteúdo de metais nas polpas branqueadas em mg/kg.....	60
5	Química fina das polpas branqueadas pelas várias seqüências, ao nível de alvura de 90-90,5% ISO	62
6	Agrupamento das principais causas da reversão de alvura avaliadas nas oito seqüências estudadas, tendo como referência a seqüência OD(PO)DD	67

CAPÍTULO 3

1	Condições gerais de branqueamento para atingir alvura 90,2-93,1% ISO.....	76
2	Consumo total de oxidantes, alvura, AHex's, OX e reversão de alvura (NCP) para as polpas branqueadas com várias seqüências.....	81

CAPÍTULO 4

1	Características iniciais das polpas marrom e pré-deslignificada com oxigênio.....	90
2	Condições aplicadas nos diversos estádios de branqueamento das seqüências OD _{HT} (PO)DP e OZ/ED(PO).....	92
3	Condições aplicadas nos diversos estádios de branqueamento das seqüências OD _{HT} EDD e OZ/EDP	92
4	Resultados obtidos na polpa branqueada e no teste de reversão de alvura medidos pelo número de cor posterior (NCP), variação da coordenada de cor b* e de R ₄₅₇ % ISO.....	96

	Página
5	Requerimento de reagentes químicos para atingir alvura 90-90,5% ISO pelas seqüências OD _{HT} (PO)DP e OZ/ED(PO) 96
6	Conteúdo de metais na polpa branqueada em mg/kg 97
7	Química fina das polpas branqueadas pelas várias seqüências, ao nível de alvura de 90-90,5% ISO 98
8	Efeito da dosagem de peróxido aplicada no estágio P (pH 11,4) da seqüência OZ/EDP, na estabilidade de alvura e química fina da polpa branqueada 103
9	Efeito da dosagem de peróxido aplicada no estágio P (pH 4,5) da seqüência OZ/EDP, na estabilidade de alvura e química fina da polpa branqueada 105
10	Constituintes aromáticos determinados por Py-CG/EM nas fibras de algodão e nas polpas branqueadas pelas seqüências OZ/ED ₅ P ₁₅ , OZ/ED ₁₅ P ₁₀ , OZ/ED ₃₅ e OD _{HT} EDD. Quantificados por porcentagem de área 111

APÊNDICE A

1A	Média dos resultados de polpação, deslignificação com oxigênio, branqueamento, reversão de alvura e química das amostras de polpas derivadas de 13 diferentes clones de eucalipto 125
2A	Reversão de alvura (em ΔR_{457} , NCP, Δb^*) das polpas branqueadas produzidas a partir de 13 diferentes clones de madeira de eucalipto (90-91 % ISO, pH 6,0 e $91 \pm 0,5$ % seca) durante exposição de 4 horas a 105 ± 3 °C e 0 % de umidade relativa 126
3A	Perda de alvura (em ΔR_{457} % ISO) de três polpas industriais branqueadas (90 a 91% ISO, pH 6,0 e $91 \pm 0,5$ % seca) em função do tempo de exposição a 105 ± 3 °C e 0% de umidade relativa 126
4A	Viscosidade das polpas derivadas de 13 diferentes clones de eucalipto, após o cozimento, deslignificação com oxigênio e branqueamento (90-91 % ISO) <i>versus</i> reversão de alvura das polpas branqueadas 126
5A	Diferenças entre médias dos resultados de reversão de alvura, medidos em folhas com diferentes pH, avaliadas pelo teste de <i>t</i> 127

6A	Diferenças entre médias dos resultados de reversão de alvura, medidos em folhas com diferentes teores de secura, avaliadas pelo teste de t	127
----	--	-----

APÊNDICE B

1B	Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b^* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência O(DC)(PO)DD para as três cargas aplicadas.....	128
2B	Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b^* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência O(DC)(PO)DP para as três cargas aplicadas.....	129
3B	Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b^* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OD(PO)DD para as três cargas aplicadas	130
4B	Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b^* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OD(PO)DP para as três cargas aplicadas	131
5B	Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b^* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OD _{HT} (PO)DD para as três cargas aplicadas.....	132
6B	Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b^* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OD _{HT} (PO)DP para as três cargas aplicadas.....	133
7B	Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b^* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OA/D(PO)DD para as três cargas aplicadas	134
8B	Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b^* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OA/D(PO)DP para as três cargas aplicadas.....	135
9B	Resultados do branqueamento pela seqüência O(DC)(PO)DD .	136
10B	Resultados do branqueamento pela seqüência O(DC)(PO)DP..	137
11B	Resultados do branqueamento pela seqüência OD(PO)DD	138
12B	Resultados do branqueamento pela seqüência OD(PO)DP	139
13B	Resultados do branqueamento pela seqüência OD _{HT} (PO)DD ...	140
14B	Resultados do branqueamento pela seqüência OD _{HT} (PO)DP....	141

	Página
15B Resultados do branqueamento pela seqüência OA/D(PO)DD ...	142
16B Resultados do branqueamento pela seqüência O(AD)(PO)DP..	143
17B Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência O(DC)(PO)DD	144
18B Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência O(DC)(PO)DP	146
19B Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OD(PO)DD.....	148
20B Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OD(PO)DP	150
21B Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OD _{HT} (PO)DD	152
22B Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OD _{HT} (PO)DP	154
23B Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OA/D(PO)DD.....	156
24B Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OA/D(PO)DP	158

APÊNDICE C

1C Compostos totais identificados por Pi-CG/EM em amostras de algodão e das polpas branqueadas por Z/ED ₅ P ₁₅ , Z/ED ₁₅ P ₁₀ Z/ED ₃₅ e D _{HT} EDD, quantificados por porcentagem de área	160
---	-----

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Mecanismo geral de oxidação nos grupos alcoólicos dos carboidratos	7
2 Reações dos agentes de branqueamento oxigênio, dióxido de cloro ou peróxido de hidrogênio com a celulose formando grupos oxidados carbonila e carboxila	9
3 conversão de 4-O-metil-glucuronoxilana em hexenurono-xilana durante a polpação kraft.....	10
4 Grupos funcionais presentes no ácido hexenurônico ligado à xilana	10
5 Produtos da hidrólise ácida do ácido hexenurônico	11
6 Acido redúctico, produto da hidrólise ácida do D-galacturônico ...	12
7 Produtos da reação do dióxido de cloro com ácidos hexenurônicos	13
8 Reações do ozônio nos carboidratos formando grupos oxidados	16
9 Ligação covalente entre AHex e a lignina, conforme proposto por JIANG <i>et al.</i> (2000b), via acoplamento radicalar	20

CAPÍTULO 1

1	Correlação entre reversão de alvura (ΔR_{457} %ISO) e número de cor posterior (NCP) das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.....	30
2	Correlação entre reversão de alvura (ΔR_{457} %ISO) e variação da coordenada b^* das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.....	30
3	Correlação entre tempo de exposição ao calor, em horas, e a reversão de alvura de três amostras de polpa branqueada, medida pelo R_{457} %ISO.	31
4	Efeito do tipo de madeira na reversão de alvura.....	35
5	Efeito da densidade da madeira na reversão de alvura.....	35
6	Efeito da carga de álcali efetivo do cozimento na reversão de alvura.	36
7	Efeito do rendimento depurado do cozimento na reversão de alvura.	37
8	Efeito da eficiência de deslignificação com oxigênio na reversão de alvura.....	38
9	Efeito da seletividade da deslignificação com oxigênio na reversão de alvura.....	38
10	Efeito da demanda de oxidantes para branqueamento até 90-91 % ISO na reversão de alvura	39
11	Efeito do teor de HexA's da polpa branqueada na reversão de alvura.	40
12	Viscosidades das polpas marrom e pré-O <i>versus</i> reversão de alvura da polpa branqueada pela seqüência ODEDD, medida pelo ΔR_{457} , % ISO.....	41
13	Viscosidades das polpas marrom e pré-O <i>versus</i> reversão de alvura da polpa branqueada pela seqüência ODEDP, medida pelo ΔR_{457} , % ISO.....	41
14	Viscosidades das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP <i>versus</i> reversão de alvura, medida pelo ΔR_{457} , % ISO.....	42

	Página
15 Efeito dos grupos carboxílicos na polpa branqueada na reversão de alvura.....	42
16 Efeito do número de cobre na polpa branqueada na reversão de alvura.....	43
17 Efeito do número de permanganato da polpa branqueada na reversão de alvura.....	45
18 Efeito dos extrativos em diclorometano na reversão de alvura..	45
 CAPÍTULO 2 	
1 Mecanismo de remoção de estruturas oxidadas pelo peróxido alcalino.....	63
2 Perfil da reversão de alvura no branqueamento pela seqüência OD(PO)DD.....	65
3 Perfil da reversão de alvura no branqueamento pela seqüência OD(PO)DP.....	66
 CAPÍTULO 3 	
1 Aumento do coeficiente de absorção de luz de polpas de folhosas branqueadas durante a reversão <i>versus</i> conteúdo de organoclorados (medidos por análise de ativação de nêutrons) remanescente na polpa após o branqueamento.	79
 CAPÍTULO 4 	
1 Perfil de reverão de alvura, estágio por estágio de branqueamento, obtido para a seqüência OD _{HT} (PO)DP.	100
2 Perfil de reverão de alvura, estágio por estágio de branqueamento, obtido para a seqüência OZ/ED(PO).	100
3 Efeito do pH da folha de polpa branqueada, submetida ao teste de reversão de alvura a seco (Tappi UM 200), sobre o número de cor posterior.	107
4 Efeito do pH da folha de polpa branqueada, submetida ao teste de reversão de alvura a úmido, sobre o número de cor posterior.	108
5 Principais compostos aromáticos encontrados na amostras de polpa branqueadas a 90 % ISO pelas seqüências OZ/EDP e D _{HT} EDD.....	110

RESUMO

EIRAS, Kátia Maria Morais, D.S., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2005. **Estudos das causas e da prevenção da reversão térmica de alvura de polpas kraft de eucalipto**. Orientador: Jorge Luiz Colodette. Conselheiros: Rubens Chaves de Oliveira e Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

Nesse estudo foram investigadas as causas e a prevenção da reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. Os resultados estão apresentados em quatro capítulos independentes, a saber: 1) influência da madeira; 2) influência do processo de branqueamento; 3) influência de compostos organoclorados; e 4) influência do branqueamento com ozônio e prováveis mecanismos da reversão. No capítulo 1, foi padronizado o procedimento de medição da reversão e investigada a influência do tipo de madeira na reversão de alvura de polpas branqueadas, provenientes de cozimentos de cavacos de 100 diferentes clones de eucalipto e pré-deslignificadas com oxigênio. Treze amostras mostrando grande variação na demanda de álcali efetivo, rendimento e desempenho no estágio de oxigênio foram selecionadas e branqueadas para estudos de reversão térmica de alvura, utilizando o método Tappi UM 200, que consiste do envelhecimento acelerado das folhas de celulose em estufa à 105 ± 3 °C, por 4 h, após acondicionamento das folhas em sala climatizada, 23 ± 1 °C e $50 \pm 2\%$, por 12 h. Concluiu-se que o teste de reversão deve ser efetuado em folhas de celulose de pH 6-7, contendo umidade de 9 a 10 %, com

pelo menos dez repetições. Essas condições foram padronizadas e utilizadas em todos os quatro capítulos desta tese. A reversão de alvura variou de 2,1 a 3,6 e de 0,8 a 1,7 % ISO, dependendo do tipo de madeira, para polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente. O conteúdo de grupos redutores da polpa decresceu de 35 para 40% no estágio final de peroxidação, em relação ao estágio final de dioxidação. Os teores de grupos carbonila e carboxila, bem como o número kappa da polpa branqueada correlacionaram-se positivamente com a reversão de alvura. A densidade básica da madeira, o consumo de álcali efetivo e o rendimento do cozimento, a eficiência e seletividade da deslignificação com oxigênio, e o consumo total de oxidantes nas seqüências DEDD e DEDP não se correlacionaram com a reversão de alvura. No capítulo 2, foi avaliada a influência do processo de branqueamento na reversão de alvura de polpas de eucalipto branqueadas (90 a 90,5 % ISO) pelas seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD e OA/D(PO)DP. Concluiu-se que um estágio final de peroxidação aumenta a estabilidade e a alvura da polpa. Alguns grupos oxidados presentes na polpa branqueada foram considerados a principal causa da reversão. Polpa branqueada com a seqüência (DC)(PO)DD apresentou baixa estabilidade apesar do seu baixo conteúdo de ácidos hexenourônicos e de lignina. Os estádios iniciais de ácido/dióxido de cloro a quente aumentaram a estabilidade da alvura, mas somente em seqüências sem o estágio final de peroxidação. O perfil da reversão, através dos estádios de branqueamento, mostrou tendência em aumentar a estabilidade da polpa após estádios alcalinos e de decrescer após estádios ácidos. Nos capítulos 1 e 2 foi demonstrada que as polpas branqueadas com seqüências finalizando com um estágio final de dioxidação apresentaram menor estabilidade de alvura em relação àquelas terminadas com estágio final de peroxidação. Trabalhos preliminares com várias polpas de folhosas indicaram boa correlação entre a reversão de alvura e o conteúdo de organoclorados da polpa. No capítulo 3 foi investigado o efeito do conteúdo de organoclorados da polpa branqueada na sua estabilidade de alvura. Foram produzidas polpas de eucalipto contendo diferentes teores de organoclorados utilizando-se 12 seqüências de branqueamento distintas. Concluiu-se que a reversão de alvura aumentou com a elevação do teor de organoclorados na

polpa, mas esta tendência não é universal. Polpas branqueadas com seqüências contendo um segundo estágio alcalino de extração ou estágio final de peroxidação foram menos propensas à reversão, independentemente dos seus conteúdos de organoclorados. Polpas branqueadas por seqüências iniciadas com um estágio de dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}) foram mais estáveis que as iniciadas com estágio de dióxido de cloro convencional (D_0), em seqüências terminando com estágio final de dioxidação, porém o efeito da temperatura do primeiro estágio desapareceu em seqüências terminadas com estágio final de peroxidação, independentemente do teor de organoclorados da polpa. Relatos vindos da indústria dão conta de que polpas branqueadas com ozônio apresentaram baixa reversão de alvura. No capítulo 4 foi investigado o efeito do ozônio na reversão e, a partir dos resultados de análises finas da polpa por pirólise-CG/EM, foi postulado o provável mecanismo envolvido no processo polpas kraft de eucalipto. Foi verificado que a polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO) teve a maior estabilidade de alvura dentre todas as avaliadas nos quatro capítulos desta tese, apresentando um número de cor posterior (NCP) de 0,06, que foi, aproximadamente, quatro vezes menor que o da polpa branqueada pela seqüência-referência $OD_{HT}D(PO)$ (0,22). A seqüência OZ/ED(PO) resultou em uma polpa branqueada contendo valores mais baixos de AHex's, lignina e número kappa e valores mais altos de grupos carbonilas e carboxilas em relação à seqüência-referência. O perfil de estabilidade de alvura da polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO) revelou tendência decrescente através de todos os estádios, contrariamente ao observado para a seqüência-referência, que apresentou tendência de aumento da reversão nos estádios ácidos e diminuição nos estádios alcalinos. Quanto à distribuição das dosagens de dióxido de cloro e ozônio na seqüência OZ/EDP, concluiu-se que deve ser utilizado um mínimo de peróxido de hidrogênio (de 1 a 2 kg/tas) e o máximo possível e necessário de dióxido de cloro; porém, o estágio de peróxido foi absolutamente imprescindível para extrair materiais oxidados por um processo nucleofílico. A análise por pirólise-CG/EM do algodão e das polpas branqueadas mostrou diferentes proporções das áreas dos espectros dos compostos aromáticos presentes nas fibras. Dispostas em ordem de proporções de aromáticos nas fibras estão as amostras de algodão

$< OD_{HT}EDD < OZ/ED_{35} < OZ/ED_{15}P_{10} < OZ/ED_{5}P_{15}$. Porém, dispostas em ordem de reversão de alvura medida pelo NCP estão as amostras $OZ/ED_{25}P_5 < OZ/ED_{15}P_{10} < OZ/ED_{5}P_{15} < < < OZ/ED_{35}$. Os números em subscrito indicam as dosagens de dióxido de cloro ou peróxido de hidrogênio, em kg/t de polpa seca, empregadas nos vários estádios de branqueamento. Polpas branqueadas com alta carga de dióxido (ex.: 35 kg/t polpa – OZ/ED_{35}) apresentaram baixo teor residual de compostos aromáticos, porém baixa estabilidade de alvura, quando não-tratadas com um estágio final de peróxido alcalino. Sobre o mecanismo da reversão, postulou-se que a alta estabilidade de alvura de polpas branqueadas por seqüências contendo ozônio ocorreu pelo fato de estas demandarem excessiva dosagem de oxidantes para alcançar o resultado final de alvura do 90-91% ISO, eliminando todas as fontes iniciadoras do processo. A alta estabilidade de alvura é obtida a um alto custo, sendo que o ozônio *per se* não promove a estabilização de alvura. A alta carga de oxidantes utilizada, associada ao estágio final de peroxidação, que sempre existe nas seqüências com ozônio, resultou em alta estabilidade de alvura. O estágio final de peroxidação preveniu a reversão de alvura não por causa do peróxido e sim pela alcalinidade desse estágio. A alcalinidade decresceu a reversão de alvura por deixar a polpa branqueada com caráter fortemente alcalino (íons sódio). Esse caráter alcalino foi comprovado ser necessário para manter a estabilidade de alvura em testes e estabilidade de alvura *versus* pH's da polpa realizados nesse estudo. A condição alcalina minimiza as reações de hidrólise ácida de carboidratos oxidados, contendo certos grupos redutores, que iniciam o processo de reversão de alvura e geraram produtos coloridos de baixo peso molecular que são, usualmente, solúveis em água.

ABSTRACT

EIRAS, Kátia Maria Morais, D.S., Universidade Federal de Viçosa, December 2005. **Studies on the causes and prevention of thermal brightness reversion of eucalyptus kraft pulps.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Committee Members: Rubens Chaves de Oliveira and Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

The causes and prevention of brightness reversion of eucalyptus kraft pulps were investigated in this work. The results are presented in four independent chapters, as follows: 1) influence of wood; 2) influence of the bleaching process; 3) influence of organochlorides; and 4) influence of ozone bleaching and likely mechanisms of reversion. In Chapter 1, the procedure of reversion measurement was standardized and the influence of wood type on brightness reversion of bleached pulps originated from the cooking of chips of 100 different eucalyptus clones, pre-delignified with oxygen, was investigated. Thirteen samples showing a great range in effective alkali demand, yield, and oxygen stage performance were selected and bleached for studies on thermal brightness reversion, using the method Tappi UM 200, which consists in accelerated aging of cellulose leaves in the oven at 105 ± 3 °C, for 4 h, after placing the leaves in an acclimatized room, 23 ± 1 °C and 50 ± 2 %, for 12 h. It was concluded that the reversion test must be performed in cellulose leaves at pH 6-7, containing 9 to 10% humidity, with at least ten repetitions. These conditions were standardized and used in all the four chapters of this thesis.

Brightness reversion ranged from 2.1 to 3.6 and from 0.8 to 1.7%ISO, depending on type of wood, for pulps bleached by sequences ODEDD and ODEDP, respectively. The content of the pulp reducing group decreased from 35 to 40% with a final peroxidation stage, in relation to the final dioxidation stage. The contents of the carbonyl and carboxyl groups, as well as the kappa number of the bleached pulp correlated positively with brightness reversion. Basic wood density, effective alkali requirement and cooking yield, efficiency and selectivity of delignification with oxygen, and total oxidant consumption in the sequences DEDD and DEDP did not correlate with brightness reversion. In Chapter 2, the influence of the bleaching process on brightness reversion of bleached eucalyptus pulp (90 to 90.5% ISO) was analyzed by the sequences O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD and OA/D(PO)DP. It was concluded that a final peroxidation stage increases pulp stability and brightness. Some oxidized groups present in the bleached pulp were considered the main cause of reversion. Bleached pulp with the sequence (DC)(PO)DD presented low stability despite its low contents of hexenuronic acid and lignin. The initial stages of hot chlorine acid/dioxide increased brightness stability but only in sequences without a final peroxidation stage. Reversion profile, through the bleaching stages, showed tendency to increase pulp stability after alkaline stages and to decrease it after acid stages. In Chapters 1 and 2 it is demonstrated that the pulps bleached with sequences ending with a final dioxidation stage presented lower brightness stability, compared to those ended with a final peroxidation stage. Preliminary works using various leaf pulps indicated a good correlation between brightness reversion and organochloride content of the pulp. In Chapter 3, the effect of the organochloride content of the bleached pulp on its brightness stability was investigated. Eucalypt pulps containing different organochloride contents were produced using 12 distinct bleaching sequences. It was concluded that brightness reversion increased with the increase of organochloride content in the pulp, but this tendency is not universal. Pulps bleached with sequences containing a second alkaline extraction stage or final peroxidation stages were less inclined to reversion, regardless of their organochloride contents. Pulps bleached by sequences initiated with a chlorine dioxide stage at high temperature (D_{HT}) were more stable than those initiated

with conventional chlorine dioxide stage (D_0), in sequences ending with a final dioxidation stage, but the effect of the first stage temperature disappeared in sequences ended with final peroxidation stage, regardless of the organochlorine content of the pulp. Reports from the industry attest that ozone-bleached pulps presented low brightness reversion. In Chapter 4, the effect of ozone on reversion was assessed, and based on the pyrolysis-CG/EM pulp analysis results, the likely mechanism involved in the eucalyptus kraft pulp process was postulated. It was verified that the pulp bleached by sequence OZ/ED (PO) had the highest brightness stability among all those evaluated in the four chapters of this thesis, with a post-color number (PCN) of 0.06, which was approximately four times lower than that of the pulp bleached by the reference sequence $OD_{HT}D(PO)$ (0.22). Sequence OZ/ED(PO) resulted in bleached pulp containing lower values of Ahex's, lignin and kappa number and higher values of carbonyl and carboxyl groups, in relation to the reference-sequence. Brightness stability profile of the pulp bleached by sequence OZ/ED(PO) showed a decreasing tendency throughout the stages, contrary to what was observed for the reference-sequence, which tended to increase reversion in the acid stages and decrease it in the alkaline stages. Regarding distribution of the chlorine dioxide and ozone dosages in the sequence OZ/EDP, it was concluded that a minimum amount of hydrogen peroxide (from 1 to 2 kg/tas) and maximum possible and necessary amount of chlorine dioxide must be used; however, the peroxide stage was absolutely indispensable to extract materials oxidized by a nucleophilic process. Analysis by pyrolysis-CG/EM of cotton and bleached pulps showed different proportions of the spectra areas of the aromatic compounds present in the fibers. The cotton samples $OD_{HT}EDD < OZ/ED_{35} < OZ/ED_{15}P_{10} < OZ/ED_5P_{15}$ are displayed in order of aromatic compound proportions in the fibers. However, the samples $OZ/ED_{25}P_5 < OZ/ED_{15}P_{10} < OZ/ED_5P_{15} < < < OZ/ED_{35}$ are displayed in order of brightness reversion measured by NCP. The lower-case numbers indicate the chlorine dioxide or hydrogen peroxide dosages, in kg/t of dry pulp, used in the various bleaching stages. Pulps bleached with a high dioxide load (e.g.: 35 kg/t pulp – OZ/ED₃₅) presented a low residual content of aromatic compounds, but low brightness stability, when not treated with a final alkaline peroxide stage. Regarding the reversion mechanism, it was postulated that high brightness stability of pulps

bleached by ozone-containing sequences occurred due to the fact that these required excessive oxidant dosage in order to reach the final 90-91% ISO brightness result, eliminating all the sources triggering the process. High brightness stability is obtained at a high cost, with ozone per se not promoting brightness stabilization. The high load of oxidants used, associated with final peroxidation stage, which always exists in the ozone sequences, resulted in high brightness stability. The final peroxidation stage prevented brightness reversion not because of peroxide, but rather because of this stage's alkalinity. Alkalinity reduced brightness reversion by rendering the bleached pulp a strong alkaline character (sodium ions). This alkaline character was proved necessary to maintain brightness stability in tests and brightness stability versus pulp pH carried out in this study. The alkaline condition minimizes the acid hydrolysis reactions of oxidized carbohydrates, containing certain reducing groups that trigger the brightness reversion process, generating colorful products of low molecular weight that are usually soluble in water.

1. INTRODUÇÃO

A estabilidade de alvura é um dos maiores desafios das empresas que produzem polpas de eucalipto branqueadas à alta alvura. As primeiras investigações sobre o tema ocorreram em 1958 e pautavam, no princípio, que a exposição da polpa ao calor, à luz e aos fatores ambientais causava sua destruição e seu subsequente amarelecimento. Com a evolução do estudo científico, admite-se hoje que a instabilidade de alvura pode ser causada por: tipo de madeira, tipos de cozimento e de polpa, tipo de seqüência de branqueamento e arranjo dos estádios, tipo e dosagem de reagente, lignina solúvel e insolúvel, resinas, complexos lignina-carboidrato, hemiceluloses, grupos urônicos, carboidratos oxidados, metais, organoclorados, pH, umidade e, obviamente, pela exposição da polpa ao ambiente.

Com tantos fatores a serem considerados, os estudos atuais dedicam-se a buscar a minimização do problema com uma melhor seleção da madeira, ajustes no processo de cozimento e branqueamento e controles da qualidade, condições de estocagem e transporte do produto. A seleção da madeira e os ajustes nos processos estão vinculados aos estudos da natureza química da madeira e dos efeitos dos reagentes químicos e das condições de cozimento e branqueamento sobre a celulose, hemicelulose, extrativos e lignina. Estes estudos têm demandado tempo, investimento e pesquisa especializada, geralmente desenvolvidos nos institutos espalhados pelo mundo.

As polpas produzidas nas empresas nacionais são, em sua maioria, provenientes de clones de eucalipto, porém a diferenciação da qualidade da madeira destes clones e do sítio de crescimento corrobora com a complexidade da polpa produzida. Os processos de polpação e branqueamento, apesar de similares em sua maioria, têm continuamente suas condições operacionais ajustadas em função da qualidade da madeira que entra no processo. Tem sido evidenciado que tanto a proporção quanto as peculiaridades dos componentes químicos da madeira, carboidratos, aromáticos etc., implicam diretamente na estabilidade da alvura.

Algumas tecnologias foram desenvolvidas e estão sendo aplicadas aos processos de cozimento/branqueamento/secagem de polpas, a fim de minimizar o problema. No cozimento, a principal técnica é controlar o perfil de álcali e temperatura para se evitar o aumento do número kappa devido à formação de ácidos hexenurônicos e da precipitação da lignina solúvel. Têm sido incluídas etapas adicionais de lavagem da polpa marrom e melhorias nos equipamentos de lavagem de polpa branqueada, a fim de evitar o acúmulo de compostos indesejáveis na polpa provenientes de estádios prévios de produção, em especial os extrativos e seus derivados. A tecnologia de hidrólise ácida dos ácidos hexenurônicos, difundida durante a década de 1990, em estádios de branqueamento A_{HT} ou D_{HT} , tem sido reportada como sendo promissora também para remoção de metais de transição danosos ao branqueamento com peróxido de hidrogênio e à estabilidade de alvura. As modificações relatadas contribuíram com a gradual redução da carga de oxidantes, particularmente dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, diminuindo o consumo específico de oxidantes e o custo do branqueamento. A pesquisa ainda busca um consenso a respeito do tipo, do arranjo e da carga de oxidantes nos estádios de branqueamento e seus efeitos na estabilidade de alvura. Com relação à secagem da polpa, as investigações estão concentradas no teor de umidade e no pH final da polpa, os quais têm grande efeito sobre a estabilidade. Por outro lado, os testes de avaliação da reversão de alvura também estão sendo reavaliados e substituídos por outros que reproduzam a real condição da polpa branqueada em situação de transporte até o consumidor final.

Este trabalho teve por objetivo identificar as causas e a prevenção da reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto, agrupando em um só estudo a influência da madeira, do processo de branqueamento, dos organoclorados e do branqueamento com ozônio e os prováveis mecanismos da reversão.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Histórico do estudo da estabilidade de alvura de polpas

A estabilidade de alvura tem sido um dos maiores desafios da indústria de polpa celulósica nacional, particularmente para aquelas empresas que produzem polpas de eucalipto de alta alvura para exportação. A estabilidade de alvura não é um assunto novo para a pesquisa, mas desde que as técnicas de cozimento e branqueamento têm continuamente sido modificadas, o problema tem atraído atenção de pesquisadores. As primeiras investigações sobre o tema começaram em meados da década de 1950, e pautavam no princípio em que a exposição ao calor, à luz e aos fatores ambientais causavam destruição e subsequente amarelecimento da polpa.

Com a evolução do estudo científico já se pode inferir que a instabilidade de alvura pode ser causada por: 1) tipo de madeira (SMIT, 1993; HEITNER, 1996; FORSSKÅHL, 2000; COLODETTE *et al.*, 2003); 2) tipos de cozimento e de polpa (SMIT, 1993); 3) tipo de seqüência de branqueamento e arranjo dos estádios (CHIRAT *et al.*, 1997); 4) tipo e dosagem de reagente (SAVOIE e TESSIER, 2001); 5) lignina solúvel e insolúvel (GIANQIANG-HUANG *et al.*, 2001; MATEO *et al.*, 2001, 2003); 6) resinas (GULLICHSEN e SÖDERHJELM, 1984); 7) complexos lignina-carboidrato (COSTA e COLODETTE, 2001; GELLERSTEDT *et al.*, 2003); 8) hemiceluloses e grupos urônicos (VOURINEN *et al.*, 1999); 9) carboidratos oxidados (RAPSON e HAKIM, 1957; SJÖSTRÖM

e ERIKSSON, 1968; GELLERSTEDT *et al.*, 2003); e 10) metais (RAPSON E SPINNER, 1979; MCLELLAN *et al.*, 1990; SMIT, 1993; GRANSTRÖM *et al.*, 2001). Por outro lado, tempo de exposição, pH e teor seco da polpa têm efeito significativo na estabilidade de polpas causada pelo calor (FORSSKÅHL, 2000; GRANSTRÖM, 2001).

Com tantos fatores a serem considerados, os estudos atuais dedicam-se à busca da minimização do problema com a melhor seleção da madeira, ajustes no processo de cozimento e branqueamento e controle da qualidade e das condições de estocagem e transporte do produto. A seleção da madeira e os ajustes no processo estão vinculados aos estudos profundos da química da madeira e do efeito dos agentes e condições de cozimento e branqueamento sobre a celulose, hemicelulose e lignina.

No passado tentava-se eliminar os efeitos dos extrativos, hemiceluloses e lignina para aumentar a estabilidade de polpas. Atualmente, as pesquisas em química relativa à reversão de alvura concentram-se em duas vertentes principais: de um lado, os grupos carbonilas e carboxilas e, de outro, os compostos furanos, considerados fonte de estruturas cromóforas em testes de reversão ao calor.

2.2. Estruturas oxidadas na celulose branqueada

A celulose é reconhecida como homopolímero composto de unidades de anidroglicose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -1,4. Sua estrutura contém pequena quantidade de várias outras estruturas irregulares, principalmente grupos oxidados, dos tipos cetona e aldeídos. Estes grupos estão presentes tanto na estrutura genuína e não-tratada da celulose, como também e, em maior extensão, no material que passou por etapas do processo de produção de polpa, branqueamento e formação do papel, resultado das respectivas condições aplicadas nestes processos.

A polpação kraft resulta em perda considerável de carboidrato na reação de hidrólise alcalina de ligações glicosídicas. A cadeia polissacarídica perde monômeros em reações sucessivas iniciadas em grupos finais redutores formados a cada etapa; a reação é interrompida quando há conversão de um grupo final redutor em grupo de ácido carboxílico mais estável.

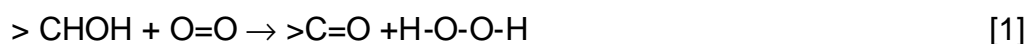
O branqueamento de polpa, tanto com base em cloro ou oxigênio, afeta a integridade da celulose pela geração de grupos oxidados e com subsequente clivagem da cadeia, que pode resultar tanto de reação homolítica, isto é, ataque por radical derivado de oxigênio, como de heterolítica, as de β -eliminação. As posições oxidadas na celulose são razões para perda de resistência do papel e outros materiais celulósicos. São também responsáveis por promover o amarelecimento da celulose processada, induzido por efeito do calor ou luz.

Durante o branqueamento da polpa, os grupos funcionais oxidados favorecem a solubilização da lignina e de carboidratos degradados. Já na fabricação do papel, estes grupos participam de processos químicos, como interações eletrostáticas entre as fibras, entre fibras e água e entre fibras e finos e aditivos químicos catiônicos; e de processos físicos, como o intumescimento da fibra e o refino.

2.2.1. Álcoois

O grupo funcional hidroxila é formado por uma ligação do oxigênio ao hidrogênio, com uma segunda ligação do oxigênio à cadeia carbônica, conferindo propriedades de álcool aos hidrocarbonetos. As propriedades hidrofílicas e de inchamento da celulose e hemiceluloses é particularmente devido às ligações hidrogênio intramoleculares, promovidas por grupos hidroxila primários do átomo de carbono seis e os grupos hidroxilas do átomo de carbono três da molécula de celulose adjacente. O mecanismo de ligação hidrogênio resulta na atração de água ao grupo hidroxila, ou a outro grupo funcional polar.

A reversão pelo processo fotoquímico se dá em baixa temperatura sob os álcoois secundários da celulose que formam hidroperóxidos. Para Denisov (1977), a oxidação fotoquímica de álcoois dá o mesmo produto da oxidação termal. A oxidação a 90-130 °C é autocatalítica e os produtos correspondem à cetona e peróxido (equação 1) e os álcoois, como os hidrocarbonetos, são oxidados por mecanismo em cadeia.



O processo de oxidação forma aldeído adicional, carbonila e carboxila em polissacarídeos, ácidos urônicos e dialdoses (KOCHETKOV *et al.*, 1979) (Figura 1).

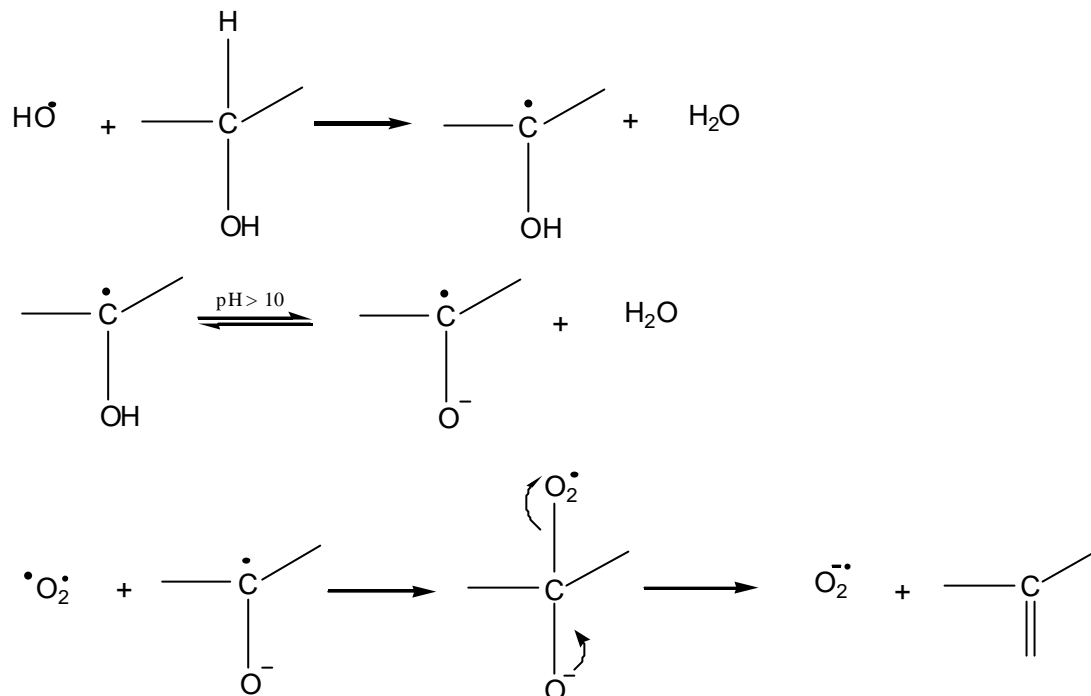


Figura 1 – Mecanismo geral de oxidação nos grupos alcoólicos dos carboidratos.

2.2.2. Carbonilas e carboxilas

A celulose original e, principalmente, aquela que passou pelo processo industrial de cozimento e branqueamento, contém pequena quantidade de grupos oxidados. O grupo carbonila é o grupo funcional contendo ligação dupla ao oxigênio, conferindo propriedades de aldeídos quando ligados ao carbono terminal ou de cetonas quando não-ligados ao carbono terminal.

Para a maioria das polpas, a reversão de alvura está relacionada ao número de cobre da polpa (método indireto de medição de grupos carbonilas), mas isto nem sempre acontece quando polpas diferentes são comparadas. A reversão é atribuída em primeiro lugar aos grupos cetonas nos carbonos 2 e 3 da unidade anidroglicose da celulose, apesar de qualquer grupo carbonila, à exceção do hemiacetal de grupos finais redutores, parecem estar relacionados com a reversão (CROON *et al.*, 1966). Mais recentemente, descobriu-se que

grupos aldeídos no C₂ ou C₃ contribuem levemente para a reversão, enquanto grupos cetonas nos C₂ ou C₃ são detrimenais à estabilidade da alvura; já grupos cetonas no C₂ ou C₃ e grupos aldeídos no C₁ ou C₆ são mais prejudiciais para reversão sob exposição ao calor que grupos cetonas sozinhos (CHIRAT *et al.*, 1999).

O grupo funcional carboxila combina os grupos funcionais carbonila e hidroxila ligados a um carbono comum. Os grupos carboxila são ácidos ligados às cadeias de celulose e hemicelulose e formados, principalmente, pela oxidação da celulose durante a polpação e o processo de branqueamento. Os grupos carboxilas apresentam a capacidade de troca de íons, isto é, a habilidade de absorver cátions durante o processamento. As propriedades elétricas e a estabilidade do papel dependem, principalmente, da quantidade de cátions metálicos ligados à carboxila, e que são também responsáveis pela descoloração da polpa e do papel na secagem. Os grupos carboxilas contribuem com a ligação das fibras e a formação do papel e com o processo de retenção de resina. Os grupos hidroxilas primários, ligados aos átomos de carbono das cadeias de celulose e hemiceluloses, podem ser oxidados a grupos de ácido carboxílico.

Os grupos carboxilas nos carbonos 2 e 3 causam, consideravelmente, menos reversão que os correspondentes carbonilas ou aldeídos. As unidades de dicarboxílicos podem ocorrer em polpas branqueadas com dióxido de cloro (CROON *et al.*, 1966). A polpa convencional kraft contém cerca de 85 a 125 mmol/kg de ácidos carboxílicos, dependendo da espécie (BUCHERT *et al.*, 1995).

A Figura 2 apresenta um exemplo de reação na celulose que induz à formação de estruturas oxidadas.

A introdução de grupos cetonas na cadeia de celulose a deixa instável diante do álcali. Para Croon *et al.* (1966), o aumento da estabilidade de alvura é também resultado do tratamento alcalino. Desde que os grupos carbonila provêm à celulose a instabilidade diante do álcali, a estabilidade é devida à parcial dissolução da parte mais fortemente oxidada da celulose, bem como a remoção das hemiceluloses.

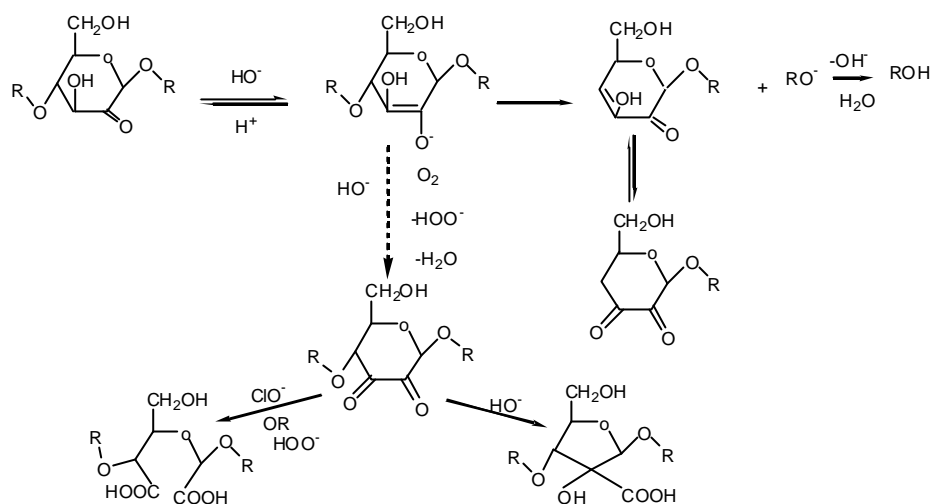


Figura 2 – Reações dos agentes de branqueamento oxigênio, dióxido de cloro ou peróxido de hidrogênio com a celulose formando grupos oxidados carbonila e carboxila.

2.2.3. Ácidos urônicos

Os grupamentos ácidos 4-O-metilglucurônico, galactourônico e glucurônico estão presentes na madeira nativa e são componentes estruturais da xilana e pectinas. Buchert *et al.* (1997), observaram que a tendência ao amarelecimento tem sido evidenciada em função do conteúdo de ácidos urônicos na polpa, em especial o 4-O-metilglucurônico das xilanas, que é convertido no processo de polpação kraft em 4-deoxi-4-hexenurônico (AHex's) (Figura 3), como sugerido por Clayton (1963), citado por Jiang *et al.* (2000). Apesar de os AHex's protegerem as xilanas contra a reação de despolimerização terminal no processo de polpação, a presença de ligações duplas e conjugadas em sua estrutura são detrimenais ao processo de branqueamento da polpa.

Uma explicação para o alto conteúdo de AHex em polpas de folhosas, além do teor de xilanas, é que o cozimento é realizado em condições suaves, isto é, baixa concentração de álcali. A proporção de AHex continua a aumentar mesmo após o período de aumento de temperatura, não havendo degradação durante o período de deslignificação (CHAI *et al.*, 2001; DANIEL *et al.*, 2001). Durante a polpação, a taxa de degradação de AHex aumenta com o aumento do conteúdo de íons HO^- e HS^- , força iônica e temperatura de cozimento (GUSTAVSSON E WAFAL-DAJANI, 2000).

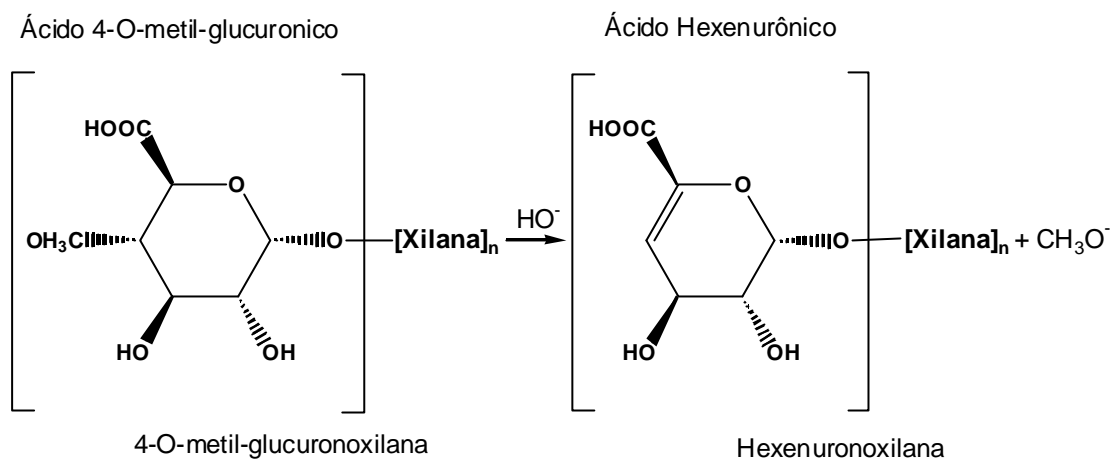


Figura 3 – Conversão de 4-O-metil-glucuronoxilana em hexenuronoxilana durante a polpação kraft.

Os ácidos hexenurônicos contêm grupos funcionais de enol-éter ou grupos de ácidos carboxílicos α , β -insaturados, em destaque na Figura 4, que influenciam sua estabilidade e reatividade (JIANG *et al.*, 2000).

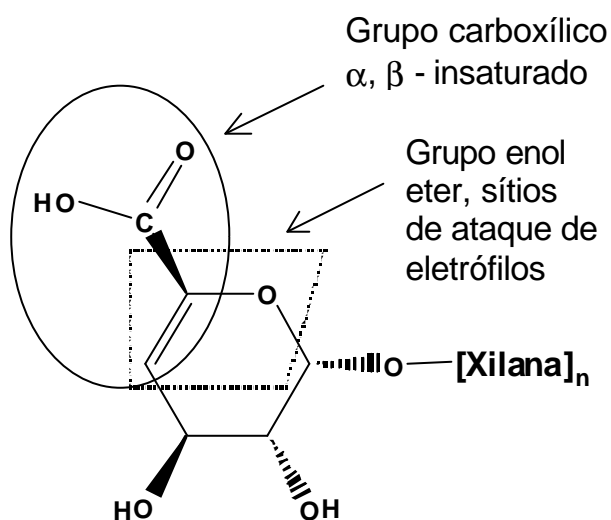


Figura 4 – Grupos funcionais presentes no ácido hexenurônico ligado à xilana.

O AHex reage com o permanganato e contribui com seis ou sete unidades do número kappa na polpa que entra para o branqueamento. Em média, 50 meq AHex/kg de polpa aumenta o consumo de cloro ativo em 18 g/kg; o que corresponde a cinco equivalentes de cloro ativo que são consumidos por este ácido (VOURINEN *et al.*, 1996). Os AHexA's são sítios de

ligação para íons metálicos (VOURINEN *et al.*, 1996; HENRICSON, 1997), formando complexos e originando grupamentos cromóforos na polpa (DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997). Tem sido sugerido que a presença de Fe^{2+}/Fe^{3+} é prejudicial à estabilidade de alvura, pois, por causa de reações tipo Fenton produzem radicais hidroxilas, que podem oxidar a polpa branqueada.

À exceção do oxigênio e do peróxido de hidrogênio alcalino, o AHex pode ser degradado pela maioria dos agentes eletrofílicos de branqueamento, como cloro, dióxido de cloro, ozônio e perácidos (BUCHERT *et al.*, 1995; VIIKARI e VOURLINEN, 1995; SILTALA *et al.*, 1998). Sob fortes condições ácidas, os grupos de enol-éter, em sua estrutura, sofrem hidrólise rápida, levando à formação de aldeído ou cetona e álcool. Em meio ácido, o ácido AHex's é hidrolisado mais rápido que qualquer estrutura de carboidrato e são convertidos em ácido 2-furanocarboxílico, ácido fórmico e 5-carboxi-2-furaldeído (Stuts e Deuel, 1956, citados por FEATHER e HARRIS, 1966; TELEMAN *et al.*, 1996) (Figura 5) e em ácido redúctico 2,3-dihidroxi-2-ciclopentona (Figura 6) (Reichstein e Oppenaur, 1934, citados por FEATHER e HARRIS, 1966; GELLERSTEDT e DAHLMAN, 2003), proveniente da degradação ácido D-galacturônico em soluções ácidas em alta temperatura.

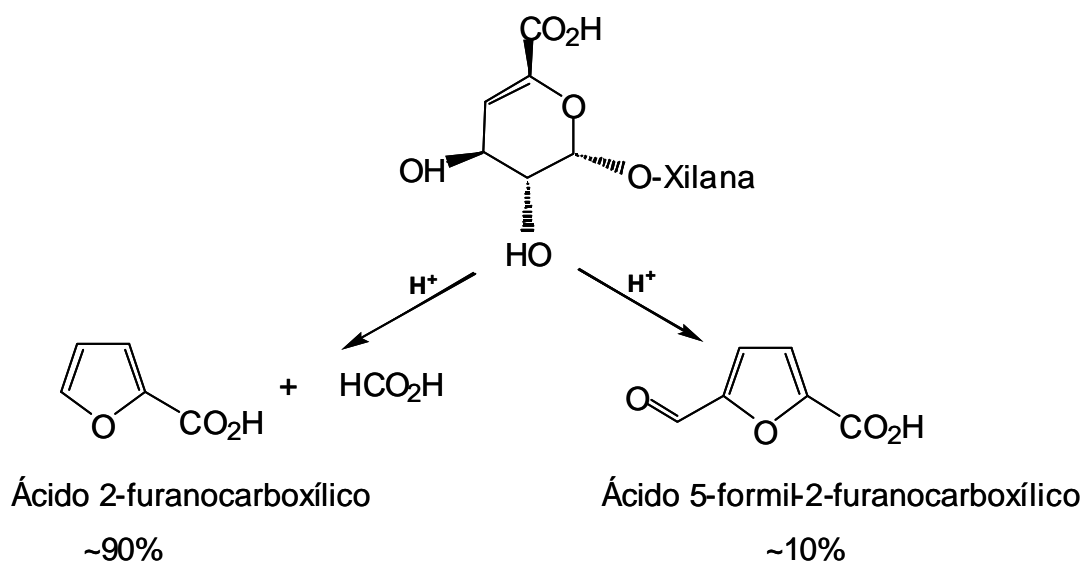
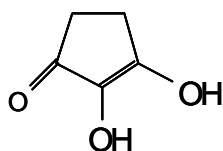


Figura 5 – Produtos da hidrólise ácida do ácido hexenurônico.



2,3-hidroxi-ciclopent-2-enona

~2%

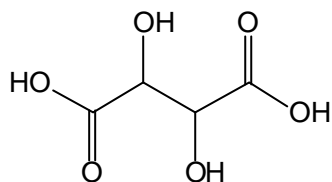
Figura 6 – Ácido redúctico, produto da hidrólise ácida do D-galacturônico.

Estruturas aromáticas, como os produtos de degradação dos ácidos hexenurônicos remanescentes na polpa, podem complexar íons metálicos e contribuir com o aumento de cor da polpa branqueada (GRANSTRÖM *et al.*, 2001). Kawae e Uchida (2005) adicionaram ácidos 2-furúico em folhas e foi revelado que este influenciou a reversão e reagiu com os componentes da polpa.

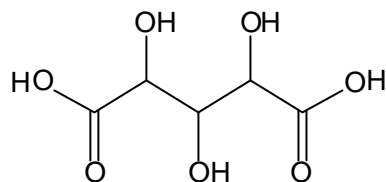
Forsskål *et al.* (2000) afirmaram que 5-hidroximetil-2-furaldeído formado na matriz de celulose pode causar reversão. Os dímeros e os tetrâmeros de furanos foram identificados após testes de reversão sob calor (BEYER *et al.*, 1999). Foi também sugerida a ocorrência de um processo parcial de hidrólise de poli e monossacarídeos que ocorre paralelamente em testes de reversão, os quais são convertidos em furanos em reações de desidratação, ciclização e oligomerização catiônica. Os furanos têm cor devido à presença de duplas conjugadas formadas pela oxidação do oxigênio molecular.

O tratamento do AHex com dióxido de cloro forma ácidos não-clorados e dicarboxílicos clorados (Figura 7). Os ácidos dicarboxílicos são formados, principalmente, em pH baixo, típico do estágio D₀, em reações secundárias pelo cloro formado *in situ* a partir do clorito. O alto pH decresce à razão destes produtos e favorece o ácido hipocloroso em equilíbrio e permite a hidroxilação ao contrário da cloração (VUORINEN *et al.*, 1997).

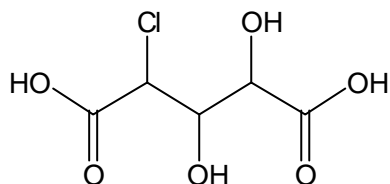
Tem sido observado que o AHex causa reversão de alvura, especialmente, em polpas de folhosas, como o eucalipto, o qual contém uma maior quantidade de xilanas (GRANSTROM *et al.*, 2001).



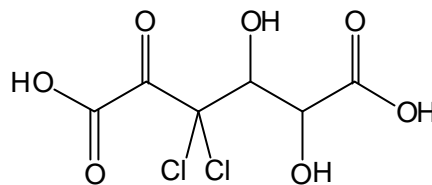
Ácido tetrárico



Ácido Pentárico



Ácido 2-cloro-2-deoxipentárico



Ácido 3-deoxi-3,3-dicloro-2-oxohexárico

Figura 7 – Produtos da reação do dióxido de cloro com ácidos hexenurônicos.

2.3. Efeito da madeira

Sabe-se que madeiras de coníferas e folhosas diferem em sua composição química. A Tabela 1 informa a composição química de algumas espécies.

Tabela 1 – Composição química de algumas espécies de madeira usuais na produção de polpa, em porcentagem do peso madeira seca, conforme Sjöström (1993)

Composição química	Espécie de Madeira				
	Coníferas			Folhosas	
	<i>Pinus radiata</i> Monterey pine	<i>Picea abies</i> Norway Spruce	<i>Betula verrucosa</i> Silver birch	<i>Eucalyptus globulus</i> Blue gum	<i>Eucalyptus camaldulensis</i> River red gum
Extrativos	1,8	1,7	3,2	1,3	2,8
Lignina	27,2	27,4	22,0	21,9	31,3
Celulose	37,4	41,7	41,0	51,3	45,0
Mananas	20,4	16,3	2,3	1,4	3,1
Xilanas	8,5	8,6	27,5	19,9	14,1
Outros polissacarídeos	4,3	3,4	2,6	3,9	2,0

Comparando madeiras de coníferas e folhosas, particularmente as hemiceluloses são mais expressivas em sua diferenciação. É nítido o alto teor de xilanas nas madeiras de folhosas e o alto teor de mananas em madeiras de coníferas. As hemiceluloses estão, particularmente, relacionadas ao fenômeno da reversão de alvura, em virtude da conversão dos grupamentos urônicos em hexenourônicos. O maior teor de hemiceluloses também está relacionado à acessibilidade de agentes de branqueamento que degradam a lignina complexada com estes carboidratos. A estrutura ramificada das hemiceluloses dificulta a entrada das espécies químicas delignificantes (ANT-WUORINEN e VISAPÄÄ, 1956). Madeiras com maiores teores de extrativos e lignina consomem mais reagentes durante o branqueamento e, se mesmo assim, forem mantidos como residuais na polpa branqueada desencadearão o processo de reversão de alvura.

Comparando-se constituição química entre gêneros ou entre espécies as diferenças são menos pronunciadas, porém, ainda relevantes. Os gêneros de *Bétula* e *Eucalyptus* diferem-se no conteúdo de xilanas e extrativos, 38 e 35%, respectivamente, e espécies *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus camaldulensis*, podem diferir em 43% no teor de lignina e 29% no de xilanas, respectivamente.

Tem sido reportado que o tipo de madeira, o sítio de crescimento e os processos de polpação e branqueamento afetam a estabilidade de alvura (HEITNER, 1996; FORSSKÅHL, 2000).

2.4. Efeito dos agentes de branqueamento

De acordo com as novas restritivas regras relativas aos impactos ao meio ambiente, as polpas kraft têm sido branqueadas por seqüências livre de cloro elementar – ECF (*elemental chlorine free*) ou totalmente livre de cloro elementar – TCF (*totally chlorine free*). Entretanto, uma deficiência do branqueamento estas seqüências são a forte reversão de alvura das polpas produzidas.

2.4.1. Dióxido de cloro

O dióxido de cloro é uma espécie eletrofílica que ataca, predominantemente, os anéis aromáticos contendo grupos hidroxílicos. O uso industrial do dióxido de cloro em substituição ao cloro teve como propósito inicial reduzir as perdas de resistência da polpa causadas pelo cloro e aumentar a seletividade do processo.

A alta carga de dióxido de cloro ao final do branqueamento em seqüências contendo dióxido de cloro em alta temperatura como primeiro estágio, reduz os teores de AHex's em polpas branqueadas, comparadas às seqüências contendo dióxido convencional, como primeiro estágio (WENNERSTRÖM, 2005). Para Süss e Leporine (2001), em uma seqüência de branqueamento tipo DEopDD, o limite de alvura não aumenta por cargas extremas de ClO₂. Quantidades muito elevadas no D₀ não contribuem para o branqueamento final. Acima de certa quantidade apenas lignina já dissolvida torna-se oxidada, ou seja, o oxidante é consumido em reações laterais e não no branqueamento. Para os autores, estádios de branqueamento D₁P e D₁EopD₂ aumentam a alvura para 92 % ISO, mantêm baixa a carga de produtos químicos e, adicionalmente, geram alta estabilidade de alvura.

O efeito do dióxido de cloro foi exemplificado no trabalho de Lapèze e Dardelet (1952), citados por Somsen (1960). Com a aplicação de alta carga de dióxido de cloro a 70 °C, os pesquisadores mostraram decréscimo no grau de polimerização da celulose e no conteúdo de α-celulose e aumento no número de cobre e conteúdo de carboxila.

Os grupos carbonilas reagem mais rapidamente com o dióxido de cloro em pH 7, enquanto os grupos hidroxilas em pH 1. Este resultado mostra que durante o branqueamento, em pH próximo ao neutro, as reações são limitadas nos pontos em que a celulose já foi oxidada em grupos carbonilas em estádios prévios de branqueamento (SOMSEN, 1960a,b). Resultados experimentais mostraram que o tratamento com ácido cloroso converte o grupo terminal carbonila em carboxila e o grupo final tem a configuração do ácido glucurônico (ALFREDSSON *et al.*, 1961).

As condições de operação para delignificação com ClO₂ têm mostrado que a temperatura não é considerada um fator crítico. O estágio D em alta

temperatura (95 °C) tem sido mostrado ser mais eficiente que o estágio D convencional conduzido em baixa temperatura (45 °C) (CHIRAT *et al.*, 1999). Em alta temperatura o ClO₂ é consumido em poucos minutos, e a hidrólise de ácidos hexenurônicos pelo meio ácido do estágio D em alta temperatura é a responsável por esta redução adicional do kappa.

O conteúdo de grupos de ácidos hexenurônicos presentes na polpa de madeira de folhosa é significativo a ponto de consumir quantidades apreciáveis de dióxido de cloro. É estimado que para polpas de bétula o consumo de dióxido chega a 11 mmol/100 g de polpa, o que representa aproximadamente 7,5 kg/t.s.a de ClO₂. (JIANG *et al.*, 2000). Embora a economia propiciada pelo estágio D_{HT} seja menos da metade daquela do tratamento AD, ela ainda é muito atrativa, pois não requer um estágio adicional de branqueamento.

2.4.2. Ozônio

O ozônio reage com álcoois de estruturas cíclicas duas vezes mais rápido que o radical peróxido, devido a menor energia de ativação, 8,7 kcal/mol contra 12 kcal/mol, respectivamente (DENISOV, 1977):

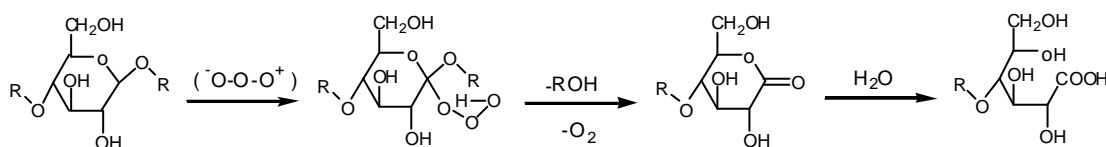


Figura 8 – Reações do ozônio nos carboidratos formando grupos oxidados.

Para Bokström e Wennerström (2001), as polpas branqueadas com ozônio ou dióxido de cloro apresentam menor quantidade de grupos carboxílicos. Isto se deve às reações de hidrólise dos ácidos hexenurônicos promovidas por estes reagentes (BOKSTRÖM e WENNERSTRÖM, 2001). As polpas também apresentam maior estabilidade de alvura em condições de teste de envelhecimento térmico, quando comparadas às polpas branqueadas com seqüências com base em peróxido de hidrogênio tipo TCF (BUCHERT *et al.*, 1996). As polpas branqueadas com ozônio, no primeiro estágio, além de consumirem menos cloro ativo para atingir a alvura desejada, são menos

propensas à reversão que as polpas branqueadas com dióxido de cloro convencional ou em alta temperatura (WENNERSTRÖM, 2005).

A remoção de ácidos hexenurônicos da polpa é mais efetiva em estágio de ozônio (89 a 95 %), que em dióxido em alta temperatura (67 a 73 %). Outra vantagem é que apesar do ozônio aumentar a quantidade de grupos carbonilas, estes são efetivamente decompostos em estágio final de peróxido de hidrogênio. A adição do estágio P final na seqüência (Z(EO))D pode reduzir a reversão de alvura em 0,5 % ISO da polpa branqueada a 90 % ISO, e aumentar a alvura em mais de 1 % ISO (WENNERSTRÖM, 2005).

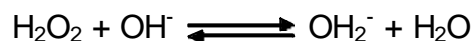
O ozônio oxida os AHex, forma o ácido oxálico e a tetrodialdose (HENRICSON, 1997). A tetrodialdose é parcialmente oxidada pelo correspondente ácido tetrurônico (PRESLEY, 1997).

Mateo *et al.* (2001) testaram a polpa branqueada a 82,9 % ISO e impregnada com cromóforos modelos de p-benzoquinona. Os autores identificaram que o ozônio branqueamento é mais eficiente para degradar a p-benzoquinona que peróxido de hidrogênio, mas este último aumentou a alvura da folha. O dióxido de cloro e de oxigênio teve efeito reduzido na remoção de cromóforos comparados ao ozônio e peróxido de hidrogênio. No branqueamento a 88,1 %, o residual de cromóforos encontrado não era composto somente de quinonas, mas que a maioria dos compostos residuais é tipo fenol-quinona. O dióxido de cloro e o peróxido de hidrogênio podem formar novos cromóforos que podem ser responsáveis pela cor após estes tratamentos.

2.4.3. Peróxido de hidrogênio e estabilidade de alvura

O estágio de peróxido de hidrogênio ao final do branqueamento tem a habilidade de reagir com várias estruturas da lignina que contém carbonila, que pode ser removida por extração alcalina e em alguma extensão por dióxido de cloro.

Seu uso tem sido limitado aos estádios finais não somente para aumentar a alvura, mas também para estabilizá-la (OWINS *et al.*, 1985, citados por LACHENAL, 1996). O efeito branqueador do peróxido de hidrogênio é atribuído à ação do anion perhidroxila, como forte nucleófilo que reage com cromóforos na lignina. A concentração do anion perhidroxila aumenta com o aumento da alcalinidade, de acordo com o equilíbrio:



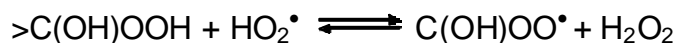
em que

$$\text{pKa} = 11,6 \text{ a } 25^\circ \text{C.}$$

Este ânion é a principal espécie ativa envolvida na eliminação de cromóforos na estrutura de lignina, particularmente estruturas carbonílicas conjugadas, que prontamente reagem com o ânion perhidroxila (PAN *et al.*, 1993, citados por LACHENAL, 1996), inclusive estruturas criadas por outros agentes, aplicados em estádios prévios do branqueamento (SJÖSTRÖM, 1993), convertendo-os em ácidos carboxílicos sem cor (LACHENAL e PAPADOPOULOS, 1988, citados por LACHENAL, 1996; GÄRTNER E GELLERSTEDT, 2000). O dióxido de cloro e o oxigênio formam estruturas quinonas e, para destruir estes compostos, o peróxido de hidrogênio é aplicado em estádios de extração alcalina ou ao final do branqueamento. Bouchard *et al.* (2000), tratando a polpa com NaBH₄ ou H₂O₂ verificaram que ambos os tratamentos eliminam grupos carbonílica, reduzindo em 25 % o valor da coordenada de cor b* e aumentando a alvura e a estabilidade da polpa.

Durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio, os intermediários radicais, como o hidroxila (OH•) e ânion superóxido (O₂⁻), são formados da decomposição do peróxido de hidrogênio, estes oxidam a lignina que é depolimerizada, dissolvida e depois lavada.

A oxidação de álcoois envolve os hidroperóxidos. Quando a equação ocorre, é necessário considerar a troca de radicais pela equação reversível:



Condições agressivas no final do branqueamento são prejudiciais à qualidade da polpa; a perda de viscosidade é o resultado do branqueamento com temperatura muito alta, por exemplo. Ações reparadoras no final de uma seqüência de branqueamento podem fazer sentido para proteger o nível de alvura e sua estabilidade.

2.5. Efeito do cloro residual na polpa branqueada

Croon *et al.* (1966) sugeriram evitar a cloração de extrativos e da resina residual, remover as xilanas de pobre estabilidade e minimizar a lignina residual, a fim de evitar a reversão. Os autores indicaram que o grau de cloração da lignina residual também influenciava a reversão. Por outro lado, o ácido clorídrico liberado em reações de hidrólise dos polissacarídeos também forma compostos coloridos e estruturas tipo quinonas, remanescentes na polpa, formadas em estádios com dióxido de cloro que influenciam a reversão.

As informações acima tendem a indicar que reversão de alvura de polpas altamente branqueadas pode ser originada na oxidação de componentes não-branqueados na polpa (carboidrato, lignina e extrativos) pelos agentes de branqueamento, com base em cloro, gerando materiais coloridos que não foram extraídos ou lavados da polpa no processo de branqueamento. Estes materiais podem incluir os ácidos urônicos e outros grupos carbonila/carboxila, extrativos oxidados, metais, quinonas etc. Com exceção dos metais, a maioria destes componentes é passível de cloração. Então, pode ser postulado que a ligação cloro deve ter alguma correlação com a reversão de polpas kraft branqueadas em processos convencionais ou ECF. Qualquer procedimento que minimize a concentração de radical cloro durante o branqueamento pode, em princípio, reduzir a tendência de a polpa perder alvura.

2.6. Derivados de lignina e lignina residual na polpa branqueada

O final do branqueamento de polpas é de difícil compreensão (MATEO *et al.*, 2001). A natureza dos cromóforos residuais nem sempre é conhecida e, por estarem presentes em mínimas concentrações no substrato celulósico de polpa branqueada, são de difícil identificação.

A possível existência de ligações covalentes entre a lignina e os polissacarídeos e a difícil remoção destes conteúdos mínimos de lignina resulta geralmente em deslignificação não-seletiva. Devido às forças físicas de associação entre lignina e carboidratos as ligações químicas do complexo lignina-carboidrato (CLC) são também de difícil identificação. Tem sido reportado que a lignina está ligada a praticamente todos os tipos de

hemiceluloses e também à celulose, por ligações tipo éster ou éter (SJÖSTRÖM, 1993).

Um alto conteúdo de lignina residual no final do branqueamento resulta em maior reversão de alvura. Aparentemente, compostos tipo vanilina, resultantes da degradação do teste de reversão térmicos, são parcialmente responsáveis por este agravamento (TRAN, 2002).

A cor das polpas químicas é devida a diferentes estruturas presentes na polpa; adicionalmente, a maioria dos reagentes de branqueamento é conhecida por criar compostos, principalmente quinonas, derivados de lignina, em reações laterais. Sabe-se que o estágio de oxigênio culmina na formação de p-quinona ou o-quinona, esta última é também produzida em estágios de dióxido de cloro (ZAWADZKI *et al.*, 1998, citados por MATEO *et al.*, 2001).

O teste de reversão ao calor também induz à formação de radicais fenólicos e envolve a direta reação entre os fenóis e o oxigênio. Estruturas do tipo catecóis e hidroquinonas estão dentre as mais reativas e são convertidas à correspondente quinona pela ação do oxigênio. Tem sido demonstrado que hidroquinonas e catecóis constituem compostos leucocromóforos potencialmente coloridos (GELLERSTEDT *et al.*, 1983) e responsáveis pela reversão de alvura.

A existência de ligações covalentes entre a lignina residual e os ácidos hexenurônicos (Figura 9) foi proposta como responsável pela baixa branqueabilidade de certas polpas (JIANG *et al.*, 2000b), e em situações em que o ácido hexenourônico não é removido, a ligação lignina carboidrato é mantida durante o branqueamento.

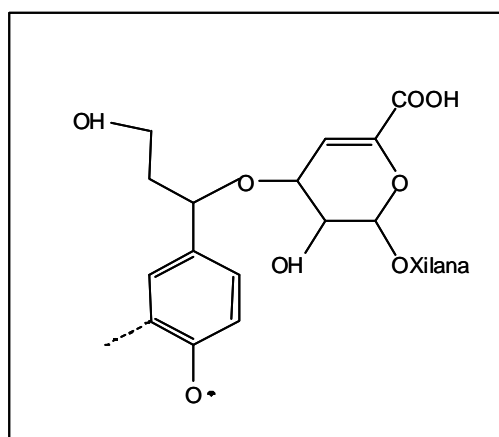


Figura 9 – Ligação covalente entre AHex e a lignina, conforme proposto por Jiang *et al.* (2000b), via acoplamento radicalar.

CAPÍTULO 1

INFLUÊNCIA DO TIPO DE MADEIRA NA ESTABILIDADE DE ALVURA DA POLPA KRAFT

RESUMO

A influência do tipo de madeira na reversão de alvura foi investigada em polpas branqueadas provenientes de cozimentos de cavacos de 100 diferentes clones de eucalipto. Os cavacos foram cozidos ao número kappa 15-17,5 e as polpas resultantes foram pré-deslignificadas com oxigênio ao kappa 9,5-11,5 sob condições fixas. Treze amostras de madeira mostrando grandes variações de densidade, demanda de álcali efetivo e rendimento no cozimento e desempenho no estágio de pré-deslignificação com oxigênio foram branqueadas a 90-91% ISO pelas seqüências ODEDD e ODEDP, e selecionadas para estudos de reversão térmica de alvura. A reversão de alvura das polpas foi fortemente influenciada pelo tipo de madeira, com perdas de alvura variando nas faixas de 2,1 a 3,6 e de 0,8 a 1,7% ISO para as polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente, dependendo da origem da madeira. Os níveis de reversão de alvura das polpas branqueadas pela seqüência ODEDP foram 1,3 a 1,9 % ISO menores que os das polpas branqueadas pela seqüência ODEDD. Os conteúdos de grupos carbonila das polpas decresceram de 35 a 40% durante o estágio final de branqueamento com peróxido de hidrogênio. Os conteúdos de grupos carbonila e carboxila, bem como o número de permanganato das polpas branqueadas, correlacionaram-se positivamente com a reversão de alvura. A densidade da madeira, a demanda de álcali efetivo e rendimento da polpação, o desempenho da pré-deslignificação com oxigênio e o consumo de cloro ativo total no branqueamento ECF das 13 amostras de polpa não se correlacionaram com a reversão de alvura.

ABSTRACT

The influence of type of wood on brightness reversion was assessed in bleached pulps originated from cooking of chips of 100 different eucalyptus clones. The chips were cooked to number kappa 15-17.5 and the resulting pulps were pre-delignified with oxygen to number kappa 9.5-11.5 under fixed conditions. Thirteen wood samples presenting great density variations, effective alkali requirement, and cooking yield and oxygen pre-delignification stage performance were bleached at 90-91% ISO by sequences ODEDD and ODEDP, and selected for thermal brightness reversion studies. Brightness reversion of the pulps was strongly influenced by wood type, with brightness losses ranging from 2.1 to 3.6 and from 0.8 to 1.7% ISO for pulps bleached by sequences ODEDD and ODEDP, respectively, depending on wood origin. The levels of brightness reversion of pulps bleached by sequence ODEDP were 1.3 to 1.9 % ISO lower than those of the pulps bleached by sequence ODEDD. The carbonyl group contents of the pulps decreased from 35 to 40% during the final bleaching stage with hydrogen peroxide. The contents of carbonyl and carboxyl groups as well as the number of permanganate of the bleached pulps correlated positively with brightness reversion. Wood density, effective alkali requirement and pulp yield, and performance of pre-delignification with oxygen and total active chlorine consumption in the ECF bleaching of the 13 pulp samples did not correlate with brightness reversion.

1. INTRODUÇÃO

A reversão de alvura tornou-se importante nas fábricas brasileiras que produzem polpas kraft de eucalipto de altas alvuras (90 a 91% ISO), branqueadas pela tecnologia ECF.

A reversão de alvura é desencadeada pela luz e, ou, pelo calor durante o transporte, armazenamento e uso da polpa. A reversão de alvura induzida pelo calor é mais significativa para as polpas químicas branqueadas porque estão sujeitas a longos períodos de estocagem (HEITNER, 1996; FORSSK HL, 2000). O fenômeno de reversão não é ainda bem conhecido para as polpas químicas, apesar de ser de domínio que fatores ambientais e químicos afetam a reversão. Os aspectos ambientais a serem considerados incluem umidade relativa, temperatura, luz UV, oxigênio etc., enquanto os aspectos químicos intrínsecos à polpa incluem traços de lignina residual, extrativos, metais de transição, grupos carboxila (incluindo ácidos hexenurônicos), grupos carbonila, pH etc.

A conversão da tecnologia de branqueamento convencional para ECF e a necessidade de se produzir polpas com altas alvuras, para atender um mercado cada vez mais exigente, têm agravado o problema da reversão. As composições químicas de polpas branqueadas por processos convencionais e ECF não diferem grandemente, particularmente no que diz respeito à natureza e ao teor de seus extrativos, metais, grupos carbonila, grupos carboxila, ácidos hexenourônicos, lignina residual etc. Portanto, as significativas diferenças nas

estabilidades de alvura de polpas ECF e convencionais são, aparentemente, causadas por outros fatores ainda desconhecidos.

Tem sido reportado que o tipo de madeira, o sítio de crescimento e os processos de polpação e de branqueamento afetam a estabilidade de alvura (HEITNER 1996; FORSSKÅHL, 2000). Apesar das polpas branqueadas produzidas no Brasil serem, em sua maioria, provenientes de clones de eucalipto, a variação da qualidade da madeira dentre estes clones ainda é significativa. Outro ponto que vem corroborar com a complexidade da polpa produzida é que devido à escassez de madeira as empresas nacionais têm utilizado madeiras de eucalipto plantadas em diferentes regiões do país. Por outro lado, os processos de polpação e branqueamento são similares em sua maioria, mas as condições operacionais podem variar, significativamente, a fim de ajustar o processo à qualidade da madeira que entra no processo.

O objetivo deste estudo foi determinar o impacto na reversão térmica de alvura de variáveis, como o tipo de madeira de eucalipto (origem e densidade), desempenhos da polpação e da deslignificação com oxigênio, seqüência de branqueamento (ODEDD e ODEDP), consumo de cloro ativo no branqueamento e química da polpa branqueada.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Foram utilizados cavacos de madeira de 100 diferentes clones resultantes do cruzamento de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, com aproximadamente 5,5 anos de idade.

2.2. Métodos

2.2.1. Cozimento kraft

Os cozimentos dos cavacos foram realizados em digestor tipo *batch*, em duplicata e condições pré-determinadas, a fim de produzir polpa marrom com número kappa variando entre 15 e 17,5 ao final do cozimento. Para tanto, somente o álcali efetivo variou visando obter o kappa determinado para os diferentes clones de eucalipto. As demais condições estabelecidas foram: 1.000 g de cavacos cozidos à temperatura de 165 °C, com 25% sulfidez na proporção de quatro partes de licor para uma parte de madeira. O tempo decorrido até atingir a temperatura requerida foi 90 min, seguido de 50 min de cozimento à temperatura de 165 °C. Ao final foram determinados o rendimento do cozimento e a demanda de álcali efetivo requerida para se atingir a faixa de número kappa desejada.

2.2.2. Deslignificação com oxigênio

Foram tomados 300 g de cada uma das 100 amostras de polpas marrons produzidas para serem deslignificadas com oxigênio em reator misturador Mark V (*Quantum Technologies*) sob as condições apresentadas na Tabela 1. As polpas pré-deslignificadas foram avaliadas e 13 delas foram selecionadas em um universo de 100 polpas. Os critérios de seleção foram as maiores variações de álcali efetivo requerido para atingir o nível de kappa após cozimento, o rendimento e a viscosidade da polpa marrom, assim como a eficiência da deslignificação, a seletividade e o ganho de alvura no estágio de deslignificação com oxigênio. A eficiência e seletividade do estágio O₂ foram determinadas usando as seguintes equações:

Eficiência: $(\text{kappa de entrada} - \text{kappa de saída}) / \text{kappa entrada} \times 100$

Seletividade: $\text{unidade reduzida de viscosidade} / \text{unidade reduzida de kappa no estágio O}_2$

Tabela 1 – Condições gerais de branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP

Condições Gerais	Estádio de Branqueamento					
	O	D ₀	E	D ₁	D ₂	P
Consistência %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	105	60	70	70	70	90
Tempo, min	40	30	60	180	120	120
Pressão, kPa	500	-	-	-	-	-
pH final	11,4	3,2	11,2	3,8	4,1	10,5
NaOH, %	1,8	-	10	2,5	0,5-1,0	6-8
H ₂ SO ₄ , %	-	8	-	-	-	-
O ₂ , %	2,0	-	-	-	-	-
ClO ₂ , % como Cl ₂		FK ¹ =0,2		2,0	0,2-0,4	
H ₂ O ₂ , %	-	-	-	-	-	0,2-0,4

¹ Fator kappa.

2.2.3. Branqueamento pelas seqüências DEDD e DEDP

As 13 polpas selecionadas foram branqueadas em duplicata pelas seqüências DEDD e DEDP, lavadas entre todos os estádios com 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa, conforme os procedimentos descritos nos itens a seguir. Os branqueamentos foram realizados a fim de obter polpas branqueadas com alvura 90-91%ISO. A reversão de alvura das polpas e suas características foram determinadas.

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

Estas etapas foram efetuadas, em duplicata, em sacos de polietileno com amostras de 150 g de polpa absolutamente seca, nas condições descritas na Tabela 1. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O e H₂SO₄ foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH e residual de dióxido de cloro.

2.2.3.2. Extração alcalina simples (E)

Esta etapa foi efetuada em duplicata, em sacos de polietileno com amostras de 160 g de polpa absolutamente secas, nas condições descritas na Tabela 1. Foram adicionados água à polpa para ajuste de consistência e, em seguida, NaOH para ajuste do pH. Após a mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada, e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH.

2.2.3.3. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)

Esta etapa foi efetuada, em duplicata, em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 150 g de polpa, absolutamente secas, nas condições descritas na Tabela 1. Foi adicionado água à polpa para ajuste de consistência e, em seguida, NaOH para ajuste do pH e H₂O₂. Após a mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada, e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH.

2.2.4. Reversão de alvura das polpas branqueadas

O teste de reversão de alvura ao calor foi realizado em estufa de circulação forçada (com excesso de oxigênio), em folhas manuais aquecidas por 4 horas, a 105 ± 3 °C e 0% de umidade relativa (Tappi UM 200), após as folhas terem sido permanecidas em sala climatizada por 12 horas (23 ± 1 °C) e umidade relativa (50 ± 2 %). O pH da polpa foi ajustado com SO₂ ao final do branqueamento com peróxido e com Na₂SO₃ para as polpas branqueadas pelas seqüências terminando com dióxido de cloro. Os testes de reversão foram feitos em dez repetições.

2.2.5. Análise da polpa

Exceto para situações descritas, as demais análises da polpa foram realizadas de acordo com os procedimentos TAPPI, 2000. O conteúdo de metais foi medido segundo o método SCAN (CM 38:96), 1989. Os ácidos hexenurônicos foram medidos de acordo com o método HUT, conforme descrito por Tenkanen *et al.* (1999). A lignina solúvel em ácido foi medida de acordo com Goldschmid (1971).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Padronização da avaliação e indução da reversão de alvura

Para compreender o problema da reversão de alvura é importante utilizar técnicas adequadas de: 1) avaliação da reversão e 2) de indução a reversão (testes de envelhecimento acelerado). Quanto à avaliação, as técnicas mais comumente empregadas incluem a perda de alvura (ΔR_{457} em % ISO), o número de cor posterior (NCP) e o aumento da coordenada b^* (Δb^*) durante o teste de envelhecimento. Não há consenso sobre a forma mais adequada de se expressar a reversão, quando se comparam polpas com níveis de alvura similares, como foi o caso desse estudo (90-91 % ISO). Para comparação da reversão entre polpas com níveis de alvura diferentes é recomendado utilizar a teoria de Kubelka e Munk e, neste caso, o número de cor posterior é a melhor forma de expressar a reversão de alvura. As comparações entre os três métodos de expressão da reversão estão apresentadas nas Figuras 1 e 2 e os resultados gerais estão apresentados na Tabela 2A, do Apêndice A. Verificou-se boa correlação entre os resultados de ΔR_{457} e NCP ou Δb^* para polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP. Tendo em vista que no caso deste estudo todas as comparações foram feitas entre polpas de alvura similares, foi selecionado o método da perda de alvura para apresentar os resultados.

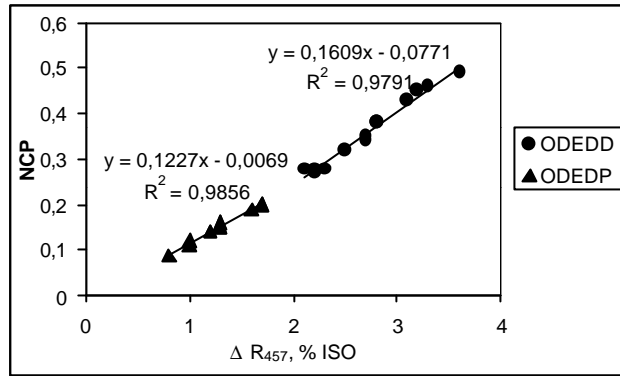


Figura 1 – Correlação entre reversão de alvura (ΔR_{457} %ISO) e número de cor posterior (NCP) das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

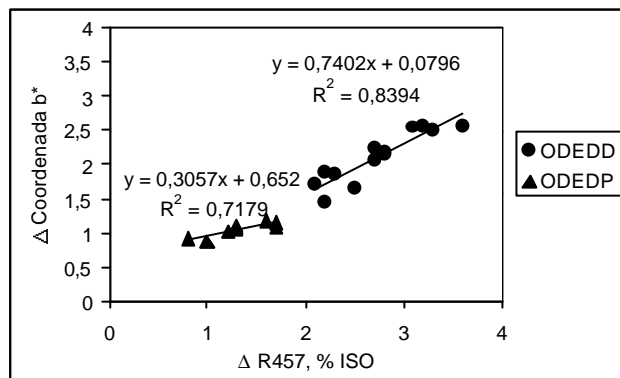


Figura 2 – Correlação entre reversão de alvura (ΔR_{457} %ISO) e variação da coordenada b* das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

Quanto à indução da reversão existem vários testes de envelhecimento da polpa, com variações relativas ao tempo, à temperatura e à umidade relativa de exposição da polpa. Exceto quando mencionada explicitamente, a indução da reversão neste estudo foi efetuada de acordo com o método Tappi UM 200 (105 °C, 4 horas, 0% umidade relativa). Períodos de exposição maiores que 4 horas tendem a aumentar a reversão, como pode ser observado na Figura 3, mas são pouco práticos para executar em laboratório ou em nível industrial. A Figura 3, bem como os resultados gerais apresentados na Tabela 3A, do Apêndice A, também mostram que a taxa de reversão tende a decrescer após as primeiras 4 horas de reação. Esta tendência tem sido observada por outros autores (RAPSON e SPINNER, 1979).

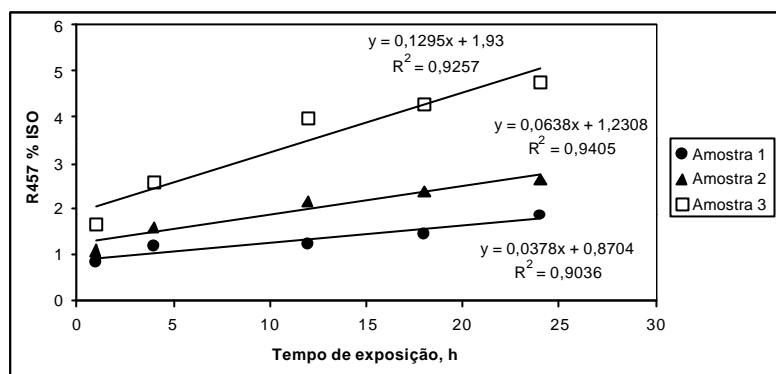


Figura 3 – Correlação entre tempo de exposição ao calor, em horas, e a reversão de alvura de três amostras de polpa branqueada, medida pelo R₄₅₇ %ISO.

O pH e o teor de umidade da polpa antes do teste de envelhecimento acelerado afetam a reversão consideravelmente. Os produtores de polpa de celulose tendem a controlar o pH da polpa na faixa de 4,5 a 6,0 ao final do branqueamento, para facilitar a drenagem da água da polpa na máquina de secagem. O ajuste de pH é normalmente efetuado com o agente redutor SO₂, que tem a função adicional de reduzir o conteúdo de metais de transição da polpa. A redução com SO₂ na presença de quelantes como EDTA e DTPA tem mostrado ser mais efetiva para esse fim (GELLERSTEDT e PETTERSSON, 1977), mas não tem sido praticada por causa do seu alto custo. Por outro lado, para garantir mínima hornificação das microfibrilas de celulose, o teor de umidade da polpa na saída da secadora é controlado na faixa de 10 a 12 %.

Os resultados descritos na Tabela 2 mostram o impacto do pH da polpa na reversão de alvura de polpas branqueadas pela seqüência O(Ze)D(PO). Para todos os casos, o pH da polpa foi ajustado com SO₂ para manter o valor desejado após o branqueamento e as folhas manuais foram secas a $91 \pm 0,5$ %. Verificou-se que a menor reversão de alvura foi obtida quando o pH da polpa foi ajustado para a faixa de 6,0 a 7,0. Resultados similares foram relatados por outros pesquisadores (GELLERSTEDT e PETTERSSON, 1977). As médias dos resultados obtidos nos tratamentos com diferentes pHs foram analisadas estatisticamente pelo teste *t*, presumindo-se variâncias diferentes. Os intervalos de confiança para a diferença entre duas médias, a 0,05 % de probabilidade, mostraram que não existe diferença significativa entre as médias dos sete tratamentos, conforme apresentado na Tabela 5A, do Apêndice A.

Tabela 2 – Perda de alvura (em ΔR_{457} , % ISO) de amostras de polpa branqueadas pela seqüência O(Ze)D(PO) com vários valores de pH (91,8 % ISO e $91 \pm 0,5$ % seca) expostas ao calor (105 ± 3 °C) por 4 horas a 0 % de umidade relativa

Número da Folha	pH da Folha						
	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
1	1,68	1,27	1,33	0,98	1,12	1,12	1,49
2	1,50	1,36	1,35	0,91	1,07	1,21	1,48
3	1,54	1,34	1,27	1,02	1,10	1,14	1,43
4	1,43	1,26	1,30	1,02	1,18	1,11	1,45
5	1,47	1,28	1,22	0,98	1,09	1,12	1,41
Média	1,52	1,30	1,29	0,98	1,11	1,14	1,45

Os resultados da Tabela 3 mostram o efeito da secura da polpa na reversão. Para todos os casos o pH da polpa foi ajustado para 6,0 com SO₂. Diferentes graus de secura da polpa foram obtidos pela aclimação das folhas por 12 horas em sala com temperatura e umidade controladas. Os resultados indicaram que a reversão decresceu com o aumento da secura. Esta tendência foi também encontrada por outros autores e é explicada com base na participação da água na difusão de outras espécies reativas que contribuem com as reações de reversão (GRANSTRÖM *et al.*, 2001). As médias dos resultados obtidos nos tratamentos com diferentes graus de secura das polpas foram analisadas estatisticamente pelo teste *t*, presumindo-se variâncias diferentes. Os intervalos de confiança para a diferença entre duas médias, a 0,05% de probabilidade, mostraram que não existe diferença significativa entre as médias dos quatro tratamentos, conforme apresentado na Tabela 6A, do Apêndice A.

Os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3 mostram significativa variação da reversão de alvura entre cinco diferentes folhas de polpa branqueada. No estudo de reversão é muito significativo determinar quantos testes são requeridos para ter uma resposta razoável. Os experimentos de reversão de alvura foram realizados com dez repetições em quatro diferentes amostras de polpas produzidas em laboratório. A aplicação da estatística

Tabela 3 – Perda de alvura (em ΔR_{457} , % ISO) de amostras de polpa branqueadas pela seqüência O(Ze)D(PO) com vários graus de secura (91,8 % ISO e pH 6,0) expostas ao calor (105 ± 3 °C) por 4 horas a 0% de umidade relativa

Número da Folha	Secura da Folha			
	88,5%	89,0%	90,1%	91,0%
1	1,60	1,61	1,42	0,98
2	1,73	1,51	1,51	0,91
3	1,64	1,54	1,47	1,02
4	1,59	1,59	1,50	1,02
5	1,92	1,58	1,49	0,98
Média	1,70	1,57	1,48	0,98

paramétrica indicou que, dependendo o tipo de polpa, pelo menos nove repetições são necessárias para se obter resultado realístico da reversão quando é aplicado o método Tappi UM 200 (Tabela 4).

Tabela 4 – Reversão de alvura (em ΔR_{457} , % ISO) de quatro amostras de polpas laboratoriais branqueadas por diferentes seqüências (90 a 91% ISO, pH 6,0 e $91 \pm 0,5\%$ seca) expostas ao calor (105 ± 3 °C) por 4 horas a 0% de umidade relativa

Número da Folha	O(DC)(EOP)DD	O(DC)(EOP)DP	OD(EOP)DD	OD(EOP)DP
1	2,81	1,72	3,27	1,52
2	2,49	1,65	3,05	1,77
3	2,87	1,72	3,20	1,84
4	2,82	1,46	2,83	1,59
5	2,88	1,60	3,02	1,54
6	2,80	1,39	3,08	1,70
7	2,98	1,38	2,98	2,04
8	3,08	1,48	3,06	1,62
9	2,72	1,68	3,05	1,86
10	3,05	1,38	3,02	1,60
Média	2,85	1,55	3,06	1,71
Desvio-padrão	0,1708	0,1428	0,1186	0,1672
Repetições requeridas	8,9	5,5	4,0	8,3

* Cálculo estatístico com base em Gomes (1964).

Os resultados dos testes de avaliação e de indução da reversão da alvura acima relatados indicaram que a comparação da reversão entre polpas de diferentes origens e branqueadas a 90-91 % ISO pode ser efetuada, confortavelmente, pela medição da perda da alvura (em ΔR_{457} , % ISO) num teste-padrão de envelhecimento acelerado. O pH e teor de umidade das folhas de polpa devem ser ajustados para 6-7 e $91 \pm 0,5$ %, respectivamente, antes do envelhecimento acelerado e o teste deve ser efetuado com um mínimo de dez repetições (dez folhas manuais). No caso deste estudo, foi selecionado o teste Tappi UM 200 como padrão de envelhecimento acelerado (4 h, 105 ± 3 °C). Previamente ao envelhecimento acelerado as folhas manuais devem ser condicionadas por 12 horas em sala climatizada (23 ± 1 °C, 50 ± 2 % umidade). Note-se que a faixa de alvura de 90 a 91 % ISO, estabelecida para este estudo, tem sido padrão no mercado de polpas de eucalipto altamente branqueadas.

3.2. Efeito do tipo de madeira na reversão de alvura

A Figura 4 mostra o impacto de diferentes tipos de madeira de eucalipto na reversão de alvura de polpas kraft branqueadas em laboratório pelas seqüências ODEDD e ODEDP. Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 1A, do Apêndice A. Todas as amostras de polpas foram originadas de amostras de madeira de árvores com 5,5 anos de idade resultante do cruzamento clonal de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. A reversão de alvura, medida pelo ΔR_{457} % ISO, variou significativamente entre as amostras de madeira, conforme a seqüência de branqueamento aplicada. Variações na faixa de 2,1 a 3,6 % ISO foram observadas para polpas branqueadas pela seqüência ODEDD, enquanto menores variações (0,8 a 1,7 % ISO) foram observadas para as polpas branqueadas pela seqüência ODEDP. Tanto os processos de polpação quanto de branqueamento foram realizados sob condições similares, exceto para carga de reagentes químicos. A densidade da madeira, que é um dos mais importantes parâmetros para seleção e segregação de madeiras em indústrias de polpa kraft, não mostrou qualquer correlação com a reversão de alvura (Figura 5), mesmo considerando-se que a densidade variou significativamente entre as várias

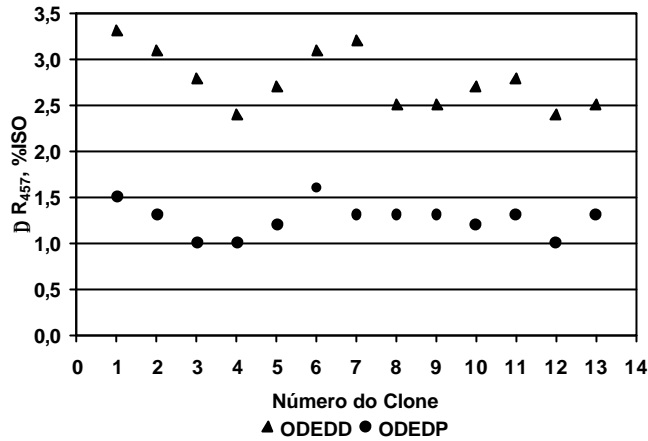


Figura 4 – Efeito do tipo de madeira na reversão de alvura.

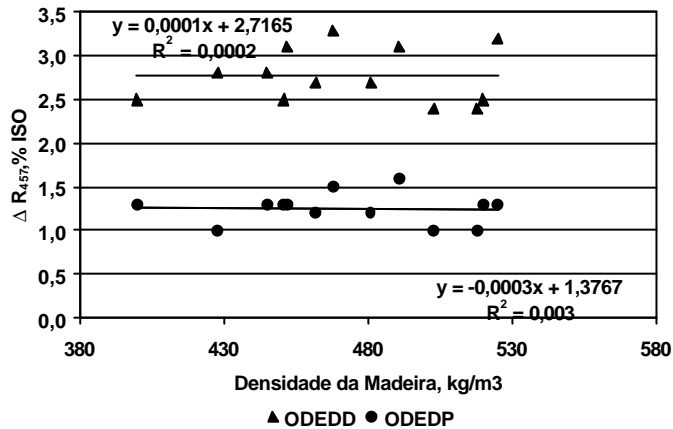


Figura 5 – Efeito da densidade da madeira na reversão de alvura.

madeiras, de 400 a 535 kg/m³. É possível que as variações de reversão observadas entre as várias madeiras estejam relacionadas às diferenças em suas características químicas. Dentre os componentes da madeira que podem causar diferenças na estabilidade de alvura da polpa dela derivada estão os conteúdos e as naturezas dos ácidos urônicos, a lignina, os extrativos e os metais. O impacto destes componentes químicos encontra-se discutido nas sessões seguintes.

3.3. Efeito do processo de polpação

A demanda de álcali efetivo e o rendimento depurado da polpação mostraram pequena correlação com a reversão de alvura, independentemente da seqüência de branqueamento aplicada (Figuras 6 e 7). Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 1A, do Apêndice A. Verificou-se pequena tendência de decréscimo da reversão com o aumento da carga de álcali efetivo de 14,1 a 16,6 %, particularmente para as polpas branqueadas com a seqüência ODEDD (Figura 6). Isto pode ser explicado pela remoção mais severa das xilanas que contêm a maioria dos ácidos urônicos presentes nas polpas kraft de madeiras de folhosas. O impacto do álcali efetivo do cozimento na minimização do conteúdo de xilanas e ácidos hexenurônicos presentes em polpas kraft tem sido documentado na literatura científica (COLODETTE *et al.*, 2001). Além disso, houve ligeira correlação positiva entre o rendimento de polpação, que variou na faixa de 52,9 a 54,6 %, e a reversão de alvura (Figura 7). Isto também pode ser explicado, possivelmente, pela maior retenção de xilanas em polpas de maior rendimento. O número kappa variou de 14,9 a 17,4. A faixa de número kappa esperado ao final do cozimento foi de 16 a 17, valor este típico de polpas kraft de eucalipto, entretanto devido ao grande número de amostras (100 amostras), o ajuste fino do número kappa não foi possível. Deve ser observado que o valor exato do número kappa inicial da polpa foi de pouca importância nesse estudo, já que todas as polpas foram branqueadas até a alvura 90-91% ISO e valores de números finais similares.

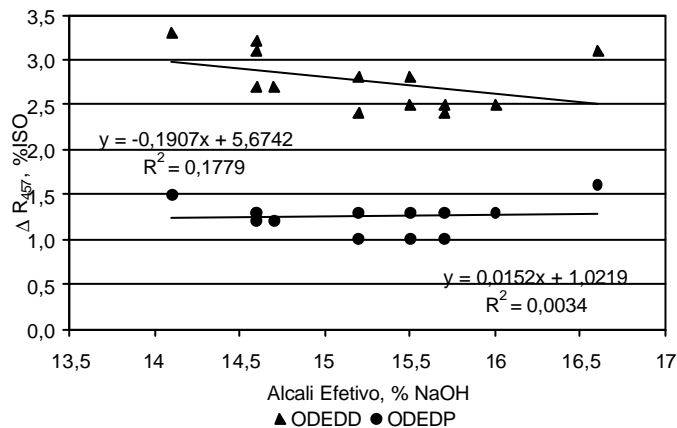


Figura 6 – Efeito da carga de álcali efetivo do cozimento na reversão de alvura.

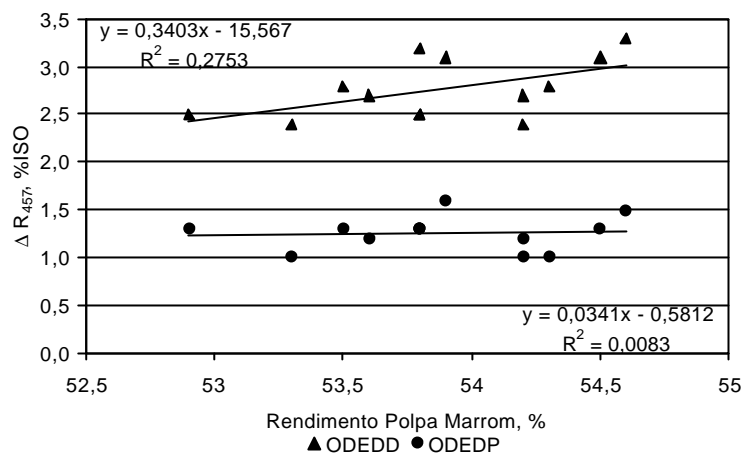


Figura 7 – Efeito do rendimento depurado do cozimento na reversão de alvura.

3.4. Efeito do desempenho da deslignificação com O₂ na reversão

Não foram observadas influências significativas da eficiência e da seletividade da deslignificação com oxigênio na reversão de alvura da polpa branqueada (Figuras 8 e 9). Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 1A, do Apêndice A. Certos radicais livres derivados do oxigênio podem ser criados no estágio de deslignificação com oxigênio, promovendo a oxidação da celulose e a formação de grupos carboxila na polpa. Etapas de oxigênio de alta eficiência tendem a gerar maiores quantidades de radicais e, por isso, podem gerar maior reversão de alvura. Entretanto, a Figura 8 mostra que a variação de eficiência na faixa de 22 a 41 % não influenciou, significativamente, a reversão de alvura. Esta variação de eficiência no estágio O₂ foi causada pelas diferenças do tipo de madeira empregada, desde que as condições operacionais do estágio sejam mantidas constantes. A seletividade da deslignificação com oxigênio, que variou na faixa de 1,7 a 6,1 unidades de viscosidade/unidade de kappa, indica diferenças significativas no ataque do oxigênio aos carboidratos durante o processo, porém não mostrou nenhuma correlação com a reversão de alvura (Figura 9).

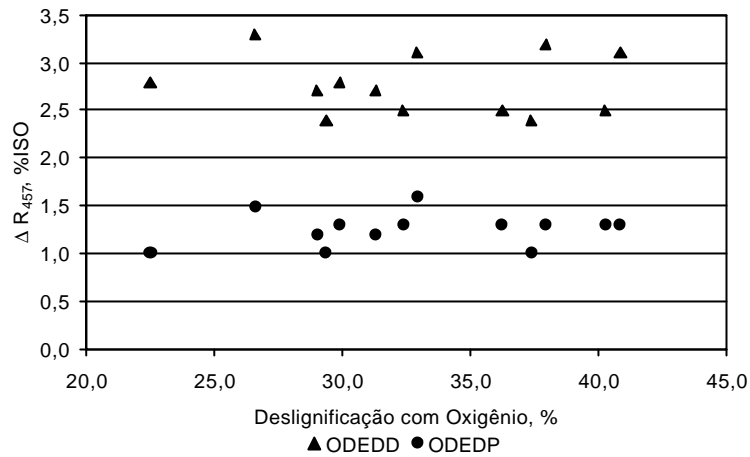


Figura 8 – Efeito da eficiência de designificação com oxigênio na reversão de alvura.

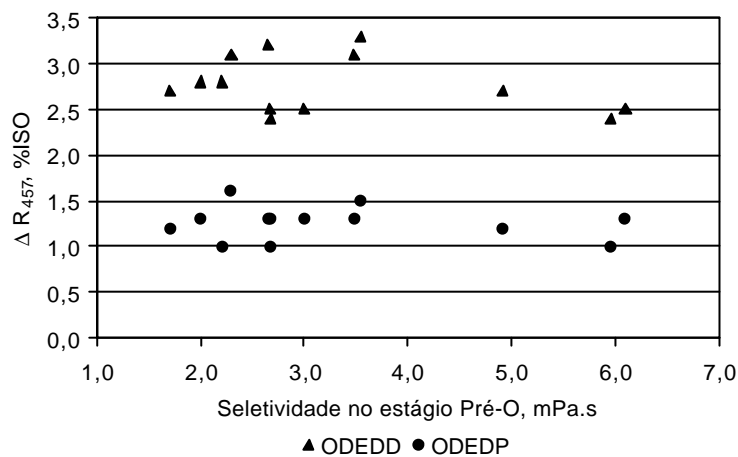


Figura 9 – Efeito da seletividade da designificação com oxigênio na reversão de alvura.

3.5. Branqueamento ECF

As 13 amostras de polpa branqueadas a 90-91% ISO pelas seqüências ODEDD e ODEDP apresentaram pequenas diferenças nas demandas de oxidantes para branqueamento. O total de cloro ativo requerido variou na faixa de 4,10 a 4,72 % e 4,22 a 5,16 % de cloro ativo para as seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente (Figura 10). Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 1A, do Apêndice A. Apesar de não ter sido encontrada

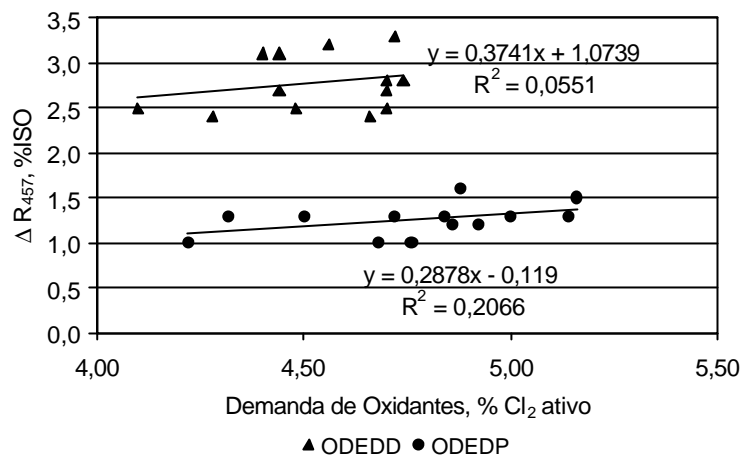


Figura 10 – Efeito da demanda de oxidantes para branqueamento até 90-91 % ISO na reversão de alvura.

correlação significativa, parece haver uma tendência de aumento da reversão de alvura com o aumento do consumo de reagentes químicos durante o branqueamento pela seqüência ODEDP. É provável que as pequenas variações na demanda de reagentes químicos dentre as várias amostras avaliadas não foram suficientes para causar efeitos significativos na reversão de alvura.

Deve ser considerado que a polpa branqueada pela seqüência ODEDP mostrou reversão de alvura 1,3 a 1,9% ISO menor que a polpa branqueada pela seqüência ODEDD. Esta diferença é muito significativa considerando-se que os requerimentos de reagentes químicos das duas seqüências foram similares. A diferença é obviamente causada pelo estágio final de peróxido de hidrogênio. A ação positiva do peróxido na prevenção da reversão de alvura ainda não está clara. A condição alcalina usada no estágio final P, em contraste com as condições ácidas usadas no estágio D₂, é certamente a razão principal da prevenção da reversão. Existem especulações que substâncias que afetam a reversão sejam solúveis em alta temperatura e em condições alcalinas (FORSSKÅHL, 2000). Estas substâncias não são solúveis em condições ácidas existentes no estágio D final. Outros autores especulam que o peróxido de hidrogênio reage, eficientemente, com os grupos carbonilas, minimizando seus efeitos na reversão da alvura (ANDERSON e AMINI, 1996).

3.6. Efeito dos componentes químicos da polpa na reversão da alvura

O conteúdo de ácidos hexenurônicos das 13 amostras de polpa branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP variou de 0,14 a 0,33 e de 0,15 a 1,23 mmol/kg, respectivamente. Nenhuma correlação positiva foi obtida entre a reversão de alvura e o conteúdo de ácidos hexenurônicos da polpa branqueada (Figura 11). Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 1A, do Apêndice A. Em geral, os teores de ácidos hexenurônicos das polpas branqueadas foram muito baixos e não permitiram qualquer conclusão. Vários estudos recentes dão conta de que os ácidos hexenurônicos contribuem, significativamente, para o aumento da reversão de alvura de polpas kraft branqueadas (VUORINEN *et al.*, 1996; BUCHERT *et al.*, 1997).

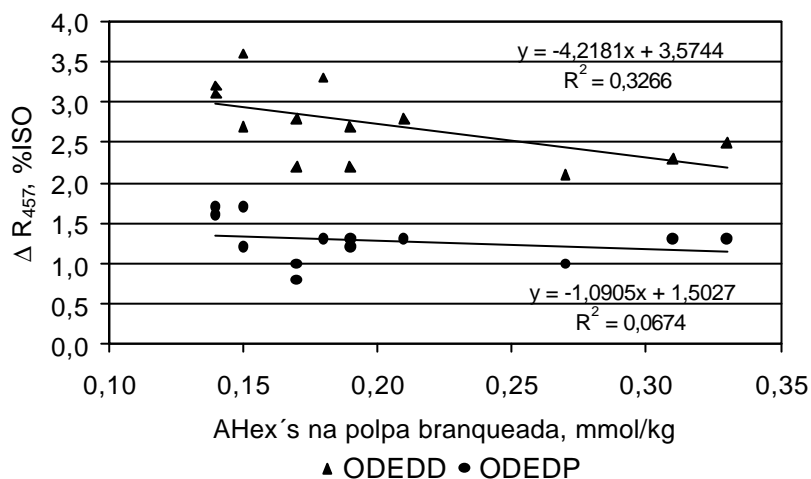


Figura 11 – Efeito do teor de HexA's da polpa branqueada na reversão de alvura.

As viscosidades finais das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP variaram de 12,2 a 22,5 e 9,6 a 19,3 mPa.s, respectivamente e as viscosidades das polpas marrons variaram na faixa de 39,4 a 67,7 mPa.s (Tabela 4A, do Apêndice A). Nenhuma correlação foi encontrada entre a reversão de alvura e as viscosidades das polpas marrons ou branqueadas, embora tenha sido verificada variação significativa nos valores de viscosidades entre as várias amostras de polpa (Figuras 12 e 13). Em princípio, a perda de viscosidade durante o cozimento não tem ligação direta com a reversão, uma

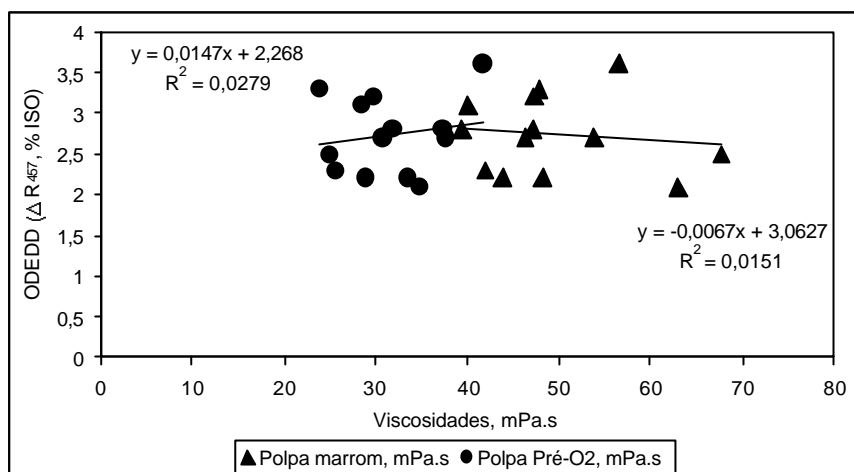


Figura 12 – Viscosidades das polpas marrom e pré-O *versus* reversão de alvura da polpa branqueada pela seqüência ODEDD, medida pelo ΔR_{457} , % ISO.

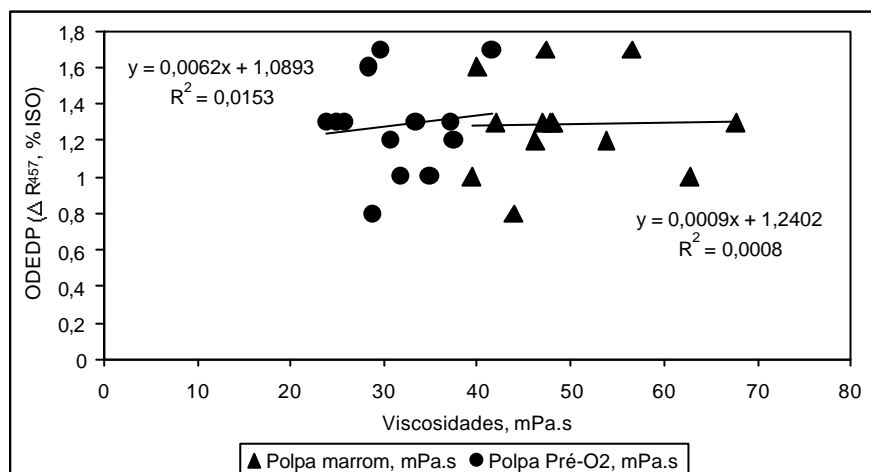


Figura 13 – Viscosidades das polpas marrom e pré-O *versus* reversão de alvura da polpa branqueada pela seqüência ODEDP, medida pelo ΔR_{457} , % ISO.

vez que a degradação dos carboidratos nesta etapa ocorre, predominantemente, por hidrólise e não causa oxidação dos carboidratos. Entretanto, a perda de viscosidade durante o branqueamento ocorre, usualmente, por processos oxidativos e, em princípio, resultaria na formação de carboidratos oxidados que são causadores de reversão (HEITNER, 1996). É provável que nesse estudo os valores de viscosidade das polpas branqueadas tenham sido suficientemente altos, sendo os níveis de oxidação da polpa insuficientes para causar diferenças de reversão de alvura entre as várias amostras (Figura 14).

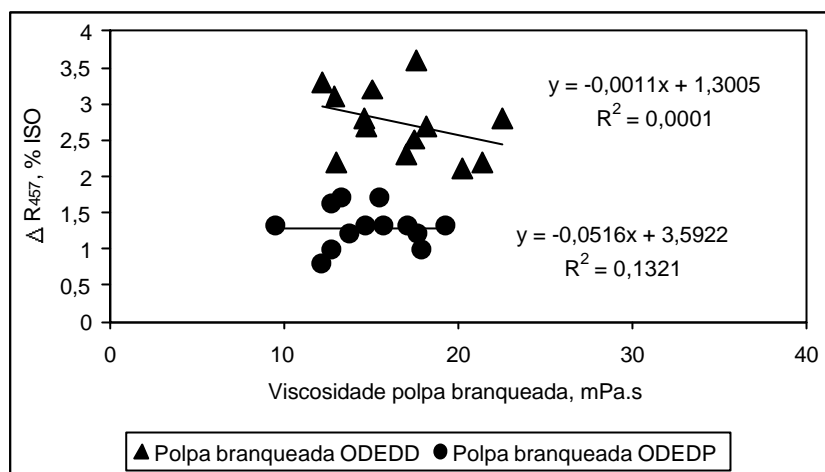


Figura 14 – Viscosidades das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP *versus* reversão de alvura, medida pelo ΔR_{457} , % ISO.

Os conteúdos dos grupos carboxilas das polpas mostraram razoável correlação com a reversão de alvura para as amostras branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP (Figura 15), estando esta tendência de acordo com a literatura especializada (SJÖSTRÖM e ERIKSSON, 1968; CHIRAT *et al.*, 1999; TRAN, 2002). De fato, tem sido demonstrado que os grupos carboxilas localizados no C₁ e, ou, C₆ da celulose têm influencia mais negativa na reversão térmica de polpas kraft branqueadas que aqueles localizados no C₂ e C₃ (CHIRAT *et al.*, 1999).

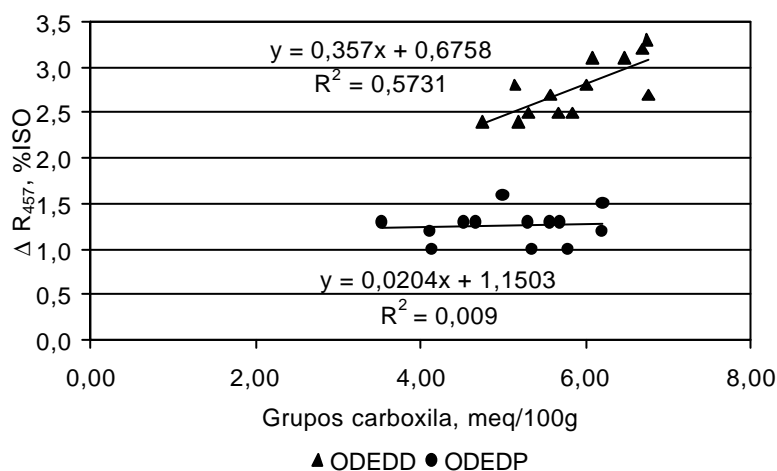


Figura 15 – Efeito dos grupos carboxílicos na polpa branqueada na reversão de alvura.

Os grupos carbonilas também mostraram razoável correlação com a reversão de alvura para as polpas branqueadas com a seqüência ODEDD, mas não para as polpas branqueadas pela seqüência ODEDP (Figura 16). Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 1A, do Apêndice A. Aparentemente, a condição alcalina/oxidativa reinante no estágio de peroxidação destruiu fração dos grupos carbonilas da polpa (35 a 40%). Como os níveis de remoção de grupos carbonilas no estágio final de peroxidação foram similares para as várias amostras de polpa, esperava-se que a correlação positiva entre carbonilas e reversão se mantivesse também para a ODEDP. Deve existir um limite na concentração de grupos carbonila abaixo do qual o processo de reversão de alvura não é iniciado. As polpas branqueadas pela seqüência ODEDP provavelmente atingiram este limite mínimo de carbonilas devido à ação do estágio final de peroxidação. O impacto negativo dos grupos carbonilas na reversão de alvura tem sido bem documentado na literatura (RAPSON e HAKIM, 1957; SJÖSTRÖM e ERIKSSON, 1968; RAPSON, 1979; LACHENAL e NGUYEN-THI, 1993; TRAN, 2000).

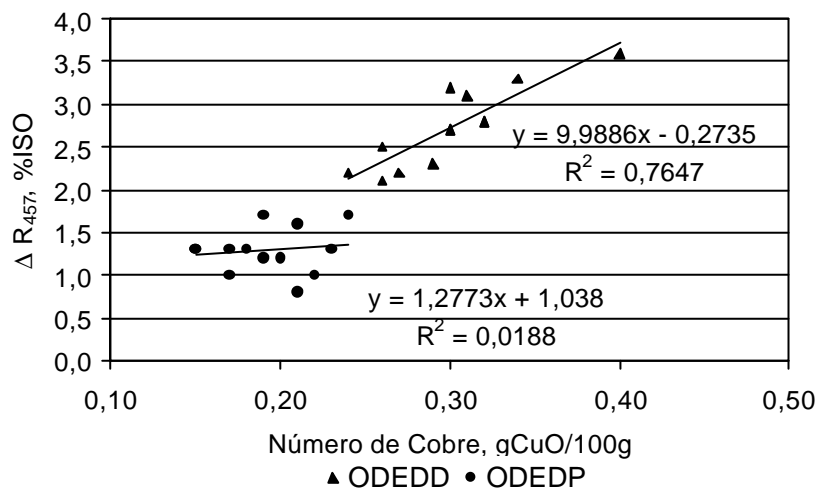


Figura 16 – Efeito do número de cobre na polpa branqueada na reversão de alvura.

A lignina é reconhecida como causadora da reversão de alvura em polpas mecânicas, semiquímicas e branqueadas por processos totalmente isentos (TCF) ou quase isentos (ECF-*light*) de compostos à base de cloro (FORSSKÄHL, 2000). Os métodos típicos de determinação de lignina residual nas polpas branqueadas incluem medições indiretas através do número kappa

ou de permanganato e das medições diretas dos teores de lignina insolúvel em ácido por gravimetria (HOLMBLOM e STENIUS, 2000) e solúvel em ácido por espectrofotometria de UV, após a completa hidrólise dos carboidratos da polpa (GOLDSHMID, 1971). Os métodos diretos não detectaram quantidades mensuráveis de lignina solúvel ou insolúvel em ácido nas amostras de polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP. Esse resultado é explicado pelo branqueamento intensivo das polpas até alvura de 90-91% ISO, utilizando-se dosagens elevadas de cloro ativo (4,10 – 5,16 %, base polpa seca). Deve ser mencionado, no entanto, que a precisão das técnicas diretas de medição é baixa, não havendo garantia da inexistência de lignina residual em tais polpas.

O uso da técnica indireta de medição de lignina pelo número de permanganato indicou a presença de materiais oxidáveis nas polpas. Deve-se considerar que o número de permanganato não é uma boa técnica para se quantificar lignina residual na polpa, uma vez que não separa a lignina dos ácidos hexenourônicos (VUORINEN *et al.*, 1996). Entretanto, o teor de ácidos hexenourônicos das polpas branqueadas variou na faixa de 0,14 a 1,23 mmol/kg, o que equivale a apenas 0,014 a 0,123 unidade de número de permanganato. Como o número de permanganato variou na faixa de 0,40 a 1,0 e 0,4 a 1,2 para as amostras branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente, verifica-se que uma fração significativa dos valores de número de permanganato medidos provém da lignina residual, que não foi detectada pelos métodos diretos.

A Figura 17 mostra razoável correlação entre a reversão de alvura e o número de permanganato das polpas branqueadas. Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 1A, do Apêndice A. Apesar de estes valores serem pequenos, eles tiveram efeito negativo na reversão de alvura, indicando que pequenas frações de lignina residual podem ainda dar início aos processos de reversão de alvura.

Surpreendentemente, existiram pequenas correlações negativas entre os teores de extrativos em diclorometano e a reversão de alvura, particularmente para as polpas de eucalipto branqueadas pela seqüência ODEDD (Figura 18). Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 1A, do Apêndice A. Apesar do valor de R^2 ser somente 53%, esta

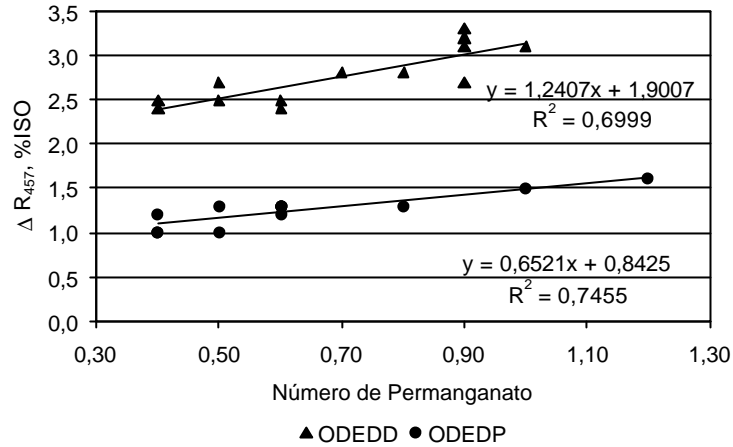


Figura 17 – Efeito do número de permanganato da polpa branqueada na reversão de alvura.

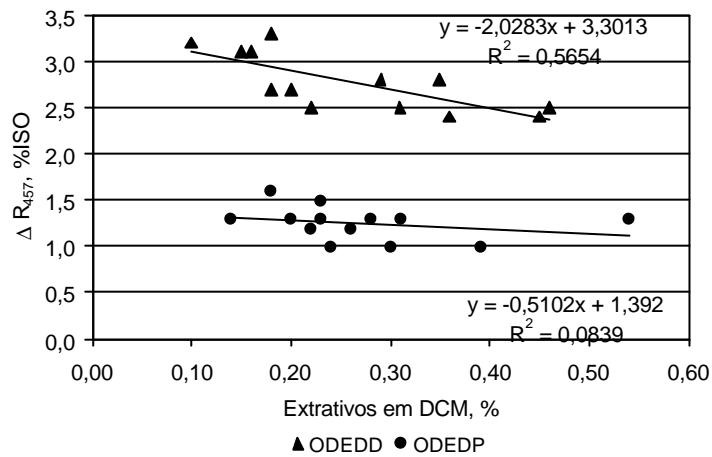


Figura 18 – Efeito dos extrativos em diclorometano na reversão de alvura.

questão necessita de maiores investigações, particularmente em polpas de eucalipto, dado ao fato que existe uma vasta literatura indicando a tendência oposta para várias polpas, como foi reportado por Forsskål (2000).

Os íons de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e cobre têm sido considerados os componentes inorgânicos mais danosos para a estabilidade de alvura das polpas branqueadas (JANSON e FORSSKÅHL, 1989). A Tabela 5 mostra pequena relação entre o conteúdo de ferro e a reversão. Isto também ocorreu com os outros metais como Cu, Mn, Ca e Mg. A maioria dos estudos indica um impacto negativo dos metais, particularmente do ferro, na reversão de alvura

Tabela 5 – Conteúdo de metais nas polpas marrons derivadas de madeira de 13 diferentes clones de eucalipto e os respectivos resultados de reversão de alvura, medido pelo ΔR_{457} % ISO das polpas após branqueamento

Polpa Marrom													
Metais (mg/kg)	Amostras de Polpa de 13 Diferentes Clones de Eucalipto												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cálcio	3076	2901	2987	2777	3120	2893	2750	2726	3050	2961	3140	2965	3143
Magnésio	488	443	444	440	516	421	486	464	483	464	524	479	468
Ferro	19,4	34,6	21,5	8,4	20,4	14,6	13,3	12,0	17,0	20,1	30,9	22,5	20,9
Manganês	7,4	14,2	17,9	5,6	6,3	5,2	7,6	6,5	6,3	10,1	22,7	11,6	11,5
Cobre	3,3	4,3	2,7	1,6	2,6	2,0	2,3	3,2	2,7	2,8	1,9	2,0	3,2
Polpa Branqueada e Revertida													
	Amostras de Polpa de 13 Diferentes Clones de Eucalipto												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔR_{457} % ISO após ODEDD	3,6	3,3	2,8	2,2	2,7	3,1	3,2	2,3	2,2	2,7	2,8	2,1	2,5
ΔR_{457} % ISO após ODEDP	1,7	1,3	1,0	0,8	1,2	1,6	1,7	1,3	1,3	1,2	1,3	1,0	1,3

de polpas mecânicas que contêm alto teor destes metais (GUPTA, 1970; JANSON e FORSSKÅHL, 1989). No caso do branqueamento de polpas kraft, parte significativa destes metais é removida durante os vários estádios ácidos, nos quais a polpa é submetida durante o branqueamento químico e seus efeitos na reversão de alvura se tornam menos significativos.

4. CONCLUSÃO

O tipo de madeira de eucalipto tem efeito significativo na estabilidade de alvura da polpa branqueada, independentemente do processo de branqueamento empregado. Em geral, a reversão térmica de alvura se correlacionou positivamente com os conteúdos de grupos carbonila e carboxilas e com o número de permanganato da polpa. Para minimizar o efeito da reversão de alvura deve-se controlar tanto o suprimento de madeira como os processos de branqueamento, uma vez que a reversão térmica de alvura é um problema complexo e vários fatores podem desencadeá-la. A inclusão de um estágio de peróxido de hidrogênio no final da seqüência de branqueamento melhora a estabilidade de alvura das polpas branqueadas.

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO NA ESTABILIDADE DE ALVURA DA POLPA KRAFT

RESUMO

A estabilidade de alvura foi avaliada em polpas de eucalipto deslignificadas com oxigênio e branqueadas (90-90,5% ISO) pelas seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD e OA/D(PO)DP, após serem submetidas à reversão térmica, com 20 repetições para cada seqüência. O estágio final de peroxidação aumentou a estabilidade da polpa. Alguns grupos redutores presentes na polpa branqueada foram considerados a maior causa da reversão. A polpa branqueada com a seqüência (DC)(PO)DD mostrou baixa estabilidade alvura apesar do baixo conteúdo de ácidos hexenourônicos e de lignina. Os estádios ácido/dióxido de cloro em alta temperatura aumentaram a estabilidade da alvura, mas somente em seqüências sem o estágio P final. O perfil da reversão durante a seqüência de branqueamento mostrou uma tendência que estabilidade da polpa aumenta após estádios alcalinos e decresce após estádios ácidos.

ABSTRACT

Brightness stability was assessed in eucalyptus pulps delignified with oxygen and bleached (90-90.5% ISO) by sequences O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD and OA/D(PO)DP, after being submitted to thermal reversion, with 20 repetitions for each sequence. Final peroxidation stage increased pulp stability. Some reducing groups present in the bleached pulp were considered the main cause of reversion. The pulp bleached with the sequence (DC)(PO)DD showed low brightness stability despite the low content of hexenuronic acids and lignin. Chlorine acid/dioxide stages under high temperatures increased brightness stability but only in sequences without the final P stage. Reversion profile during the bleaching sequence showed that pulp stability tends to increase after alkaline stages and decrease after acid stages.

1. INTRODUÇÃO

Algumas polpas de eucalipto de altas alvuras têm apresentado baixa estabilidade de alvura (COLODETTE *et al.*, 2003; SUESS *et al.*, 2004). Na maioria dos casos, as causas do problema não têm sido inteiramente determinadas, o que tem dificultado a implementação de soluções definitivas.

Tem sido postulado que a interação dos fatores ambientais, como calor, luz ultravioleta, temperatura e umidade com o residual de lignina, ácidos urônicos e carboidratos oxidados, é a principal causa da reversão de alvura de polpas branqueadas (FORSSKÅHL, 2000). Portanto, a natureza química da polpa branqueada deve afetar significativamente a estabilidade da alvura.

Os seguintes fatores já foram relacionados à reversão de alvura: 1) tipo de madeira (SMIT, 1993; HEITNER, 1996; FORSSKÅHL, 2000; COLODETTE *et al.*, 2003); 2) tipos de cozimento e de polpa (SMIT, 1993); 3) tipo de seqüência de branqueamento e arranjo dos estádios (CHIRAT *et al.*, 1997); 4) tipo e dosagem de reagente (SAVOIE e TESSIER, 2001); 5) lignina solúvel e insolúvel (GIANQIANG-HUANG *et al.*, 2001; MATEO *et al.*, 2001, 2003); 6) resinas (GULLICHSEN e SÖDERHJELM, 1984); 7) complexos lignina-carboidrato (COSTA e COLODETTE, 2001; GELLERSTEDT *et al.*, 2003); 8) hemiceluloses e grupos urônicos (VOURINEN *et al.*, 1999); 9) carboidratos oxidados (RAPSON e HAKIM, 1957; SJÖSTRÖM e ERIKSSON, 1968; GELLERSTEDT *et al.*, 2003); e 10) metais (RAPSON e SPINNER, 1979; MCLELLAN *et al.*, 1990; SMIT, 1993; GRANSTRÖM *et al.*, 2001). Por outro

lado, o tempo de exposição, o pH e o teor seco da polpa foram comprovados possuírem efeitos significativos na instabilidade de polpas causada pelo calor (FORSSKÅHL, 2000; GRANSTRÖM *et al.*, 2001).

O domínio das causas da reversão de alvura, particularmente o conhecimento dos estádios e das condições operacionais de branqueamento que a favorecem tem sido um grande desafio. Estudos visando reduzir os custos de capital e operacional da operação de branqueamento e que, ao mesmo tempo, resultem em polpa de alta estabilidade de alvura são de grande relevância para a indústria de polpa kraft de eucalipto branqueada a alta alvura (90-92 % ISO).

O objetivo desse estudo foi determinar as causas da instabilidade de alvura de polpas pré-deslignificadas com oxigênio e branqueadas pelas seqüências:

O(DC)(PO)DD, Q(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD e OA/D(PO)DP

em que

(DC) = tratamento seqüencial de dióxido de cloro com cloro elementar;

(PO) = peróxido de hidrogênio pressurizado;

D = dióxido de cloro convencional;

P = peróxido de hidrogênio;

D_{HT} = dióxido de cloro em alta temperatura; e

A/D = tratamento seqüencial de hidrólise ácida a quente e dióxido de cloro.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Foi utilizada polpa kraft marrom tipo industrial de *Eucalyptus urograndis*, com as seguintes características: número kappa 14,0, viscosidade 1.081 dm³/kg, alvura 32,4 % ISO e conteúdo de ácidos hexenourônicos (AHex's) 60 mmol/kg de polpa. Após o estágio de pré-deslignificação com oxigênio em laboratório, a polpa apresentava número kappa de 9,7, a viscosidade de 1.046 dm³/kg e a alvura de 50,7 % ISO.

2.2. Métodos

A polpa foi branqueada pelas seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD e OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD, OA/D(PO)DP, seguindo os procedimentos descritos nos itens a seguir. Terminado cada estágio de branqueamento, a polpa foi descarregada em peneira de 120 mesh, e 300 mL do licor foi coletado para análise. Todos os estádios foram realizados em duplicata.

2.2.1. Deslignificação com oxigênio (O), branqueamento com peróxido pressurizado (PO), dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}) e hidrólise ácida a quente seguido de dióxido de cloro(A/D)

Os estádios de deslignificação com oxigênio (O), branqueamento com peróxido pressurizado (PO), dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}) e hidrólise ácida a quente seguido de dióxido (A/D) foram realizados com 280-300 g de amostras de polpa seca em reator/misturador de teflon (*Quantum Technologies*, Twinsburg, OH, USA, modelo *Mark V*) sob as condições gerais de branqueamento apresentadas na Tabela 1. A polpa foi depositada no reator e em cada estádio foram adicionados o licor de branqueamento contendo H₂O, para ajuste de consistência, NaOH ou H₂SO₄, para ajuste de pH, e os oxidantes desejados nas dosagens especificadas. O reator foi fechado, aquecido à temperatura e mantido pelo tempo determinado com constante mistura do material. Atingida a temperatura nos estádios de deslignificação e de peróxido de hidrogênio, o reator foi pressurizado com oxigênio e mantido pelo tempo determinado. Após o tempo de reação ter sido atingido, a pressão foi aliviada (nos estádios pressurizados), o reator foi aberto e a polpa retirada.

2.2.2. Branqueamento com cloro e dióxido de cloro (DC), com dióxido de cloro (D₀, D₁ e D₂) e com peróxido de hidrogênio (P)

Os estádios de branqueamento com cloro e dióxido de cloro (DC), dióxido de cloro (D₀, D₁ e D₂) e peróxido de hidrogênio (P) foram efetuados em sacos de polietileno com amostras de 250-300 g de polpa absolutamente secas, nas condições descritas na Tabela 1. O licor de branqueamento contendo H₂O, Cl₂, ClO₂ e H₂SO₄ (estádio DC) ou H₂O, ClO₂ e NaOH ou H₂SO₄ (estádios D₀, D₁ e D₂) ou H₂O, H₂O₂ e NaOH (estádio P) foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Todos os estádios foram realizados segundo as condições gerais de branqueamento listadas no Tabela 1.

Tabela 1 – Condições aplicadas nos diversos estádios de branqueamento pelas seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD e OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD e OA/D(PO)DP

Condições	Pré-O ₂		1º Estádio			2º Estádio	3º Estádio	4º Estádio	
	O	(DC)	D ₀	D _{HT}	A/D	(PO)	D ₁	D ₂	P
Consistência, %	10	4	10	10	10/10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	50	50	95	95/90	85	70	70	70
Tempo, min	120	30	60	120	120/20	60	120	120	120
Pressão inicial, kPa	400					300			
ClO ₂ , kg/t.a.s. como Cl ₂		5,8	19,5	19,5	0/19,5		5	1-3	
Cl ₂ , kg/t.a.s.		13,7							
O ₂ , kg/t.a.s.	20					6			
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.						6			1-2
MgSO ₄ , kg/t.a.s como Mg ⁺²						0,15			
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.			3,5	3,5	11/0		2,5		
NaOH, kg/t.a.s.	15				0/3	13	2		3-4
pH final	11,8	2,4	3,0	3,0	3,0/3,0	10,8-11,1	3,8	4,5	10,5
Consumo de reagentes, %		100	100	100	/100	80-90*	100*	95-100*	90-100*

t.a.s. = tonelada de polpa absolutamente seca; * Para todas as seqüências.

2.2.3. Formação de folhas e testes de reversão

Ao final do branqueamento a consistência da polpa foi reduzida para 0,3 % e o pH ajustado para 5,5-6 com SO₂/H₂SO₄ (estádios finais P) ou SO₂/NaOH (estádios finais D). Foram confeccionadas dez folhas manuais para cada estágio de branqueamento, que foram condicionadas em sala climatizada (50 ± 2 % UR e 23 ± 1 °C) por 12 horas.

Os testes de reversão foram realizados conforme a norma UM 200 (4 h, 105 ± 3°C, 0% UR) (TAPPI, 1993). Os resultados de reversão foram expressos em número de cor posterior (NCP) conforme a norma TIS 017-10 (TAPPI, 2000).

2.2.4. Análises químicas da polpa

O conteúdo de metais foi medido de acordo com a norma SCAN-CM 38:96 (SCAN, 1989). Os teores de ácidos hexenourônicos e a lignina solúvel

foram medidos segundo os métodos HUT (TENKANEN *et al.*, 1999) e ultravioleta (GOLDSCHMID, 1971). Os números kappa e de permanganato das polpas, extrativos em diclorometano, número de cobre, conteúdo de carboxila e xilana foram determinados conforme procedimentos T236, T214 (UM251), T204, T430, T237 e T249 (TAPPI, 2000), respectivamente. O número de permanganato da polpa foi medido somente no último estágio de branqueamento e foi convertido em número kappa usando as tabelas apropriadas de conversão anexadas ao procedimento Tappi.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Processo de branqueamento *versus* estabilidade de alvura

As médias dos resultados das 20 amostras submetidas ao teste de reversão, expressas como NCP para polpas branqueadas a 90-90,5% ISO, pelas oito diferentes seqüências estão apresentadas na Tabela 2, juntamente com resultados de número kappa e alvura para cada seqüência. Os resultados experimentais dos branqueamentos efetuados pelas oito seqüências, estágio por estágio, bem como dos testes de reversão de alvura estão apresentados nas Tabelas 1B-24B, do Apêndice B. Deve ser notado que os resultados de NCP foram reportados como sendo as médias de 20 repetições cujos desvios-padrões variaram na faixa de 4 a 7%; então, as tendências de NCP observadas são reais. Independentemente da seqüência, o estágio final de peróxido de hidrogênio aumentou a estabilidade de alvura da polpa. Este fato tem sido reconhecido por pesquisadores e é explicado com base na hidrólise/dissolução de substâncias responsáveis pela reversão em meio alcalino (FORSSKÅHL, 2000). Outros autores afirmam que o peróxido de hidrogênio reage com grupos redutores existentes na polpa branqueada, minimizando a reversão (LACHENAL *et al.*, 1993, ANDERSON e AMINI, 1996).

Para as seqüências terminadas com estágio D, a ordem decrescente da reversão de alvura (NCP) é (DC)(PO)DD (0,54) > D(PO)DD (0,52) > D_{HT}(PO)DD (0,37) > A_{HT}/D(PO)DD (0,27), indicando que a química do primeiro

Tabela 2 – Resultados de número kappa e alvura, estágio por estágio, e número de cor posterior de polpa de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio e branqueada a 90-90,5 %ISO por oito diferentes seqüências

Seqüência de Branqueamento	Número kappa				Alvura % ISO				NCP±DP
	1ª	2ª	3ª	4ª	1ª	2ª	3ª	4ª	
	Estádio	Estádio	Estádio	Estádio	Estádio	Estádio	Estádio	Estádio	
(DC)(PO)DD	3,0	1,2	0,8	0,2	66,8	84,6	89,0	90,0	0,54±0,032
(DC)(PO)DP	3,0	1,2	0,8	0,5	66,8	84,6	89,0	90,3	0,17±0,006
D(PO)DD	3,7	3,4	2,8	0,9	71,4	85,5	88,7	90,2	0,52±0,036
D(PO)DP	3,7	3,4	2,8	1,7	71,4	85,5	88,7	90,3	0,18±0,009
D _{HT} (PO)DD	2,8	2,5	1,6	0,5	69,5	85,8	89,0	90,3	0,37±0,020
D _{HT} (PO)DP	2,8	2,5	1,6	1,3	69,5	85,8	89,0	90,5	0,22±0,007
A _{HT} /D(PO)DD	3,0	2,6	1,8	1,0	68,0	84,5	88,6	90,4	0,27±0,019
A _{HT} /D(PO)DP	3,0	2,6	1,8	1,6	68,0	84,5	88,6	90,0	0,22±0,015

estádio de branqueamento influencia na reversão de alvura final da polpa branqueada. Esta descoberta está de acordo com outros estudos (BUCHERT *et al.*, 1997; VOURINEN *et al.*, 1999; RAGNAR e DAHLLOF, 2002), que reportaram efeitos benéficos na estabilidade de alvura de estádios ácido/dióxido a quente. Por outro lado, para as seqüências terminadas em estágio de peróxido, a ordem de reversão de alvura foi D_{HT}(PO)DP (0,22) = A_{HT}/D(PO)DP (0,22) > D(PO)DP (0,18) > (DC)(PO)DP (0,17), o que é quase o oposto do observado para as seqüências terminando em estágio D. Entretanto, vale dizer que as diferenças entre valores de NCP (0,17-0,22) das polpas branqueadas pelas seqüências terminadas com peróxido de hidrogênio foram pequenas e por isto não-conclusivas.

É obvio que o estágio de P final afeta fortemente o perfil da reversão de alvura. No entanto, o desaparecimento do efeito positivo dos estádios A_{HT}/D e D_{HT} quando utilizados em seqüências contendo o estágio P final não é de fácil explicação. As seqüências contendo estádios A_{HT}/D e D_{HT} foram reportadas por produzir polpas com menor reversão devido às condições ácidas e em alta temperatura, as quais removem, parcialmente, os ácidos hexenourônicos da polpa (BUCHERT *et al.*, 1997; VOURINEN *et al.*, 1999). Sabe-se que o estágio de peróxido não é efetivo na remoção destes ácidos (VOURINEN *et al.*, 1999) e, portanto, não estabiliza a alvura por este mecanismo. É possível que outros

componentes da polpa, produtos de degradação derivados de carboidratos e lignina, contendo grupos redutores extraíveis sob as condições alcalinas/oxidativas reinantes no estágio P, sejam importantes causas da reversão e a remoção destes pelo peróxido no último estágio, mascara o efeito químico deixado pelo primeiro estágio de branqueamento.

3.2. Causas da reversão de alvura

Nos parágrafos seguintes uma atenção especial é dada à explicação dos resultados da Tabela 3, que indicaram um grande impacto da seqüência de branqueamento na estabilidade da alvura das polpas. Fatores como demanda de oxidantes total, viscosidade da polpa branqueada, número kappa e teores de metais, de ácidos hexenourônicos, de grupos redutores, de grupos carboxila e de lignina solúvel presentes na polpa foram considerados. Note que os grupos redutores foram determinados pelo número de cobre que, de acordo com o procedimento T430 (TAPPI, 2000), detectam o grau de degradação da celulose e estimam a quantidade de grupos redutores na oxixelulose, hidrocélulose, lignina e carboidratos com propriedades de redução. A química do número de cobre é baseada no reagente Benedict, que oxida os grupos α -hidroxicetona como aqueles existentes na celulose oxidada.

O total de oxidantes requeridos para o branqueamento de polpas a 90-90,5% ISO, expresso como kg de Cl_2 ativo/t.a.s. de polpa, está apresentado na Tabela 3. A dosagem de peróxido foi convertida em total de cloro ativo usando o fator de conversão 2,09. O requerimento de oxidantes variou de 36 kg de Cl_2 /t.a.s. aplicado na seqüência $D_{HT}(PO)DP$ a 41,2 kg de Cl_2 /t.a.s. aplicado nas seqüências $D(PO)DP$ e $A_{HT}/D(PO)DP$. O menor requerimento de cloro ativo (~7%) para a seqüência iniciando com estágio D_{HT} que para a seqüência iniciando com estágio D_0 convencional está de acordo com estudos prévios (EIRAS e COLODETTE, 2003). A seqüência $(DC)(PO)DP$ consumiu ~5% menos oxidantes que a seqüência $D(PO)DP$, apesar desta diferença desaparecer quando o estágio P final foi substituído pelo estágio D final.

Apesar de a demanda de reagentes variar nas diferentes seqüências de branqueamento (Tabela 3), estas variações não são suficientemente altas

Tabela 3 – Requerimento de oxidantes para atingir alvura 90-90,5% ISO e viscosidade da polpa branqueada pelas várias seqüências

Seqüência	Cl ₂ kt/tas	ClO ₂ c/Cl ₂ (kg/tas)	H ₂ O ₂ (kg/tas)	Cl ₂ ativo total* (kg/tas)	Viscosidade (dm ³ /kg)	NCP±DP
O(DC)(PO)DD	13,7	12,9	6,0	39,1	897	0,54±0,032
O(DC)(PO)DP	13,7	10,9	7,0	39,2	893	0,17±0,006
OD(PO)DD	-	26,5	6,0	39,0	907	0,52±0,036
OD(PO)DP	-	24,5	8,0	41,2	899	0,18±0,009
OD _{HT} (PO)DD	-	23,5	6,0	36,0	805	0,37±0,020
OD _{HT} (PO)DP	-	21,5	8,0	38,2	799	0,22±0,007
OAD(PO)DD	-	26,5	6,0	39,0	833	0,27±0,019
OAD(PO)DP	-	24,5	8,0	41,2	852	0,22±0,015

* 1 kg/tas H₂O₂ = 2,09 kg/tas Cl₂ ativo.

para explicar a ampla diferença da reversão de alvura dentre as polpas. Paralelamente, polpas branqueadas com cargas de cloro ativo similares mostraram grandes diferenças na reversão. Por exemplo, nas seqüências (DC)(PO)DD e (DC)(PO)DP foram aplicadas basicamente a mesma quantidade de cloro ativo e, ainda assim, as polpas produzidas mostraram larga diferença no número de cor posterior.

Pequenas diferenças na viscosidade foram observadas entre as polpas branqueadas pelas várias seqüências (Tabela 3), com a máxima diferença não excedendo 12% nos casos mais extremos, isto é, D(PO)DD (907 dm³/kg) *versus* D_{HT}(PO)DD (799 dm³/kg). Portanto, a viscosidade não teve efeito significativo nas variações do número de cor posterior das polpas testadas pelas diferentes seqüências. A princípio, a polpa de menor viscosidade deveria mostrar maior tendência à reversão por causa do maior grau de degradação e oxidação dos carboidratos. Adicionalmente, polpas de menor viscosidade contêm maior número de grupos terminais redutores que, supostamente, desencadeiam o processo de reversão de alvura.

3.3. Conteúdo de metais na polpa

Tem sido relatado que íons ferro e cobre induzem a reversão de alvura, especialmente em polpas produzidas por processos mecânicos (JANSON e FORSSKAHL, 1989). Estudos recentes (GRANSTRÖM *et al.*, 2001; GELLERSTEDT *et al.*, 2003) mostraram impacto negativo na reversão da adição de ferro a polpas de bétula branqueadas por seqüências totalmente isentas de cloro. Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam que diferentes seqüências removem diferentes quantidades de metais da polpa original, mas nenhuma delas é efetiva na completa eliminação dos metais da polpa, sendo o ferro o metal de mais difícil remoção. Entretanto, os resultados de reversão de alvura (NCP) não mostraram qualquer correlação com o conteúdo de metais da polpa. De fato, a polpa branqueada pela seqüência D(PO)DP, a qual reteve as maiores quantidades de metais, apresentou um dos menores valores de NCP. É possível que o efeito na reversão causada pelos metais originalmente presentes na polpa difira significativamente daqueles causadas pelos metais adicionados na polpa. Os metais originalmente presentes na polpa e não removidos durante o branqueamento são fortemente complexados com os componentes da polpa e, nesta forma, não são efetivos para iniciarem o processo de reversão. Note que o conteúdo de Mg das polpas branqueadas foi maior que o da polpa original devido a adição de 0,15 kg/t.a.s. de Mg no estágio (PO) em todas as seqüências.

Tabela 4 – Conteúdo de metais nas polpas branqueadas em mg/kg

Seqüência	Fe	Cu	Ca	Mg	Mn	NCP \pm DP
Polpa Original	19	0,6	1167	96	8,4	-
(DC)(PO)DD	7,8	0,3	11	9,0	0,19	0,54 \pm 0,032
(DC)(PO)DP	10	0,8	208	104	0,89	0,17 \pm 0,006
D(PO)DD	10	0,6	77	14	0,55	0,52 \pm 0,036
D(PO)DP	15	0,3	239	79	1,8	0,18 \pm 0,009
D _{HT} (PO)DD	8,8	0,6	94	20	0,76	0,37 \pm 0,020
D _{HT} (PO)DP	11	1,0	310	118	1,4	0,22 \pm 0,007
A _{HT} /D(PO)DD	7,8	0,2	82	26	0,68	0,27 \pm 0,019
A _{HT} /D(PO)DP	8,5	0,7	196	72	1,10	0,22 \pm 0,015

3.4. Influência das características químicas da polpa na reversão de alvura

A Tabela 5 lista o número kappa da polpa branqueada, o conteúdo de extrativos em DCM (diclorometano), a lignina solúvel (LS), a AHex's, os grupos redutores (expressos como número de cobre), os grupos carboxila, os organoclorados (OX) e as xilanas. Acreditava-se, inicialmente, que extrativos poderiam estar envolvidos com o processo de reversão de alvura, visto que tratamentos alcalinos removem extrativos efetivamente. Sendo o estágio P final um desses tratamentos alcalinos muito efetivos para estabilização da alvura, inferia-se que tal etapa poderia estar removendo extrativos. Entretanto, os conteúdos de extrativos em DCM foram muito baixos e, pouco se diferenciaram entre as polpas branqueadas pelas várias seqüências. Os baixos teores de extrativos em DCM das polpas branqueadas se devem, provavelmente, ao fato de elas serem originadas de uma amostra marrom proveniente de madeira de eucalipto com baixo teor de extrativos e produzidos em fábrica equipada com modernos equipamentos de cozimento, lavagem e depuração. Além disso, a amostra marrom passou por um eficiente processo de pré-deslignificação com oxigênio e foi branqueada a 90 % ISO em laboratório.

O número kappa residual e o conteúdo de lignina solúvel não apresentaram correlação com a reversão de alvura, apesar de o número kappa ter se correlacionado com a lignina solúvel, como era esperado. As seqüências de branqueamento terminadas com estágio P mostraram maiores valores para estes dois parâmetros e, ainda assim, apresentaram menores valores de NCP, i.e., menor reversão de alvura. Também não foi verificada clara correlação entre a estabilidade de alvura e o conteúdo de AHex's. De fato, as seqüências terminadas com estágio P final tenderam produzir polpas com maior conteúdo de AHex's e maiores estabilidades de alvura em comparação com as seqüências terminadas com estágio D final. Por exemplo, a polpa branqueada pela seqüência (DC)(PO)DD apresentou valores muito baixos de número kappa, de lignina solúvel e de AHex's e alta reversão de alvura, enquanto o oposto ocorreu para a polpa branqueada pela seqüência D(PO)DP.

Tabela 5 – Química fina das polpas branqueadas pelas várias seqüências, ao nível de alvura de 90-90,5% ISO

Seqüências	(DC)(PO)DD	(DC)(PO)DP	D(PO)DD	D(PO)DP	D _{HT} (PO)DD	D _{HT} (PO)DP	A _{HT} /D(PO)DD	A _{HT} /D(PO)DP
Extrativos em DCM ¹	0,12	0,13	0,09	0,09	0,08	0,09	0,10	0,10
Número kappa	0,2	0,5	0,9	1,7	0,5	1,3	1	1,6
AHex's mmol/kg polpa	0,08	0,42	5,1	15,9	2,76	12,2	6,4	15,4
N ^o de cobre g Cu ₂ O/100g ²	0,36	0,24	0,28	0,16	0,28	0,2	0,26	0,19
COOH ³ meq/100g	5,5	5,9	5,1	7,0	5,5	6,1	5,3	6,6
LS ⁴ , %	0,07	0,12	0,13	0,16	0,11	0,14	0,16	0,2
Xilanas, %	13,6	13	13	12,9	12,8	12,7	13,2	13,2
OX, mg Cl ⁻ /kg polpa	310	284	182	136	165	81	139	86
NCP±DP	0,54± 0,032	0,17± 0,006	0,52± 0,036	0,18± 0,009	0,37± 0,020	0,22± 0,007	0,27± 0,019	0,22± 0,015

¹ Extrativos em diclorometano, ² grupos redutores, ³ grupos carboxilas, ⁴ lignina solúvel e ⁵ desvio-padrão.

Os resultados obtidos para a polpa de eucalipto não corroboraram com a forte evidência reportada em literatura recente (BUCHERT *et al.*, 1997; VOURINEN *et al.*, 1999), de que o teor de AHex's apresenta alta correlação com a reversão de alvura para polpas provenientes de madeiras nórdicas. Esses resultados aparentemente contraditórios podem ser explicados por diferenças químicas entres as polpas, já que o tipo de polpa por si só é um fator importante que afeta a reversão (COLODETTE, 2003). Além disso, conclusões sobre o efeito dos AHex's na reversão de alvura são, às vezes, complicadas pelo processo utilizado para branquear a polpa (ECF, TCF etc.). Por exemplo, se as seqüências D(PO)DD e D_{HT}(PO)DD (Tabela 5) forem comparadas, é possível concluir que o teor de AHex's se correlaciona com a reversão. A polpa branqueada pela última seqüência teve NCP 29% a menor e AHex's 46% a menor, indicando a correlação entre AHex's e reversão. Entretanto, quando as seqüências D(PO)DD com D(PO)DP são comparadas, é impossível racionalizar o efeito dos AHex's, já que a última seqüência mostrou 40% a menor NCP e o maior conteúdo de AHex's.

É aparente que o estágio P remove grupos redutores derivados dos carboidratos e das ligninas, como a celulose oxidada e as xilanas, e também *o*- ou *p*-quinonas geradas e não totalmente removidas no estágio de dióxido de cloro, os quais interagem com os AHex's, contribuindo com a reversão de alvura. Em outras palavras, os AHex's influenciam a reversão somente quando existe na polpa quantidades suficientes de grupos redutores. JÄÄSKELÄINEN *et al.* (2003), detectaram maior conteúdo de estruturas *p*-quinonas em polpas branqueadas com dióxido de cloro que às branqueadas com peróxido de hidrogênio.

Existe correlação positiva entre o conteúdo de grupos redutores em polpa branqueada e a reversão de alvura. Sistemáticamente, as seqüências tendo estágio P final produziram polpas com menor reversão e menor teor de grupos redutores que as terminadas com D final. Esta tendência é consistente com a literatura pertinente que reporta sobre a efetiva destruição de grupos redutores durante o estágio alcalino de peróxido de hidrogênio (ANDERSON e AMINI, 1996; GELLERSTEDT *et al.*, 2003). A comprovação de que o peróxido de hidrogênio reage com alguns grupos redutores é o aumento do conteúdo de carboxila quando a polpa é tratada com P final, estando de acordo com outros estudos (RAPSON e HAKIN, 1957; SJÖSTRÖM e ERIKSSON, 1968; RAPSON e SPINNER, 1979; RAPSON *et al.*, 1989; LACHENAL e NGUYEN-THI, 1993; TRAN, 2002). A Figura 1 mostra um possível mecanismo para explicar o efeito do peróxido na destruição dos grupos redutores presentes na polpa branqueada (DENCE, 1996).

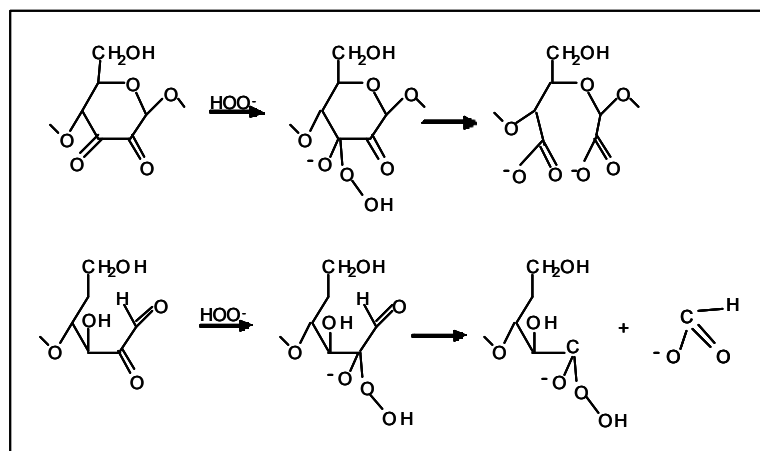


Figura 1 – Mecanismo de remoção de estruturas oxidadas pelo peróxido alcalino.

Entretanto, o impacto negativo dos grupos redutores na reversão pode ser contrabalançado por outros fatores. Por exemplo, a polpa branqueada pela seqüência (DC)(PO)DD mostrou-se somente 4% maior NCP que a polpa branqueada pela seqüência D(PO)DD, a despeito do fato que a última continha 38% menos grupos redutores que a primeira. Em outro exemplo, a polpa branqueada pela seqüência D_{HT}(PO)DD mostrou menor reversão de alvura que a D(PO)DD e ainda ambas continham conteúdos similares de grupos redutores.

O conteúdo de grupos carboxila e a estabilidade de alvura mostraram baixa correlação. As polpas branqueadas pelas seqüências terminando em estágio D final e iniciadas com estádios (DC) ou D_{HT} tiveram iguais conteúdos de grupos carboxila, mas valores significativamente diferentes de reversão de alvura. Por outro lado, polpas branqueadas com seqüências terminando em estágio P final geralmente mostraram maior conteúdo de grupos carboxila que as terminadas em estágio D final, e tiveram alta estabilidade de alvura. Dentre as seqüências terminadas com estágio P, não existiu clara relação entre o conteúdo de grupos carboxila e a reversão de alvura.

O conteúdo de xilana da polpa não foi afetado significativamente pela seqüência de branqueamento, exceto por uma pequena redução para aquelas contendo estágio de dióxido de cloro a quente. Nenhuma correlação foi observada entre o conteúdo de xilana e a estabilidade de alvura, dentro da pequena faixa de variação analisada (12,7 – 13,6%).

O conteúdo de organoclorados (OX) da polpa branqueada pelas diversas seqüências variou de acordo com o requerimento de cloro ativo no branqueamento. Numa vista geral dos resultados apresentados na Tabela 5, é aparente que as polpas contendo valores mais baixos OX apresentam menor reversão de alvura. Entretanto a polpa branqueada pela seqüência (DC)(PO)DP que mostrou baixa reversão de alvura, continha valor muito elevado de organoclorados - OX (284 mgCl⁺/kg de polpa). Esse assunto vai ser tratado em maior detalhe no terceiro capítulo desta tese.

3.5. Perfil da reversão através da seqüência de branqueamento

Os perfis da reversão de alvura através do processo de branqueamento estão mostrados nas Figuras 2 e 3 para as seqüências OD(PO)DD e OD(PO)DP, respectivamente. Estes perfis foram determinados para oito amostras de polpa, mas não foram aqui demonstrados, visto que as tendências foram muito similares às apresentadas nas Figuras 2 e 3. Para a seqüência OD(PO)DD, o máximo de reversão ocorreu na polpa tratada com oxigênio, como esperado, já que esta polpa continha significativo conteúdo de lignina. A lignina é conhecida por acelerar a reversão (FORSSK HL, 2000). A reversão cai significativamente após um estágio D devido à considerável remoção de lignina. Uma queda significativa da reversão ocorreu também no estágio (PO), a despeito do fato que o estágio não foi efetivo na remoção de lignina, como pode ser visto, claramente, na curva de número kappa (Figura 2). Surpreendentemente, a reversão tende a aumentar ligeiramente no segundo estágio D, a despeito do fato que mais lignina foi removida. Não foi observada significativa mudança no NCP após o terceiro estágio D, apesar de os valores de número kappa e AHex's continuarem a cair.

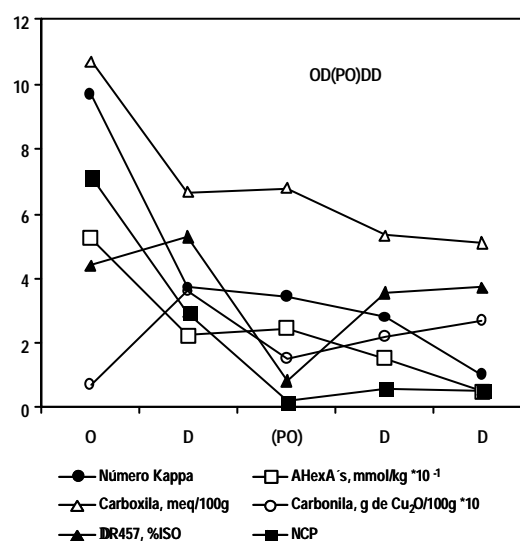


Figura 2 – Perfil da reversão de alvura no branqueamento pela seqüência OD(PO)DD.

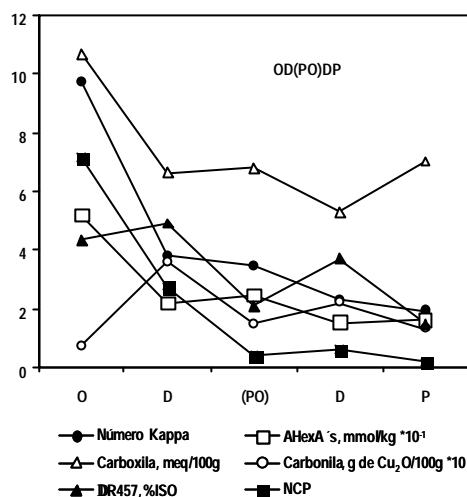


Figura 3 – Perfil da reversão de alvura no branqueamento pela seqüência OD(PO)DP.

Tendência similar foi observada na Figura 3 para a seqüência OD(PO)DP, exceto pelo fato de que no estágio P final o NCP decresceu significativamente, enquanto na seqüência D(PO)DD (Figura 2) a reversão não caiu no estágio D final. Aparentemente, o estágio P final converte os componentes químicos que causam a reversão em componentes não-reativos. Estes componentes não são necessariamente lignina e, ou, AHex's, desde que os perfis nas Figuras 2 e 3 indicaram muito pouca ou nenhuma redução do número kappa e do conteúdo de AHex's nos estádios (PO) e P.

O único parâmetro que de alguma maneira correlaciona com a reversão de alvura (NCP) é o do conteúdo de grupo redutor, medido como número de cobre. Os grupos redutores tendem a decrescer em polpas tratadas com estádios (PO) e P e a aumentar em polpas tratadas com estádios D. Como esperado, o número de cobre de polpas após o estágio O (deslignificação com oxigênio) foi muito baixo, já que esta etapa remove grupos redutores e não cria novos grupos. O decréscimo no número de cobre da polpa em estádios (PO) e P foi acompanhado pelo aumento no conteúdo grupos carboxilas, de acordo com a teoria de que os grupos redutores são convertidos em grupos carboxilas quando reagem com peróxido alcalino (LACHENAL e NGUYEN-THI, 1993). Com base no que foi mencionado, fica evidente que alguns grupos redutores têm papel significativo na reversão de polpas kraft branqueadas de eucalipto. Estes grupos redutores são, provavelmente, grupos carbonilas do tipo

α -hidroxicetona, que são mais prováveis de serem criados nas cadeias de celulose sobre condições de forte oxidação. Esses grupos são quantificados no teste de número de cobre (SHRINER *et al.*, 1974).

Na Tabela 6 foram agrupadas as principais causas propostas de reversão de alvura para as várias seqüências estudadas, a saber: teores de grupos carbonila, carboxila, AHex's e número kappa. A seqüência D(PO)DD foi usada como referência para comparações. Valores menores que, similares à ou maiores que os da polpa-referência foram designados por códigos (-), (0) e (+), respectivamente. As seqüências iniciadas com o estágio (DC) produziram polpas com similares estabilidade de alvura, maiores conteúdos de grupos redutores, similares teores de grupos carboxila, menores valores de HexA's e número kappa. A seqüência iniciando com ácido/dióxido de cloro a quente (A/D e D_{HT}) produziu polpas com maiores estabilidade de alvura, contendo similar conteúdo de grupos redutores e grupos carboxila e menores valores de AHex's e de número kappa. Todas as seqüências terminando com estágio P final produziram polpas com alta estabilidade de alvura, com altos valores de kappa e conteúdos de carboxila e AHex's em relação à referência. Em geral, as seqüências terminando com estágio P final resultaram em polpas contendo baixos conteúdos de grupos redutores em relação à polpa -referência.

Tabela 6 – Agrupamento das principais causas da reversão de alvura avaliadas nas oito seqüências estudadas, tendo como referência a seqüência OD(PO)DD

Seqüências	Causas da Reversão de Alvura				Estabilidade Alvura
	Grupos Redutores	COOH	AHex's	Número Kappa	
D (Referência)	Ref.	Ref.	Ref.	Ref.	Ref.
(DC)	(0)	(0)	(-)	(-)	(0)
D _{HT} e A/D	(0)	(0)	(-)	(-)	(+)
Estádio P final	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)

(0) similar à seqüência -referência; (+) maior que a seqüência-referência e (-) menor que a referência. Seqüência D(PO)DD foi usada como referência.

4. CONCLUSÕES

A reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto de alta alvura ($90 \pm 0,5$ %) é causada, provavelmente, por alguns componentes redutores presentes na polpa. O estágio P final é efetivo na eliminação de parte desses componentes, melhorando, assim, a estabilidade de alvura. Em menor extensão, estádios de branqueamento ácidos/dióxido de cloro em alta temperatura também contribuem com a melhoria da estabilidade de alvura da polpa, mas somente naqueles casos em que o estágio P final é omitido.

CAPÍTULO 3

A INFLUÊNCIA DOS COMPOSTOS ORGANOCORADOS NA ESTABILIDADE DE ALVURA DA POLPA KRAFT

RESUMO

A reversão de alvura de polpas de folhosas completamente branqueadas é significativa, particularmente sob condições de alta temperatura e umidade. Resultados apresentados nos Capítulos 1 e 2 desta tese mostraram que polpas branqueadas com seqüências finalizando com estágio alcalino oxidativo apresentam maior estabilidade de alvura. Também no Capítulo 2 foram apresentadas evidências fragmentárias indicando de que o conteúdo de organoclorados da polpa branqueada (OX) se correlaciona com a reversão de alvura. Considerando-se que estágios alcalinos são efetivos na remoção de organoclorados da polpa, inferiu-se que tais compostos poderiam de fato ser uma das prováveis da reversão de alvura de polpas branqueadas. Portanto, neste capítulo são apresentados resultados de uma investigação mais profunda sobre o efeito do teor de organoclorados na estabilidade de alvura de polpas kraft de eucalipto. Foram utilizadas várias estratégias de branqueamento para produzir polpas contendo níveis variáveis de organoclorados, sendo essas polpas avaliadas quanto às suas estabilidades de alvura. Esse estudo permitiu as seguintes conclusões: (1) a reversão de alvura de certas polpas branqueadas aumenta com o aumento do teor de organoclorados da polpa, mas, essa tendência não é universal; (2) polpas branqueadas com seqüências contendo um segundo estágio alcalino de extração ou estágio final de peróxido são menos propensas a reversão independentemente dos seus conteúdos organoclorados; (3) polpas branqueadas por seqüências iniciadas com dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}) são mais estáveis que as iniciadas com o dióxido de cloro convencional (D_0) em seqüências terminadas com estágio de dióxido de cloro. Este efeito positivo não existe em seqüência terminada com estágio de peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

Brightness reversion of completely bleached leaf pulps is significant, particularly under high temperature and humidity conditions. The results presented in Chapters 1 and 2 of this thesis showed that pulps bleached with sequences ending with oxidative alkaline stage present higher brightness stability. Also, in Chapter 2 fragmentary evidences were presented indicating that the content of organochloride compounds in the bleached pulp (OX) correlates with brightness reversion. Considering that alkaline stages are effective in removing organochloride compounds from the pulp, it was inferred that such compounds could in fact be one of the likely causes of brightness reversion of bleached pulps. Thus, this chapter presents the results of a more comprehensive assessment of the effect of organochloride compounds on brightness stability of eucalyptus kraft pulps. Several bleaching strategies to produce pulps containing varying levels of organochloride compounds were used, with these pulps being evaluated as to their brightness stabilities. This study allowed to draw the following conclusions: (1) brightness reversion of certain bleached pulps increases with the increase of the organochloride content of the pulp, but this tendency is not universal; (2) pulps bleached with sequences containing a second extraction alkaline stage or final peroxide stage are less inclined to reversion, regardless of their organochloride contents; (3) pulps bleached by sequences initiated with chlorine dioxide at high temperature (D_{HT}) are more stable than those initiated with conventional chlorine dioxide stage (D_0) in sequences ended with chlorine dioxide stage. This positive effect does not exist in sequence ended with hydrogen peroxide stage.

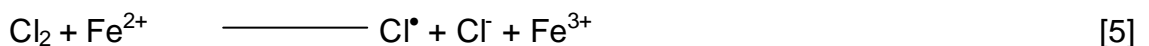
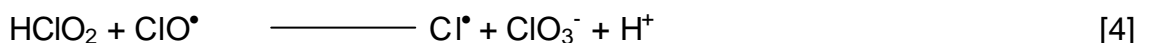
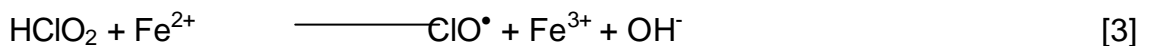
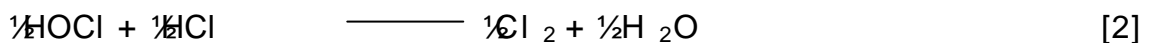
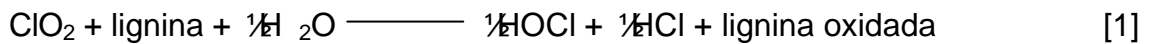
1. INTRODUÇÃO

Os mecanismos de reversão de alvura são extremamente complexos e envolvem um grande número de reações simultâneas. A celulose é um poliálcool que pode participar de reações de oxidação durante o branqueamento formando grupos carbonilas ou carboxilas (KOCHETKOV *et al.*, 1979). As reações de oxidação desencadeiam reações auto catalisadas que reduzem o peso molecular da celulose (DENISOV *et al.*, 1977) e formam novas estruturas aromáticas e insolúveis em água (GRANSTRÖN *et al.*, 2001). Todos estes fenômenos contribuem para a reversão de alvura.

Um estudo do perfil de reversão, estágio por estágio de várias seqüências de branqueamento de polpas Kraft de eucalipto (Capítulo 2), indicou que o estágio final de branqueamento de peróxido de hidrogênio aumenta a estabilidade de alvura da polpa (EIRAS e COLODETTE, 2005). Este fato foi também reconhecido por outros pesquisadores (LACHENAL e NGUYEN-THI, 1993; ANDERSON e AMINI, 1996; FORSSKÅHL, 2000) e, tem sido atribuído à redução dos grupos carbonilas da polpa (ANDERSON e AMINI, 1996; FORSSKÅHL, 2000) e a indução à dissolução alcalina de substâncias coloridas (FORSSKÅHL, 2000).

Os estádios de branqueamento com cloro e, ou, oxigênio geram espécies oxidativas, inclusive radicais como Cl^\bullet , ClO^\bullet , $^{\bullet}\text{O}_2^-$, HO^\bullet e HO_2^\bullet e cátions como Cl^+ e HO^+ (GIERER, 1990). Estas espécies reagem preferencialmente com estruturas aromáticas ricas em elétrons e olefinas, mas

devem também reagir com as espécies de carboidrato. O branqueamento a alta alvura requer altas doses de oxidantes para garantir a completa remoção da lignina da polpa e dos ácidos hexenurônicos, causando então alguma oxidação da polpa com estas espécies altamente reativas (TESSIER e SAVOIE, 2002). O controle da concentração do cloro elementar e do ácido hipocloroso durante o branqueamento com dióxido de cloro (Equações 1 e 2) é fundamental para manter a eficiência do estágio, mas, estas espécies podem gerar mais radicais (JONCOURT *et al.*, 1997). Reações laterais de ácido hipocloroso e cloro elementar com ferro podem também gerar radical cloro (SCHMITZ e ROOZE, 1981) de acordo com as Equações 3-5.



Foi sugerido (HOWARD e HISTED, 1964; COON *et al.*, 1966) que extrativos clorados formados no primeiro estágio de branqueamento podem causar reversão de alvura. Acreditava-se que os extrativos clorados causassem reversão de alvura quando o ácido clorídrico hidrolisava os polissacarídeos, assim gerando substâncias coloridas. Entretanto, a grande quantidade de cloro usado em alguns destes experimentos (HOWARD e HISTED, 1964) não são aplicáveis nas modernas técnicas de branqueamento que requerem um baixo conteúdo de organoclorados adsorvidos na polpa e no efluente.

Por outro lado, STEWART e SMELSTORIUS (1971) demonstraram, em preparações de holocelulose, que reações tanto do cloro quanto do dióxido de cloro com os carboidratos podem gerar novas estruturas de ácidos urônicos na polpa, além daquelas já existentes. Whistler (1966), citado por Miyazaki *et al.* (1971), demonstraram que a geração dos novos grupos de ácidos urônicos ocorre via oxidação do átomo de carbono C-6 sob condições ácidas.

Tem sido também relatado que certas quinonas formadas nos estádios de branqueamento D_0 e D_1 permanecem na polpa após o branqueamento e são responsáveis pelo amarelecimento da polpa sob calor (BROGDON, 2001). Estudo recente indicou um aumento da reversão de alvura, medida pelo aumento da coordenada b^* , quando o cloro elementar foi substituído pelo dióxido de cloro no primeiro estágio de branqueamento (TRAN, 2002). Isto é outra indicação indireta de que as estruturas tipo quinonas devem estar envolvidas nas reações de reversão, já que o cloro elementar é muito mais eficiente que o dióxido de cloro na remoção destas estruturas.

Os fatos acima apresentados indicam que a reversão de alvura em polpas altamente branqueadas tem sua origem na oxidação de componentes da polpa marrom (carboidrato, lignina, extrativos e metais) por compostos derivados do cloro, os quais não são completamente extraídos ou lavados da polpa durante a operação de branqueamento. Tais materiais incluem os ácidos urônicos outros grupos carbonilas/carboxila, extrativos oxidados, metais, estruturas tipo quinona etc. Exceto pelos metais, que são de diferente categoria química, os demais materiais são passíveis de cloração. É postulado que toda ligação química do cloro com substâncias orgânicas se correlaciona com a reversão de polpas kraft branqueadas convencional e ECF. Desta forma, qualquer ação que minimiza a concentração de radical cloro durante o branqueamento, em princípio, reduz a tendência à reversão da alvura.

O objetivo deste estudo foi determinar o efeito do teor de organoclorados da polpa (OX) na sua estabilidade de alvura. Na primeira parte do estudo, amostras de polpas pré-deslignificadas com oxigênio de eucalipto, de poplar e de uma mistura de maple, birch e poplar foram branqueadas com as seqüências D(EP)D, D(EP)DD e D(EP)DP e testadas quanto à reversão térmica de alvura à úmido. Na segunda parte do estudo, uma polpa de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio foi branqueada usando-se diferentes estratégias de tal forma a se gerar níveis variáveis de organoclorados na polpa branqueada. As estratégias incluíram: 1) o uso de baixo fator kappa no primeiro estágio, em seqüências contendo estádios (DC), D_0 and D_{HT} ; 2) primeira extração alcalina (E) com e sem peróxido de hidrogênio (EP); 3) quarto estágio com dióxido de cloro (D_2) ou peróxido de hidrogênio (P); e 4) uso do segundo estágio de extração alcalina (E) entre D_1 e D_2 .

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Na primeira parte do estudo (parte 1) foram utilizadas três polpas kraft de eucalipto, uma polpa kraft de poplar e uma mistura de polpas de maple, birch e poplar. Na segunda parte do estudo (parte 2), foi utilizada uma polpa kraft de *Eucalyptus urograndis* pré-deslignificada com oxigênio com as seguintes características: número kappa 10,5, viscosidade 37,6 mPa.s, alvura 53,6 % ISO e conteúdo de ácido hexenurônicos (AHex) 51 mmol/kg.

2.2. Métodos

2.2.1. Parte 1 – Branqueamento das polpas de maple, birch e poplar e teste de reversão

As polpas pré-deslignificadas com O_2 foram branqueadas pelas seqüências D(EP)D, D(EP)DD e D(EP)DP. Os estádios D, EP e P foram realizados em sacos de polietileno. Foi aplicada carga de oxidantes a fim de atingir 90% ISO de alvura para todos os casos. As principais condições de branqueamento usadas em cada estágio foram: **D₀** = 10% consistência, 70°C, 120 min, pH final 2,6 – 3,0, fator kappa 0,2; **(EP)**: 12% de consistência, 80 °C,

120 min, pH final > 11,2, 0,1 % $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,25 % H_2O_2 ; **D₁**: 10 % consistência, 70 °C, 120 min, pH final 3,5 – 4,1, 0,4 – 1,0% ClO_2 ; **P**: 10 % consistência, 70 °C, 120 min, pH final >11,2, 0,25 % H_2O_2 . Foram preparadas folhas manuais de acordo com os procedimentos Tappi, que foram secas e depositadas em sacos plásticos selados à vácuo em ambiente climatizado 23 °C e 50 % RH. Os sacos plásticos foram imersos em banho-maria a 90 °C por 4 h. A alvura foi medida antes e após o tratamento térmico usando medidor Elrepho. Os teores de organoclorados nas polpas foram determinados por análise de ativação de nêutrons (NAA) no Laboratório de Física Nuclear da Universidade da Carolina do Norte.

2.2.2. Parte 2 – Branqueamento de polpa de eucalipto e teste de reversão

2.2.2.1. Branqueamento com dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT})

Os branqueamentos com dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}) foram realizados em 280-300 g de amostras de polpa seca em reator/misturador de teflon (Quantum Technologies, Twinsburg, OH, USA, modelo Mark V) sob as condições gerais de branqueamento apresentadas na Tabela 1. A polpa foi depositada no reator e em cada estágio foram adicionados os licores de branqueamento contendo H_2O , ClO_2 e H_2SO_4 em quantidades suficientes para ajustes de consistência, carga de oxidantes e pH, respectivamente. O reator foi fechado, aquecido à temperatura e mantido pelo tempo determinado, com constante mistura do material. Após o tempo de reação ter sido atingido, o reator foi aberto e a polpa retirada e descarregada em peneira de 120 mesh e 300 ml do licor foi coletado para análise. Os estádios de lavagem foram simulados em filtro a vácuo operando com fator de diluição dois (consistências de entrada 1,5 % e de saída 10 %). Todos os estádios foram realizados em duplicata.

2.2.2.2. Branqueamentos (DC), D₀, D₁, D₂, E, (EP) e P

Os estádios de branqueamento com cloro e dióxido de cloro (DC), dióxido de cloro (D₀, D₁ e D₂), extração alcalina (E), extração alcalina com

Tabela 1 – Condições gerais de branqueamento para atingir alvura 90,2- 93,1% ISO

Condições de branqueamento	Pré-O	1º Estádio			2º Estádio		3º Estádio	4º Estádio	4º ou 5º Estádio	
		D	D _{HT}	(DC)	E	(EP)	D	E	D	P
Consistência, %	10	10	10	4	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	70	90	50	80	90	70	80	70	80
Tempo, min	120	30	120	30	120	180	120	60	120	120
Pressão inicial, kPa	400									
Fator kappa		0,15	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂		15,4	15,4	1,6			10		1	
Cl ₂ , kg/t.a.s.				13,8						
O ₂ , kg/t.a.s.	20									
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.						10				1
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.		3,0	2,5	-						
NaOH, kg/t.a.s.	15				13	10	5	0,5	0,2	0,5
pH final	11,8	3,5	3,4	2,7	10,5	11,8	4-4,5	10,7	5,5	11,5

peróxido (EP) e peróxido de hidrogênio (P) foram efetuados em sacos de polietileno com amostras de 250-300 g de polpa absolutamente secas, nas condições descritas na Tabela 1. O licor de branqueamento contendo H₂O, Cl₂, ClO₂ e H₂SO₄ (estádio DC) ou H₂O, ClO₂ e NaOH/H₂SO₄ (estádios D₀, D₁ e D₂) ou H₂O e NaOH (estádio E) ou H₂O, H₂O₂ e NaOH (estádios EP e P) foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Os estádios de lavagem foram simulados em filtro a vácuo operando com fator de diluição dois (consistências de entrada 1,5% e de saída 10%). Todos os estádios foram realizados segundo as condições gerais de branqueamento listadas na Tabela 1.

2.2.2.3. Formação de folhas, testes de reversão e análises químicas da polpa branqueada

Após o branqueamento, a polpa foi diluída para 0,3 % de consistência, pH foi ajustado para 5,5 – 6,0 com SO₂/H₂SO₄ ou SO₂/NaOH, e cinco folhas foram formadas e secas por 12 horas até 9-10 % de umidade em sala climatizada (50 ± 2 % umidade relativa e 23 ± 1 °C). A reversão de alvura foi realizada, com dez repetições, conforme procedimentos Tappi UM 200 (4 h, 105 ± 3 °C, 0 % umidade relativa) (TAPPI, 1993). Os resultados de reversão foram expressos em número de cor posterior (NCP) em conformidade com a TIS 017-10 (TAPPI, 2000). Os teores de ácidos hexenurônicos e de organoclorados (OX) da polpa foram medidos de acordo com HUT (VOURINEN, *et al.*, 1996) e procedimentos *Papiertechnische Stiftung* (PTS METHOD, 1990) respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Parte 1

Os resultados apresentados na Figura 1 mostram razoável correlação entre o teor de organoclorados da polpa e a reversão de alvura medida pelo aumento do coeficiente de absorção de luz (k). Cada ponto da curva refere-se a uma amostra diferente de polpa branqueada pelas seqüências D(EP)D, D(EP)DD ou D(EP)DP. Apesar de muitos fatores estarem envolvidos com a reversão de alvura como foram discutidos previamente (Capítulo 1, Capítulo 2, e EIRAS e COLODETTE, 2005) os dados parecem sugerir algo novo e que merece investigação mais profunda. Uma possível explicação desta correlação é a ocorrência da fissão térmica de ligações C-Cl (equação 6), tendo como resultado o aumento da concentração de radicais altamente reativos na polpa. A energia de dissociação (BDE) para a maioria das ligações C-Cl é menor que o correspondente C-H ou C-OH. Por conseguinte, ocorre a formação do C• e do Cl•. O efeito do branqueamento de átomos de Cl• é esperado ser mínimo e, na verdade, pode gerar mais C• radicais, equação 7. O carbono radical pode gerar estruturas coloridas de carbonilas que causam reversão de alvura por mecanismos já bem estabelecidos (SCHMITZ e ROOZE, 1981; 1984; 1985).



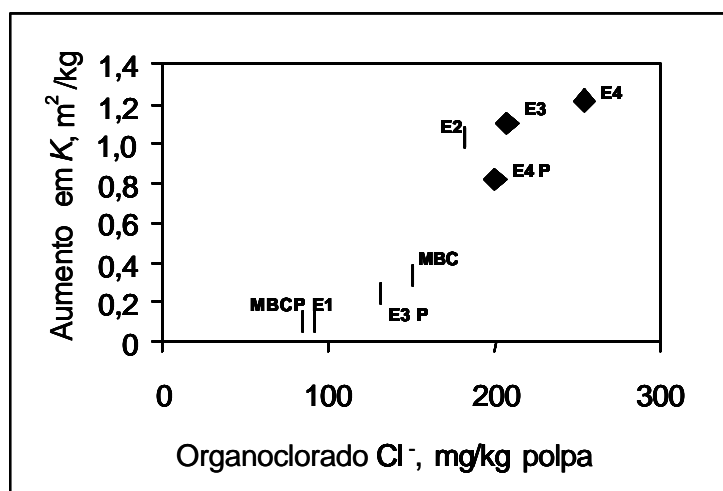


Figura 1 – Aumento do coeficiente de absorção de luz de polpas de folhosas branqueadas durante a reversão *versus* conteúdo de organoclorados (medidos por análise de ativação de nêutrons) remanescente na polpa após o branqueamento.

Desta forma, a química do branqueamento pode afetar a reversão de alvura substancialmente. Por exemplo, terminando a seqüência de branqueamento com estádios de dióxido de cloro (D₁ e D₂), se aumenta substancialmente o conteúdo de organoclorados na polpa, enquanto estádios de extração (HO⁻) e de peróxido de hidrogênio (OH⁻, OOH⁻) decrescem esse conteúdo pelo deslocamento nucleofílico de compostos de cloro ligados aos compostos orgânicos. Uma lavagem apropriada da polpa também pode remover parcialmente os organoclorados da polpa, minimizando o efeito negativo causado pelos radicais livres oriundos de compostos clorados.

As três polpas de eucalipto apresentaram conteúdos mais elevados de organoclorados e reverteram mais que as polpas de misturas de folhosas e de poplar. Deve ser mencionado que as polpas de eucalipto foram pré-deslignificadas com O₂ em planta industrial enquanto as de outras amostras foram pré-deslignificadas com O₂ laboratório. É possível que a lavagem da polpa na indústria tenha sido menos efetiva e que os extrativos se tornaram fortemente adsorvidos na polpa durante um extenso período entre a coleta e a análise. Mesmo que as polpas de eucalipto tenham sido lavadas em laboratório antes do estágio inicial de dióxido de cloro é possível que os extrativos contendo relativamente alta concentração de grupos etilênicos não foram removidos. Estes grupos são facilmente clorados por HOCl.

3.2. Parte 2

Visando confirmar a tendência observada na parte 1 onde foi observada certa correlação entre reversão de alvura e o conteúdo de organoclorados da polpa, foi efetuada uma avaliação mais completa do problema. Uma amostra de polpa kraft de eucalipto foi branqueada com 12 diferentes seqüências, a saber: (DC)(EP)DD, (DC)EDD, (DC)(EP)DED, (DC)EDED, D(EP)DD, DEDD, D(EP)DED, DEDED, D_{HT}(EP)DD, D_{HT}EDD, D_{HT}(EP)DED, D_{HT}EDED. A seqüência D(EP)DD foi usada como referência e foi modificada por 11 diferentes arranjos entre os estádios, produzindo polpas com um largo espectro de teores de organoclorados. Isto foi possível pelo aumento do uso do cloro elementar em seqüências contendo estádios (DC) e reduzindo em seqüências ECF. A alvura da polpa final branqueada variou de 90,2-93,1 % a despeito do fato que o consumo de cloro ativo total variou numa faixa muito estreita, de 4,75-4,87 % (Tabela 2). Esse resultado ilustra um fato já bem conhecido de que a eficiência do branqueamento depende do arranjo dos estádios e do tipo de oxidantes usados. O conteúdo de organoclorados das polpas branqueadas variou, significativamente, de 131 a 474 mg de Cl⁻/kg de polpa, embora as dosagens totais de cloro ativo, aplicadas nas várias seqüências, tenham sido similares (Tabela 2). Esta larga variação foi facilmente explicada considerando que algumas seqüências foram fortemente baseadas no cloro elementar, no dióxido de cloro ou no peróxido de hidrogênio. Como esperado, os maiores teores de organoclorados foram encontrados nas polpas branqueadas com altas dosagens de cloro elementar e os menores naquelas branqueadas com altas dosagens de peróxido de hidrogênio.

3.3. Seqüências iniciando com estádios DC

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos com as seqüências (DC)(EP)DD, (DC)(EP)DED, (DC)(EP)DP, (DC)EDD, (DC)EDED e (DC)EDP. A reversão foi expressa em número de cor posterior (NCP) e valores de organoclorados em valores de OX (mg Cl⁻ /kg polpa). Outros parâmetros relevantes como demanda total de cloro ativo para branqueamento e conteúdo

Tabela 2 – Consumo total de oxidantes, alvura, AHex's, OX e reversão de alvura (NCP) para as polpas branqueadas com várias seqüências

Seqüência	Cl ₂ , %	ClO ₂ como Cl ₂ , %	H ₂ O ₂ , %	Cl ₂ ativo total, %	Alvura, % ISO	AHex's, mmol/kg	OX, mg/kg	NCP
(DC)(EP)DD	1,41	1,26	1,0	4,76	91,2	2,8	326	0,38
(DC)(EP)DED	1,41	1,26	1,0	4,76	93,1	2,3	212	0,32
(DC)(EP)DP	1,41	1,16	1,1	4,87	91,6	2,4	205	0,21
D(EP)DD	0	2,67	1,0	4,76	91,1	14,7	152	0,51
D(EP)DED	0	2,67	1,0	4,76	92,1	14,9	149	0,30
D(EP)DP	0	2,57	1,1	4,87	91,2	15,2	131	0,24
D _{HT} (EP)DD	0	2,67	1,0	4,76	91,0	11,8	178	0,39
D _{HT} (EP)DED	0	2,67	1,0	4,76	92,2	11,1	174	0,32
D _{HT} (EP)DP	0	2,57	1,1	4,87	91,3	12,5	126	0,25

de ácidos hexenurônicos da polpa estão também apresentados na Tabela 2. Observa-se que os maiores valores de reversão de alvura (NCP) foram verificados para as polpas que continham maiores valores de OX, indicando um efeito negativo dos organoclorados na estabilidade de alvura da polpa.

Deve ser mencionado que as polpas branqueadas pelas seqüências que continham um segundo estágio de extração alcalina (E) ou um estágio final de peróxido de hidrogênio (P) apresentaram menores valores de NCP que a referência. Esse resultado está de acordo com estudos anteriores (EIRAS e COLODETTE, 2005) e mais uma vez ilustra o efeito positivo de etapas alcalinas na estabilização da alvura. É provável que estabilidade da alvura tenha aumentado em virtude da eficiência da etapa alcalina na remoção de organoclorados e outros materiais redutores existentes na polpa. Aparentemente, o estágio (DC) gera um elevado teor de organoclorados, que são passíveis de remoção em álcali e são prontamente removidos nos estádios E ou P. Ainda há dúvidas se tais organoclorados são eliminados simplesmente por dissolução alcalina ou se são desclorados via reação nucleofílica com os íons HO⁻ no estágio E₂ e, ou, HOO⁻ no estágio P.

Nenhuma diferença significativa foi observada no conteúdo de ácidos hexenurônicos dentre as várias polpas, os quais foram muito baixos em todos os casos. Por outro lado, as demandas totais de cloro ativo das várias seqüências foram similares. Portanto, esses dois fatores foram desconsiderados na interpretação do fenômeno da reversão de alvura, sendo a concentração de organoclorados o principal fator.

3.4. Seqüências iniciando com estádios D₀

Neste caso, não foi verificada correlação aparente entre a reversão de alvura e o teor de organoclorados da polpa. As polpas branqueadas com as seqüências D(EP)DD, D(EP)DED e D(EP)DP apresentaram menores valores de OX em comparação com as branqueadas pelas seqüências DEDD, DEDED e DEDP, refletindo o uso de mais baixas dosagens de dióxido de cloro nas três primeiras. O uso do segundo estágio de extração alcalina ou o P final não teve impacto significativo no conteúdo de organoclorados na polpa, indicando que a natureza destes componentes produzidos no estágio D₀ difere-se significativamente daqueles produzidos pelo estágio (DC), os quais foram extensivamente extraídos pelos estádios E₂ e P final. Existe a possibilidade de que uma grande fração do OX produzido no estágio (DC) seja derivada da reação do cloro elementar com os ácidos hexenurônicos (HexA's). Os organoclorados derivados dos ácidos hexenurônicos são facilmente desclorados em pH neutro e temperatura ambiente (BJORKLUND, 2004) em condições ligeiramente ácidas em alta temperatura (VENTORIM *et al.*, 2005). Apesar do E₂ e o P final não ter apresentado efeito positivo na redução do teor de organoclorados eles decresceram a reversão de alvura, indicando que outros fatores além dos organoclorados afetam a estabilidade de alvura neste caso. O conteúdo de HexA's na polpa não foi significativamente afetado pelos estádios E e P final e não podem explicar o decréscimo na reversão causada por estes estádios. Outras possibilidades incluem a remoção dos componentes redutores presentes na polpa, que são solúveis em álcali como recentemente proposto (EIRAS e COLODETTE, 2005). Contrariamente ao mostrado para as seqüências começando com estágio (DC), aumentando o fator kappa no estágio D₀ aumenta significativamente a estabilidade da alvura da polpa. Este resultado pode ser explicado pela mais eficiente remoção dos ácidos hexenurônicos pelo dióxido de cloro quando se usa um mais alto fator kappa. Quando em excesso, os ácidos hexenurônicos causam reversão de alvura (BUCHERT *et al.*, 1997). Entretanto, os resultados claramente indicaram que o efeito negativo dos AHex's na reversão pode ser minimizado pelo uso de um segundo estágio de extração ou um estágio P final na seqüência.

3.5. Seqüências iniciando com estágio D_{HT}

Para as seqüências iniciando com estágio D_{HT} também não existiu aparente correlação entre a reversão de alvura e o conteúdo de organoclorados da polpa. As tendências, neste caso, foram similares às observadas para as seqüências iniciando com estágio D_0 . A única diferença a ser considerada, a polpa branqueada pela seqüência $D_{HT}(EP)DD$ (fator kappa 0,15) mostrou significativa menor reversão que a branqueada pela seqüência $D(EP)DD$. Isto pode ser explicado considerando a significativa diferença no conteúdo de AHex's entre as duas polpas, 11,8 para a primeira e 14,7 mmol/kg para a última. Quando estas duas polpas foram tratadas tanto com E ou com P final, a reversão atingiu níveis similares.

4. CONCLUSÃO

O conteúdo de organoclorados aumenta a reversão de alvura em certas polpas branqueadas, mas esta tendência não é universal. As polpas branqueadas pelas seqüências contendo um segundo estágio de extração alcalina ou um estágio final de peróxido são menos propensas à reversão independentemente do conteúdo de organoclorados presente na polpa. As polpas branqueadas com estágio de dióxido de cloro a quente são mais estáveis que as branqueadas com dióxido de cloro convencional em seqüências terminando com estágio de dióxido de cloro. No entanto, este efeito desaparece em seqüências terminando com o estágio final de peróxido de hidrogênio.

CAPÍTULO 4

INFLUÊNCIA DO BRANQUEAMENTO COM OZÔNIO E PROVÁVEIS MECANISMOS DA REVERSÃO DE ALVURA DE POLPA KRAFT

RESUMO

Nesse capítulo foi discutida a estabilidade de alvura de polpas branqueadas por seqüências contendo ozônio, como OZ/ED(PO) e OZ/EDP. O perfil da estabilidade de alvura por estágio de branqueamento foi apresentado para as seqüências OZ/ED(PO) e OD_{HT}(PO)DP (referência). Foi apresentada a importância relativa das dosagens de dióxido de cloro e de peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa pela seqüência OZ/EDP, em relação à reversão de alvura, medida a seco e a úmido. Foi também investigada a composição relativa de compostos aromáticos presentes em polpas branqueadas pelas seqüências OZ/EDP e OD_{HT}EDD, comparativamente a um amostra de algodão purificado, pela técnica de pirólise-CG/EM. Um mecanismo provável para a reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto foi apresentado. Foi verificado que a polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO) teve a maior estabilidade de alvura dentre todas as avaliadas nos quatro capítulos desta tese, apresentando um número de cor posterior (NCP) de 0,06 que é aproximadamente quatro vezes menor que o da polpa branqueada pela seqüência-referência OD_{HT}(PO)DP (0,22). A seqüência OZ/ED(PO) resultou numa polpa branqueada contendo valores mais baixos de AHex's, lignina e número kappa e valores mais altos de grupos carbonilas e carboxilas em relação à seqüência-referência. O perfil de estabilidade de alvura da polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO) revelou tendência decrescente através de todos os estágios, contrariamente ao observado para a seqüência-referência que apresentou tendência de aumento da reversão nos estágios

ácidos e diminuição nos estádios alcalinos. Quanto à distribuição das dosagens de dióxido de cloro e ozônio na seqüência OZ/EDP concluiu-se que deve se utilizar um mínimo de peróxido de hidrogênio (1-2 kg/tas) e o máximo possível e necessário de dióxido de cloro, porém o estágio de peróxido é absolutamente imprescindível para extrair materiais oxidados por um processo nucleofílico. A análise por pirólise-CG/EM do algodão e das polpas branqueadas mostrou diferentes proporções das áreas dos espectros dos compostos aromáticos presentes nas fibras. Dispostas em ordem de proporções de aromáticos nas fibras estão as amostras de algodão $< OD_{HT}EDD < OZ/ED_{35} < OZ/ED_{15}P_{10} < OZ/ED_{5}P_{15}$. Porém, dispostas em ordem de reversão de alvura medida pelo NCP estão as amostras $OZ/ED_{25}P_{5} < OZ/ED_{15}P_{10} < OZ/ED_{5}P_{15} < < < OZ/ED_{35}$. Os números em subscrito indicam as dosagens de dióxido de cloro ou peróxido de hidrogênio, em kg/t de polpa seca, empregadas nos vários estádios de branqueamento. Polpas branqueadas com alta carga de dióxido (ex.: 35 kg/t polpa - OZ/ED₃₅) apresentaram baixo teor residual de compostos aromáticos, porém baixa estabilidade de alvura, quando não tratadas com um estágio final de peróxido alcalino.

ABSTRACT

This chapter discusses brightness stability of pulps bleached by sequences containing ozone, such as OZ/ED(PO) and OZ/EDP. Brightness stability profile by bleaching stage was presented through the sequences OZ/ED(PO) and OD_{HT}(PO)DP (reference). The relative importance of dosages of chlorine dioxide and the hydrogen peroxide on pulp bleaching by sequence OZ/EDP was investigated in relation to brightness reversion, measured under dry and humid conditions. The relative composition of the aromatic compounds present in pulps bleached by sequences OZ/EDP and OD_{HT}EDD, was also investigated, comparatively to a sample of purified cotton, using the pyrolysis-CG/EM technique. A likely mechanism for brightness reversion of eucalyptus kraft pulps was presented. It was verified that pulp bleached by sequence OZ/ED(PO) had the highest brightness stability among all those evaluated in the four chapters of this thesis, presenting a post-number (NCP) of 0.06, approximately four times lower than that of the pulp bleached by reference-sequence OD_{HT}(PO)DP (0.22). Sequence OZ/ED(PO) resulted in bleached pulp containing lower values of AHex's, lignin and number kappa and higher carbonyl and carboxyl group values, in relation to the reference-sequence. Brightness stability profile of the pulp bleached by sequence OZ/ED(PO) revealed a decreasing tendency throughout all the stages, contrary to what was observed for the reference-sequence that presented a tendency to increase reversion in the acid stages and to decrease it in the alkaline stages. As for distribution of chlorine dioxide and ozone dosages in the sequence OZ/EDP, it was concluded that a minimum amount of hydrogen peroxide (1-2 kg/tas) and a maximum possible and necessary amount of chlorine dioxide must be used. However, the peroxide stage is absolutely indispensable to extract oxidized materials using a nucleophilic process. Analysis by pyrolysis-CG/EM of cotton and bleached pulps showed different proportions of the spectrum areas of the aromatic compounds present in the fibers. Displayed in order of proportions of aromatic compounds in the fibers are the cotton samples < OD_{HT}EDD < OZ/ED₃₅ < OZ/ED₁₅P₁₀ < OZ/ED₅P₁₅. However, displayed in order of brightness reversion measured by NCP are the samples OZ/ED₂₅P₅ < OZ/ED₁₅P₁₀ < OZ/ED₅P₁₅ < < < OZ/ED₃₅. The lower-case numbers indicate the chlorine dioxide or hydrogen peroxide dosages, in kg/t of dry pulp used in the various bleaching stages. Pulps bleached with a high dioxide load (e.g.: 35 kg/t pulp-OZ/ED₃₅) presented low residual content of aromatic compounds, but low brightness stability when not treated with a final alkaline peroxide stage.

1. INTRODUÇÃO

Nos capítulos anteriores foi demonstrado que polpas branqueadas por seqüências ECF contendo estádios ácidos/dióxido a quente apresentam menor reversão de alvura que aquelas branqueadas por seqüências convencionais. Ficou também evidenciado que um estádio final de peróxido de hidrogênio contribui positivamente para a estabilização da alvura. Além disso, foram apresentadas evidências fragmentárias, não totalmente convincentes, de que organoclorados presentes na polpa podem contribuir para o processo de reversão.

Neste capítulo final, buscou-se entender melhor essas três tendências, avaliando os componentes químicos de polpas branqueadas por seqüências ECF tradicionais e seqüências ECF-*light* com base no uso do ozônio por (Py-CG-EM). Seqüências contendo ozônio são interessantes para a compreensão do problema da reversão de alvura, pois resultam em polpas branqueadas de alta estabilidade de alvura e, que contêm baixos teores de OX e altos conteúdos de grupos carbonilas. A efetividade do ozônio na prevenção da reversão tem sido atribuída a sua alta eficiência na remoção dos AHex's da polpa (RAGNAR e DAHLLÖF, 2002; BUCHERT *et al.*, 1996; WENNERSTRÖM, 2005), particularmente mediante o envelhecimento térmico (BUCHERT *et al.*, 1996). De acordo com WENNERSTRÖM (2005), a remoção de ácidos hexenourônicos da polpa é mais efetiva por um estádio de ozonólise (89-95 %) que pelo estádio de dióxido de cloro em alta temperatura (67-73 %).

Tem sido demonstrado que polpas TCF, branqueadas com seqüências contendo ozônio e peróxido de hidrogênio, são muito mais estáveis que aquelas branqueadas com peróxido de hidrogênio. O ozônio reage com álcoois de estruturas cíclicas duas vezes mais rápido que com o peróxido de hidrogênio e seus intermediários radicalares, devido a menor energia de ativação, 8,7 kcal/mol para o ozônio contra 12 kcal/mol para o peróxido (DENISOV, 1977). Apesar de o ozônio aumentar a quantidade de grupos carbonilas na polpa, através destas reações, tais grupos são efetivamente eliminados num estágio subsequente de branqueamento com peróxido em meio alcalino, que usualmente sucede a ozonólise. Estes grupos carbonilas podem também ser removidos por extração alcalina e, em alguma extensão, pelo dióxido de cloro. Porém, na comparação do branqueamento final (Dn)D e (Dn)P, este último mostra-se mais efetivo para prevenção da reversão de alvura. A adição de um estágio P após o último estágio da seqüência Z/(EO)D pode reduzir a reversão de alvura de polpas branqueadas a 90%ISO em 0,5%ISO, e aumentar a alvura em mais de 1%ISO (WENNERSTRÖM, 2005).

Por outro lado, polpas branqueadas com ozônio possuem menores quantidades de grupos carboxílicos (BOKSTRÖM e WENNERSTRÖM, 2001). De acordo com WENNERSTRÖM (2005), as polpas branqueadas por seqüências contendo o estágio de ozonólise como primeiro estágio, além de consumirem menos cloro ativo para atingir a alvura desejada, são menos propensas à reversão que as polpas branqueadas com dióxido de cloro.

O objetivo principal desse capítulo 4 foi avaliar a estabilidade de alvura de polpas branqueadas por seqüências contendo o ozônio tais como OZ/ED(PO) e OZ/EDP e o perfil da estabilidade de alvura através dos estágios de branqueamento da seqüência OZ/ED(PO) a fim de se estabelecer um mecanismo do processo de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. A seqüência OD_{HT}(PO)DP foi utilizada como referência ao processo de branqueamento envolvendo o uso de ozônio. As polpas branqueadas pelas seqüências OZ/EDP e OD_{HT}EDD, e mais uma amostra de algodão puro, foram analisadas pela técnica de pirólise-CG/EM, a fim de identificar as principais estruturas aromáticas, presentes na polpa branqueada e relacionadas com o fenômeno da reversão de alvura.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Neste estudo foram utilizadas duas polpas kraft industriais de eucalipto, uma marrom e outra previamente deslignificada com oxigênio (polpa pré-O). As características iniciais das polpas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características iniciais das polpas marrom e pré-deslignificada com oxigênio

Características	Polpa marrom	Polpa Pré-O
Número kappa	14	10,1
Viscosidade dm ³ /kg	1081	1023
Alvura, %ISO	32,4	47,6
AHex's, mmol/kg	60,0	55,3

2.2. Métodos

2.2.1. Branqueamento OZ/ED(PO) e OZ/EDP

Para o branqueamento com a seqüência OZ/ED(PO) foi utilizada a polpa kraft marrom industrial de eucalipto. A deslignificação com oxigênio desta

polpa foi efetuada em laboratório conforme descrito no capítulo 2. A polpa branqueada pela seqüência OD_{HT}(PO)DP foi tomada como referência à polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO), sendo que os procedimentos de branqueamento pela primeira estão também descritos no capítulo 2.

Os estádios de pré-deslignificação com oxigênio (O) e de extração oxidativa com peróxido de hidrogênio e oxigênio (PO) foram realizados em reator/misturador Quantum – modelo Mark V (reator de teflon). O branqueamento dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno. O branqueamento com ozônio foi realizado em alta consistência (40%) num reator de vidro acoplado ao gerador de ozônio Sumitomo SG-01A e, posteriormente, a polpa foi submetida a um estágio de extração de curta duração com NaOH. Em todos os estádios, o licor de branqueamento foi adicionado à polpa em temperatura ambiente, foi feita uma mistura homogênea, e o material foi mantido durante o tempo desejado na temperatura previamente estabelecida conforme descrito na Tabela 2.

Para o branqueamento com a seqüência OZ/EDP foi utilizada polpa kraft industrial de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio. Exceto para o estágio e peróxido de hidrogênio não pressurizado (P), que foi efetuado em sacos de polietileno, o branqueamento pela seqüência OZ/EDP seguiu os mesmos procedimentos descritos para a seqüência OZ/ED(PO) sob as condições apresentadas na Tabela 3. A polpa branqueada pela seqüência OD_{HT}EDD foi tomada como referência à polpa branqueada pela seqüência OZ/EDP, sendo que os procedimentos de branqueamento pela primeira estão descritos no capítulo 3, item 2.2.2.

Terminadas as reações de cada estágio de branqueamento, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de oxidantes. A lavagem da polpa após todos os estádios de branqueamento foi efetuada com 9 m³ de água destilada por t.a.s. de polpa. Todos os estádios de branqueamento foram efetuados em duplicata.

2.2.1.1. Carga de oxidantes para o branqueamento OZ/ED(PO) e OZ/EDP

A demanda total de cloro ativo foi de 47,6 kg/tas para a seqüência OZ/ED(PO), com aplicação de alta carga de peróxido de hidrogênio no estágio

Tabela 2 – Condições aplicadas nos diversos estádios de branqueamento das seqüências OD_{HT}(PO)DP e OZ/ED(PO)

Condições	O	D _{HT} (PO)DP				Z/ED(PO)		
		D _{HT}	(PO)	D ₁	P	Z/E	D ₁	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10	40/10	10	10
Temperatura, °C	100	95	85	70	70	50/70	70	95
Tempo, min.	120	120	60	120	120	1/15	120	120
Pressão inicial, atm	400		300					3
ClO ₂ , kg/t.a.s. como Cl ₂		19,5		5			5	
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.			6		1-2			15
O ₂ , kg/t.a.s.	20		6					4
O ₃ , kg/t.a.s.						4		
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.		3,5				16		
NaOH, kg/t.a.s.	15		13	2	3-4	12	2	9
MgSO ₄ , kg/t.a.s como Mg ⁺²			0,15					

t.a.s. = tonelada de polpa absolutamente seca.

Tabela 3 – Condições aplicadas nos diversos estádios de branqueamento das seqüências OD_{HT}EDD e OZ/EDP

Condições	O	D _{HT} EDD				Z/EDP		
		D _{HT}	E	D ₁	D ₂	Z/E	D ₁	P
Consistência, %	10	10	10	10	10	40/10	10	10
Temperatura, °C	100	90	80	70	70	50/70	70	95
Tempo, min.	120	120	120	120	120	1/15	120	120
Pressão inicial, atm	400							
ClO ₂ , kg/t.a.s. como Cl ₂		31		15	1		5, 15, 25 e 35	
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.								15, 10, 5 e 0
O ₂ , kg/t.a.s.	20							4
O ₃ , kg/t.a.s.						6		
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.		2,0				16		
NaOH, kg/t.a.s.	15		21	3	0,2	12	2	var

t.a.s. = tonelada de polpa absolutamente seca.

final de peroxidação (15 kg/t.a.s). Note que as dosagens de peróxido de hidrogênio e de ozônio foram convertidas em cloro ativo total utilizando-se dos fatores 2,09 e 2,5, para converter o peróxido de hidrogênio e o ozônio em cloro ativo, respectivamente.

Um delineamento experimental foi proposto para averiguar o efeito das cargas de dióxido de cloro e de peróxido de hidrogênio na estabilidade de alvura da branqueada pela seqüência OZ/EDP. Foram aplicadas quatro diferentes cargas destes reagentes, combinadas de forma a produzir polpas branqueadas com baixas e altas cargas destes oxidantes (5, 15, 25 e 35 kg/t.a.s. de ClO₂, aplicadas como Cl₂ e 15, 10, 5, 1 e 0 kg/tas de H₂O₂ aplicadas como tal). O estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio foi realizado em pH's 4,5 e 11,0. A combinação de cargas de oxidantes e pH's totalizaram oito tratamentos.

2.2.2. Análises físico-químicas das polpas branqueadas

Ao final do branqueamento a consistência da polpa foi reduzida para 0,3% e o pH ajustado para 5,5-6 com SO₂/H₂SO₄ ou SO₂/NaOH. Foram confeccionadas folhas para cada estágio de branqueamento, que foram condicionadas em sala climatizada (50 ± 2% UR e 23 ± 1 °C) por 12 horas. Após climatização, as folhas apresentavam teor de umidade de 9-10 %.

Foram aplicados dois diferentes testes de reversão nas polpas branqueadas, à seco e à úmido. O primeiro foi realizado em câmara quente, com circulação forçada de ar desprovido de umidade, em dez folhas manuais produzidas a partir das polpas OD_{HT}(PO)DP e OZ/ED(PO), conforme procedimentos Tappi UM 200 (4 h, 105 ± 3 °C, 0 % UR) (TAPPI, 1993). O segundo foi realizado em câmara quente com umidade controlada, em cinco folhas manuais produzidas a partir das polpas OD_{HT}EDD e OZ/EDP, conforme os procedimentos Tappi T260 om-91 (15 h, 100°C, 10% UR). Os resultados de reversão foram expressos em número de cor posterior (NCP) conforme a norma Tappi TIS 017-10 (TAPPI, 2000).

O conteúdo de metais foi medido de acordo com a norma SCAN-CM 38:96. O teor de ácidos hexenourônicos foi medido por espectrofotometria de

UV, de acordo com o método proposto por TENKANEN *et al.* (1999), que envolve hidrólise da polpa com ácido fórmico, e o teor de lignina solúvel também quantificado por UV, de acordo com GOLDSCHMID (1971), após hidrólise da polpa com ácido sulfúrico.

Os números kappa e de permanganato, extrativos em diclorometano, número de cobre, conteúdo de carboxila e xilana das polpas foram determinados conforme procedimentos Tappi T236, T214 (UM251), T204, T430, T237 e T249 (TAPPI, 2000), respectivamente. O número de permanganato da polpa foi medido somente no último estágio de branqueamento e foi convertido em número kappa usando as tabelas apropriadas de conversão anexadas ao procedimento.

2.2.3. Método de análise por pirólise-CG/EM

Amostras de polpas branqueadas pelas seqüências D_{HT}EDD, Z/ED₍₃₅₎, Z/ED₍₁₅₎P₍₁₀₎, Z/ED₍₅₎P₍₁₅₎ e uma amostra de algodão, foram analisados por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi - CG/EM). Números em subscrito representam as dosagens de reagentes utilizadas nos vários estádios em kg/tas de polpa. As análises foram realizadas em aparelho marca Shimadzu PQ5050A usando coluna capilar de sílica fundida DB-WAX (30 m X 0,25 mm de diâmetro; 0,25 µm de filme), tendo o hélio como gás de arraste. Aproximadamente 100 µg de polpa foi colocada em um cadinho de platina e injetado no forno de pirólise aquecido a 610 °C. A temperatura do injetor foi de 100 °C; a temperatura inicial da coluna foi de 40 °C por 1 minuto, aumentando até 240 °C na razão de 6 °C/min; a temperatura final permaneceu em 240 °C por 40 minutos; e a temperatura do detector de captura foi de 250 °C. O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV e varredura de massas entre os intervalos de 30 e 600 Da (adaptado de DEL RÍO *et al.*, 2005).

A identificação foi feita por comparação com os espectros de massa da biblioteca Wiley 7 e pelos tipos de fragmentações descritos na literatura por RODRIGUES *et al.* (2001), HERNANDO *et al.* (2004) e DEL RÍO *et al.* (2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estabilidade de alvura da polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO)

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados médios de viscosidade obtidos na polpa branqueada pelas seqüências OZ/ED(PO) e ODHT(PO)DP (polpa-referência) e de sua reversão de alvura, medidas pela redução da alvura (ΔR_{457}), pelo número de cor posterior (NCP) e pelo aumento da coordenada de cor b^* (Δb^*). O NCP foi usado para expressar reversão de alvura já que é o parâmetro mais recomendado, cientificamente, para este fim, especialmente quando se deseja comparar polpas de alvuras distintas e produzidas por diferentes métodos de branqueamento.

Para se atingir a alvura 90,5% ISO com a seqüência ECF-light OZ/ED(PO) foi necessária a aplicação de alta carga de cloro ativo total no branqueamento, sendo a maior parte deste proveniente do estágio final de peroxidação (Tabela 5). O alto consumo de cloro ativo pode explicar a estabilidade de alvura, substancialmente maior, da polpa produzida por esta seqüência, quando comparada à da polpa -referência - OD_{HT}(PO)DP. Outros fatores que também podem explicar tal fenômeno são: 1) a presença de um estágio de ozonólise na seqüência; e 2) a presença de um forte estágio de branqueamento com peróxido pressurizado ao final da seqüência.

Tabela 4 – Resultados obtidos na polpa branqueada e no teste de reversão de alvura medidos pelo número de cor posterior (NCP), variação da coordenada de cor b* e de R₄₅₇ % ISO

Seqüência	Alvura, % ISO	Viscosidade dm ³ /kg	NCP ¹	Db*	DR ₄₅₇ , % ISO
OD _{HT} (PO)DP	90,5	799	0,22	0,92	1,8
OZ/ED(PO)	90,2	625	0,06	0,44	0,5

¹ número de cor posterior (calculado de acordo com método Tappi TIS 017-10).

Tabela 5 – Requerimento de reagentes químicos para atingir alvura 90-90,5% ISO pelas seqüências OD_{HT}(PO)DP e OZ/ED(PO)

Seqüência	O ₃ , kt/a.s.	ClO ₂ c/Cl ₂ , kg/t.a.s.	H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	Cl ₂ ativo Total ¹ , kg/t.a.s.	NCP ²
OD _{HT} (PO)DP	-	21,5	8,0	38,2	0,22
OZ/ED(PO)	4,0	6,3	15,0	47,6	0,06

¹ 1 kg/tas H₂O₂ = 2,09 kg/tas Cl₂ ativo; 1 kg/tas O₃ = 2,5 kg/tas Cl₂ ativo.

² número de cor posterior (calculado de acordo com método Tappi TIS 017-10).

A literatura relata que o excesso de oxidantes, também gera fontes de instabilidade de alvura. Por outro lado, a polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO) apresentou menor viscosidade quando comparada à polpa - referência, indicando maior nível de degradação dos carboidratos. A literatura também relata que a degradação excessiva dos carboidratos pode causar reversão de alvura devido à oxidação da celulose (oxicelulose). Portanto, a maior estabilidade de alvura da polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO) é contraditório com os fatos dela ter utilizado excesso de oxidantes e degradado mais a polpa. Por causa destas divergências, os aspectos viscosidade e o consumo de reagentes não foram considerados na interpretação dos resultados de reversão de alvura da polpa branqueada por esta seqüência.

3.1.1. Conteúdo de metais da polpa

Ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e cobre (Cu^+ e Cu^{2+}) têm sido considerados os metais mais maléficos à estabilidade de alvura de polpas branqueadas, especialmente aquelas produzidas por processos mecânicos (JANSON E FORSSKÅHL, 1989). Entretanto, os resultados apresentados na Tabela 6 não mostram nenhuma correlação entre teor de ferro e cobre e reversão de alvura, ou qualquer outro metal. A falta de correlação pode ser explicada considerando-se que uma fração muito significativa dos metais da polpa kraft é removida durante o branqueamento, sendo a fração remanescente de importância limitada.

Tabela 6 – Conteúdo de metais na polpa branqueada em mg/kg

Seqüência	Fe	Cu	Ca	Mg	Mn	NCP ¹
OD _{HT} (PO)DP	11	1,0	310	118	1,4	0,22
OZ/ED(PO)	12	0,8	215	19	1,0	0,06
Polpa original	19	0,6	1167	96	8,4	-

¹ número de cor posterior (calculado de acordo com método Tappi TIS 017-10).

3.1.2. Química fina da polpa branqueada

Como análises químicas finas subentende-se a determinação dos teores dos ácidos hexenurônicos (AHex's), carbonilas ($\text{C} = \text{O}$), carboxilas (COOH), número kappa (NK) e os teores de lignina solúvel (LS), xilanas e organoclorados (OX) na polpa branqueada. Observa-se na Tabela 7 que os valores de OX, AHex's, NK e LS apresentam uma certa correlação com a reversão de alvura. Por outro lado, a variação no conteúdo de xilanas foi pouco significativa, o que não permite fazer inferências sobre esta variável.

O teor de grupos carbonilas e carboxilas não apresentaram boa correlação com a reversão de alvura. O impacto causado pelo menor teor de carbonilas e carboxilas na reversão da polpa branqueada pela seqüência-referência pode ter sido ofuscado pelo seu maior teor de AHex's. Estes

Tabela 7 – Química fina das polpas branqueadas pelas várias seqüências, ao nível de alvura de 90-90,5% ISO

Seqüências	AHex's mmol/kg	C=O ¹ g Cu ₂ O/ 100g	COOH ² meq/100g	NKP ³	LS ⁴ , %	Xilanas, %	OX, mg/kg	NCP ⁵
OD _{HT} (PO)DP	12,2	0,20	6,1	1,4	0,14	12,7	81	0,22
OZ/ED(PO)	7,60	0,46	7,0	1,1	0,10	13,6	22	0,06

¹ grupos carbonilas; ² grupos carboxilas, ³ número kappa e ⁴ lignina solúvel, ⁵ número de cor posterior (calculado de acordo com método Tappi TIS 017-10).

resultados indicam que a reversão pode ser um fenômeno causado pela combinação de vários fatores, incluindo organoclorados, grupos carbonilas e carboxilas e AHex's presentes na polpa branqueada. A polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO) apresentou maior teor de grupos carbonilas e carboxilas e menor reversão de alvura em relação à polpa -referência. Deve ser notado que a polpa branqueada por esta seqüência tinha ainda um teor razoável de AHex's, embora este valor fosse duas vezes menor que o da polpa-referência.

O teor de organoclorados presentes em polpas ECF é influenciado diretamente pela quantidade de dióxido de cloro utilizada no processo de branqueamento e pela severidade de estádios alcalinos subseqüentes ao estágio de dioxidação. A polpa branqueada pela seqüência OZ/ED(PO) apresentou valor de OX aproximadamente quatro vezes menor que a polpa-referência. Como a reversão de alvura da polpa branqueada com ozônio foi também cerca de quatro vezes menor, poderia se inferir que o teor de OX da polpa é o principal fator envolvido na reversão de alvura de polpas ECF. Tal resultado explicaria porque seqüências de branqueamento ECF-*light*, contendo estádios de ozônio e de peróxido de hidrogênio, sempre produzem polpas branqueadas de alta estabilidade de alvura, pois estas polpas contêm baixo teor de OX e, por isso, são chamadas e ECF-*light*. Entretanto, os resultados discutidos no capítulo 3 desta tese indicam que esta tendência não é universal e não se aplica diretamente a polpas branqueadas por seqüências ECF comuns tais como D(EP)DD e D_{HT}(EP)DD.

Sejam quais forem os componentes químicos envolvidos na alta estabilidade de alvura da polpa produzida pelo processo de branqueamento ECF-*light*, pela seqüência OZ/ED(PO), a questão que permanece é: a alta

estabilidade de alvura da polpa é devida ao estágio de ozônio ou ao forte estágio de peroxidação aplicado no final da seqüência ou, ainda, devida à combinação dos dois estádios? Nos capítulos 1 e 2 desta tese foi indicado claramente que um estágio final de peroxidação melhora, significativamente, a estabilidade de alvura de polpas branqueadas. Entretanto, os níveis de estabilização da alvura devido ao simples estágio final de peroxidação não foram tão expressivos quanto os observados aqui. Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam reversão quatro vezes menor para a seqüência OZ/ED(PO) em relação à $D_{HT}(PO)DP$, sendo que ambas possuem estágio final de branqueamento com peróxido de hidrogênio. A principal dúvida que permanece diz respeito à severidade do tratamento com peróxido. No caso da seqüência ECF-light o tratamento com peróxido foi muito severo enquanto na seqüência ECF convencional ele foi muito suave. Essa dúvida será esclarecida na sessão 3.2 deste capítulo.

O peróxido de hidrogênio é reconhecido como um destruidor de grupos carbonila (LACHENAL E NGUYEN-THI 1993; ANDERSON E AMINI, 1996), e o impacto negativo das carbonilas na reversão tem sido observado por outros autores (RAPSON *et al.*, 1957; SJÖSTRÖM e ERIKSSON, 1968; RAPSON *et al.*, 1979; LACHENAL E NGUYEN-THI, 1993; TRAN, 2000). Entretanto, a teoria da carbonila como causa principal da reversão é destruída no caso da seqüência OZ/ED(PO) pois, apesar da alta carga de peróxido de hidrogênio utilizada no estágio (PO), a polpa apresentou máxima estabilidade de alvura e ao mesmo tempo com o mais alto teor de grupos carbonilas (Tabela 7).

3.1.3. Reversão de alvura estágio por estágio do branqueamento

O perfil, estágio por estágio de branqueamento, da reversão de alvura e do conteúdo dos componentes químicos das polpas branqueadas pelas seqüências $OD_{HT}(PO)DP$ e OZ/ED(PO), estão apresentados nas Figuras 1 e 2.

Observa-se que a reversão de alvura, medida pelo valor de ΔR_{457} , é máxima após o estágio de designificação com oxigênio, decresce moderadamente após o primeiro estágio de branqueamento (D_{HT} ou Ze), decresce significativamente após o estágio (PO), cresce significativamente

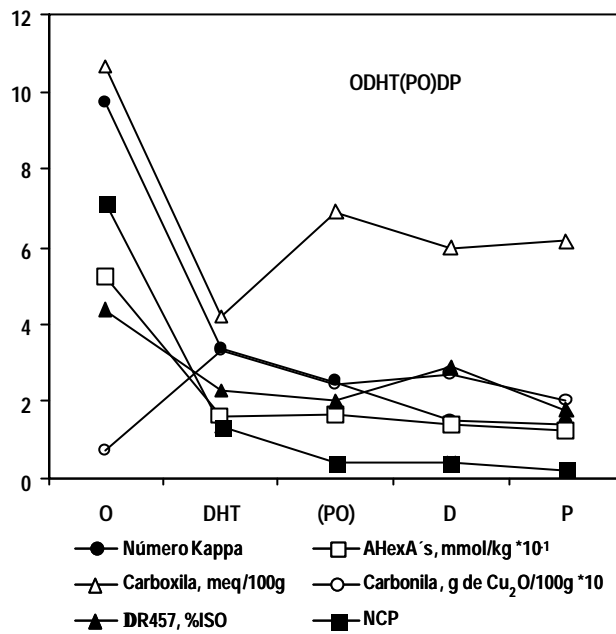


Figura 1 – Perfil de reverão de alvura, estágio por estágio de branqueamento, obtido para a seqüência OD_{HT}(PO)DP.

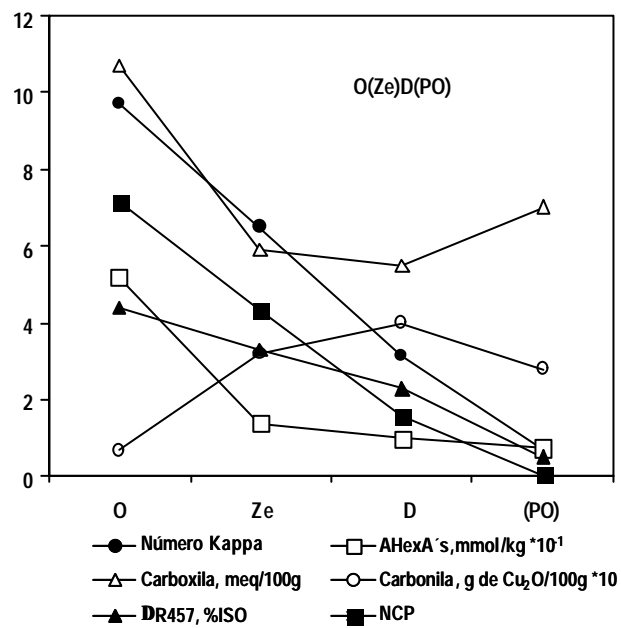


Figura 2 – Perfil de reverão de alvura, estágio por estágio de branqueamento, obtido para a seqüência OZ/ED(PO).

após o terceiro estágio (D_1) e decresce significativamente após o quarto estágio P ou (PO) para a seqüência-referência. Para a seqüência ECF-light, OZ/ED(PO), a reversão de alvura é sempre decrescente, durante o branqueamento.

A polpa após a etapa de deslignificação com oxigênio (κ 9,7) contém ainda certa quantidade de lignina e por isto a alta reversão de alvura neste estágio. De fato, o número de cor posterior da polpa deslignificada com oxigênio é da ordem de 7,0, indicando extrema instabilidade de alvura. Lembrando que o NCP leva em conta a alvura inicial da polpa, para fazer o cálculo da reversão, sendo esta a forma mais correta de expressar a reversão quando comparando polpas de alvuras iniciais diferentes. Note também que a polpa após a deslignificação com oxigênio contém a quase totalidade dos AHex's originalmente presentes na polpa marrom, baixíssimo teor de carbonilas e elevado teor de grupos carboxila. Estes grupos carboxilas estão presentes nos AHex's e na lignina residual que foi oxidada durante a deslignificação com oxigênio - unidades terminais contendo ésteres de ácidos mucônicos e de outros ácidos dicarboxílicos.

Quando é realizado o primeiro estágio de branqueamento (D_{HT} ou Ze), uma fração substancial da lignina e dos AHex's é removida e, com ela, também os ácidos carboxílicos. Por isso, a reversão de alvura cai substancialmente nesta etapa, o que é observado pelo valor de ΔR_{457} e muito mais precisamente pelo valor do NCP.

No estágio de branqueamento com (PO), para a seqüência-referência, ocorre uma redução da reversão da alvura, o que é explicado pela remoção não somente da pequena fração de lignina remanescente, mas também de grupos carbonilas da polpa. A evidência da remoção de grupos carbonilas neste estágio é a diminuição do número de cobre e o aumento do conteúdo de grupos carboxila da polpa nesta etapa.

No terceiro estágio de branqueamento (D_1) ocorreu significativo aumento da reversão da alvura para a seqüência-referência, o que é, de certa forma, surpreendente, já que a fração residual de lignina e de ácidos hexenurônicos da polpa foi decrescida ainda mais nesta etapa. Aparentemente, a explicação para o fenômeno está no aumento do teor de grupos carbonila da polpa nesta etapa.

No último estágio, realizado com peróxido, houve decréscimo significativo da reversão da alvura. O decréscimo da reversão coincide com

uma significativa destruição de grupos carbonila da polpa nesta etapa e aumento do conteúdo de grupos carboxila. Estes resultados conduzem ao pensamento de que grupos carbonila contribuem efetivamente ao processo de reversão de alvura de polpas de eucalipto e, que grupos carboxilas gerados a partir das carbonilas têm efeito menos significativo que as primeiras.

Entretanto, toda a teoria descrita acima se mostra sem fundamento ao se observar o comportamento da seqüência OZ/ED(PO). Para este caso, os resultados indicaram que apesar do alto teor de carbonila gerado no estágio de ozônio, a reversão de alvura decresceu nesta etapa, e decresceu ainda mais no estágio subsequente de branqueamento com peróxido de hidrogênio, resultando em uma polpa de alta estabilidade de alvura, apesar de conter um alto conteúdo de carbonilas no final.

3.2. Branqueamento pela seqüência OZ/EDP

Nesta sessão são apresentados resultados de um planejamento experimental que teve como objetivo responder às seguintes questões: 1) porque polpas branqueadas por seqüências ECF-*light* do tipo OZ/EDP apresentam alta estabilidade de alvura em relação às polpas branqueadas por seqüências ECF normais, como ODEDD e OD_{HT}EDD?; 2) a alta estabilidade provém do estágio de ozonólise Z/E, do estágio final de peroxidação ou da combinação deles?; e 3) que componente(s) químico(s) da polpa, causador(es) da reversão, que é(são) eliminado(os) pelo ozônio, pelo peróxido ou pela combinação deles?

3.2.1. Estádio final de peróxido em meio alcalino

As cargas de ozônio (6 kg/t.a.s.), dióxido de cloro (5, 15, 25 e 35 kg/t.a.s. como Cl₂) e peróxido de hidrogênio (15, 10, 5, 1 e 0 kg de H₂O₂/t.a.s.), combinadas e aplicadas na seqüência OZ/EDP, somaram 48 a 51 kg/t.a.s de cloro ativo total para o branqueamento da polpa a 90 % ISO de alvura. Portanto, as dosagens totais de oxidantes aplicadas em todos os casos foram rigorosamente similares e não explicaram as grandes variações na estabilidade

de alvura observadas quando se variaram as dosagens de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio na seqüência (Tabela 8).

Tabela 8 – Efeito da dosagem de peróxido aplicada no estágio P (pH 11,4) da seqüência OZ/EDP, na estabilidade de alvura e química fina da polpa branqueada

Seqüência ¹	Visc. (dm ³ /kg)	Alvura (% ISSO)	AHexs (mmol/kg)	OX (mg Cl-/kg)	NK	Reversão, DR ₄₅₇ , % ISO		Reversão NCP	
						Seco ²	Úmido ³	Seco	Úmido
Z/ED ₍₅₎ P ₍₁₅₎	14,5	91,1	10,1	28	1,0	2,1	14,7	0,245	3,210
Z/ED ₍₁₅₎ P ₍₁₀₎	15,3	92,0	4,8	51	0,8	1,6	10,3	0,162	1,702
Z/ED ₍₂₅₎ P ₍₅₎	17,2	92,7	2,8	83	0,6	1,5	9,2	0,137	1,343
Z/ED ₍₃₅₎ P ₍₁₎	17,3	91,0	1,7	94	0,4	1,4	8,6	0,159	1,435
Z/ED ₍₃₅₎ ¹	23,4	90,7	1,7	104	0,4	3,5	19,9	0,463	5,545

¹ números subscritos entre parênteses representam dosagens de reagentes aplicadas em kg/tas de polpa.

² Seco: 4 h, 105 °C, 0 % umidade relativa.

³ Úmido: 15 h, 90 °C, 10 % umidade relativa.

Não foi verificado efeito significativo na reversão e na alvura a seco (NCP ou ΔR_{457} , %) do aumento da carga de peróxido de hidrogênio aplicado no último estágio de branqueamento, operado em pH 11,4, até a dosagem de 10 kg/tas (Tabela 8). No caso da reversão de alvura a úmido, o aumento da carga de peróxido aumentou sempre a reversão da alvura, refletindo o decréscimo da dosagem de dióxido, que teve como consequência um aumento do número kappa e do teor de ácidos hexenourônicos da polpa branqueada. Verificou-se que o teste de reversão a úmido foi mais sensível para indicar reversão de alvura causada por materiais oxidáveis presentes na polpa e deve ser preferido em relação ao teste a seco. Entretanto, a supressão do estágio de peróxido de hidrogênio elevou a reversão de alvura da polpa substancialmente, tanto no teste seco quanto no úmido. Neste caso, o conteúdo de material oxidável da polpa, medido pelo número kappa e o teor de ácidos hexenourônicos, foi também muito baixo, indicando que simples redução do teor desses materiais oxidáveis a valores muito baixos não é condição suficiente para estabilizar a alvura da polpa. Verificou-se que mesmo operando o estágio de dióxido de cloro com alta carga, 35 kg/t.a.s como Cl₂, esse estágio

não substituiu o efeito positivo de um estágio final de peróxido de hidrogênio. Por outro lado, verificou-se que a combinação ozônio/dióxido de cloro não produziu polpa de boa estabilidade de alvura. Logo, concluiu-se que a alta estabilidade de alvura da polpa branqueada pela seqüência OZ/EDP, quando se aplica dosagem adequada de dióxido no estágio D, foi causada pelo estágio final de branqueamento com peróxido de hidrogênio. Por outro lado, verificou-se que a severidade desse estágio não foi tão significativa, pois o melhor resultado de estabilidade de alvura foi obtido com a dosagem de peróxido de apenas 1 kg/tas de polpa. O que é realmente importante é que esse estágio exista. Este resultado conduz à conclusão de que o efeito na reversão de alvura, propiciado por um estágio final de peroxidação, na verdade provém da condição de alta alcalinidade reinante nesta etapa e não da ação do peróxido de hidrogênio *per se*. Para comprovar este fato, o estágio final de peroxidação foi conduzido em pH 4,5 em vez de 11,4. Os resultados desse estudo são discutidos na sessão seguinte.

3.2.2. Estádio final de peróxido em meio ácido

Quando o estágio final de peróxido de hidrogênio foi operado em meio ácido (4,5), a reversão de alvura aumentou significativamente (Tabela 9). A ausência da condição alcalina no estágio de branqueamento com peróxido o tornou-se inócuo na prevenção da reversão da alvura tanto a úmido quanto a seco. Aparentemente, as causas da reversão de alvura deixadas na polpa após o branqueamento com estádios OZ/ED não foram removidas no tratamento final com peróxido em meio ácido (95 °C, 120 min, pH 4,5). O aumento da dosagem de peróxido agravou o problema da reversão, fato este explicado pela severa degradação da polpa pelo peróxido ácido, o que é evidenciado pela significativa queda de viscosidade da polpa com o aumento da dosagem de peróxido.

Tabela 9 – Efeito da dosagem de peróxido aplicada no estágio P (pH 4,5) da seqüência OZ/EDP, na estabilidade de alvura e química fina da polpa branqueada

Seqüência ¹	Visc. (dm ³ /kg)	Alvura (% ISSO)	AHexs (mmol/kg)	OX (mg Cl-/kg)	NK	Reversão, DR ₄₅₇ , % ISO		Reversão NCP	
						Seco ²	Úmido ³	Seco	Úmido
Z/ED ₍₅₎ P ₍₁₅₎	4,7	87,1	9,6	32	1,2	7,1	29,5	1,545	14,65
Z/ED ₍₁₅₎ P ₍₁₀₎	5,1	88,0	4,2	58	0,9	6,3	27,3	1,231	11,95
Z/ED ₍₂₅₎ P ₍₅₎	7,3	88,7	2,3	89	0,7	5,6	23,8	0,999	8,772
Z/ED ₍₃₅₎ P ₍₁₎	14,1	89,6	1,6	105	0,5	4,2	20,7	0,644	6,415
Z/ED ₍₃₅₎	23,4	90,7	1,5	111	0,5	3,5	19,9	0,463	5,545

¹ números subscritos entre parênteses representam dosagens de reagentes aplicadas em kg/tas de polpa.

² Seco: 4h, 105°C, 0% umidade relativa.

³ Úmido: 15 h, 90 °C, 10% umidade relativa.

3.3. Mecanismo da reversão de alvura

Depreende-se dos resultados acima que o uso de peróxido de hidrogênio ao final do branqueamento não é essencial à prevenção da reversão de alvura, mas sim a alcalinidade reinante nesse estágio. Deve ser lembrado que extração alcalina simples não pode ser utilizada como estágio final de branqueamento, pois causa escurecimento da polpa pela conversão de traços de fenóis derivados de lignina em suas quinonas equivalentes, as quais são muito coloridas. Portanto, o uso de peróxido de hidrogênio é necessário para oxidar estas quinonas geradas espontaneamente em meio alcalino. Obviamente, a condição de alta alcalinidade reinante na etapa final de peroxidação é o que efetivamente minimiza a reversão de alvura nesta etapa. O mecanismo pelo qual estabiliza a alvura é ainda obscuro, mas é provável que o processo ocorra pela extração alcalina de substâncias da polpa, que são causadoras da reversão da alvura.

Os valores de número kappa, teor de AHex's e de OX das polpas, branqueadas com várias dosagens de peróxido no estagio final e em pH's 11,4 e 4,5, são também apresentados nas Tabelas 8 e 9. Nos testes em pH 11,4, verificou-se que o número kappa e o teor de AHex da polpa decresceram, significativamente, com a diminuição da dosagem de peróxido, refletindo o

aumento da dosagem de dióxido de cloro no estágio D, porém essa diminuição não teve impacto significativo na reversão de alvura a seco até a dosagem de 10 kg/tsa. No caso da reversão a úmido, a redução da dosagem de peróxido com conseqüente aumento da dosagem de dióxido de cloro melhorou a estabilidade de alvura em todo o espectro de dosagem investigado. Por outro lado, o teor de OX da polpa aumentou com a diminuição da dosagem de peróxido no estágio P final, também refletindo o aumento da dosagem de dióxido no estágio D. Esse resultado é contraditório com a expectativa de que a reversão de alvura aumenta com o aumento do teor de OX da polpa. O contrário foi verificado aqui.

É aparente que a condição necessária e suficiente (*sine qua non*) para se produzir polpas kraft de eucalipto de boa estabilidade de alvura inclui: 1) usar quantidades suficientes de oxidantes eletrofílicos (ozônio e, ou, dióxido de cloro) no processo de tal forma a reduzir a um mínimo o teor de materiais oxidáveis (medido pelos valores de número kappa e teor de AHex's da polpa branqueada); e 2) ter um estágio final de branqueamento nucleofílico, idealmente com peróxido de hidrogênio, utilizando dosagens mínimas desse oxidante, porém em condições suficientemente alcalinas. A função desse estágio final de peroxidação alcalino é extrair da polpa traços de substâncias que, mesmo em quantidades mínimas, são capazes de iniciar o processo de reversão.

3.3.1. Efeito do pH da folha de celulose

Mas, e se for o caso de terminar a seqüência de branqueamento com um estágio alcalino e subitamente abaixar o pH da celulose para aumentar a drenabilidade na máquina de secagem? Qual seria o efeito de não se ter a alcalinidade necessária para evitar a reversão? Como o pH da folha de celulose pode influenciar a reversão?

Foram realizados testes de reversão de alvura com polpa avulsa branqueada pela seqüência OD(Eop)DP, a fim de verificar o efeito do pH da folha de celulose no número de cor posterior. Os testes de reversão foram realizados em dois teores de umidade: a 0% (a seco) e 10% (a úmido). O teste a seco seguiu os procedimentos da norma Tappi UM 200 (condições: 4 h,

105 ± 3 °C, 0 % UR, em estufa com circulação forçada de ar). O teste a úmido baseou-se no princípio da norma Tappi T260 om-91 (1 h, 100 °C, 10 % UR, em câmara úmida com entrada de vapor); entretanto, foram realizadas profundas adaptações a este procedimento para evidenciar melhor o efeito da umidade da folha em condição de teste. Na norma T260 om-91, o vapor que entra na câmara de teste pode acarrear substâncias voláteis da folha de celulose que são prováveis desencadeadoras do processo de reversão. As adaptações consistiram no aumento do tempo de permanência da folha em situação de teste para 15 horas e não foi utilizada a câmara úmida sugerida pela norma. Neste caso, a folha foi colocada em sacos de polietileno, que foram selados à vácuo e depositados em banho- quente a 90 °C. A umidade do teste foi garantida pela própria umidade da folha, que usualmente é de 10 % e as possíveis substâncias voláteis mantiveram-se na folha, uma vez que houve selagem à vácuo. Este procedimento resultou em um teste de reversão mais efetivo e que bem representa a situação de folhas de celulose no interior de fardos para a exportação, situação quando é identificada a reversão de alvura no produto industrial.

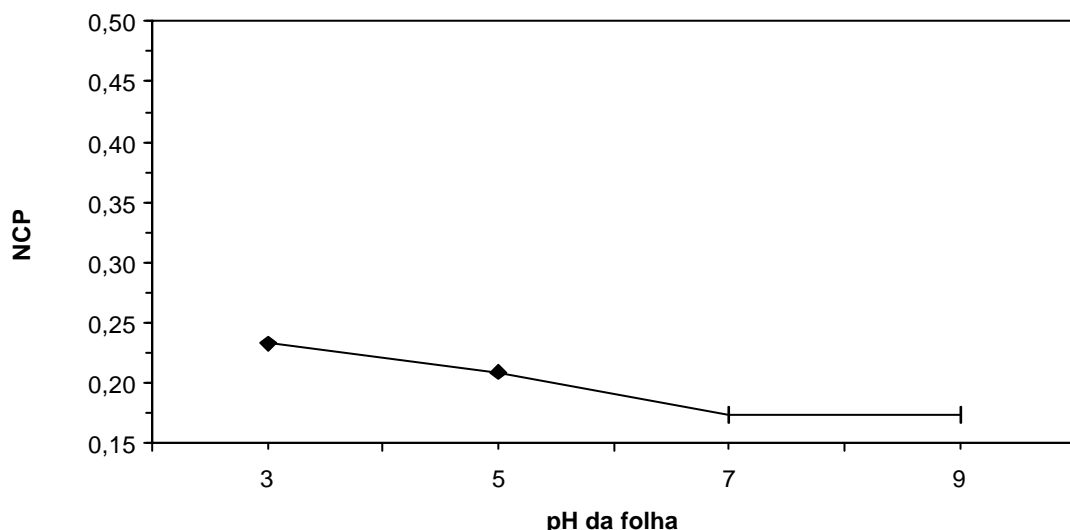


Figura 3 – Efeito do pH da folha de polpa branqueada, submetida ao teste de reversão de alvura a seco (Tappi UM 200), sobre o número de cor posterior.

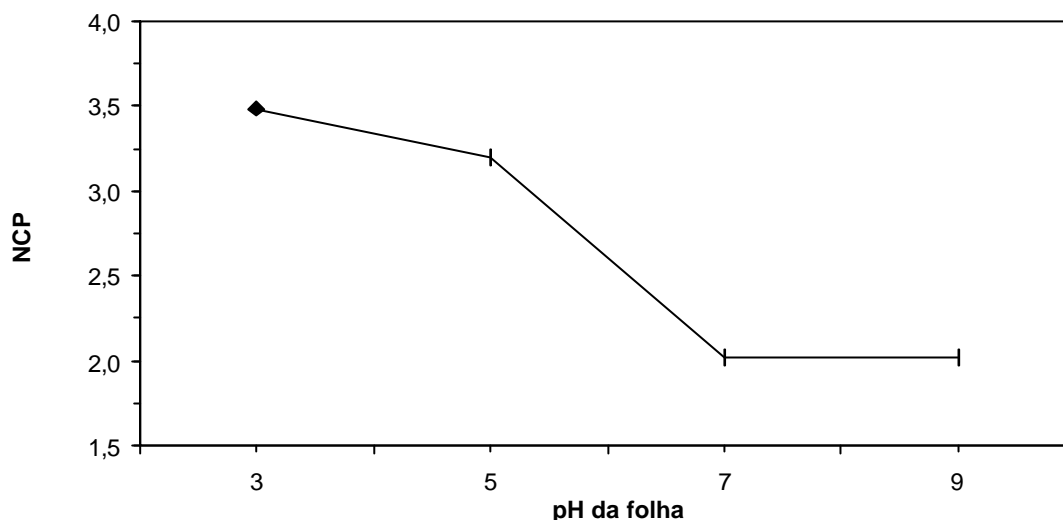


Figura 4 – Efeito do pH da folha de polpa branqueada, submetida ao teste de reversão de alvura a úmido, sobre o número de cor posterior.

Observou-se que o pH da folha submetida ao teste influenciou o resultado de reversão de alvura medido pelo NCP da polpa. Para ambas as condições de teste, o número de cor posterior foi menor quando a folha de teste foi produzida com ajuste dos pH's para 7 e 9. Os resultados de reversão de alvura foram muito mais pronunciados nos testes de reversão a úmido, concluindo que este teste pode ser mais efetivo para avaliar a reversão, constatado também por GRANSTROM *et al.* (2001), em especial, para polpas branqueadas por seqüências terminadas em peróxido de hidrogênio.

Portanto, a alcalinidade do estágio final e o pH da folha de celulose estão relacionados à reversão de alvura. Optar por um estágio alcalino final da seqüência de branqueamento e durante a fabricação da folha de celulose abaixar o pH final do meio para valores abaixo de 5 poderá ser tão detrimental à reversão de alvura quanto manter um estágio ácido no final do branqueamento.

3.3.2. Pirólise-CG/EM de polpas branqueadas (90-91% ISO) pelas seqüências OZ/EDP e D_{HT}EDD

A técnica de pirólise tem por definição a quebra de macromoléculas em moléculas menores pela ação de energia térmica, na ausência de oxigênio.

Esta técnica tem sido utilizada como uma extensão da cromatografia gasosa e permite a análise de materiais poliméricos, incluindo polímeros naturais, como a celulose e também polímeros sintéticos (WAMPLER, 1999).

A técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massa (Pi-CG/EM) vem sendo amplamente utilizada na área de química da madeira, celulose e papel, na identificação de residual de lignina em polpa kraft (DEL RÍO *et al.*, 2005), no estudo da relação siringila/guaiacila (RODRIGUES *et al.*, 2001), na caracterização de extrativos e *pitch* (GONZÁLEZ-VILA *et al.*, 1997), no estudo de rendimento de polpação utilizando-se de diferentes madeiras de eucalipto (HERNANDO *et al.*, 2004) e também no estudo de impurezas em polpa branqueada TCF (DEL RÍO *et al.*, 1998).

Neste estudo, a análise das fibras de algodão e de polpas kraft de eucalipto branqueadas a 90 % ISO de alvura pelas seqüências OZ/EDP e D_{HT}EDD, pela técnica Pi-CG/EM, revelou a existência de uma variedade de compostos aromáticos na polpa (Figura 3, Tabela 10). O total de compostos encontrados na análise Py-CG/EM das amostras em questão encontra-se na Tabela 1D, do Apêndice D. Vale ressaltar que essa variedade de compostos foi encontrada nas polpas branqueadas pelas seqüências OZ/EDP e D_{HT}EDD. No caso do algodão, que foi utilizado como padrão de referência, foi encontrado somente um composto aromático. O fato de as duas seqüências resultarem em polpas contendo os mesmos tipos de compostos aromáticos, porém em proporções diferentes, é muito interessante e de difícil explicação, já que as químicas de deslignificação com ozônio e dióxido de cloro são diferentes.

Os compostos aromáticos encontrados foram os seguintes: 5-metilbenzeno-1,3-diol, fenol, 3,4-diidroxibenzaldeído, 2-acetilidroquinona, benzeno-1,2-diol (Pirocatecol), 4-metilcatecol, 4-hidroxibenzaldeído, 4-hidroxi-2-metilbenzaldeído, 2-metilidroquinona e hidroquinona. As estruturas desses compostos estão apresentadas na Figura 5.

Na Tabela 10 verifica-se que a menor proporção de aromáticos identificados no cromatograma foi evidenciada nas fibras de algodão (1,34 %). O pirocatecol foi o único composto evidenciado; é um derivado de lignina e, provavelmente, sua existência na amostra seja devido às clivagens, aos rearranjos ou à possível contaminação da amostra com produtos de purificação

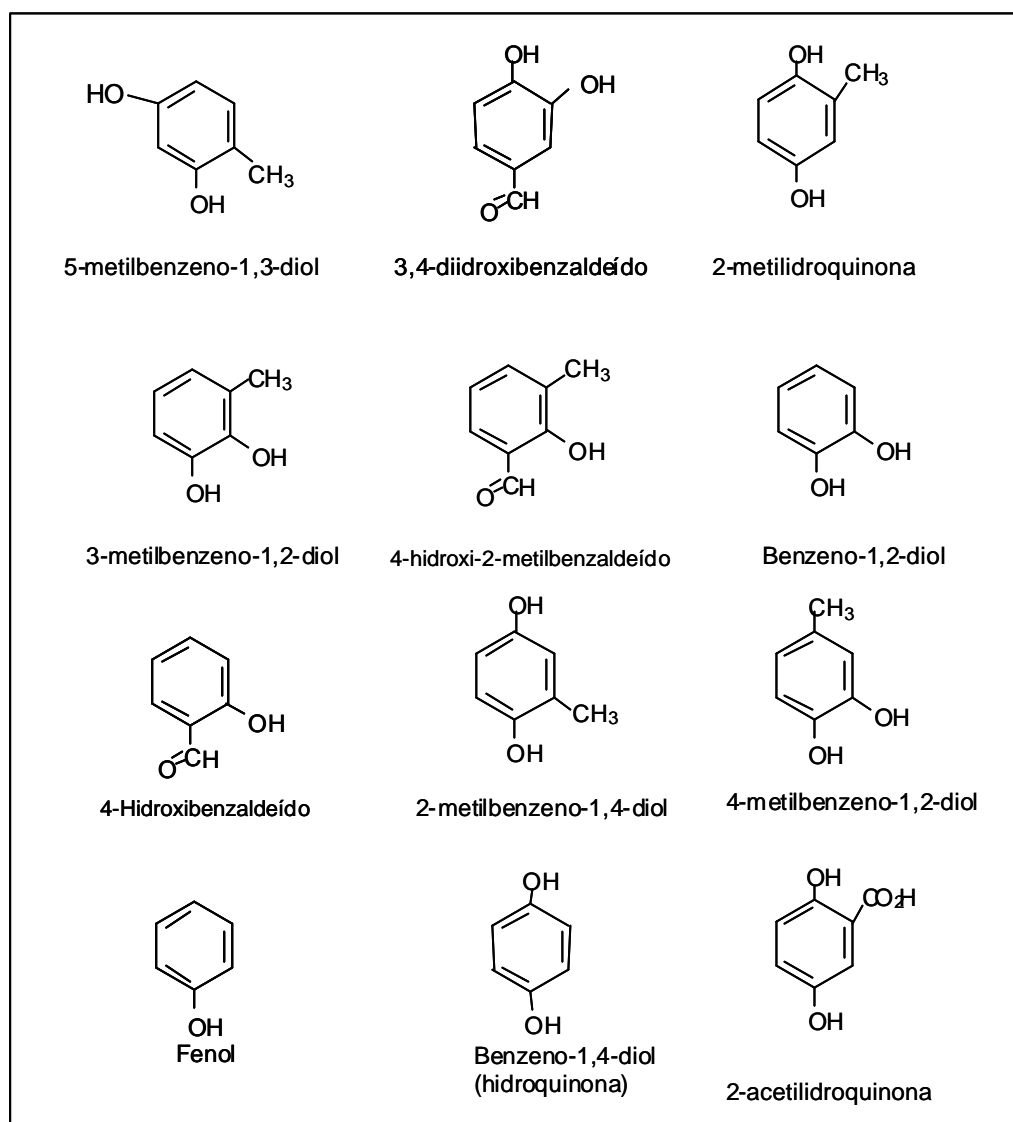


Figura 5 – Principais compostos aromáticos encontrados na amostras de polpa branqueadas a 90 % ISO pelas seqüências OZ/EDP e D_{HT}EDD.

de fibras de algodão. A importância da determinação de aromáticos em amostras de algodão deve-se a comprovação da técnica para análise de fibras, mas principalmente, serviu como referência para as determinações de aromáticos nas fibras branqueadas. As polpas branqueadas pelas seqüências nas quais foram aplicadas maiores cargas de dióxido de cloro, continham o menor teor de aromáticos Z/ED₃₅ (3,3 %) e D_{HT}EDD (4,03 %). Esse resultado está de acordo com os baixos valores de número kappa (<0,5) verificados para estas amostras de polpa (Tabela 9). Os compostos aromáticos identificados podem ser derivados de fragmentos de lignina que se encontravam

Tabela 10 – Constituintes aromáticos determinados por Py-CG/EM nas fibras de algodão e nas polpas branqueadas pelas seqüências OZ/ED₅P₁₅, OZ/ED₁₅P₁₀, OZ/ED₃₅ e OD_{HT}EDD, quantificados por porcentagem de área

TR	Compostos Aromáticos	Porcentagem da Área				
		Algodão	Z/ED ₅ P ₁₅	Z/ED ₁₅ P ₁₀	Z/ED ₃₅	D _{HT} EDD
15,07	5-Metilbenzeno-1,3-diol		0,3	0,76		
15,31	Fenol		0,93	0,66		0,67
16,21	Aromático não identificado		0,51	0,53		0,43
17,26	3,4-Diidroxibenzaldeído		0,38	0,25	0,31	0,18
17,65	2-Acetilidroquinona				0,12	
21,95	Benzeno-1,2-diol (pirocatecol)	1,34	3,75	3,49	2,46	2,17
22,69	4-Metilcatecol		1,55	0,57		
22,87	4-Hidroxibenzaldeído		0,45	0,48		
22,94	4-Hidroxi-2-metilbenzaldeído		0,26	0,21		
25,63	2-Metilidroquinona		0,46	0,57	0,13	0,22
26,09	Hidroquinona		0,65	0,66	0,28	0,36
Total		1,34	9,24	8,18	3,3	4,03
NCP (reversão a seco)		-	0,25	0,16	0,46	0,30
NCP (reversão a úmido)		-	3,21	1,70	5,54	3,7

polimerizados entre si ou com os próprios carboidratos da polpa (complexos lignina-carboidratos). Recentemente, Alexelsson *et al.* (2005) comprovaram a existência destes complexos de forma inequívoca usando a técnica de GPC. O estágio final de peróxido de hidrogênio não foi efetivo na remoção dos aromáticos, mesmo com o aumento da carga deste oxidante para 10 e 15 kg/t.a.s. Nesses dois casos, foram observadas áreas relativas de aromáticos de 8,18 e 9,24 %, para as seqüências Z/ED₁₅P₁₀ e Z/ED₅P₁₅, respectivamente (Tabela 10). O estágio de peróxido de hidrogênio ao final do branqueamento mostrou-se efetivo na estabilização da alvura da polpa, mesmo deixando na polpa quantidades apreciáveis de aromáticos. Por exemplo, a polpa branqueada pela seqüência Z/ED₁₅P₁₀ apresentou alta área relativa de aromáticos (8,18 %) e baixa reversão de alvura, enquanto a branqueada pela seqüência na qual foi suprimido o estágio final de peroxidação, Z/ED₃₅, verificou-se a mais baixa área relativa de aromáticos (3,3%) e a mais alta reversão (Tabela 10).

Parece existir um balanço entre os conteúdos de carbonilas, ácidos hexenurônicos e aromáticos remanescentes na polpa e a reversão de alvura. Compreende-se que os agentes formadores de grupos carbonilas, como o ozônio e o dióxido de cloro, devem ser evitados ao final do branqueamento, pois não haverá nenhum agente nucleofílico, em estágio subsequente, para eliminar o efeito da carbonila na reversão de alvura. Os ácidos hexenurônicos na polpa branqueada, com suas duplas conjugadas e com potencial para formar complexos metálicos, são estruturas que devem ser removidas com a aplicação dos estágios de dioxidação a quente ou de ozonólise. Por fim, os aromáticos derivados da lignina e dos extrativos e dos complexos lignina-carboidrato são de difícil remoção porque estão intimamente ligados à celulose e hemiceluloses da polpa. A eliminação destas estruturas de anéis benzênicos é possível com a aplicação de alta carga de dióxido de cloro ao longo da seqüência; sucessivos estágios de extração alcalina, que reativam estruturas aromáticas para o subsequente estágio, e lavagens eficientes da polpa.

4. CONCLUSÃO

Os estádios de branqueamento com ozônio e dióxido de cloro, em uma seqüência de branqueamento, são efetivos na remoção de componentes aromáticos na polpa e aumentam a estabilidade de alvura. Devem, porém, ser evitados ao final do branqueamento, pois não haverá nenhum agente nucleofílico, em estágio subsequente, para eliminar o efeito negativo na estabilidade de alvura e das carbonilas formadas durante estes estádios. O estágio P, ao final do branqueamento, contribuiu efetivamente com a estabilidade de alvura por um mecanismo ainda desconhecido, provavelmente pela extração alcalina de materiais oxidados num ambiente químico nucleofílico.

3. CONCLUSÃO GERAL

O tipo de madeira de eucalipto tem um significativo efeito na estabilidade de alvura da polpa branqueada, independentemente do processo de branqueamento aplicado. Em geral, a reversão de alvura ao calor é positivamente correlacionada com o conteúdo de carbonila, carboxila e número de permanganato da polpa e, somente para certas polpas, com o conteúdo de organoclorados. A reversão não é influenciada pelo conteúdo de metais e de extrativos em DCM da polpa. Parece existir um balanço entre os conteúdos de compostos oxidados (carbonilas e carboxilas), em especial os ácidos hexenurônicos, e de compostos aromáticos, remanescentes na polpa e a reversão de alvura. Os agentes formadores de grupos carbonilas, como o ozônio e o dióxido de cloro, devem ser evitados ao final do branqueamento, entretanto se combinados com sucessivos estádios de extração alcalina e de lavagem, eliminam os compostos aromáticos durante o branqueamento e aumentam a estabilidade da alvura. O estágio P ao final do branqueamento ou um segundo estágio de extração alcalina contribuem efetivamente com a estabilidade de alvura. Em menor extensão, estádios de branqueamento ácidos/dióxido de cloro em alta temperatura contribuem com a estabilidade de alvura, mas somente naqueles casos em que o estágio P final é omitido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFREDSSON, B.; CZERWINSKY, W.; SAMUELSON, O. The action of chlorous acid on hydrocellulose. *Svensk Papperstidning* åg 64, n. 11, p. 812-814, 1961.

ANDERSON, J. R.; AMINI, B. *Pulp bleaching: principle and practices*. Atlanta, USA: Tappi Press, 1996. 442 p.

ANT-WOUORINEN, O.; VISAPÄÄ, A. The dependence of the functional group determination results of cellulose on its state of accessibility. *Papper och Trä Journal*, n. 10, p. 479-490, 1956.

AXELSSON, P.; BERGGREN, R.; BERTHOLD, LINDSTRÖM. Molecular Mass Distributions of lignin and lignin-carbohydrate complexes in birch kraft pulps: changes caused by the conditions in the cook and their relation to unbleached pulp brightness and bleachability. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, CA, v. 31, n. 1, 2005.

BEYER, M.; LIND, A.; KOCH, H.; FISCHER, K. Heat-induced yellowing of TCF-bleached sulphite pulps – Mechanistic factors that influence the process. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, CA, v. 25, n. 2, p.47, 1999.

BJORKLUND M.; GERMGARD, U.; BASTA, J. Formation of AOX and OCI in ECF bleaching of Birch pulp. *Tappi Journal*, Atlanta, EUA v. 3, n. 8, p. 7-12, 2004.

BOKSTRÖM, M.; WENNERSTRÖM, M. Ozone bleaching sequence for better economy and environment. ISWPC, Nice, France, *Proceedings...*, 2001.

BOUCHARD, J.; POLVERARI, M.; MORELLI, E.; GAGNON, P.; PICOTTE, R. Brightness reversion and brightness loss in fully-bleached kraft pulp: a case study. *Pulp e Paper Canada Journal*, v. 101, n. 8, 2000.

BROGDON, B. N Influence of oxidized lignin structures from chlorine dioxide delignified pulps on the kappa number test. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, CA, v. 27, n. 11, p. 364, 2001.

BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VILKARI, L.; EK, M. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. *Tappi Journal*, Atlanta, EUA, v. 80, n. 6, p. 165-171, 1997.

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

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. Technical Section. *Standard test methods*. Montreal, 1986.

CHAI, X.; LUO, Q.; YOON, S-H.; ZHU, J. Y. The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwood. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, CA, v. 27, n. 12, p. 403, 2001.

CHIRAT, C.; CARDONA-BARRAU, D.; TURCO, H.; VIARDIN, M-T. High temperature chlorine dioxide delignification. Potential uses. In: FORUM ASSOCIATE MEMBERS, 4, 1999. *Anais...* Grenoble, CTP, 1999.

CHIRAT, C.; DE LA CHAPELLE, V.; GARNIER, N.; MARY, G. Yellowing of bleached chemical pulps. Effect of oxidized groups. *Proceedings...* Grenoble: Ctp Forum, 1997. p. 11-12.

COLODETTE J. L.; EIRAS, K. M. M.; OLIVEIRA, R; VENTORIM, G. Influence of eucalypt wood supply on pulp brightness stability. *Appita Journal*, v. 11, p. 481-487, 2004.

COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M.; OLIVEIRA, R.; VENTORIM, G. The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. In: EUCEPA CONFERENCE. SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28., Lisboa. *Proceedings...* Tomar: Tecnicelpa, 2003. p. 65-73.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRARD, R.; JAASKELAINEN, A. S.; ARGYROPOULOS, D. Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality and bleachability. *Tappi Journal*, Atlanta, EUA, v. 1, n. 1, p. 14-19, 2001.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Branqueamento da pasta celulósica. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., 2001, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 2001. p. 1-17.

COSTA, M. M.; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A.; FILHO, C. L. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas Kraft branqueada de *Eucalyptus spp.* In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Viçosa, *Anais...* Brazil, p. 349-365, 2003.

COSTAS, M., CHEN, K., QUE, JR. L. Biomimetic nonheme iron catalysts for alkane hydroxylation. *Coord. Chem. Rev.*, p. 200-202, p. 517-544, 2000.

CROON, I.; DILLÉN, S.; OLSSON, J-E. Brightness reversion of birch sulphate pulps. *Svensk Papperstidning* åg 64, n. 5, p. 139 -149, 1966.

DANIEL, A.; EVTUGUIN, D.; SILVESTRE, A.; PASCOAL NETO, C. Influence of pulping conditions on hexenuronic acid content of *Eucalyptus globulus* kraft pulps. *Proceedings...* 2001, Brazilian Symposium.

DE LA CHAPELLE, V.; CHIRAT, C.; LACHENAL, D.; GARNIER, N.; MARY, G. Ways to reduce heat induced yellowing of bleached chemical pulps. *Proceedings...* CTP FORUM. ASSOCIATE MEMBERS, 4., 11-12 February, 1999, Grenoble, 1999.

DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, A. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2005.

DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; MARTÍN, F.; ROMERO, J. Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of *Eucalyptus globulus* wood. *Journal of Chromatography A*, v. 823, p. 457-465, 1998.

DENISOV E. T.; MITSKEVICH, N. I.; AGABEKOV, V. E. *Liquid-phase oxidation of oxygen containing compounds*. Studies in Soviet Science Serie. New York: Consultants Bureau, 1977. 355 p.

DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E. Uronic acids and metal control. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal. *Proceedings...* Montreal: CPPA, 1997. p. M5-1 - M5-4.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, v. 29, n. 2, p. 1, 2003.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. Investigation of eucalyptus kraft pulp brightness stability. *Journal of Pulp and Paper Science*, v. 31, n. 1, p. 1, 2005.

FEATHER, M. S. E HARRIS, J. F. Relationships between some uronic acids and their decarboxylation products. *Journal Organic Chemistry*, v. 31, n. 12, p. 4018-4020, 1966.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood-chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1984.

FORSSKÅHL, I. Brightness reversion. In: *Forest Products Chemistry. Papermaking Science and Technology Series*. Atlanta, USA: Tappi Press, 2000, p. 277-350.

FORSSKÅHL, I.; TYLLI, H.; OLKKONEN, C. Participation of carbohydrate-derived chromophores in the yellowing of high-yield and TCF pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, CA, v. 26, n. 7, p. 245-249, 2000.

GÄRTNER, A.; GELLERSTEDT, G. Oxidation of residual Lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part I: Changes in hydrophilic groups. Montreal, CA, *Journal of Pulp and Paper Science*, v. 26, n. 12, p. 448-454, 2000.

GELLERSTEDT, G.; LI, J.; SVASTYANOVA, O. The distribution of oxidizable structures in unbleached and bleached kraft pulps. In: EUCEPA CONFERENCE. SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28., 2003, Lisboa. *Proceedings...* Tomar: Tecnicelpa, p. 58-64, 2003.

GELLERSTEDT, G.; ORLOF, D. Recent hypotheses for brightness reversion of hardwood pulps. In: INT'L COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. *Anais...* Viçosa, Brasil, p. 313-327.

GELLERSTEDT, G.; PETTERSSON, E. L. Light-induced and heat induced yellowing of mechanical pulps. *Svensk Papperstidning*, åg 80, n. 1, p. 15, 1977.

GIANQIANG-HUANG; ZENG-ZHANG; JIAKUI-LIU. Relationship between pulp bleachability and residual lignin structure. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11., 2001, Nice. *Proceedings...* Nice: CPPA, 2001. p. 413-416.

GIERER, J. Basic Principles of bleaching. *Holzforschung*, v. 44, n. 5, p. 387-394, 1990.

GOLDSCHMID, O. *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*. New York, USA: Wiley-Interscience, 1971, p. 241-266.

GOMES, F.P. *Estatística experimental*. Piracicaba, SP: Livraria Nobel S/A, 1977, p. 29-58.

GONZÁLEZ-VILA, F. J.; GUTIÉRREZ, A.; MARTIN, F.; VERDEJO, T. Application of analytical pyrolysis to the characterization of *Eucalyptus* extratives and *pitch* deposits from a pulp mill. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 40, n. 41, p. 501-510, 1997.

GRANSTROM, A.; ERIKSSON, T.; GELLERSTEDT, G. *et al.* Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v.16, n. 1, p. 18, 2001.

GULLICHSEN, J.; SÖDERHELM, L. On the color reversion of bleached pulp. *Paperi ja Puu*, Helsinki, v. 1, p. 34-37, 1984.

GUPTA, V. N. Effect of metal ions on brightness bleachability and colour reversion of groundwood. *Pulp Paper Mag. Can.*, v. 71, n. 18, p. 69, 1970.

GUSTAVSSON, C.; Wafa AL-DAJANI, W. The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v. 15, n. 2, p. 160-167, 2000.

HEITNER, V. *Pulp bleaching - Principle and practices*. Atlanta, USA: Tappi Press, 1996, p. 183-212.

HENRICSON, K. AHL(TM) stage: improved pulp bleachability by mild acid treatment. *Paperi ja Puu*, Helsinki, v. 79, n. 8, p. 546-550, 1997.

HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; TROVAL, G.; ROMERO, J. *Predicción del rendimiento en cocción de maderas de eucalipto mediante técnicas analíticas: Py-GC/MS y FT-NIR*. CIADICYP PyGCMS y FT-NIR, 2004.

HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; TROVAL, G.; ROMERO, J. *Predicción del rendimiento en cocción de maderas de eucalipto mediante técnicas analíticas: Py-GC/MS y FT-NIR*. CIADICYP PyGCMS y FT-NIR, 2004.

HOLMBOM, B.; STENIUS, P. *Papermaking science and technology*. Atlanta, USA: Tappi Press, 2000, p. 107-169.

HOWARD, E. J.; HISTED, J. A. Pulp brightness reversion: Influence of residual lignin on the brightness reversion of bleached sulfite and kraft pulps. *Tappi Journal*, Atlanta, v. 47, n. 1, p. 33, 1964.

JANSON, J.; FORSSKAHL, I. Color changes in lignin-rich pulps on irradiation by light. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, [S.I.], v. 4, n. 3, p. 197, 1989.

JIANG, Z.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. *Tappi Journal*, Atlanta, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

JONCOURT, M. J.; FOMENT, P.; LACHENAL, D.; CHIRAT, C. ClO₂ bleaching understanding the role of secondary reactions. In: CTP 2nd Forum Associate Members, Grenoble, *Proceedings...*, 1997.

KOCHETKOV, N. K.; KUDYASHOV, L. I.; CHLENOV, M. A. *Radiation chemistry of carbohydrates*. New York: Pergamon Press Ltd., 1979, 247 p.

KRAFT, P. Titulação de soluções e residuais de branqueamento. In: MCDONALD, R. G. (Ed.). *Pulp e paper manufacture*. New York: McGraw-Hill Book, 1967. v. 1, p. 628-725.

LACHENAL, D. Hydrogen peroxide as delignifying agent. In: *Pulp bleaching - Principles and practice*. Atlanta: Tappi Press, 1996.

LACHENAL, D.; NGUYEN-THI, N. B. TCF bleaching – Which sequence to choose? In: TAPPI PULPING CONF. *Proceedings...* p. 799, 1993.

LI, J.; GELLERSTEDT, G.; SEVASTYANOVA, O. The relationships between kappa number and oxidizable structures in bleached kraft pulps. In: 2000 International Pulp Bleaching Conference, Halifax, Canada, *Proceedings...*, 2000.

MATEO, C.; AÏ TOUARET, R.; CHIRAT, C.; JEUNET, A.; LACHENAL, D. Nature and removal of the last colored chromophores in kraft pulps. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11., 2001, Nice. *Proceedings...* Nice: CPPA, 2001. p. 453-457.

MATEO, C.; ROUSSEAU, C.; CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Influence of precipitated lignin on pulp bleachability. In: EUCEPA CONFERENCE. SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28., Lisboa. *Proceedings...* Tomar: Tecnicelpa, 2003. p. 41-45.

MCLELLAN, F.; COLODETTE, J. L.; FAIRBANK, M. G.; WHITING, P. Factors affecting ambient thermal reversion of high-yield pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, CA, v. 16, n. 6, p. J173-J179, 1990.

MIYAZAKI K.; SMELSTORIUS, J. A.; HARDWOOD, B. J.; STEWART, C. M. The formation of uronic acid during holocellulose preparation. *Appita Journal*, v. 24, n. 6, p. 452-454, 1971.

PTS METHOD PTS-RH 012/90. *Determination of the total halogenated organics Papiertechnische Stiftung*, HeBstrabe, Munchen, 1990.

RAGNAR, M.; DAHLLOF, H. ECF bleaching of Eucalypt kraft pulp: bleaching chemical needs and yellowing characteristics of different sequences. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, [S.l.], v. 17, n. 3, p. 228-233, 2002.

RAPSON, W. H.; SPINNER, I. H. *The bleaching of pulp*. Atlanta, USA: Tappi, 1979. p. 357-391.

RAPSON, W. H.; ANDERSON, C. B.; MAGUED, A. Brightness of Naturally Aged Laboratory – Bleached Pulps. *Tappi Journal*, Atlanta, v. 72, n.11, p. 147-151, 1989.

RAPSON, W. H.; HAKIN, K.A. Carbonyl groups in cellulose and colour reversion. *Pulp e Paper Mag. Canadian*, [S.I.], v. 58, n. 8, p. 151-156, 1957.

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Influence of tree eccentric growth on syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus globulus* wood lignin assessed by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, p. 481-489, 2001.

RYDHOLM, S. A. *Pulping processes*. New York: John Wiley e Sons, 1965. p. 921.

SAVOIE, M.; TESSIER, P. Brightness reversion during bleaching and its impact on bleach plant control. *Pulp and paper canadian*, [S.I.], v. 102, n. 10, p. 33-36, 2001.

SCAN - SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. *Testing commitee*. Estolcolmo: SCAN cm38:96: 1989.

SCHMITZ, G. ; ROOZE, H. Mécanismes des reactions du chlorite et du bioxyde de chlore. *Canadian Journal Chem.*, v. 59, p. 1177, 1981.

SCHMITZ, G. ; ROOZE, H. Mécanismes des réactions du chlorite et du bioxyde de chlore. *Canadian Journal Chem.*, v. 62, p. 2231, 1984.

SCHMITZ, G. ; ROOZE, H. Mécanismes des réactions du chlorite et du bioxyde de chlore. *Canadian Journal Chem.*, v. 63, p. 975, 1985.

SHRINER, R. L.; FUSON, R.C.; CURTIN, D. Y.; MORRILL, T. C. The detection and confirmation of functional groups: Complete structure determination. In: THE SYSTEMATIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS, 6. ed., New York: John Wiley e Sons, 1974. p. 134-355.

SJÖSTRÖM, E. *Wood chemistry*. Fundamentals and applications. San Diego: Academic Press, 1993, p. 185-186.

SJÖSTRÖM, E.; ERIKSSON, E. The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of bleached pulps. *Tappi Journal*, Atlanta, v. 511, p. 16-19, 1968.

SMIT, D. Brightness reversion. *Paper Southern Africa*, [S.I.], v. 8, p. 34-39, 1993.

SOMSEN, R. A. Oxidation of some simple organic molecules with aqueous chlorine dioxide solutions. II *Kinetics*. *Tappi Journal*, Atlanta v. 43, n. 2, p. 154-156, 1960.

SOMSEN, R. A. Oxidation of some simple organic molecules with aqueous chlorine dioxide solutions. II *Reaction Products*. *Tappi Journal*, Atlanta v. 43, n. 2, p. 157-160, 1960.

STEWART, C. M.; SMELSTORIUS, J. A. *Chem. e Ind.*, p. 618, 1968.

SUESS, H. U.; FILHO, C. L.; SCHMIDT, K. Alvura superior no branqueamento de pasta kraft de eucalipto. *O Papel*, p. 78-86, 2001.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. *Tappi Standard Methods*, Atlanta: TAPPI, 1993, 1996 e 2000.

TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; VOURINEN, T. Characterization of 4-deoxy- β -L-thereo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v. 280, p. 55-71, 1995.

TENKANEN, G. *et al.* Determination of hexenuronic acid in soft wood kraft pulps by three different methods. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, CA, v. 25, n. 9, p. 306, 1999.

TESSIER, P.; SAVOIE, M. Brightness reversion of hardwood and softwood kraft pulps during bleaching. *Tappi Journal*. October Peer-reviewed, 2002.

TRAN, A. V. Thermal yellowing of hardwood kraft pulp bleached with chlorine dioxide based sequence. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, CA, v. 28, n. 4, p. 115, 2002.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M. The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v. 20, n. 1, p.7-11, 2005.

VOURINEN, T.; FAGERSTROM, P.; RÄSÄNEN, E.; VIKKULA, A. Selective Hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF WOOD PULPING CONFERENCE, 1997.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolyses of hexenuronic acid groups. *Journal of Pulp and Paper Science*, Montreal, CA, v. 25, n. 5, p. 155-162, 1999.

VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTROM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: International Pulp Bleaching Conf.. *Proceedings...*, Tappi Press, v. 1, p. 43-51, 1996.

WAMPLER, T. P. Introduction to pyrolysis-capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 842, p. 207-220, 1999.

WENNERSTRÖM, M. Decreasing brightness reversion with powerful ozone bleaching. *Pulp e Paper Canada*, n. 106, v. 1, p. T9, 2005.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela 1A – Média dos resultados de polpação, deslignificação com oxigênio, branqueamento, reversão de alvura e química das amostras de polpas derivadas de 13 diferentes clones de eucalipto

Resultados	Pulp samples from 13 eucalyptus clones												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Densidade da madeira, kg/m ³	468	452	428	503	481	491	525	520	451	462	445	518	400
Álcali efetivo, % NaOH	14,1	14,6	15,5	15,7	14,7	16,6	14,6	16	15,7	14,6	15,2	15,2	15,5
Rendimento, %	54,6	54,5	54,3	54,2	54,2	53,9	53,8	53,8	53,8	53,6	53,5	53,3	52,9
Número kappa após polpação	15,8	16,9	15,1	15,0	16,3	15,2	17,4	14,9	17,0	16,2	16,4	16,0	17,4
Alvura polpa Marrom, % ISO	37,7	39,2	36,4	35,1	34,6	33,9	31,2	36,4	34,0	38,6	35,9	34,5	36,6
Viscosidade polpa marrom, mPa.s	56,6	47,9	39,4	43,9	46,3	40,0	47,3	42,0	48,2	53,9	47,1	62,9	67,7
AHex's polpa marrom, mmol/kg	40,4	44,6	46,1	41,5	40,5	43,2	34,8	43,4	40,7	44,0	41,1	43,7	43,3
Ca, mg/kg	3076	2901	2987	2777	3120	2893	2750	2726	3050	2961	3140	2965	3143
Mg, mg/kg	488	443	444	440	516	421	486	464	483	464	524	479	468
Fe, mg/kg	19,4	34,6	21,5	8,4	20,4	14,6	13,3	12,0	17,0	20,1	30,9	22,5	20,9
Mn, mg/kg	7,4	14,2	17,9	5,6	6,3	5,2	7,6	6,5	6,3	10,1	22,7	11,6	11,5
Cu, mg/kg	3,3	4,3	2,7	1,6	2,6	2,0	2,3	3,2	2,7	2,8	1,9	2,0	3,2
Número kappa após Pré-O	11,6	10,0	11,7	9,4	11,2	10,2	10,8	9,5	11,5	11,5	11,5	11,3	10,4
Alvura após pré-O, % ISO	47,5	48,7	46,5	50,6	44,9	45,6	43,3	50,1	45,0	45,7	43,6	43,4	47,2
Viscosidade após pré-O, mPa.s	41,7	23,9	31,9	28,9	37,6	28,5	29,8	25,8	33,5	30,8	37,3	34,9	25,0
Å kappa durante pré-O, %	26,6	40,8	22,5	37,3	31,3	32,9	37,9	36,2	32,4	29,0	29,9	29,4	40,2
Å kappa durante pré-O, und.	4,2	6,9	3,4	5,6	5,1	5,0	6,6	5,4	5,5	4,7	4,9	4,7	7,0
Å alvura durante pré-O, %	20,6	19,5	21,7	30,6	22,9	25,7	27,9	27,3	24,4	15,5	17,7	20,5	22,5
Å Viscosidade durante pré-O, %	26,3	50,1	19,0	34,2	18,8	28,8	37,0	38,6	30,5	42,9	20,8	44,5	63,1
Å Viscosidade na pré-O, mPa.s	14,9	24,0	7,5	15,0	8,7	11,5	17,5	16,2	14,7	23,1	9,8	28,0	42,7
Seletividade, mPa.s	3,5	3,5	2,2	2,7	1,7	2,3	2,7	3,0	2,7	4,9	2,0	6,0	6,1
Número kappa ODE	3,2	3,8	3,9	3,6	3,8	3,5	2,8	4,0	3,6	3,3	3,7	3,9	3,5
Alvura ODE, % ISSO	73,7	75,8	76,7	75,4	72,2	72,6	72,0	74,2	72,2	73,7	70,8	71,5	74,2
Viscosidade ODE, mPa.s	29,6	22,2	27,1	23,6	30,8	26,1	22,6	22,5	30,3	24,0	31,6	29,4	21,8
Alvura ODED, % ISO	87,3	87,7	88,0	88,1	89,0	87,5	87,5	88,5	87,8	88,2	86,8	87,0	88,1
Alvura ODEDD, % ISO	90,5	90,2	90,2	90,8	90,6	90,1	90,0	90,7	90,5	90,8	90,2	89,9	90,5
Alvura ODEDD após rev., % ISO	86,9	86,9	87,4	88,6	87,9	87,0	86,8	88,4	88,3	88,1	87,4	87,8	88,0
Å R ₄₅₇ , % ISO	3,6	3,3	2,8	2,2	2,7	3,1	3,2	2,3	2,2	2,7	2,8	2,1	2,5
Número de cor posterior (NCP)	0,49	0,46	0,38	0,27	0,35	0,43	0,45	0,28	0,28	0,34	0,38	0,28	0,32
Å coordenada b*	2,57	2,51	2,17	1,44	2,05	2,54	2,57	1,85	1,88	2,22	2,15	1,70	1,66
Demanda Cl ₂ ativo total, %	4,72	4,40	4,74	4,28	4,44	4,44	4,56	4,10	4,70	4,70	4,70	4,66	4,48
Branqueabilidade (u K/% Cl ₂ act)	2,46	2,27	2,47	2,20	2,52	2,30	2,37	2,32	2,45	2,45	2,45	2,42	2,32
Grupos carboxilas, meq/100g	7,05	6,08	6,01	5,19	6,76	6,47	6,69	5,84	5,31	5,57	5,15	4,75	5,67
Grupos carbonilas, gCu ₂ O/100g	0,40	0,34	0,32	0,27	0,30	0,31	0,30	0,29	0,24	0,30	0,32	0,26	0,26
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	0,15	0,18	0,17	0,17	0,15	0,14	0,14	0,31	0,19	0,19	0,21	0,27	0,33
Número de permanganato	0,90	0,90	0,80	0,40	0,90	1,00	0,90	0,60	0,40	0,50	0,70	0,60	0,50
Lignina solúvel em ácido, %	0,15	0,15	0,13	0,07	0,16	0,18	0,14	0,10	0,06	0,08	0,12	0,09	0,09
Extrato em DCM, %	0,18	0,16	0,29	0,36	0,20	0,15	0,10	0,46	0,22	0,18	0,35	0,45	0,31
Viscosity ODEDD, mPa.s	17,6	12,2	14,6	13,0	14,8	12,9	15,1	17,0	21,4	18,2	22,5	20,3	17,5
Alvura ODEDP, % ISO	90,9	90,9	90,9	90,5	90,8	90,8	90,7	90,7	90,5	90,7	90,1	90,0	90,6
Alvura ODEDP após rev., % ISO	89,2	89,6	89,9	89,7	89,6	89,2	89,0	89,4	89,2	89,5	88,8	89,0	89,3
Å R ₄₅₇ , % ISO	1,7	1,3	1,0	0,8	1,2	1,6	1,7	1,3	1,3	1,2	1,3	1,0	1,3
Número de cor posterior (NCP)	0,20	0,15	0,11	0,09	0,14	0,19	0,20	0,15	0,16	0,14	0,16	0,12	0,15
Å coordenada b*	1,15	1,08	0,88	0,92	1,02	1,18	1,08	1,09	1,09	1,03	1,11	0,88	1,07
Demanda Cl ₂ ativo total, %	5,16	4,84	4,76	4,22	4,86	4,88	5,00	4,32	4,72	4,92	5,14	4,68	4,50
Branqueabilidade (u K/% Cl ₂ act)	2,25	2,07	2,46	2,23	2,30	2,09	2,16	2,20	2,44	2,34	2,24	2,41	2,31
Grupos carboxilas, meq/100g	8,35	7,24	7,21	6,03	8,04	7,69	8,15	7,04	6,38	6,62	6,64	6,14	6,74
Grupos carbonilas, gCu ₂ O/100g	0,24	0,23	0,22	0,21	0,2	0,21	0,19	0,17	0,15	0,19	0,18	0,17	0,15
Ácidos kexenurônicos, mmol/kg	0,15	0,32	0,31	0,4	0,2	0,38	0,22	1,21	0,56	0,64	0,78	1,03	1,23
Número de permanganato	1	0,8	0,4	0,5	0,6	1,2	0,6	0,5	0,6	0,4	0,6	0,4	0,6
Lignina solúvel em ácido, %	0,2	0,15	0,07	0,08	0,1	0,22	0,11	0,09	0,12	0,05	0,11	0,07	0,13
Extrato em DCM, %	0,23	0,2	0,24	0,3	0,26	0,18	0,14	0,54	0,23	0,22	0,31	0,39	0,28
Viscosidade ODEDP, mPa.s	15,6	9,6	12,8	12,2	17,7	12,8	13,3	14,7	19,3	13,8	17,2	17,9	15,7

Tabela 2A – Reversão de alvura (em ΔR_{457} , NCP, Δb^*) das polpas branqueadas produzidas a partir de 13 diferentes clones de madeira de eucalipto (90-91 % ISO, pH 6,0 e $91 \pm 0,5$ % seca) durante exposição de 4 horas a 105 ± 3 °C e 0 % de umidade relativa

Amostra de polpa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Branqueamento ODEDD													
Alvura antes da reversão, % ISO	90,5	90,2	90,2	90,8	90,6	90,1	90,0	90,7	90,5	90,8	90,2	89,9	90,5
ΔR_{457} , % ISO	3,6	3,3	2,8	2,2	2,7	3,1	3,2	2,3	2,2	2,7	2,8	2,1	2,5
Número de cor posterior (NCP)	0,49	0,46	0,38	0,27	0,35	0,43	0,45	0,28	0,28	0,34	0,38	0,28	0,32
Varição da coordenada b^* (Δb^*)	2,57	2,51	2,17	1,44	2,05	2,54	2,57	1,85	1,88	2,22	2,15	1,70	1,66
Branqueamento ODEDP													
Alvura antes da reversão, % ISO	90,9	90,9	90,9	90,5	90,8	90,8	90,7	90,7	90,5	90,7	90,1	90,0	90,6
ΔR_{457} , % ISO	1,7	1,3	1,0	0,8	1,2	1,6	1,7	1,3	1,3	1,2	1,3	1,0	1,3
Número de cor posterior (NCP)	0,20	0,15	0,11	0,09	0,14	0,19	0,20	0,15	0,16	0,14	0,16	0,12	0,15
Varição da coordenada b^* (Δb^*)	1,15	1,08	0,88	0,92	1,02	1,18	1,08	1,09	1,09	1,03	1,11	0,88	1,07

Tabela 3A – Perda de alvura (em ΔR_{457} % ISO) de três polpas industriais branqueadas (90 a 91% ISO, pH 6,0 e $91 \pm 0,5$ % seca) em função do tempo de exposição a 105 ± 3 °C e 0% de umidade relativa

Tempo de Exposição, h	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
1	0,84	1,10	1,66
4	1,18	1,60	2,61
12	1,24	2,17	3,96
18	1,45	2,40	4,30
24	1,87	2,65	4,76

Tabela 4A – Viscosidade das polpas derivadas de 13 diferentes clones de eucalipto, após o cozimento, deslignificação com oxigênio e branqueamento (90-91 % ISO) *versus* reversão de alvura das polpas branqueadas

Amostras de polpa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔR_{457} , % ISO após ODEDD	3,6	3,3	2,8	2,2	2,7	3,1	3,2	2,3	2,2	2,7	2,8	2,1	2,5
ΔR_{457} , % ISO após ODEDP	1,7	1,3	1,0	0,8	1,2	1,6	1,7	1,3	1,3	1,2	1,3	1,0	1,3
Viscosidade após cozimento, mPa.s	56,6	47,9	39,4	43,9	46,3	40,0	47,3	42,0	48,2	53,9	47,1	62,9	67,7
Viscosidade após pré-O ₂ , mPa.s	41,7	23,9	31,9	28,9	37,6	28,5	29,8	25,8	33,5	30,8	37,3	34,9	25,0
Viscosidade após ODEDD, mPa.s	17,6	12,2	14,6	13,0	14,8	12,9	15,1	17,0	21,4	18,2	22,5	20,3	17,5
Viscosidade após ODEDP, mPa.s	15,6	9,6	12,8	12,2	17,7	12,8	13,3	14,7	19,3	13,8	17,2	17,9	15,7

Tabela 5A – Diferenças entre médias dos resultados de reversão de alvura, medidos em folhas com diferentes pH, avaliadas pelo teste de *t*

pH		Média dos resultados		Teste de <i>t</i>	
Tratamento1	Tratamento2	Média 1	Média 2	<i>t</i> calculado	<i>t</i> tabelado
3	4	1,52a	1,3b	4,680	2,447
3	5	1,52a	1,29b	4,722	2,447
3	6	1,52a	0,98b	11,43	2,447
3	7	1,52a	1,11b	8,784	2,571
3	8	1,52a	1,14b	8,232	2,571
3	9	1,52a	1,45a	1,583	2,571
4	5	1,3a	1,29a	0,2623	2,306
4	6	1,3a	0,98b	11,26	2,306
4	7	1,3a	1,11b	6,901	2,306
4	8	1,3a	1,14b	5,980	2,306
4	9	1,3a	1,45b	-5,986	2,365
5	6	1,29a	0,98b	10,23	2,306
5	7	1,29a	1,11b	6,135	2,306
5	8	1,29a	1,14b	5,264	2,306
5	9	1,29a	1,45b	-5,769	2,365
6	7	0,98a	1,11b	-4,722	2,306
6	8	0,98a	1,14b	-5,832	2,306
6	9	0,98a	1,45b	-18,76	2,365
7	8	1,11a	1,14b	-1,071	2,306
7	9	1,11a	1,45b	-14,14	2,306
8	9	1,14a	1,45b	-13,26	2,306

Tabela 6A – Diferenças entre médias dos resultados de reversão de alvura, medidos em folhas com diferentes teores de secura, avaliadas pelo teste de *t*

Teores de secura		Médias dos resultados		Teste de <i>t</i>	
Tratamento 1	Tratamento 2	Média 1	Média 2	<i>t</i> calculado	<i>t</i> tabelado
88,5	89	1,696a	1,566b	2,037	2,571
88,5	90	1,696a	1,478b	3,447	2,571
88,5	91	1,696a	0,982b	11,08	2,571
89	90	1,566a	1,478b	3,654	2,306
89	91	1,566a	0,982b	21,61	2,306
90	91	1,478a	0,982b	19,33	2,306

APÊNDICE B

Tabela 1B – Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência O(DC)(PO)DD para as três cargas aplicadas

Seqüência O(DC)(PO)DD												
Repetição A	D ₂ (Carga 1kg/t.a.s.)				D ₂ (Carga 2 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 3 kg/t.s.a.)			
Folhas	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	88,82	3,73	85,39	4,78	89,86	3,34	86,05	4,25	90,33	3,43	86,22	4,35
2	89,41	3,27	85,61	4,66	90,31	3,40	86,15	4,56	90,19	3,48	86,69	4,26
3	89,68	3,25	85,97	4,75	89,76	3,40	85,63	4,43	90,17	3,37	86,30	4,68
4	89,20	3,57	85,65	4,74	89,82	3,37	86,02	4,87	90,18	3,41	86,31	4,32
5	89,27	3,57	85,65	4,74	89,87	3,38	85,92	5,22	90,29	3,40	86,21	4,78
Média A	89,28	3,48	85,65	4,74	89,92	3,38	85,95	4,66	90,23	3,42	86,35	4,48
Repetição B	D ₂ (Carga 1kg/t.a.s.)				D ₂ (Carga 2 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 3 kg/t.s.a.)			
Folhas	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	89,44	3,59	86,40	4,46	89,10	3,48	86,68	4,42	90,38	3,54	86,68	4,76
2	90,21	3,41	86,79	4,87	89,99	3,82	86,11	4,95	90,29	3,52	86,11	4,77
3	88,98	3,77	85,60	4,83	90,24	3,46	86,25	4,64	90,33	3,47	86,25	4,22
4	89,58	3,47	85,89	4,48	90,34	3,54	86,75	4,54	90,17	3,56	86,75	4,65
5	89,50	3,48	86,71	4,78	90,42	3,42	86,30	4,56	90,35	3,43	86,30	4,68
Média B	89,54	3,54	86,28	4,69	90,02	3,54	86,42	4,62	90,30	3,50	86,42	4,62
Média AB	89,41	3,51	85,97	4,71	89,97	3,46	86,19	4,64	90,27	3,46	86,38	4,55

Tabela 2B – Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência O(DC)(PO)DP para as três cargas aplicadas

Seqüência O(DC)(PO)DP												
Repetição A	P(Carga 1 kg/t.s.a.)				P(Carga 2 kg/t.s.a.)				P(Carga 4 kg/t.s.a.)			
Folhas	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	91,38	2,96	89,70	3,54	92,23	2,75	90,80	3,28	91,10	2,76	89,78	3,44
2	91,37	2,98	89,52	3,57	92,18	2,66	90,19	3,15	91,98	2,50	90,33	3,23
3	91,38	2,97	89,65	3,56	91,90	2,65	90,80	2,78	92,17	2,44	90,45	3,20
4	91,38	2,94	89,51	3,56	91,85	2,67	90,10	3,23	92,16	2,48	90,20	3,13
5	91,38	2,92	89,54	3,56	91,92	2,65	90,19	3,54	91,59	2,57	89,99	3,25
Média A	91,38	2,95	89,58	3,56	92,02	2,67	90,42	3,20	91,80	2,55	90,15	3,25
	P(Carga 1 kg/t.s.a.)				P(Carga 2 kg/t.s.a.)				P(Carga 4 kg/t.s.a.)			
Folhas	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	91,22	3,17	88,03	3,69	91,15	2,60	89,66	3,40	90,77	2,46	89,58	3,09
2	91,22	3,12	88,05	3,69	91,08	2,52	89,68	3,22	91,03	2,44	89,65	3,23
3	91,30	3,23	88,64	3,70	90,87	2,58	89,55	3,47	91,10	2,46	89,62	3,17
4	91,18	3,23	88,61	3,29	90,75	2,53	90,02	3,45	91,24	2,41	89,56	3,18
5	91,24	3,16	88,35	3,03	90,96	2,75	89,98	3,59	90,95	2,57	89,77	3,11
Média B	91,23	3,18	88,34	3,48	90,96	2,60	89,78	3,43	91,02	2,47	89,64	3,16
Média AB	91,31	3,07	88,96	3,52	91,49	2,63	90,10	3,31	91,41	2,51	89,89	3,20

Tabela 3B – Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OD(PO)DD para as três cargas aplicadas

Seqüência OD(PO)DD												
Repetição A	D ₂ (Carga 1 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 2 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 3 kg/t.s.a.)			
Folhas	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	88,63	3,84	85,88	5,04	89,47	3,55	86,19	4,99	90,32	3,50	86,48	4,80
2	88,98	3,77	86,35	5,07	89,41	3,55	86,59	4,95	90,15	3,41	86,82	4,75
3	88,73	3,81	86,02	5,10	89,41	3,53	86,79	4,55	90,20	3,45	87,01	4,77
4	89,12	3,76	86,33	5,10	89,42	3,55	86,62	4,85	90,50	3,44	87,14	4,76
5	89,23	3,72	86,54	4,95	89,47	3,60	86,84	4,65	90,23	3,50	86,40	4,27
Média A	88,94	3,78	86,22	5,05	89,44	3,55	86,61	4,80	90,28	3,46	86,77	4,67
Repetição B	D ₂ (Carga 1 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 2 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 3 kg/t.s.a.)			
Folhas	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	89,44	3,73	86,52	5,94	91,15	2,60	87,03	4,77	90,50	3,59	86,84	4,75
2	89,04	3,87	86,28	6,30	91,08	2,52	86,10	5,09	90,20	3,51	86,84	4,77
3	89,13	3,82	86,46	5,94	90,87	2,58	85,99	5,00	90,10	3,50	86,71	4,79
4	89,11	3,82	86,52	5,86	90,75	2,53	85,88	5,00	90,15	3,58	87,18	4,53
5	88,98	3,84	86,36	6,32	90,96	2,75	86,55	5,00	89,79	3,58	87,28	4,55
Média B	89,14	3,82	86,43	6,07	90,96	2,60	86,31	4,97	90,15	3,55	86,97	4,68
Média AB	89,04	3,80	86,33	5,56	90,20	3,08	86,46	4,89	90,21	3,50	86,87	4,67

Tabela 4B – Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OD(PO)DP para as três cargas aplicadas

Seqüência D(PO)DP												
Repetição A	P(Carga 2 kg/t.s.a.)				P(Carga 4 kg/t.s.a.)				P(Carga 8 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	90,46	3,13	88,96	4,00	91,40	2,84	89,88	3,93	92,07	2,68	90,55	3,10
2	91,02	3,02	88,96	3,91	91,41	2,82	89,73	3,91	91,89	2,73	90,32	3,06
3	90,93	3,07	89,31	3,91	91,47	2,79	89,77	3,81	91,84	2,74	89,50	3,09
4	90,84	3,08	89,63	4,07	91,35	2,77	89,64	3,76	91,59	2,80	90,20	3,10
5	90,87	3,08	89,38	3,95	91,32	2,77	89,64	3,70	91,68	2,83	90,34	3,08
Média A	90,82	3,08	89,25	3,97	91,39	2,80	89,73	3,82	91,81	2,76	90,18	3,09
Repetição B	P(Carga 2 kg/t.s.a.)				P(Carga 4 kg/t.s.a.)				P(Carga 8 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	89,24	3,56	88,16	5,10	91,40	2,94	89,98	3,70	91,92	2,80	90,22	4,60
2	89,98	3,21	88,72	5,10	91,65	2,94	90,08	3,70	91,92	2,80	89,88	4,20
3	89,87	3,24	88,55	5,10	91,52	2,97	90,01	3,80	91,68	2,85	89,56	4,10
4	90,11	3,24	88,59	5,84	91,41	2,97	90,04	3,70	91,77	2,86	89,91	4,50
5	89,26	3,30	87,34	5,22	91,62	2,97	90,04	3,70	91,79	2,84	90,49	4,20
Média B	89,69	3,31	88,27	5,27	91,52	2,96	90,03	3,72	91,82	2,83	90,01	4,32
Média AB	90,26	3,19	88,76	4,62	91,46	2,88	89,88	3,77	91,82	2,79	90,10	3,70

Tabela 5B – Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OD_{HT}(PO)DD para as três cargas aplicadas

Seqüência OD _{HT} (PO)DD												
Repetição B	D ₂ (Carga 1 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 2 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 3 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	89,37	3,74	86,57	3,98	90,20	3,57	87,30	3,93	90,45	3,80	87,45	4,85
2	89,49	3,66	86,45	3,92	90,20	3,58	87,51	3,91	90,49	3,89	87,50	4,64
3	89,67	3,73	86,42	3,99	90,30	3,58	87,45	3,70	90,57	3,69	87,35	4,70
4	90,03	3,75	86,37	3,98	90,40	3,59	87,80	3,80	90,47	3,47	87,65	4,77
5	89,76	3,80	86,65	3,95	90,50	3,62	87,01	3,80	90,50	3,67	87,20	4,71
Média A	89,66	3,74	86,49	3,97	90,32	3,59	87,41	3,83	90,50	3,70	87,43	4,73
Repetição B	D ₂ (Carga 1 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 2 kg/t.s.a.)				D ₂ (Carga 3 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	89,80	3,74	86,25	4,00	90,40	3,62	87,32	3,89	90,50	3,86	87,27	3,95
2	89,60	3,66	86,24	3,91	90,00	3,67	87,61	3,89	90,50	3,98	87,41	3,47
3	89,80	3,66	86,69	3,56	90,30	3,52	87,45	3,89	90,65	3,95	87,60	3,75
4	89,90	3,61	86,82	3,72	90,35	3,54	87,29	3,88	90,75	3,80	87,66	3,85
5	89,80	3,60	86,67	3,95	90,34	3,74	87,65	3,87	90,15	3,80	87,42	3,60
Média B	89,78	3,65	86,53	3,83	90,28	3,62	87,46	3,88	90,51	3,88	87,47	3,72
Média AB	89,72	3,69	86,51	3,90	90,30	3,60	87,44	3,86	90,50	3,79	87,45	4,23

Tabela 6B – Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OD_{HT}(PO)DP para as três cargas aplicadas

Seqüência OD _{HT} (PO)DP												
Repetição A	P(Carga 2 kg/t.s.a.)				P(Carga 4 kg/t.s.a.)				P(Carga 8 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	90,33	3,62	88,36	4,00	91,64	2,94	90,10	3,58	92,08	2,68	90,08	2,90
2	90,01	3,65	88,30	3,91	91,48	2,92	90,10	3,58	92,41	2,65	90,37	2,65
3	90,11	3,63	88,32	3,85	91,32	2,91	90,15	3,50	92,01	2,68	89,48	3,15
4	90,26	3,59	88,12	3,72	91,37	2,83	90,15	3,46	91,80	2,76	89,30	3,54
5	90,28	3,56	88,30	3,95	91,31	2,78	90,17	3,45	91,62	2,78	89,24	3,48
Média A	90,20	3,61	88,28	3,89	91,42	2,87	90,13	3,51	91,98	2,71	89,69	3,14
Repetição B	P(Carga 2 kg/t.s.a.)				P(Carga 4 kg/t.s.a.)				P(Carga 8 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	91,63	2,61	90,10	3,71	91,10	2,76	90,05	3,61	91,51	2,67	90,24	3,46
2	91,34	2,50	88,70	3,73	91,03	2,59	90,12	3,58	91,80	2,71	90,32	3,34
3	91,15	2,33	88,90	3,73	90,95	2,60	89,92	3,60	91,76	2,69	90,14	3,36
4	90,08	2,01	88,40	3,71	90,83	2,53	89,98	3,60	91,74	2,70	89,57	3,24
5	90,05	1,49	89,92	3,66	90,76	2,56	90,07	3,60	91,75	2,72	89,25	3,42
Média B	90,85	2,19	89,20	3,71	90,93	2,61	90,03	3,60	91,71	2,70	89,90	3,36
Média AB	90,52	2,90	88,74	3,80	91,18	2,74	90,08	3,56	91,85	2,70	89,80	3,25

Tabela 7B – Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OA/D(PO)DD para as três cargas aplicadas

Seqüência OA/D (PO)DD												
Repetição A	D(Carga 1 kg/t.s.a.)				D(Carga 2 kg/t.s.a.)				D(Carga 3 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	89,50	3,50	86,89	4,41	90,38	3,38	88,10	4,12	90,50	3,10	89,30	3,04
2	89,74	3,62	86,73	4,23	90,65	3,47	88,80	4,23	90,89	3,12	89,21	3,10
3	89,65	3,41	87,00	4,42	90,32	3,34	88,34	4,15	90,85	3,42	88,20	2,98
4	89,31	3,68	86,83	4,52	90,15	3,29	87,89	4,28	90,75	3,18	89,10	3,00
5	89,89	3,45	86,74	4,51	90,40	3,21	88,12	4,09	90,65	3,24	89,20	3,01
Média A	89,62	3,53	86,84	4,42	90,38	3,34	88,25	4,17	90,73	3,21	89,00	3,03
Repetição B	D(Carga 1 kg/t.s.a.)				D(Carga 2 kg/t.s.a.)				D(Carga 3 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	89,51	3,25	85,46	4,40	90,35	3,14	88,13	4,05	91,45	3,21	89,74	3,89
2	89,64	3,45	85,16	4,30	90,36	3,32	88,10	3,94	91,10	3,02	89,61	3,49
3	89,45	3,67	86,00	4,20	90,32	3,28	88,56	4,03	91,00	3,24	89,59	3,69
4	89,34	3,54	85,41	4,50	90,68	3,21	88,37	4,13	91,00	3,31	89,88	3,95
5	89,64	3,89	85,51	4,80	90,53	3,42	88,02	4,31	90,87	3,21	89,45	3,90
Média B	89,52	3,56	85,51	4,44	90,45	3,27	88,24	4,09	91,08	3,20	89,65	3,78
Média AB	89,57	3,55	86,17	4,43	90,41	3,31	88,24	4,13	90,91	3,21	89,33	3,41

Tabela 8B – Resultados de alvura, reversão de alvura e coordenada b* da polpa medidos após último estágio de branqueamento pela seqüência OAD(PO)DP para as três cargas aplicadas

Seqüência OAD(PO)DP												
Repetição A	P(Carga 2 kg/t.s.a.)				P(Carga 4 kg/t.s.a.)				P(Carga 8 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	90,44	2,75	87,86	4,15	89,41	3,64	87,41	4,85	90,80	3,38	88,93	4,00
2	90,70	2,58	87,61	4,17	89,53	3,69	87,45	4,80	90,88	3,38	88,84	4,49
3	90,34	2,23	87,90	4,20	89,39	3,62	87,19	4,79	90,96	3,34	88,28	4,53
4	89,53	1,72	87,55	4,16	89,32	3,66	87,04	4,79	90,61	3,33	88,64	4,49
5	89,60	1,71	87,44	4,13	89,82	3,75	87,71	4,68	90,30	3,43	88,60	4,42
Média A	90,12	2,20	87,67	4,16	89,49	3,67	87,36	4,78	90,71	3,37	88,66	4,39
Repetição B	P(Carga 2 kg/t.s.a.)				P(Carga 4 kg/t.s.a.)				P(Carga 8 kg/t.s.a.)			
Folha	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*	Alvura, %ISO	b*	Alvura Revertida %ISO	b*
1	90,25	3,68	88,92	5,00	90,55	3,56	87,97	4,66	90,39	3,41	88,22	4,61
2	89,77	3,64	88,89	4,96	90,46	3,62	87,11	5,22	90,69	3,26	88,02	4,59
3	89,73	3,66	88,87	4,96	90,69	3,60	88,22	4,71	90,67	3,25	87,97	4,66
4	89,81	3,58	88,93	4,86	90,47	3,64	87,64	4,80	90,67	3,22	88,34	4,52
5	89,84	3,50	88,93	5,00	90,59	3,56	87,78	4,72	90,66	3,31	87,97	4,61
Média B	89,88	3,61	88,91	4,96	90,55	3,60	87,74	4,82	90,62	3,29	88,10	4,60
Média AB	90,00	2,91	88,17	4,56	90,02	3,63	87,55	4,80	90,66	3,33	88,38	4,49

Tabela 10B – Resultados do branqueamento pela seqüência O(DC)(PO)DP

Condições e Resultados	O	(DC)	(PO)	D	P	P	P
Consist., %	10	4	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	50	85	70	70	70	70
Tempo, min.	120	30	60	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4		3				
Fator kappa		0,2					
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂		5,9		5			
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂		13,7					
O ₂ , kg/t.a.s.	20		6				
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	4		6		1	2	4
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²			0,15				
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.				2,5			
NaOH, kg/t.a.s.	15		13		6	7	8
Resultados	O	(DC)	(PO)	D	P	P	P
Consumo %	100,0	97,82	81,90	90,42	98,47	100,0	100,0
pH final	11,80	2,55	10,08	3,50	10,50	10,50	10,50
Número kappa	9,70	3,24	0,83	0,50	0,50		
Viscosidade, dm ³ /kg	1046	1011	948,5	912,0	892,7	846,4	751,8
Alvura % ISO	50,67	66,79	85,14	89,45	91,33	91,49	91,41
Amarelecimento	34,49	21,48	9,22	7,24	5,45	4,86	4,55
Coordenada de cor L*	78,4	91,17	97,01	97,84	97,85	97,96	97,82
Coordenada de cor a*	2,86	1,32	0,06	-0,27	-0,35	-0,34	-0,34
Coordenada de cor b*	16,03	10,81	4,43	3,98	3,12	3,10	3,15
Saturação de cor c*	16,28	10,50	5,87	3,99	2,95	2,66	2,53
Angulo h*	79,86	83,02	89,45	93,96	96,88	97,32	97,79
Alvura Revertida % ISO	46,30	60,24	83,86	86,45	89,90	89,98	89,89
DR457, %ISO	4,37	6,56	1,28	3,00	1,44	1,51	1,52
D b*	5,67	3,16	0,07	0,92	1,69	1,31	0,29
NPC	7,13	4,87	0,26	0,44	0,16	0,16	0,16
Amarelecimento	38,70	28,71	9,08	8,99	6,27	5,77	5,67
Coordenada de cor L*	85	88,67	95,56	97,17	97,54	97,68	97,60
Coordenada de cor a*	3,10	2,64	0,06	-0,31	-0,41	-0,43	-0,41
Coordenada de cor b*	21,70	13,97	4,49	4,90	4,81	4,40	3,44
Saturação de cor C*	22,50	14,22	5,79	4,91	3,57	3,31	3,25
Angulo h*	77,30	79,29	88,11	93,58	96,63	97,51	97,45
AHexA's, mmol/kg	52,10	0,10	0,10	0,10	0,42	0,63	0,42
Carboxila, meq/100g	10,70	4,91	5,50	5,50	5,85	5,66	5,60
Carbonila, n. Cobre	0,07	0,53	0,40	0,44	0,22	0,26	0,27
Xilanas, %	13,12				13,60		
Número de permanganato					0,50	0,50	0,90
Lignina solúvel em H ₂ SO ₄ , %					0,12		
OX, mg/kg						284	
Metais, ppm		INICIAL			FINAL		
Fe		19,4			10,4		
Mn		8,4			0,9		
Cu		0,6			0,8		
Ca		1167			207,6		
Mg		96,1			103,9		

Tabela 11B – Resultados do branqueamento pela seqüência OD(PO)DD

Condições e Resultados	O	D	(PO)	D₁	D₂	D₂	D₂
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	50	85	70	70	70	70
Tempo, min.	120	60	60	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4		3				
Fator kappa		0,2					
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂		19,5		5	1	2	3
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂							
O ₂ , kg/t.a.s.	20		6				
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.			6				
MgSO ₄ . 7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²			0,15				
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.				2,5			
NaOH, kg/t.a.s.	15		12		2,5	2	1,5
Resultados	O	D	(PO)	D₁	D₂	D₂	D₂
Consumo %	100,0	100,0	70,2	96,8	100,0	100,0	100,0
pH final	11,8	3,5	10,8	4,4	3,5	3,2	3,0
Número kappa	9,7	3,7	3,4	2,8	1,00	1,0	
Viscosidade, dm ³ /kg	1045,9	1011,4	960,0	941,0	903,6	907,8	889,4
Alvura % ISO	50,7	71,4	85,5	88,7	89,0	90,2	89,7
Amarelecimento	34,5	19,7	9,9	7,7	7,2	7,0	6,7
Coordenada de cor L*	16,0	93,1	96,5	97,7	97,5	97,5	97,7
Coordenada de cor a*	2,9	0,7	-0,1	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3
Coordenada de cor b*	16,0	10,3	5,9	4,3	3,4	3,1	3,5
Saturação de cor c*	16,3	10,3	33,0	4,3	3,8	3,7	3,5
Angulo h*	79,9	86,3	90,7	94,0	94,9	94,9	94,5
Alvura Revertida % ISO	48,00	66,12	84,70	85,20	85,10	86,50	86,87
DR457, %ISO	2,67	5,26	0,82	3,55	3,94	3,74	2,79
D b*	5,67	2,00	1,36	1,47	1,35	1,68	1,01
NPC	4,15	2,00	1,36	1,47	1,35	0,52	1,01
Amarelecimento	38,7	23,9	10,5	10,5	10,0	8,4	8,3
Coordenada de cor L*	14,6	91,6	91,6	97,1	97,0	96,9	96,9
Coordenada de cor a*	3,1	1,2	-0,1	-0,6	-0,5	-0,6	-0,5
Coordenada de cor b*	21,7	12,3	7,3	5,8	5,6	4,8	4,6
Saturação de cor C*	22,5	12,3	7,2	5,8	5,6	4,8	4,7
Angulo h*	77,3	84,4	82,4	95,7	95,3	96,8	96,4
AHexA's, mmol/kg	52,1	22,2	24,4	15,2	8,4	5,1	2,3
Carboxila, meq/100g	10,7	6,65	6,8	5,29	6,5	5,1	5,4
Carbonila, n. Cobre *10	0,07	0,36	0,15	0,22	0,3	0,3	0,3
Xilanas, %	13,09	13,09	12,99	12,99		13,0	
Número de permanganato					1,3	1,90	0,4
Lignina solúvel em H ₂ SO ₄ , %						0,13	
OX, mg/kg						182,0	
Metais, ppm		INICIAL			FINAL		
Fe		19,4			9,9		
Mn		8,4			0,5		
Cu		0,6			0,1		
Ca		1167			76,8		
Mg		96,1			13,6		

Tabela 12B – Resultados do branqueamento pela seqüência OD(PO)DP

Condições e Resultados	O	D	(PO)	D	P	P	P
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	50	85	70	70	70	70
Tempo, min.	120	60	60	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4		3				
Fator kappa		0,2					
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂		19,5		5			
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂							
O ₂ , kg/t.a.s.	20		6				
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.			6		2	4	8
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²			0,15				
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.		3		2,5			
NaOH, kg/t.a.s.	15		12		6	7	8
Resultados	O	D	(PO)	D	P	P	P
Consumo %	100,00	100,00	83,94	100,00	97,71	96,18	95,60
pH final	11,80	3,40	10,88	4,47	11,20	10,90	11,00
Número kappa	9,70	3,80	3,45	2,30	1,90		
Viscosidade, dm ³ /kg	1045,9	1032,5	968,6	861,0	899,3	821,1	803,8
Alvura % ISO	50,67	71,19	85,87	88,64	90,26	91,46	91,82
Amarelecimento	34,49	20,04	9,92	7,85	5,81	4,93	4,80
Coordenada de cor L*	78,4	93,37	97,11	97,71	97,75	98,11	98,16
Coordenada de cor a*	2,86	0,67	-0,06	-0,30	-0,42	-0,49	-0,49
Coordenada de cor b*	16,03	10,48	5,40	4,37	3,17	2,87	2,79
Saturação de cor c*	16,28	10,50	5,40	4,38	3,20	2,91	2,83
Angulo h*	79,86	86,32	90,62	93,90	97,61	99,73	100,03
Alvura Revertida % ISO	46,30	66,29	83,81	84,98	88,76	89,88	90,10
DR457, %ISO	47,30	4,90	2,06	3,66	1,50	1,57	1,72
Db*	48,30	1,52	1,79	1,44	1,75	0,99	0,60
NPC	49,30	2,74	0,40	0,60	0,19	0,17	0,18
Amarelecimento	38,70	23,28	11,63	10,67	8,92	6,55	6,40
Coordenada de cor L*	85,0	91,57	92,97	97,07	97,40	97,40	97,45
Coordenada de cor a*	3,10	1,06	-0,11	-0,62	-0,57	-0,54	-0,53
Coordenada de cor b*	21,70	12,00	7,19	5,82	4,92	3,86	3,39
Saturação de cor C*	22,50	12,04	7,19	5,85	4,99	3,79	3,71
Angulo h*	77,30	84,94	87,49	96,06	96,60	98,36	98,45
AHexA's, mmol/kg	52,10	22,10	24,40	15,20	15,93	15,55	15,62
Carboxila, meq/100g	10,70	6,65	6,80	5,29	7,03	7,23	6,93
Carbonila, n. Cobre	0,07	0,36	0,15	0,22	0,16	0,16	0,17
Xilanas, %	13,09	13,09	12,99	12,99	12,89		
Número de permanganato					1,0	1,4	0,6
Lignina solúvel em H ₂ SO ₄ , %					0,13		
OX, mg/kg						136,0	
Metais, ppm		INICIAL			FINAL		
Fe		19,4			14,8		
Mn		8,4			1,8		
Cu		0,6			0,3		
Ca		1167			239,3		
Mg		96,1			78,9		

Tabela 13B – Resultados do branqueamento pela seqüência OD_{HT}(PO)DD

Condições e Resultados	O	D_{HT}	(PO)	D₁	D₂	D₂	D₂
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	85	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	60	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4		3				
Fator kappa		0,2					
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂		19,5		5	1	2	3
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂							
O ₂ , kg/t.a.s.	20		6				
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.			6				
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²			0,15				
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.				2,5			
NaOH, kg/t.a.s.	15		12		2,5	2	1,5
Resultados	O	D_{HT}	(PO)	D₁	D₂	D₂	D₂
Consumo %	100,0	100,0	89,5	96,8	100,0	99,4	99,2
pH final	11,80	3,45	11,04	4,47	3,39	3,38	3,23
Número kappa	9,70	3,35	3,45	1,00	0,50		
Viscosidade, dm ³ /kg	1046	953	861	844	819	805	802
Alvura % ISO	50,7	69,5	85,8	89,0	89,7	90,3	90,5
Amarelecimento	34,5	19,7	9,68	7,66	6,47	6,16	5,86
Coordenada de cor L*	78,40	92,11	97,02	97,80	97,69	97,78	97,87
Coordenada de cor a*	2,86	0,98	-0,19	-0,29	-0,52	-0,47	-0,43
Coordenada de cor b*	16,0	10,05	5,30	4,27	3,60	3,59	3,80
Saturação de cor c*	16,3	10,10	5,30	4,28	3,73	3,61	3,80
Angulo h*	79,9	84,5	92,1	93,9	98,0	98,4	98,5
Alvura Revertida % ISO	46,3	67,5	83,9	85,9	86,5	87,5	87,5
DR457, %ISO	4,37	2,02	1,90	3,03	3,22	2,80	3,00
Db*	5,67	0,77	1,85	1,05	0,73	0,85	0,81
NPC	7,13	1,14	0,37	0,47	0,46	0,37	0,39
Amarelecimento	38,70	21,16	13,48	9,70	8,34	6,55	6,40
Coordenada de cor L*	85,0	91,59	93,14	97,13	97,46	97,40	97,45
Coordenada de cor a*	3,10	1,10	-0,11	-0,47	-0,48	-0,54	-0,53
Coordenada de cor b*	21,7	10,82	7,15	5,31	4,64	4,43	4,72
Saturação de cor C*	22,5	10,88	7,13	5,33	4,67	3,79	3,71
Angulo h*	77,3	84,18	87,20	95,03	95,97	98,36	98,45
AHexA's, mmol/kg	52,10	16,30	16,60	8,00	4,79	2,77	1,14
Carboxila, meq/100g	10,70	4,19	6,92	6,00	6,02	5,50	5,51
Carbonila, n. Cobre	0,07	0,33	0,24	0,27	0,30	0,27	0,31
Xilanas, %	13,52	13,52	12,90	12,90		12,80	
Número de permanganato					1,00	0,50	1,45
Lignina solúvel em H ₂ SO ₄ , %						0,11	
OX, mg/kg						165,00	
Metais, ppm		INICIAL			FINAL		
Fe		19,4			8,75		
Mn		8,36			0,76		
Cu		0,62			0,58		
Ca		1167			94,0		
Mg		96,2			20,5		

Tabela 14B – Resultados do branqueamento pela seqüência OD_{HT}(PO)DP

Condições e Resultados	O	D_{HT}	(PO)	D₁	P	P	P
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	85	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	60	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4		3				
Fator kappa		0,2					
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂		19,5		5			
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂							
O ₂ , kg/t.a.s.	20		6				
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.			6		2	4	8
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²			0,15				
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.				2,5			
NaOH, kg/t.a.s.	15		12		6	7	8
Resultados	O	D_{HT}	(PO)	D₁	P	P	P
Consumo %	100,00	100,00	80,27	95,21	95,41	98,47	98,85
pH final	11,80	3,40	10,89	4,64	11,48	11,50	11,52
Número kappa	9,70	3,35	2,52				
Viscosidade, dm ³ /kg	1045,9	1011,2	906,01	829,16	799,0	802,5	701,0
Alvura % ISO	50,67	69,17	86,32	89,12	90,72	91,18	91,85
Amarelecimento	34,49	19,77	9,24	7,51	4,97	4,69	4,69
Coordenada de cor L*	78,4	91,95	97,12	97,81	97,76	97,86	98,13
Coordenada de cor a*	2,86	1,02	-0,25	-0,29	-0,54	-0,56	-0,43
Coordenada de cor b*	16,03	10,06	5,10	4,19	2,90	2,74	2,70
Saturação de cor c*	16,28	10,11	5,10	4,20	2,95	2,82	2,74
Angulo h*	79,86	84,19	92,76	93,95	101,54	101,78	98,96
Alvura Revertida % ISO	46,30	66,90	84,30	86,24	88,90	90,08	89,80
DR457, %ISO	4,37	2,27	2,01	2,87	1,82	1,10	2,05
D b*	5,67	0,63	2,11	1,05	0,92	0,81	0,55
NPC	7,13	1,32	0,38	0,43	0,22	0,12	0,22
Amarelecimento	38,70	21,20	13,54	9,53	6,64	6,24	5,61
Coordenada de cor L*	85,0	91,50	93,12	97,22	96,39	97,88	96,21
Coordenada de cor a*	3,10	1,00	-0,12	-0,49	-0,23	-0,42	-0,24
Coordenada de cor b*	21,70	10,69	7,21	5,24	3,82	3,56	3,25
Saturação de cor C*	22,50	10,74	7,21	5,26	3,81	3,57	3,27
Angulo h*	77,30	84,67	88,18	95,32	90,61	96,81	92,66
AHexA's, mmol/kg	52,10	16,30	16,50	14,00	12,20	9,73	9,62
Carboxila, meq/100g	10,70	4,19	6,92	6,00	6,14	6,79	6,41
Carbonila, n. Cobre	0,07	0,33	0,24	0,27	0,20	0,24	0,22
Xilanas, %	13,5	13,5	12,9	12,9	12,7		
Número de permanganato					1,4	1,7	1,4
Lignina solúvel em H ₂ SO ₄ , %					0,14		
OX, mg/kg					81		
Metais, ppm		INICIAL			FINAL		
Fe		19,4			11,3		
Mn		8,4			1,4		
Cu		0,6			0,95		
Ca		1167			310		
Mg		96,1			118		

Tabela 15B – Resultados do branqueamento pela seqüência OA/D(PO)DD

Condições e Resultados	O	A	D	(PO)	D₁	D₂	D₂	D₂
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	120	60	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4			3				
Fator kappa			0,2					
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂			19,5		5	1	2	3
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂								
O ₂ , kg/t.a.s.	20			6				
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.				6				
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²				0,15				
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.		11			2			
NaOH, kg/t.a.s.	15		1	12		2,5	2	1,5
Resultados	O	A/D	(PO)	D₁	D₂	D₂	D₂	
Consumo %	100,0	100,0	87,22	98,00	96,94	97,71	94,90	
pH final	11,80	2,30	11,04	4,05	3,90	3,60	3,50	
Número kappa	9,10	3,68	2,87	1,75	1,20			
Viscosidade, dm ³ /kg	1046	1003	853	846	854	833	789	
Alvura % ISO	50,67	66,99	83,52	87,81	89,57	90,42	90,86	
Amarelecimento	34,49	22,20	11,65	8,89	6,42	6,27	6,00	
Coordenada de cor L*	72,40	91,57	96,60	97,66	97,35	97,52	97,44	
Coordenada de cor a*	2,86	1,10	-0,13	-0,33	-0,31	-0,32	-0,30	
Coordenada de cor b*	16,03	11,36	6,37	4,97	3,55	3,31	3,12	
Saturação de cor c*	16,28	11,72	6,37	4,98	3,72	3,48	3,28	
Angulo h*	79,86	84,49	91,17	93,76	96,31	96,49	96,39	
Alvura Revertida % ISO	46,8	62,8	81,3	84,3	86,2	88,3	89,3	
D R457, %ISO	3,87	4,15	2,19	3,47	3,4	2,16	1,54	
D b*	5,67	1,3	2,39	1,27	0,89	0,83	0,78	
NCP	6,24	2,85	0,52	0,61	0,51	0,27	0,18	
Amarelecimento	38,7	25	15,1	11,3	8,03	7,84	7,51	
Coordenada de cor L*	14,6	90,1	92,7	96,9	97,4	97,5	97,4	
Coordenada de cor a*	3,1	1,34	-0,07	-0,51	-0,35	-0,32	-0,3	
Coordenada de cor b*	21,7	12,7	8,76	6,23	4,43	4,13	3,9	
Saturação de cor C*	22,5	12,7	8,65	6,25	4,45	4,15	3,91	
Angulo h*	77,3	83,9	83,6	94,7	94,5	94,5	94,4	
AHex's, mmol/kg	51,9				9,14	6,38	2,53	
Carboxila, meq/100g	10,7				6,17	6,28	5,62	
Carbonila, g de Cu ₂ O/100g	0,07				0,3	0,26	0,31	
Xilanas, %	13,2					13,2		
Número de permanganato					1,5	1,1	0,8	
Lignina Solúvel em H ₂ SO ₄ , %						0,16		
OX, mg/kg						139		
Metais, ppm			Inicial				Final	
Fe			19,4				5,76	
Mn			8,4				0,18	
Cu			0,6				0,26	
Ca			1164				42,2	
Mg			96,1				25,8	

Tabela 16B – Resultados do branqueamento pela seqüência O(AD)(PO)DP

Condições e Resultados	O	A	D	(PO)	D ₁	P	P	P
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	120	60	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4			3				
Fator kappa			0					
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂			20		4			
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂								
O ₂ , kg/t.a.s.	20			6				
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.				6		2	4	8
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²				0				
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.		11			1			
NaOH, kg/t.a.s.	15			12		6	7	8
Resultados	O	A/D	(PO)	D ₁	P	P	P	
Consumo %	100	100	77,6	84,7	88,5	93,5	93,5	
pH final	11,80	2,30	11,04	4,05	11,40	11,45	11,38	
Número kappa	9,70	3,68	2,87	1,75				
Viscosidade, dm ³ /kg	1046	1003	976	859	852	810	734	
Alvura % ISO	50,7	67,0	83,5	87,8	90,0	90,0	90,7	
Amarelecimento	34,49	22,20	11,65	8,89	4,97	6,39	5,78	
Coordenada de cor L*	16,02	91,57	96,60	97,66	97,66	97,87	97,95	
Coordenada de cor a*	2,86	1,10	-0,13	-0,33	-0,57	-0,44	-0,47	
Coordenada de cor b*	16,03	11,36	6,37	4,97	2,91	3,63	3,33	
Saturação de cor c*	16,28	11,72	6,37	4,98	2,97	3,66	3,35	
Angulo h*	79,9	84,5	91,2	93,8	102,2	96,9	98,0	
Alvura Revertida, % ISO	46,8	62,8	81,3	84,3	88,3	87,6	88,4	
Δ R457, %ISO	3,87	4,15	2,19	3,47	1,71	2,47	2,29	
Δ b*	5,67	1,30	2,39	1,27	1,65	1,17	1,16	
NCP	6,24	2,85	0,52	0,61	0,22	0,33	0,28	
Amarelecimento	38,70	24,99	15,12	11,27	8,12	8,62	7,89	
Coordenada de cor L*	14,60	90,11	92,70	96,88	97,65	97,47	97,65	
Coordenada de cor a*	3,10	1,34	-0,07	-0,51	-0,38	-0,31	-0,53	
Coordenada de cor b*	21,70	12,66	8,76	6,23	4,56	4,80	4,49	
Saturação de cor C*	22,50	12,73	8,65	6,25	4,58	4,81	4,52	
Angulo h*	77,30	83,95	83,61	94,72	94,85	93,73	96,74	
AHex's, mmol/kg	51,90	26,00	26,00	20,00	15,42	15,48	15,06	
Carboxila, meq/100g	10,70	4,91	5,50	5,50	6,62	7,28	7,11	
Carbonila, g de Cu2O/100g	0,07	0,53	0,40	0,42	0,20	0,27	0,27	
Xilanas, %	13,20				13,20			
Número de permanganato					1,75	1,85	1,90	
Lignina Solúvel em H ₂ SO ₄ , %					0,19			
OX, mg/kg						86		
Metais, ppm			Inicial			Final		
Fe			19,4			8,48		
Mn			8,4			1,08		
Cu			0,6			0,65		
Ca			1164			196,4		
Mg			96,1			72,6		

Tabela 17B – Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência O(DC)(PO)DD

Condições e Resultados	O		(DC)		(PO)		D ₁		D ₂ (Carga 1Kg/t.a.s.)		D ₂ (Carga 2 kg/t.s.a.)		D ₂ (Carga 3 kg/t.s.a.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A1	B1	A2	B2	A3	B3
Consist., %	10	10	4	4	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	100	50	50	85	85	70	70	70	70	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	30	30	60	60	120	120	120	120	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4	4	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	5,9	5,9	-	-	5	5	1	1	2	2	3	3
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	13,7	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/t.a.s.	20	20	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²	-	-	-	-	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	-	-	2,5	2,5	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t.a.s.	15	15	-	-	13	13	-	-	2,5	2,5	2	2	1,5	1,5
Resultados	O(A)	O(B)	(DC)(A)	(DC)(B)	(PO)(A)	(PO)(B)	D₁(A)	D₁(B)	D₂(A1)	D₂(B1)	D₂(A2)	D₂(B2)	D₂(A3)	D₂(B3)
Consumo %	100	100	100	100	78,07	83,68	90,42	90,42	100,00	100,00	98,72	100,00	99,20	98,40
pH final	11,8	11,8	2,37	2,39	10,2	10,4	3,5	3,6	3,5	3,6	3,8	3,8	3,6	3,5
Número kappa	9,7	9,7	3,03	3	0,78	0,83								
Viscosidade, dm ³ /kg	1045,9	1045,9	1021,0	1021,0	946,8	946,8	915	915	856,1	856,1	897	897	840	840
Alvura, % ISO	50,67	50,67	66,76	66,91	85,07	84,13	88,85	89,07	89,3	89,542	89,901	90,018	90,232	90,304
Amarelecimento	34,498	34,49	21,48	21,48	10,86	10,85	7,47	7,39	6,172	6,26	6,108	6,618	6,038	6,192
Coordenada de cor L*	16,02	16,02	91,17	91,17	97,01	96,92	97,69	97,76	97,40	97,59	97,74	97,81	97,84	97,93
Coordenada de cor a*	2,86	2,86	1,32	1,32	0,057	0,06	-0,211	-0,214	-0,367	-0,394	-0,440	-0,315	-0,412	-0,381
Coordenada de cor b*	16,03	16,03	10,82	10,82	5,87	5,87	4,13	4,08	3,47	3,54	3,38	3,54	3,40	3,51
Saturação de cor c*	16,28	16,28	10,02	10,98	5,87	5,87	4,14	4,09	3,50	3,56	3,50	3,54	3,42	3,53
Angulo h*	79,86	79,86	83,01	83,01	89,45	89,36	92,91	92,99	96,05	96,36	97,26	94,95	96,94	96,21
Alvura revertida, % ISO	46,3	46,29	60,15	60,32	83,79	82,87	85,78	85,76	85,654	86,278	85,954	86,418	86,34	86,418
Δ R ₄₅₇ , % ISO	4,37	4,38	6,61	6,59	1,28	1,26	3,07	3,31	3,65	3,26	3,95	3,60	4,02	3,89
Δ R ₄₅₇ , % ISO														
NCP	7,13	7,15	4,93	4,87	0,26	0,27	0,48	0,51	0,56	0,48	0,58	0,51	0,57	0,55
Amarelecimento	38,71	38,68	28,21	29,21	10,70	10,69	9,28	9,29	8,4	8,4	8,5	8,5	8,4	8,4
Coordenada de cor L*	14,6	14,6	88,64	88,69	95,56	95,46	96,95	97	96,9	96,9	96,4	96,4	96,5	96,5

Tabela 17B, Cont.

Estádio	O	O	(DC)	(DC)	(PO)	(PO)	D ₁	D ₁	D ₂ (Carga 1Kg/t.s.a.)		D ₂ (Carga 2 kg/t.s.a.)		D ₂ (Carga 3 kg/t.s.a.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A1	B1	A2	B2	A3	B3
Coordenada de cor a*	3,11	3,12	2,51	2,776	0,06	0,06	-0,23	-0,23	-0,50	-0,50	-0,50	-0,50	-0,50	-0,50
Coordenada de cor b*	21,7	21	13,73	14,211	5,79	5,78	5,026	5,037	4,70	4,70	4,60	4,60	4,50	4,50
Saturação de cor C*	22,5	22,4	13,958	14,479	5,79	5,78	5,032	5,042	4,70	4,70	4,60	4,60	4,50	4,50
Angulo h*	77,3	77,3	79,64	78,945	88,11	88,02	92,7	92,661	96,8	96,8	96,3	96,2	96,6	96,6
Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg	51,9	52,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,07	0,05	0,147	0,03	0,07	0,15
Carboxila, meq/100g	10,7	10,7	4,91	4,91	5,49	5,49	5,5	5,5	5,5	5,58	5,79	5,07	5,33	5,28
Carbonila, g de Cu2O/100g	0,07	0,07	0,53	0,53	0,38	0,38	0,42	0,42	0,36	0,42	0,31	0,37	0,37	0,38
Xilanas, %			13,12	13,12	13,12	13,12	13,12	13,12			13,03	13,03		
Número de permanganato									0,2	0,2	0,6	0,8	1	1,8
Lignina Solúvel em H ₂ SO ₄ , %											0,13	0,11		
OX, mg/kg											300	319		
Metais, ppm	Polpa Marrom						Polpa Branqueada							
Fe	24,16			14,62							8,15	7,48		
Mn	8,32			8,40							0,19	0,18		
Cu	0,73			0,51							0,27	0,26		
Ca	1093			1141							11,50	11,50		
Mg	98			94,25							9,75	8,25		

Tabela 18B – Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência O(DC)(PO)DP

Condições e Resultados	O		(DC)		(PO)		D ₁		P ₂ (Carga 1kg/t.a.s.)		P ₂ (Carga 2 kg/t.a.s.)		P ₂ (Carga 4 kg/t.a.s.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A1	B1	A2	B2	A3	B3
Consist., %	10	10	4	4	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	100	50	50	85	85	70	70	70	70	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	30	30	60	60	120	120	120	120	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4	4	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	5,9	5,9	-	-	5	5	1	1	2	2	4	4
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	13,7	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/t.a.s.	20	20	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
Pressão inicial, atm	-	-	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²	-	-	-	-	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	-	-	2,5	2,5	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t.a.s.	15	15	-	-	13	13	-	-	6	6	7	7	8	8
Resultados	O(A)	O(B)	(DC)(A)	(DC)(B)	(PO) (A)	(PO) (B)	D (A)	D (B)	P (A1)	P (B1)	P (A2)	P (B2)	P (A3)	P (B3)
Consumo %	100	100	99,02	99,34	79,60	84,19	88,82	92,01	98,47	98,47	100,00	100,00	100,00	100,00
pH final	11,8	11,8	2,6	2,6	10,24	9,92	3,5	3,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Número kappa	9,7	9,7	3,34	3,13	0,84	0,81								
Viscosidade, dm ³ /kg	1046	1046	1011	1011	949	949	912	912	893	893	846	846	752	752
Alvura, % ISO	50,67	50,67	66,83	66,75	85,03	85,24	89,99	88,91	90,38	90,28	92,016	90,962	91,80	91,02
Amarelecimento	34,49	34,49	21,48	21,48	8,98	9,45	6,66	7,82	5,12	5,78	4,93	4,80	4,42	4,69
Coordenada de cor L*	16,02	16,02	91,174	91,174	97,012	97,012	97,909	97,775	97,862	97,846	98,039	97,877	97,961	97,679
Coordenada de cor a*	2,86	2,86	1,32	1,32	0,057	0,057	-0,28	-0,27	-0,36	-0,35	-0,39	-0,29	-0,38	-0,29
Coordenada de cor b*	16,02	16,02	10,81	10,81	5,87	5,87	3,72	4,23	2,95	3,18	2,67	2,60	2,55	2,46
Saturação de cor c*	16,28	16,28	10,01	10,98	5,87	5,87	3,73	4,24	2,81	3,08	2,69	2,61	2,57	2,48
Angulo h*	79,86	79,86	83,02	83,02	89,45	89,45	94,29	93,63	97,28	96,49	98,16	96,48	98,47	97,10

Tabela 18B, Cont.

Condições e Resultados	O		(DC)		(PO)		D ₁		P ₂ (Carga 1kg/t.a.s.)		P ₂ (Carga 2 kg/t.a.s.)		P ₂ (Carga 4 kg/t.a.s.)			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A1	B1	A2	B2	A3	B3		
Alvura revertida % ISO	46,3	46,3	65,15	65,52	83,75	83,96	86,99	85,91	89,58	88,34	90,41	89,778	90,15	89,63		
ΔR_{457} , % ISO	4,37	4,38	6,61	6,59	1,28	4,37	4,37	1,68	1,23	1,28	1,28	3,00	3,00	0,80		
NCP	7,13	7,15	4,93	4,87	0,26	7,13	7,13	1,09	0,79	0,26	0,25	0,42	0,46	0,09		
Amarelecimento	38,71	38,68	28,21	29,21	8,845	9,308	8,42	9,55	6,322	6,21	5,466	6,064	5,7	5,644		
Coordenada de cor L*	14,6	14,6	88,64	88,69	95,55	95,55	97,23	97,10	97,64	97,44	97,70	97,65	97,72	97,49		
Coordenada de cor a*	3,11	3,12	2,51	2,77	0,05	0,05	-0,29	-0,31	-0,34	-0,47	-0,47	-0,38	-0,46	-0,37		
Coordenada de cor b*	21,7	21	13,73	14,211	5,786	5,786	4,592	5,2	3,5556	3,4806	3,1952	3,4258	3,2482	3,1566		
Saturação de cor C*	22,5	22,4	13,96	14,48	5,79	5,79	4,60	5,21	3,56	3,57	3,17	3,44	3,31	3,19		
Angulo h*	77,3	77,3	79,64	78,94	88,10	88,10	93,71	93,44	95,52	97,74	98,64	96,38	98,12	96,79		
Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg	51,9	52,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,07	0,05	0,63		0,415			
Carboxila, meq/100g	10,7	10,7	4,91	4,91	5,49	5,49	5,5	5,5	5,85	5,85	5,53	5,79	5,63	5,57		
Carbonila, g de Cu ₂ O/100g	0,07	0,07	0,53	0,53	0,38	0,38	0,42	0,42	0,22	0,22	0,26	0,26	0,27	0,27		
Xilanas, %			13,12	13,12	13,12	13,12	13,12	13,12	13,6	13,6						
Número de permanganato									0,2	0,2	0,8	1,1	0,2	0,8		
Lignina Solúvel em H ₂ SO ₄ , %									0,07	0,07						
OX, mg/kg									277	290						
Metais, ppm	Polpa Marrom								Polpa Branqueada							
Fe	24,16				14,62				9,2	11,74						
Mn	8,32				8,40				0,88	0,90						
Cu	0,73				0,51				1,02	0,57						
Ca	1093				1141				229	186						
Mg	98				94,25				106,75	101,00						

Tabela 19B – Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OD(PO)DD

Condições e Resultados	O		D		(PO)		D ₁		D ₂ (Carga 1kg/t.a.s.)		D ₂ (Carga 2kg/t.a.s.)		D ₂ (Carga 3kg/t.a.s.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	100	50	50	85	85	70	70	70	70	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	60	60	60	60	120	120	120	120	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4	4	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	19,5	19,5	-	-	5	5	1	1	2	2	3	3
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/t.a.s.	20	20	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²	-	-	-	-	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	-	-	3	3	-	-	2,5	2,5	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t.a.s.	15	15	-	-	12	12	-	-	2,5	2,5	2	2	1,5	1,5
Resultados	O	O	D	D	(PO)	(PO)	D₁	D₁	D₂	D₂	D₂	D₂	D₂	D₂
Consumo %	100	100	100,00	100,00	81,26	79,27	95,21	98,40	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
pH final	11,8	11,8	3,53	3,48	10,83	10,8	4,55	4,27	3,58	3,45	3,14	3,16	2,9	3,1
Número kappa	9,7	9,7	3,72	3,7	3,4	3,4	2,9	3,1	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, dm ³ /kg	1045,9	1045,9	1011,4	1011,4	960,0	960,0	941,0	941,0	903,4	903,8	907,8	907,8	889,4	889,4
Alvura % ISO	50,67	50,6	71,5	71,2	85,3	85,7	89,2	88,8	88,9	89,1	89,4	90,9	90,3	90,2
Amarelecimento	34,5	34,5	19,4	19,9	10	10	7,3	8,06	7,16	7,21	6,72	7,21	6,67	6,70
Coordenada de cor L*	16,02	16,02	93,13	93,13	96,75	96,21	97,83	97,59	97,4	97,5	97,5	97,4	97,6	97,7
Coordenada de cor a*	2,86	2,86	0,64	0,69	-0,065	-0,03	-0,31	-0,27	-0,30	-0,33	-0,30	-0,30	-0,30	-0,25
Coordenada de cor b*	16,02	16,02	10,16	10,41	5,75	6,07	4,10	4,48	3,78	3,81	3,55	2,59	3,46	3,55
Saturação de cor c*	16,28	16,28	10,18	10,43	5,86	60,21	4,12	4,49	3,79	3,82	3,56	3,79	3,47	3,56
Angulo h*	79,86	79,86	86,37	86,22	90,96	90,42	94,42	93,53	94,67	95,06	95,11	94,63	95,04	94,07
Alvura Revertida % ISO	46,3	46,3	65,92	66,32	83,948	85,3	85,7	84,69	86,224	86,428	86,606	86,31	86,77	86,97

Tabela 19B, Cont.

Condições e Resultados	O		D		(PO)		D ₁		D ₂ (Carga 1kg/t.a.s.)		D ₂ (Carga 2kg/t.a.s.)		D ₂ (Carga 3kg/t.a.s.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
ΔR_{457} , % ISO	4,37	4,30	5,58	4,88	1,35	0,40	3,50	4,11	2,68	2,67	2,79	4,59	3,53	3,23
NCP	7,13	7,03	3,13	2,73	0,27	0,07	0,54	0,68	0,41	0,40	0,41	0,63	0,49	0,44
Amarelecimento	38,71	38,71	24,05	23,65	11,369	9,664	10,03	11	9,044	7,77	8,75	8,97	7,918	8,616
Coordenada de cor L*	14,6	14,6	91,60	91,68	92,97	90,18	97,16	97,02	97,01	96,76	97,08	97,03	96,88	97,17
Coordenada de cor a*	3,11	3,11	1,21	1,18	-0,145	-0,015	-0,514	-0,648	-0,397	-0,705	-0,320	-0,425	-0,255	-0,05
Coordenada de cor b*	21,7	21,7	12,38	12,17	7,05	7,48	5,45	6,07	5,05	6,05	4,86	4,97	4,66	4,67
Saturação de cor C*	22,5	22,5	12,45	12,24	7,08	7,39	5,47	6,10	5,06	4,53	4,85	5,04	4,36	4,678
Angulo h*	77,3	77,3	84,39	84,47	87,69	77,17	95,4	96,08	94,5	99,13	93,76	94,86	93,87	90,7
Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg	51,9	52,3	22,1	22,3	24,4	24,3	15,3	15,1	8,29	8,56	5,09	5,06	3,43	1,14
Carboxila, meq/100g	10,7	10,7	6,65	6,65	6,83	6,83	5,29	5,29	6,4	6,61	5,09	5,11	5,29	5,46
Carbonila, g de Cu ₂ O/100g	0,07	0,07	0,36	0,36	0,15	0,15	0,22	0,22	0,25	0,22	0,27	0,29	0,33	0,31
Xilanas, %			13,09	12,99	13,08	12,77	11,43	12,65			12,92	13,08		
Número de permanganato									1,3	1,3	0,9	1	0,4	0,4
Lignina Solúvel em H ₂ SO ₄ , %											0,13	0,13		
OX, mg/kg											183	180		
Metais, ppm	Polpa Marrom													
Fe	24,16	14,62									6,79	12,97		
Mn	8,32	8,40									0,37	0,72		
Cu	0,73	0,51									0,06	0,05		
Ca	1093	1141									62,5	91,25		
Mg	98	94,25									12,50	14,75		

Tabela 20B – Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OD(PO)DP

Estádio	O		D		(PO)		D		P (Carga 2 kg/t.a.s.)		P (Carga 4 kg/t.a.s.)		P (Carga 8 kg/t.a.s.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Condições e Resultados														
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	100	50	50	85	85	70	70	70	70	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	60	60	60	60	120	120	120	120	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4	4	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	19,5	19,5	-	-	5	5	2	2	4	4	8	8
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/t.a.s.	20	20	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²	-	-	-	-	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	-	-	3	3	-	-	2,5	2,5	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t.a.s.	15	15	-	-	12	12	-	-	2,5	2,5	2	2	1,5	1,5
Resultados	O (A)	O (B)	D(A)	D(B)	(PO)(A)	(PO)(B)	D(A)	D(B)	P(A1)	P(B1)	P(A2)	P(B2)	P(A3)	P(B3)
Consumo %	100	100	100,00	100,00	85,72	82,15	98,00	98,00	96,94	98,47	95,41	96,94	95,79	95,41
pH final	11,8	11,8	3,5	3,2	11	10,7	4,6	4,2	11	11,4	10,8	11	11,2	10,8
Número kappa	9,7	9,7	3,8	3,8	3,5	3,4	3,0	3,0	x	x	x	x	x	x
Viscosidade, dm ³ /kg	1045,9	1045,9	1032,5	1032,5	968,6	968,6	861,0	861,0	899,3	899,3	821,1	821,1	803,8	803,8
Alvura % ISO	50,67	50,67	71,4	70,9	85,46	86,27	88,75	88,52	90,82	89,69	91,39	91,52	91,81	91,86
Amarelecimento	34,49	34,49	20,08	19,9	9,9	9,9	7,72	7,9	5,26	6,35	4,8	5,05	4,74	4,85
Coordenada de cor L*	16,02	16,02	93,29	93,45	96,92	97,29	97,71	97,7	97,89	97,60	97,98	98,22	98,14	98,18
Coordenada de cor a*	2,86	2,86	0,66	0,69	-0,078	-0,079	-0,29	-0,30	-0,51	-0,32	-0,50	-0,47	-0,48	-0,50
Coordenada de cor b*	16,02	16,02	10,52	10,43	5,38	5,42	4,30	4,44	3,04	3,30	2,79	2,93	2,75	2,82
Saturação de cor c*	16,28	16,28	10,54	10,45	5,38	5,42	4,31	4,45	3,08	3,32	2,84	2,97	2,79	2,87
Angulo h*	79,86	79,86	86,42	86,21	90,83	90,41	93,93	93,86	99,57	95,64	100,17	99,28	99,95	100,09

Tabela 20B – Cont .

Estádio	O		D		(PO)		D		P (Carga 2 kg/t.a.s.)		P (Carga 4 kg/t.a.s.)		P (Carga 8 kg/t.a.s.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Alvura Revertida % ISO	46,3	46,3	66,44	66,14	84,41	83,21	85,14	84,81	89,24	88,27	89,73	90,03	90,18	90,01
ΔR_{457} , % ISO	4,37	4,37	4,96	4,76	1,05	3,06	3,61	3,71	1,57	1,42	1,66	1,49	1,63	1,85
NCP	7,13	7,13	2,75	2,70	0,20	0,60	0,58	0,62	0,18	0,19	0,18	0,16	0,17	0,19
Amarelecimento	38,71	38,71	23,52	23,04	11,583	11,687	10,48	10,85	6,99	6,104	6,7	6,82	5,69	6,41
Coordenada de cor L*	14,6	14,6	91,72	91,40	92,57	93,35	97,09	97,05	97,75	97,05	97,85	98,03	97,96	97,89
Coordenada de cor a*	3,11	3,11	1,08	1,04	-0,11	-0,11	-0,58	-0,65	-0,48	-0,59	-0,47	-0,48	-0,56	-0,54
Coordenada de cor b*	21,7	21,7	12,13	11,85	7,03	7,35	5,70	5,93	3,97	5,27	3,82	3,72	3,09	4,32
Saturação de cor C*	22,5	22,5	12,187	11,899	7,020	7,369	5,728	5,974	4,0078	3,5692	3,8484	3,9246	3,3534	3,7294
Angulo h*	77,3	77,3	84,883	84,991	87,816	87,160	95,806	96,311	96,8874	99,839	97,0678	97,0078	100,2696	98,3734
Acidos Hexenurônicos, mmol/kg	51,9	52,3	22,1	22,3	24,4	24,3	15,3	15,1	16,09	15,77	15,98	15,11	15,62	15,62
Carboxila, meq/100g	10,7	10,7	6,65	6,65	6,83	6,83	5,29	5,29	6,4	6,61	7,44	7,01	6,96	6,9
Carbonila, g de Cu ₂ O/100g	0,07	0,07	0,36	0,36	0,15	0,15	0,22	0,22	0,25	0,22	0,16	0,24	0,17	0,20
Xilanas, %			13,09	12,99	13,08	12,77	11,43	12,65	13,01	12,78				
Número de permanganato									2	1,8	1,8	0,9	0,6	0,6
Lignina Solúvel em H ₂ SO ₄ , %									0,15	0,16				
OX, mg/kg									134	138				
Metais, ppm	Polpa Marrom													
Fe	24,16	14,62							14,94	14,67				
Mn	8,32	8,40							1,80	1,70				
Cu	0,73	0,51							0,40	0,27				
Ca	1093	1141							242,75	235,75				
Mg	98	94,25							81,50	76,25				

Tabela 21B – Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OD_{HT}(PO)DD

Estádio	O		D _{HT}		(PO)		D ₁		D ₂ (Carga 1kg/t.a.s.)		D ₂ (Carga 2kg/t.a.s.)		D ₂ (Carga 3kg/t.a.s.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Condições e resultados														
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	100	95	95	85	85	70	70	70	70	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	120	120	60	60	120	120	120	120	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4	4	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	19,5	19,5	-	-	5	5	1	1	2	2	3	3
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/t.a.s.	20	20	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ . 7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²	-	-	-	-	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	-	-	2,5	2,5	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t.a.s.	15	15	-	-	12	12	-	-	2,5	2,5	2	2	1,5	1,5
Resultados	O(A)	O(B)	D_{HT}(A)	D_{HT}(B)	(PO)(A)	(PO)(B)	D(A)	D(B)	D(A1)	D(B1)	D(A2)	D(B2)	D(A3)	D(A3)
Consumo %	100	100	100	100	94,9	84,2	96,8	96,8	100	100	100	98,7	99,2	99,2
pH final	11,8	11,8	3,5	3,4	10,9	11,1	4,6	4,3	3,3	3,4	3,3	3,4	3,2	3,2
Número kappa	9,7	9,7	3,3	3,4	2,5	2,5	2,1	2,1	x	x	x	x	x	x
Viscosidade, dm ³ /kg	1045,9	1045,9	953	953	861,8	861,8	843,9	843,9	818,5	818,5	805,2	805,2	16,2	17
Alvura % ISO	50,67	50,67	69,27	69,71	86,01	85,5	88,9	89,02	89,7	89,8	90,3	90,3	90,5	90,5
Amarelecimento	34,5	34,5	19,7	19,6	9,77	9,7	7,7	7,6	6,5	6,4	6,2	6,1	5,84	5,9
Coordenada de cor L*	16,0	16,0	92,01	92,2	97,07	96,9	97,8	97,8	97,68	97,7	97,79	97,77	97,9	97,8
Coordenada de cor a*	2,8	2,86	1,003	0,95	-0,207	-0,18	-0,29	-0,29	-0,52	-0,51	-0,48	-0,47	-0,43	-0,43
Coordenada de cor b*	16,0	16,0	10,0	10,04	5,24	5,36	4,3	4,23	3,73	3,65	3,59	3,55	3,70	3,88
Saturação de cor c*	16,28	16,28	10,1	10,1	5,24	5,36	4,3	4,24	3,77	3,69	3,62	3,58	3,47	3,47
Angulo h*	79,86	79,86	84,31	84,60	92,26	91,93	93,85	93,96	98	97,95	97,54	97,54	97,08	97,11

Tabela 21B – Cont.

Estádio	O		D _{HT}		(PO)		D ₁		D ₂ (Carga 1kg/t.a.s.)		D ₂ (Carga 2kg/t.a.s.)		D ₂ (Carga 3kg/t.a.s.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Alvura Revertida % ISO	46,3	46,3	67,25	67,7	83,78	84,01	85,88	85,97	86,5	86,5	87,4	87,5	87,5	87,5
ΔR_{457} , % ISO	4,37	4,37	2,02	2,01	2,23	1,49	3,02	3,05	3,20	3,30	2,8	2,8	3,00	3,00
NCP	7,13	7,13	1,16	1,12	0,43	0,29	0,47	0,47	0,46	0,47	0,39	0,37	0,39	0,39
Amarelecimento	38,71	38,71	21,1	21,22	13,67	13,29	9,72	9,68	6,99	6,10	6,7	6,82	5,69	6,41
Coordenada de cor L*	14,6	14,6	91,42	91,74	92,94	93,33	97,09	97,16	97,76	97,05	97,85	98,03	97,96	97,89
Coordenada de cor a*	3,1	3,1	1,15	1,05	-0,13	-0,08	-0,46	-0,46	-0,48	-0,59	-0,47	-0,47	-0,56	-0,54
Coordenada de cor b*	21,7	21,7	10,77	10,87	7,06	7,23	5,31	5,30	3,97	3,83	3,82	3,89	4,73	3,72
Saturação de cor C*	22,5	22,5	10,828	10,928	7,086	7,169	5,335	5,329	4,0078	3,5692	3,8484	3,9246	3,3534	3,7294
Angulo h*	77,3	77,3	83,91	84,459	89,085	85,321	95,003	95,047	96,887	99,839	97,068	97,008	100,27	98,373
Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg	51,9	52,3	16,3	16,3	16,5	16,7	8	8	4,79	4,74	2,40	3,13	1,02	1,25
Carboxila, meq/100g	10,7	10,7	4,19	4,19	6,92	6,92	6	6	5,94	6,09	5,7	5,3	5,61	5,4
Carbonila, g de Cu ₂ O/100g	0,07	0,07	0,33	0,33	0,24	0,24	0,3	0,3	0,3	0,3	0,27	0,28	0,31	0,33
Xilanas, %			13,52	12,90	11,74	12,75					12,62	12,9		
Número de permanganato									1	1	0,2	0,8	1,9	1
Lignina Solúvel em H ₂ SO ₄ , %											0,11	0,11		
OX, mg/kg											160	169		
Metais, ppm	Polpa Marrom													
Fe	24,16	14,62									8,79	8,71		
Mn	8,32	8,40									0,73	0,79		
Cu	0,73	0,51									0,65	0,50		
Ca	1093	1141									107	81		
Mg	98	94,25									25,25	15,75		

Tabela 22B – Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OD_{HT}(PO)DP

Estádios	O		DHT		(PO)		D		P (Carga 2 kg/t.a.s.)		P (Carga 4 kg/t.a.s.)		P (Carga 8 kg/t.a.s.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Condições e resultados														
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	100	95	95	85	85	70	70	70	70	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	120	120	60	60	120	120	120	120	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4	4	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	19,5	19,5	-	-	5	5	2	2	4	4	8	8
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/t.a.s.	20	20	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²	-	-	-	-	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	-	-	2,5	2,5	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t.a.s.	15	15	-	-	12	12	-	-	2,5	2,5	2	2	1,5	1,5
Resultados	O(A)	O(B)	D_{HT}(A)	D_{HT}(B)	(PO)(A)	(PO)(B)	D(A)	D(B)	P(A1)	P(B1)	P(A2)	P(B2)	P(A3)	P(A3)
Consumo %	100	100	100	100	94,9	89,8	95,2	95,2	96,94	93,88	100	96,94	97,71	100
pH final	11,8	11,8	3,34	3,46	10,8	10,97	4,62	4,65	11,51	11,44	11,58	11,42	11,58	11,46
Número kappa	9,7	9,7	3,3	3,4	2,27	2,76	2,1	2,1	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, dm ³ /kg	27,4	27,3	24,63	25,69	19,46	19,57	15,85	16,58	14,5	15,7	15,1	15,3	11,8	12
Alvura % ISO	50,67	50,67	68,95	69,39	86,25	86,38	89,07	89,16	90,19	90,85	91,42	90,93	91,98	91,71
Amarelecimento	34,5	34,49	19,84	19,69	9,31	9,16	7,54	7,48	6,268	3,664	4,962	4,412	4,7	4,688
Coordenada de cor L*	16,02	16,02	91,85	92,05	97,11	97,13	97,81	97,81	98,01	97,51	98,04	97,68	98,19	98,08
Coordenada de cor a*	2,86	2,86	1,04	1,00	-0,23	-0,26	-0,29	-0,28	-0,53	-0,56	-0,537	-0,59	-0,43	-0,42
Coordenada de cor b*	16,03	16,03	10,09	10,03	5,133	5,06	4,20	4,16	3,60	2,18	2,87	2,60	2,71	2,69
Saturação de cor c*	16,28	16,28	10,15	10,08	5,14	5,07	4,22	4,2	3,65	2,26	2,93	2,72	2,74	2,73
Angulo h*	79,86	79,86	84,08	84,29	92,55	92,97	93,95	93,95	98,33	104,7	100,6	103	99,05	98,87

Tabela 22B, Cont.

Estádios	O		D _{HT}		(PO)		D		P (Carga 2 kg/t.a.s.)		P (Carga 4 kg/t.a.s.)		P (Carga 8 kg/t.a.s.)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Alvura Revertida % ISO	46,3	46,3	67	66,8	84,0	84,60	86,15	86,33	88,29	89,20	90,13	90,03	89,69	89,9
ΔR_{457} , % ISO	4,37	4,37	1,95	2,59	2,25	1,78	2,92	2,83	1,99	2,04	1,29	0,90	2,29	1,81
NCP	7,13	7,13	1,14	1,50	0,43	0,33	0,44	0,42	0,26	0,24	0,14	0,10	0,24	0,19
Amarelecimento	38,71	38,7	21,25	21,15	13,42	13,66	9,55	9,5	6,74	6,54	6,14	6,33	5,52	5,69
Coordenada de cor L*	14,6	14,6	91,52	91,47	93,30	92,94	97,2	97,2	94,9	97,9	97,9	97,9	97,67	94,74
Coordenada de cor a*	3,1	3,1	0,89	1,10	-0,11	-0,13	-0,47	-0,50	-0,04	-0,41	-0,42	-0,42	-0,44	-0,04
Coordenada de cor b*	21,7	21,7	10,62	10,75	7,35	7,064	5,23	5,25	3,88	3,70	3,51	3,59	3,14	3,36
Saturação de cor C*	22,5	22,5	10,66	10,81	7,333	7,086	5,25	5,27	3,89	3,73	3,51	3,62	3,19	3,33
Angulo h*	77,3	77,3	85,22	84,12	87,273	89,085	95,18	95,46	84,82	96,39	96,85	96,77	98,57	86,74
Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg	51,9	52,3	16,3	16,3	16,5	16,7	10	10	14,65	9,74	9,50	9,95	9,39	9,84
Carboxila, meq/100g	10,7	10,7	4,19	4,19	6,92	6,92	6	6	5,97	6,3	6,69	6,88	6,4	6,42
Carbonila, g de Cu ₂ O/100g	0,07	0,07	0,33	0,33	0,24	0,24	0,3	0,3	0,20	0,26	0,24	0,25	0,22	0,24
Xilanas, %			13,52	12,90	11,74	12,75			12,64	12,7				
Número de permanganato									1,8	1	2	1,4	1,3	1,4
Lignina Solúvel em H ₂ SO ₄ , %									0,14	0,12				
OX, mg/kg									82	80				
Metais, ppm	Polpa Marrom													
Fe	24,16	14,62							11,29	11,29				
Mn	8,32	8,40							1,42	1,42				
Cu	0,73	0,51							0,95	0,95				
Ca	1093	1141							310	310				
Mg	98	94,25							118	118				

Tabela 23B – Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OA/D(PO)DD

Condições e resultados	O	O	A	A	D	D	(PO)	(PO)	D	D	D	D	D	D	D	D
	AA	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Condições e ensaios	O	O	A	A	D	D	(PO)	(PO)	D	D	D	D	D	D	D	D
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	100	95	95	95	95	85	85	70	70	70	70	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	120	120	120	120	60	60	120	120	120	120	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4	4	-	-	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	-	-	19,5	19,5	-	-	5	5	1	1	2	2	3	3
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/t.a.s.	20	20	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²	-	-	-	-	-	-	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	-	-	11	11	-	-	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t.a.s.	15	15	-	-	1	1	12	12	-	-	2,5	2,5	2	2	1,5	1,5
Resultados	O (A)	O(B)	A/D(A)	A/D(B)	(PO) (A)	(PO) (B)	D(A)	D(B)	D(A)	D(B)	D(A)	D(B)	D(A)	D(B)		
Consumo %	100	100	100,0	100,0	86,89	87,55	100,0	100,0	100,0	93,9	96,9	98,5	94,9	94,9		
pH final	11,8	11,8	2,28	2,31	10,9	11,2	4	4,1	3,8	4	3,7	3,5	3,4	3,6		
Número kappa	9,7	9,7	3,63	3,73	2,95	2,79	1,5	2	x	x	x	x	x	x		
Viscosidade, dm ³ /kg	1047	1045	997	1009	852	854	849	844	864	844	831	834	780	797		
Alvura % ISO	50,7	50,7	67,4	66,6	83,3	83,7	87,4	88,2	89,6	89,5	90,4	90,4	90,7	91		
Amarelecimento	34,5	34,5	22	22,4	11,9	11,4	9,23	8,55	6,66	6,19	6,34	6,2	6,17	5,84		
Coordenada de cor L*	16	16	91,7	91,4	96,6	96,6	97,6	97,7	97,4	97,3	97,5	97,5	97,4	97,5		
Coordenada de cor a*	2,86	2,86	1,09	1,1	-0,11	-0,15	-0,32	-0,33	-0,33	-0,29	-0,32	-0,33	-0,31	-0,29		
Coordenada de cor b*	16	16	11,3	11,4	6,46	6,28	5,15	4,78	3,53	3,56	3,34	3,28	3,21	3,02		
Saturação de cor c*	16,3	16,3	11,9	11,6	6,46	6,28	5,16	4,79	3,7	3,74	3,5	3,47	3,37	3,18		

Tabela 23B, Cont.

Resultados	O (A)	O(B)	A/D(A)	A/D(B)	(PO) (A)	(PO) (B)	D(A)	D(B)	D(A)	D(B)	D(A)	D(B)	D(A)	D(B)
Angulo h*	79,9	79,9	84,5	84,5	91,0	91,4	93,5	94	96,9	95,7	96,3	96,7	96,4	96,4
Alvura Revertida, % ISO	46,3	47,3	63,3	62,4	81,3	81,4	84,1	84,6	86,8	85,5	88,3	88,3	89	89,7
D R457, %ISO	4,37	3,37	4,09	4,2	2,03	2,34	3,38	3,55	2,79	4	2,13	2,2	1,72	1,35
D b*	5,67	5,67	1,29	1,31	2,42	2,36	1,27	1,27	0,88	0,89	0,83	0,82	0,8	0,76
NCP	7,13	5,35	2,75	2,95	0,48	0,55	0,61	0,6	0,4	0,61	0,27	0,28	0,21	0,15
Amarelecimento	38,7	38,7	24,8	25,2	15,5	14,8	11,6	11	8,32	7,74	7,93	7,75	7,71	7,304
Coordenada de cor L*	14,6	14,6	90,4	89,9	92,8	92,6	96,9	96,9	97,4	97,3	97,5	97,5	97,4	97,48
Coordenada de cor a*	3,1	3,1	1,38	1,31	-0,1	-0,1	-0,5	-0,51	-0,41	-0,29	-0,32	-0,33	-0,31	-0,29
Coordenada de cor b*	21,7	21,7	12,6	12,8	8,9	8,6	6,4	6,04	4,42	4,45	4,17	4,09	4,01	3,781
Saturação de cor C*	22,5	22,5	12,6	12,8	8,8	8,6	6,4	6,07	4,44	4,46	4,19	4,11	4,03	3,792
Angulo h*	77,3	77,3	83,7	84,2	82,4	84,9	94,6	94,8	95,3	93,7	94,3	94,7	94,4	94,39
AHex's, mmol/kg	52,1	52,1	10	10	9	9	7	7	9	9,28	5,91	6,85	1,44	3,61
Carboxila, meq/100g	10,7	10,7	4,91	4,91	5,5	5,5	5,5	5,5	6,2	6,13	6,3	6,26	5,7	5,54
Carbonila, g de Cu ₂ O/100g	0,07	0,07	0,53	0,53	0,4	0,4	0,42	0,42	0,3		0,26		0,31	
Xilanas, %	13,2								13,2					
Número de permanganato									1,5	1,5	1	1,2	1,2	0,4
Lignina solúvel em H ₂ SO ₄ , %									0,16					
OX, mg/kg									139					
Metais, ppm	Inicial							Final						
Fe	19,4							5,76						
Mn	8,4							0,18						
Cu	0,6							0,26						
Ca	1164							42,13						
Mg	96,1							25,88						

Tabela 24B – Condições e resultados branqueamento de polpa pela seqüência OA/D(PO)DP

Condições e ensaios	O	O	A	A	D	D	(PO)	(PO)	D	D	P	P	P	P	P	P
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Consist., %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	100	95	95	95	95	85	85	70	70	70	70	70	70	70	70
Tempo, min.	120	120	120	120	120	120	60	60	120	120	120	120	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4	4	-	-	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	-	-	19,5	19,5	-	-	4	4	-	-	-	-	-	-
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/t.a.s.	20	20	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	-	-	6	6	-	-	2	2	4	4	8	8
MgSO ₄ . 7H ₂ O, kg/ t.a.s como Mg ⁺²	-	-	-	-	-	-	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	-	-	11	11	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t.a.s.	15	15	-	-	-	-	12	12	-	-	6	6	7	7	8	8
Resultados	O (A)	O(B)	A/D(A)	A/D(B)	(PO) (A)	(PO) (B)	D(A)	D(B)	P(A)	P(B)	P(A)	P(B)	P(A)	P(B)		
Consumo %	100	100	100,0	100,0	78,70	76,41	83,2	86,2	86,23	90,82	95,41	91,59	91,97	95,03		
pH final	11,8	11,8	2,28	2,31	10,9	11,2	4	4,1	11,5	11,4	11,5	11,4	11,3	11,4		
Número kappa	9,7	9,7	3,63	3,73	2,95	2,79	1,5	2	x	x	x	x	x	x		
Viscosidade, dm ³ /kg	1047	1045	997	1009	974	978	851	868	849	856	794	826	738	731		
Alvura % ISO	50,7	50,7	67,4	66,6	83,3	83,7	87,4	88,2	90,1	89,9	89,5	90,6	90,7	90,6		
Amarelecimento	34,5	34,5	22	22,4	11,9	11,4	9,23	8,55	3,66	6,28	6,52	6,27	5,88	5,69		
Coordenada de cor L*	16	16	91,7	91,4	96,6	96,6	97,6	97,7	97,5	97,8	97,7	98,1	98	97,9		
Coordenada de cor a*	2,86	2,86	1,09	1,1	-0,11	-0,15	-0,32	-0,33	-0,61	-0,53	-0,38	-0,5	-0,48	-0,46		
Coordenada de cor b*	16	16	11,3	11,4	6,46	6,28	5,15	4,78	2,2	3,61	3,67	3,6	3,37	3,29		
Saturação de cor c*	16,3	16,3	11,9	11,6	6,46	6,28	5,16	4,79	2,28	3,65	3,69	3,62	3,38	3,32		
Angulo h*	79,9	79,9	84,5	84,5	91,0	91,4	93,5	94	106	98,4	95,9	97,9	98	98		
Alvura Revertida, % ISO	46,3	47,3	63,8	62,9	81,3	81,4	84,1	84,6	87,7	88,9	87,4	87,7	88,7	88,1		

Tabela 24B, Cont.

Resultados	O (A)	O(B)	A/D(A)	A/D(B)	(PO) (A)	(PO) (B)	D(A)	D(B)	P(A)	P(B)	P(A)	P(B)	P(A)	P(B)
D R457, %ISO	4,37	3,37	3,58	3,69	2,03	2,34	3,38	3,55	2,45	0,97	2,13	2,81	2,06	2,51
D b*	5,67	5,67	1,29	1,31	2,42	2,36	1,27	1,27	1,97	1,34	1,11	1,23	1,01	1,31
NCP	7,13	5,35	2,37	2,56	0,48	0,55	0,61	0,6	0,33	0,12	0,3	0,36	0,25	0,32
Amarelecimento	38,7	38,7	24,8	25,2	15,5	14,8	11,6	11	7,39	8,86	8,61	8,64	7,72	8,066
Coordenada de cor L*	14,6	14,6	90,4	89,9	92,8	92,6	96,9	96,9	97,7	97,6	97,4	97,6	97,7	97,59
Coordenada de cor a*	3,1	3,1	1,38	1,31	-0,1	-0,1	-0,5	-0,51	-0,4	-0,36	-0,3	-0,33	-0,5	-0,56
Coordenada de cor b*	21,7	21,7	12,6	12,8	8,9	8,6	6,4	6,04	4,16	4,96	4,78	4,82	4,39	4,598
Saturação de cor C*	22,5	22,5	12,6	12,8	8,8	8,6	6,4	6,07	4,18	4,97	4,79	4,83	4,42	4,633
Angulo h*	77,3	77,3	83,7	84,2	82,4	84,9	94,6	94,8	95,5	94,2	93,5	93,9	96,6	96,91
AHex's, mmol/kg	51,9	51,9	26	26	26	26	20	20	14,7	16,2	14,4	16,6	13,7	16,4
Carboxila, meq/100g	10,7	10,7	4,91	4,91	5,5	5,5	5,5	5,5	6,42	6,81	7,23	7,33	6,88	7,34
Carbonila, g de Cu2O/100g	0,07	0,07	0,53	0,53	0,4	0,4	0,42	0,42	0,15	0,24	0,26	0,27	0,27	0,26
Xilanas, %	13,2	13,2							13,2					
Número de permanganato									1,4	2,1	1,7	2	1,8	2
Lignina Solúvel em H ₂ SO ₄ , %									0,19					
OX, mg/kg									86					
Metais, ppm	Inicial								Final					
Fe	19,4								8,48					
Mn	8,4								1,08					
Cu	0,6								0,65					
Ca	1164								196,38					
Mg	96,1								72,63					

APÊNDICE C

Tabela 1C – Compostos totais identificados por Pi-CG/EM em amostras de algodão e das polpas branqueadas por Z/ED₅P₁₅, Z/ED₁₅P₁₀ Z/ED₃₅ e D_{HT}EDD, quantificados por porcentagem de área

TR	Compostos Identificados	%ÁREA				
		Algodão	Z/ED ₅ P ₁₅	Z/ED ₁₅ P ₁₀	Z/ED ₃₅	D _{HT} EDD
4,151	Prop-2-en-1-ol	0,64	-	-	-	0,47
5,066	Ciclopentanona	-	0,10	0,10	-	-
5,393	Penta-2,4-dienal	0,40	1,31	-	-	-
6,644	Prop-1-eno-1-tiol	1,65	-	-	1,18	1,72
6,779	1-Acetoxipropan-2-ol	-	-	1,61	-	-
7,334	Ciclopent-3-en-2-ona	-	-	-	0,59	1,20
7,442	Ciclopent-2-en-1-ona	1,10	0,85	1,43	-	-
7,558	3,3-Dimetilbutan-2-ona	-	-	-	1,23	1,73
7,620	2-Metilciclopent-2-en-1-ona	-	-	0,38	-	-
7,695	1-Hidroxibutan-2-ona	-	1,50	1,76	-	-
7,896	Ciclopentanona	0,12	-	-	0,41	-
7,991	Vinilacrilato	-	-	-	0,41	-
8,277	Furfural	0,24	0,10	-	0,21	0,18
8,461	Ácido acético	4,16	4,33	4,86	3,05	4,09
8,772	Derivado do furfural	1,59	1,37	-	2,55	2,55
9,195	Ácido fórmico	3,25	-	-	3,33	2,48
9,958	5-Hidroxiptan-2-ona	0,46	0,37	0,56	0,27	0,39
10,254	5-Metilfurfural	1,07	0,46	0,56	0,93	0,82
10,401	Ciclopentano-1,3-diona	0,39	-	-	-	0,24
10,856	Ácido butanóico	0,99	-	0,60	0,22	0,53
10,927	Ácido prop-2-enóico	0,66	0,70	0,47	0,29	-
11,317	2-Furanocarbinol	0,04	1,14	1,26	1,91	1,08
11,651	5-Metil-2(5H)-furanona	0,37	0,26	-	0,22	0,32
11,759	3-Metil-5-metiliden-2(5H)-furanona	-	0,32	0,35	0,33	-
11,848	Ácido butan-2-enóico	0,12	0,07	-	-	-
11,912	Furano	0,17	-	-	-	-
12,145	3-Metil-2(5H)-furanona	0,56	0,28	0,25	-	-
12,316	Cicloex-2-eno-1,4-diona	0,16	0,15	0,15	0,12	-
12,614	2(5H)-Furanona	2,86	-	2,32	2,75	2,61
12,657	4-Hidroxibut-2-enóico ácido lactona	-	2,59	-	-	0,25
12,730	5-Metil-2(3H)-furanona	5,04	2,50	2,79	3,04	3,74
13,019	3,5-Dimetilciclopentenolona	-	0,30	0,38	-	0,32
13,231	Cicloex-1-en-3-ol	-	-	-	0,60	-
13,427	2-Hidroxi-3-metilciclopent-2-enona	2,61	2,28	2,42	1,99	2,58
13,559	3-Etil-4-metilpent-3-en-2-ona	-	-	0,21	0,81	-

Continua...

Tabela 1C, Cont.

TR	Compostos Identificados	%ÁREA				
		Algodão	Z/ED ₅ P ₁₅	Z/ED ₁₅ P ₁₀	Z/ED ₃₅	D _{HT} EDD
13,975	2,3-Dimetil-4-hidroxi-2-enóico lactona	0,07	0,04	0,06	-	-
14,167	3-Etil-2-hidroxiciclopent-2-en-1-ona	0,16	1,01	1,11	-	-
14,201	4-Metil-5H-furan-2-ona	1,18	-	-	-	-
14,822	Derivado de ciclopentanona	0,88	0,31	0,30	0,32	0,47
14,993	3-Hidroxi-2-metilpirona	0,98	0,49	0,46	-	-
15,018	2-Metil-3-hidroxipirona	-	-	-	0,56	0,58
15,067	5-Metilbenzeno-1,3-diol	-	0,30	0,76	-	-
15,226	Derivado de pirano	-	-	-	0,53	-
15,308	Fenol	-	0,93	0,66	-	0,67
15,442	2-Hidroxiacetilfurano	0,44	0,49	0,35	0,74	0,37
15,589	Indanona	0,31	0,24	0,28	0,13	0,19
15,669	3-Hidroxi-5-metil-4H-piran-4-ona	0,22	-	-	-	-
15,893	2-Metilcicloexano-1,3-diona	-	-	-	0,25	-
16,206	Composto Aromático	-	0,51	0,53	-	0,43
16,396	But-3-en-2-ol	1,32	-	0,91	-	-
16,548	Anidrido valérico	1,72	-	-	-	-
17,136	Prop-2-en-1-ol	0,77	-	-	-	-
17,261	3,4-Diidroxibenzaldeído	-	0,38	0,25	0,31	0,18
17,607	Ácido metiltetrônico	-	1,38	-	0,97	1,61
17,650	2-Acetilidroquinona	-	-	-	0,12	-
18,256	3,5-Diidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona	0,32	-	-	-	0,42
20,166	5-Hidroximetil-didrofuran-2-ona	-	1,26	1,18	-	-
20,212	5-(Hidroximetil)furfural	-	0,90	0,64	2,83	-
20,642	Etil-N-butirolactona	0,35	-	-	-	-
20,806	5-(Hidroximetil)furfural	2,39	-	-	-	1,83
21,953	Benzeno-1,2-diol (Pirocatecol)	1,34	3,75	3,49	2,46	2,17
22,687	4-Metilcatecol	-	1,55	0,57	-	-
22,872	4-Hidroxibenzaldeído	-	0,45	0,48	-	-
22,939	4-Hidroxi-2-metilbenzaldeído	-	0,26	0,21	-	-
24,073	Ácido hexadecanóico	-	0,31	0,29	-	-
25,633	2-Metilidroquinona	-	0,46	0,57	0,13	0,22
26,094	Hidroquinona	-	0,65	0,66	0,28	0,36
34,451	Levoglucosano	13,75	10,89	11,35	17,46	26,96