

**UFMG – ICEx/DQ – 858<sup>a</sup>**

**T.366<sup>a</sup>**

**MARCO ANTÔNIO BANDEIRA AZEVEDO**

**DIFERENTES PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO DA  
CELULOSE E SEUS EFEITOS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E  
CRISTALINIDADE**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

**Belo Horizonte**

**2011**

A994d Azevedo, Marco Antônio Bandeira  
2012 Diferentes processos de branqueamento da celulose e  
T seus efeitos nas propriedades físicas e  
2012 cristalinidade./ Marco Antônio Bandeira Azevedo.  
T 2012.  
xxi, 158f. : il.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa  
Co-Orientador: Jorge Luiz Colodette  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais. Departamento de Química.  
Bibliografia: f. 106-113.

1.Físico-Química - Teses 2.Branqueamento de polpa  
- Teses 3.Cristalinidade da celulose - Teses  
4.Produção de papel - Teses I. Pasa, Vânia Márcia  
Duarte, Orientadora II.Colodette, Jorge Luiz, Co-  
Orientador III.Titulo

CDU 043



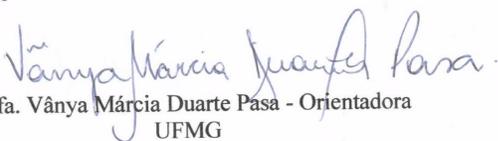
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br

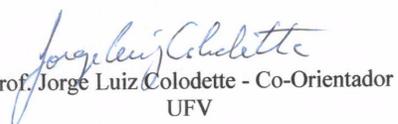


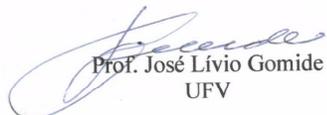
**"Diferentes Processos de Branqueamento da Celulose e seus Efeitos nas  
Propriedades Físicas e Cristalinidade "**

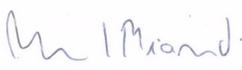
**Marco Antônio Bandeira Azevedo**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

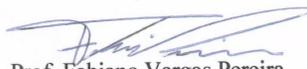
  
Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora  
UFMG

  
Prof. Jorge Luiz Colodette - Co-Orientador  
UFV

  
Prof. José Lívio Gomide  
UFV

  
Profa. Maria Lúcia Bianchi  
UFLA

  
Prof. Fernando Carazza  
UFMG

  
Prof. Fabiano Vargas Pereira  
UFMG

Belo Horizonte, 08 de abril de 2011.

## DEDICATÓRIA

*A Deus, pelo dom da vida e pela oportunidade de evoluir e aprender.*

*Ao meu pai Elizio Chagas Azevedo e à minha mãe, Regina Lucia Bandeira Azevedo, pelo apoio primordial, pela confiança, pelos ensinamentos de vida, incentivo, carinho e incondicional amor.*

*Aos meus irmãos, Girlene Rodrigues Azevedo, Gilvanildo Rodrigues Azevedo, Vivianne Bandeira Azevedo, Elizio Chagas Azevedo Junior, Eliany Bandeira Azevedo e Elzilene Azevedo, pelo imenso amor e carinho, por compreenderem as minhas faltas, em alguns momentos decisivos de suas vidas, devido à longa distância.*

*À memória de minha avó, Hildebrandina, que sempre se esforçou pela educação minha e que certamente se orgulharia muito nessa data, se ainda estivesse entre nós.*

*À minha avó Osmarina Azevedo que fez parte da minha vida, amando-me como filho.*

*Aos amigos de longa data, Thiago Veiga e Sebastião Silva, que acompanharam toda a minha vida acadêmica, pela sincera amizade, apoio e incentivo nos momentos mais difíceis.*

*Às amizades sinceras que sempre estarão no meu coração...*

## AGRADECIMENTOS

As Universidades Federais de Minas Gerais e de Viçosa, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À professora Vânia Márcia Duarte Pasa, pelos ensinamentos ministrados durante o curso de doutorado, pela orientação, pela amizade e pelo incentivo para realização deste estudo.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, por toda orientação durante os sete anos de convívio nos cursos de mestrado e doutorado; pelo incentivo, pela amizade e principalmente, pelos ensinamentos ministrados que muito contribuíram e contribuirão para o meu crescimento profissional.

Ao professor Mauricio Paulo Ferreira Fontes, gentil contribuição e permitir a realização de parte deste trabalho no laboratório de mineralogia no departamento de solos da Universidade Federal de Viçosa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão das bolsas de estudo.

Aos Professores, funcionários, colegas e amigos do Departamento de Química da UFMG.

Aos colegas e aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela amizade, atenção, pelo incentivo.

Aos eternos amigos que conviveram comigo no dia a dia no laboratório e que muito marcaram minha vida, deixando boas lembranças, Oldair, Onel, José Maurício, Marcos Rabelo, Juliana, Jaqueline, Vanessa, Fernando, Cássio e Arnaldo.

A todos os demais amigos do Laboratório de Celulose e Papel, os que já passaram por aqui e deixaram saudades e aos que ainda estão por aqui, pela convivência agradável e pronta cooperação, sempre que necessário.

Aos inestimáveis amigos: Angelo Gustavo, Edson (Azeite), Adriano, André (Titi), Arlindo, Jorginho e Conceição, pela amizade sincera e por dividirmos grandes e inesquecíveis momentos.

A todos que contribuíram direta e indiretamente meu reconhecimento e gratidão!

## RESUMO

O segmento de polpas celulósicas destinadas à fabricação de papéis sanitários, de impressão e escrita representa quase a totalidade da produção nacional de celulose Kraft branqueada, sendo que para isso utiliza-se como matéria-prima quase que exclusivamente a madeira de eucalipto, que apresenta excelente qualidade e elevada produtividade. A conversão de regiões cristalinas em amorfas tende a aumentar a absorção de água pela fibra, o que é favorável na fabricação de papéis sanitários. Também pode favorecer o refino da polpa e reduzir o custo para a fabricação de papéis de escrita.

O presente trabalho realiza uma pesquisa ampla da utilização de seis amostras de polpa celulósica marrom *Eucalyptus grandis* (**A**), *Eucalyptus dunni* (**B**), *Eucalyptus urograndis* (**C**), *Eucalyptus urograndis* com pré-hidrólise (**G**), *Pinus taeda* (**H**) e *pinus taeda* sulfito (**J**) como matéria-prima para a produção de celulose branqueada, tendo como objetivo principal o estudo da cristalinidade durante o branqueamento das polpas. Foram estudadas três sequências de branqueamento: OD<sub>HT</sub>(EP)DP como sequência referência, O(ZE)DPa como sequência 1 e OPMo(ZE)D como sequência 2. O acompanhamento das modificações na estrutura cristalina da celulose foi por análise de difração de raios X.

Os resultados obtidos da deslignificação com oxigênio para as diferentes matérias-primas estão de acordo com os observados na literatura. Nota-se, uma eficiência de deslignificação entre 32% a 37,6% para as polpas **A**, **B**, **C** e **H**, enquanto as polpas **G** e **J** que são originados de polpações com pré-hidrólise e sulfito apresentaram uma redução de número kappa superior a 45%. Os níveis de reversão de alvura observados para as três sequências apresentaram comportamentos semelhantes para todas as polpas. As menores reversões foram observadas nas sequências referência. Com exceção da polpa **H**, que consumiu 1,1 a 4,8% de cloro ativo total. O desempenho da polpa **H** foi bem inferior às demais polpas. Além do maior consumo de cloro ativo total, apenas a sequência referência atingiu a alvura final de 90% ISO.

Neste estudo, as polpas não apresentaram modificação no arranjo cristalino quando comparados os diferentes processos de branqueamento, apresentando valores de índices de cristalinidade diferentes. Isso significa que os diferentes agentes de branqueamentos agem de forma diferente sobre a celulose, afetando a cristalinidade, ou seja, a proporção das regiões cristalinas e amorfas em polpas celulósicas. As amostras **A**, **C**, **G**, **H** e **J** apresentaram maior

índice de cristalinidade no final do branqueamento em comparação com as respectivas polpas marrons, com exceção da polpa **B** onde a cristalinidade final é menor. O estudo da decomposição térmica das polpas branqueadas mostra que existe uma relação entre o calor de desidratação das amostras de celulose e seus índices de cristalinidade. Não foi possível, no entanto, estabelecer qualquer relação entre o índice de cristalinidade e dimensão dos cristalitos com a estabilidade da celulose durante o branqueamento.

Foram estudadas as propriedades físico-mecânicas da polpa **C** de *Eucalyptus urograndis* branqueadas pelas sequências OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D. Através dos resultados analisados da polpa **C** branqueada, a sequência referência (OD<sub>HT</sub>(EP)DP) se mostrou mais indicada para a produção de papel para imprimir e escrever, as sequências 1 e 2 (O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D) para a produção de papéis sanitários (*tissue*).

## ABSTRACT

The segment of cellulose pulps for the manufacture of tissue paper and printing and writing represents almost all domestic production of bleached Kraft pulp, using eucalyptus wood as raw material almost exclusively, which has excellent quality and high productivity. The conversion of crystalline to amorphous regions tends to increase water absorption by the fiber, which is favorable for the manufacture of tissue paper. It can also facilitate the refining of the pulp and reduce the cost to manufacture writing papers.

This paper conducts a broad survey of the use of six samples of brown pulp *Eucalyptus grandis* (**A**), *Eucalyptus dunni* (**B**), *Eucalyptus urograndis* (**C**), *Eucalyptus urograndis* with pre-hydrolysis (**G**), *Pinus taeda* (**H**) and *Pinus taeda* sulfite (**J**) as feedstock for the production of bleached pulp, having as main objective the study of crystallinity during the bleaching of pulp. Three bleaching sequences were studied: OD<sub>HT</sub>(EP)DP as reference sequence, O(ZE)DPa sequence 1 and OPMo(ZE)D sequence 2. The monitoring of changes in the crystalline structure of cellulose was by analysis of X-ray diffraction.

The results of oxygen delignification for the various raw materials are consistent with those observed in the literature. It is noticeable an efficiency of delignification from 32% to 37.6% for the **A**, **B**, **C** and **H** pulps, while the **G** and **J** pulps which come from pre-hydrolysis pulping and sulfite showed a reduction in the number kappa over 45%. The levels of brightness reversion observed for the three sequences showed similar behavior in all pulps. The lower reversals were observed in the reference sequence. With the exception of **H** pulp, pulps consumed 1.1 to 4.8% of total active chlorine. The performance of the **H** pulp was lower than the other pulps. In addition to increased consumption of total active chlorine, only the reference sequence reached the final brightness of 90% ISO.

In this study, the pulps showed no change in the crystalline arrangement when comparing the different bleaching processes, with values of various indices of crystallinity. This means that different bleaching agents act differently on the cellulose, thus affecting the crystallinity, ie the proportion of crystalline and amorphous regions in cellulosic pulps. Samples **A**, **C**, **G**, **H** and **J** had higher crystallinity at the end of bleaching in comparison with its brown pulp, except for **B** pulp where the final crystallinity is lower. The study of thermal decomposition of bleached pulps shows that a relationship exists between the heat of dehydration of the samples of cellulose and

its crystallinity index. It was not possible, however, to establish any relationship between the crystallinity index and crystallite size with the stability of cellulose during bleaching.

The physical and mechanical properties of **C** *Eucalyptus urograndis* pulp were studied bleached by sequences OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa and OPMo(ZE)D. Through the results analyzed in **C** bleached pulp, the reference sequence (OD<sub>HT</sub>(EP)DP) was more suitable for the production of printing and writing paper, the sequences 1 and 2 (O(ZE)DPa and OPMo(ZE)D) for the production of tissue paper.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <i>Figura 1. Estrutura molecular da celulose (KLEMM, 1998) .....</i>  | 6  |
| <i>Figura 2. Representação esquemática de um cristal (SILVA, 2005) .....</i>  | 7  |
| <i>Figura 3. Unidade celular da celulose I segundo Meyer-Misch. Fonte (KLEMM et al., 1998) ....</i>   | 8  |
| <i>Figura 4. Estrutura monoclinica P .....</i>  | 8  |
| <i>Figura 5. Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) Ligações de hidrogênio intramolecular.....</i> | 9  |
| <i>Figura 6. Interconvenção das formas polimórficas (SARKO, 1986 citado por RAMOS, 2005) .</i>  | 11 |
| <i>Figura 7. A) Célula unitária de celulose I (segundo Meyer, Mark e Mish citado por PINTO, 2005). B) Projeção da célula unitária no plano a–c celulose I e celulose II.....</i>          | 12 |
| <i>Figura 8. Principais estruturas de ácidos carboxílicos que ocorrem nos polissacarídeos da madeira.....</i>   | 13 |
| <i>Figura 9. Conversão de 4-O-metil-glicuronoxilana em hexenuronoxilana (AHex's).....</i>   | 14 |
| <i>Figura 10. Reações da lignina durante o branqueamento com oxigênio .....</i>   | 19 |
| <i>Figura 11. Principais produtos formados entre os intermediários produzidos pelo dióxido de cloro e os ácidos hexenurônicos.....</i>  | 20 |
| <i>Figura 12. Reação de oxidação de estruturas fenólicas da lignina com dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>)</i>  | 21 |
| <i>Figura 13. Formação de lactona e outros ésteres em carboidratos através de reação do ozônio com carboidratos por inserção 1,3 dipolar.....</i>   | 22 |
| <i>Figura 1.1. Processos de branqueamento utilizados para a produção de polpas branqueadas..</i>  | 30 |
| <i>Figura 1.2. Reator/misturador Quantum – Mark V para reações pressurizadas.....</i>   | 31 |
| <i>Figura 1.3. Ozone Cart acoplado ao reator/misturador Mark V.....</i>   | 34 |
| <i>Figura 1.4. Equipamento para determinação do índice de alvura ISO nas polpas celulósicas ..</i>  | 40 |
| <i>Figura 1.5. Variação do número kappa ao longo do branqueamento pelas sequências referência (D<sub>HT</sub>(EP)DP), sequência 1 (Z/EDPa) e sequência 2 (PMo (Z/E)D) .....</i>           | 47 |
| <i>Figura 1.6. Variação do ácido hexenurônico ao longo do branqueamento pelas sequências referência (D<sub>HT</sub>(EP)DP), sequência 1 (Z/EDPa) e sequência 2 (PMo(Z/E)D).....</i>       | 49 |
| <i>Figura 1.7. Variação da viscosidade ao longo do branqueamento pelas sequências referência (D<sub>HT</sub>(EP)DP), sequência 1 (Z/EDPa) e sequência 2 (PMo(Z/E)D).....</i>              | 51 |
| <i>Figura 1.8. Variação da alvura ao longo do branqueamento pelas sequências referência (D<sub>HT</sub>(EP)DP), sequência 1 (Z/EDPa) e sequência 2 (PMo(Z/E)D) .....</i>                  | 53 |
| <i>Figura 2.1. Difratograma de raios X de celulose Kraft. Fonte autor.....</i>  | 63 |
| <i>Figura 2.2. Icr (%) da polpa A branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D .....</i>  | 65 |
| <i>Figura 2.3. Icr (%) da polpa B branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D .....</i>  | 68 |

|  |            |
|--|------------|
| <i>Figura 2.4. Icr (%) da polpa C branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D .....</i>   | <i>71</i>  |
| <i>Figura 2.5. Icr (%) da polpa G branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>  | <i>73</i>  |
| <i>Figura 2.6. Icr (%) da polpa H branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>  | <i>75</i>  |
| <i>Figura 2.7. Icr (%) da polpa J branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>  | <i>77</i>  |
| <i>Figura 2.8. Curvas DSC das seis amostras de polpa(A, B, C, G, H, J) de celulose branqueada</i>  | <i>79</i>  |
| <i>Figura 2.9. Calor de desidratação da celulose em função do índice de cristalinidade das seis amostras de polpa (A, B, C, G, H, J) de celulose branqueada.....</i> | <i>80</i>  |
| <i>Figura 3.1. Micrografia obtida por MEV da polpa C branqueada pela sequência OD<sub>HT</sub>(EP)DP com ampliação de (a) 200x e (b) 1000x.....</i>                  | <i>91</i>  |
| <i>Figura 3.2. Micrografia obtida por MEV da polpa C branqueada pela sequência O(ZE)DPa com ampliação de (a) 200x e (b) 1000x .....</i>                              | <i>91</i>  |
| <i>Figura 3.3. Micrografia obtida por MEV da polpa C branqueada pela sequência OPMo(ZE)D com ampliação de (a) 1000x e (b) 1000x.....</i>                             | <i>92</i>  |
| <i>Figura 3.4. Dependência do grau de drenabilidade das polpas branqueadas (graus Schopper Riegler, °SR) com o número de revoluções em moinho PFI .....</i>          | <i>93</i>  |
| <i>Figura 3.5. Influência do grau de refino no consumo específico de energia no refino .....</i>   | <i>94</i>  |
| <i>Figura 3.6. Índice de tração em função graus Schopper Riegler (°SR), as polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>                  | <i>95</i>  |
| <i>Figura 3.7. Índice de rasgo em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>                            | <i>96</i>  |
| <i>Figura 3.8. Índice de arrebentamento em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>                   | <i>97</i>  |
| <i>Figura 3.9. Exemplo das relações de Força-Deformação produzidas com o decorrer dos testes de tração.....</i>  | <i>98</i>  |
| <i>Figura 3.10. Módulo de elasticidade em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>                    | <i>99</i>  |
| <i>Figura 3.11. Resistência à passagem de ar em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>              | <i>100</i> |
| <i>Figura 3.12. Volume específico aparente (VEA) em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>          | <i>101</i> |
| <i>Figura 3.13. Opacidade em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>                                 | <i>102</i> |
| <i>Figura 3.14. Coeficiente de dispersão da luz em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.....</i>           | <i>103</i> |
| <i>Figura 1A. Representação dos seis planos principais de um cristal (ARCHELA, 2004) .....</i>   | <i>117</i> |
| <i>Figura 1C. Difrátogramas dos estágios de branqueamento da polpa A (Eucalyptus grandis) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP .....</i>                       | <i>136</i> |

|  |     |
|--|-----|
| <i>Figura 2C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa A (Eucalyptus grandis) sequência 1 O(ZE)DPa</i> .....   | 137 |
| <i>Figura 3C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa A (Eucalyptus grandis) sequência 2 OPMo(ZE)D</i> .....  | 138 |
| <i>Figura 4C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa B (Eucalyptus dunni) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP</i> .....                         | 139 |
| <i>Figura 5C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa B (Eucalyptus dunni) sequência 1 O(ZE)DPa</i> .....   | 140 |
| <i>Figura 6C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa B (Eucalyptus dunni) sequência 2 OPMo(ZE)D</i> .....  | 141 |
| <i>Figura 7C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa C (Eucalyptus urograndis) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP</i> .....                    | 142 |
| <i>Figura 8C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa C (Eucalyptus urograndis) sequência 1 O(ZE)DPa</i> .....  | 143 |
| <i>Figura 9C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa C (Eucalyptus urograndis) sequência 2 OPMo(ZE)D</i> .....   | 144 |
| <i>Figura 10C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa G (Eucalyptus urograndis com pré-hidrólise) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP</i> ..... | 145 |
| <i>Figura 11C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa G (Eucalyptus urograndis com pré-hidrólise) sequência 1 O(ZE)DPa</i> .....                       | 146 |
| <i>Figura 12C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa G (Eucalyptus urograndis com pré-hidrólise) sequência 2 OPMo(ZE)D</i> .....                      | 147 |
| <i>Figura 13C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa H (Pinus taeda) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP</i> .....                             | 148 |
| <i>Figura 14C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa H (Pinus taeda) sequência 1 O(ZE)DPa</i> .....   | 149 |
| <i>Figura 15C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa H (Pinus taeda) sequência 2 OPMo(ZE)D</i> .....  | 150 |
| <i>Figura 16C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa J (Pinus taeda sulfito) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP</i> .....                     | 151 |
| <i>Figura 17C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa J (Pinus taeda sulfito) sequência 1 O(ZE)DPa</i> .....   | 152 |
| <i>Figura 18C. Difratomogramas dos estágios de branqueamento da polpa J (Pinus taeda sulfito) sequência 2 OPMo(ZE)D</i> .....  | 153 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <i>Tabela 1. Teor de celulose em várias fontes (D'ALMEIDA, 1988)</i> .....  | 5  |
| <i>Tabela 2. Dimensões unitárias das formas polimórficas da celulose (KLEMM, 1998, citado por RAMOS, 2005)</i> .....  | 12 |
| <i>Tabela 1.1. Espécie de matérias-primas utilizadas neste estudo de branqueamento</i> .....  | 29 |
| <i>Tabela 1.2. Caracterização das polpas marrons usadas como matérias-primas</i> .....  | 29 |
| <i>Tabela 1.3. Parâmetros utilizados na reação de deslignificação com oxigênio</i> .....  | 30 |
| <i>Tabela 1.4. Parâmetros utilizados na reação de deslignificação e branqueamento com dióxido de cloro</i> .....  | 32 |
| <i>Tabela 1.5. Parâmetros utilizados na reação de extração alcalina oxidativa com peróxido de hidrogênio</i> .....  | 32 |
| <i>Tabela 1.6. Parâmetros utilizados na reação de peroxidação</i> .....   | 33 |
| <i>Tabela 1.7. Parâmetros utilizados na reação de ozonólise</i> .....   | 34 |
| <i>Tabela 1.8. Parâmetros utilizados na reação de extração alcalina</i> .....   | 35 |
| <i>Tabela 1.9. Parâmetros utilizados na reação de branqueamento com ácido peracético</i> .....  | 35 |
| <i>Tabela 1.10. Parâmetros utilizados na reação de branqueamento com PMo</i> .....  | 36 |
| <i>Tabela 1.11. Procedimentos analíticos para caracterização físico-química das polpas branqueadas</i> .....  | 37 |
| <i>Tabela 1.12. Dados comparativos do número kappa, alvura, viscosidade e teor de ácido hexenurônico das polpas antes (marrom) e após deslignificação com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>)</i> 44 |    |
| <i>Tabela 1.13. Variação do número kappa das polpas ao longo do branqueamento</i> .....   | 46 |
| <i>Tabela 1.14. Variação do teor de ácido hexenurônico das polpas ao longo do Branqueamento</i>   | 48 |
| <i>Tabela 1.15. Variação da viscosidade das polpas ao longo do branqueamento</i> .....  | 50 |
| <i>Tabela 1.16. Variação da alvura das polpas ao longo do branqueamento</i> .....   | 52 |
| <i>Tabela 1.17. Alvura final, reversão de alvura, viscosidade final e CAT utilizado nos branqueamentos das polpas pelas três diferentes sequências</i> .....                                  | 54 |
| <i>Tabela 2.1. Características da polpa A (Eucalyptus grandis): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos)</i> .....                      | 64 |
| <i>Tabela 2.2. Características da polpa B (Eucalyptus dunni): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos)</i> .....                        | 66 |
| <i>Tabela 2.3. Características da polpa C (Eucalyptus urograndis): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos)</i> .....                   | 69 |
| <i>Tabela 2.4. Características da polpa G (Eucalyptus urograndis com pré-hidrólise): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos)</i> ...   | 72 |

|   |            |
|---|------------|
| <i>Tabela 2.5. Características da polpa <b>H</b> (Pinus taeda Kraft): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos).....</i>   | <i>74</i>  |
| <i>Tabela 2.6. Características da polpa <b>J</b> (Pinus taeda Sulfito): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos).....</i> | <i>76</i>  |
| <i>Tabela 2.7. Valores de energia calorífica das polpas branqueadas.....</i>  | <i>78</i>  |
| <i>Tabela 3.1. Características das polpas <b>C</b> (Eucalyptus urograndis).....</i>   | <i>85</i>  |
| <i>Tabela 3.2. Valores do índice de retenção de água (IRA) das polpas branqueadas.....</i>  | <i>90</i>  |
| <i>Tabela 1A. Classificação dos cristais por sistemas cristalinos.....</i>  | <i>115</i> |
| <i>Tabela 1B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>A</b> (Eucalyptus grandis) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.....</i>                         | <i>118</i> |
| <i>Tabela 2B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>A</b> (Eucalyptus grandis) sequência 1 O(ZE)DPa.....</i>   | <i>119</i> |
| <i>Tabela 3B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>A</b> (Eucalyptus grandis) sequência 2 OPMo(ZE)D.....</i>  | <i>120</i> |
| <i>Tabela 4B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>B</b> (Eucalyptus dunni) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.....</i>                           | <i>121</i> |
| <i>Tabela 5B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>B</b> (Eucalyptus dunni) sequência 1 O(ZE)DPa.....</i>   | <i>122</i> |
| <i>Tabela 6B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>B</b> (Eucalyptus dunni) sequência 2 OPMo(ZE)D.....</i>  | <i>123</i> |
| <i>Tabela 7B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>C</b> (Eucalyptus urograndis) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.....</i>                      | <i>124</i> |
| <i>Tabela 8B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>C</b> (Eucalyptus urograndis) sequência 1 O(ZE)DPa.....</i>  | <i>125</i> |
| <i>Tabela 9B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>C</b> (Eucalyptus grandis) sequência 2 OPMo(ZE)D.....</i>  | <i>126</i> |
| <i>Tabela 10B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>G</b> (Eucalyptus urograndis com pré-hidrólise) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.....</i>   | <i>127</i> |
| <i>Tabela 11B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>G</b> (Eucalyptus urograndis com pré-hidrólise) sequência 1 O(ZE)DPa.....</i>                         | <i>128</i> |
| <i>Tabela 12B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>G</b> (Eucalyptus urograndis com pré-hidrólise) sequência 2 OPMo(ZE)D.....</i>                        | <i>129</i> |
| <i>Tabela 13B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>H</b> (Pinus taeda) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.....</i>                               | <i>130</i> |
| <i>Tabela 14B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>H</b> (Pinus taeda) sequência 1 O(ZE)DPa.....</i>   | <i>131</i> |
| <i>Tabela 15B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa <b>H</b> (Pinus taeda) sequência 2 OPMo(ZE)D.....</i>  | <i>132</i> |

|   |            |
|---|------------|
| <i>Tabela 16B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa J (Pinus taeda sulfito) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP .....</i> | <i>133</i> |
| <i>Tabela 17B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa J (Pinus taeda sulfito) sequência 1 O(ZE)DPa .....</i>                       | <i>134</i> |
| <i>Tabela 18B. Condições gerais dos estágios de branqueamento da polpa J (Pinus taeda sulfito) sequência 2 OPMo(ZE)D.....</i>                       | <i>135</i> |
| <i>Tabela 1D. Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos para sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP .....</i>                        | <i>154</i> |
| <i>Tabela 2D. Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos para sequência 1 O(ZE)DPa</i>  | <i>156</i> |
| <i>Tabela 3D. Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos para sequência 2 OPMo(ZE)D</i>   | <i>158</i> |

## LISTA DE EQUAÇÕES

|                          |    |
|--------------------------|----|
| <i>Equação 1</i> .....   | 16 |
| <i>Equação 2</i> .....   | 17 |
| <i>Equação 3</i> .....   | 17 |
| <i>Equação 4</i> .....   | 17 |
| <i>Equação 5</i> .....   | 17 |
| <i>Equação 6</i> .....   | 21 |
| <i>Equação 7</i> .....   | 23 |
| <i>Equação 8</i> .....   | 24 |
| <i>Equação 9</i> .....   | 24 |
| <i>Equação 10</i> .....  | 24 |
| <i>Equação 11</i> .....  | 25 |
| <i>Equação 12a</i> ..... | 26 |
| <i>Equação 12b</i> ..... | 26 |
| <i>Equação 13</i> .....  | 39 |
| <i>Equação 14</i> .....  | 39 |
| <i>Equação 15</i> .....  | 40 |
| <i>Equação 16</i> .....  | 41 |
| <i>Equação 17</i> .....  | 42 |
| <i>Equação 18</i> .....  | 43 |
| <i>Equação 19</i> .....  | 43 |
| <i>Equação 20</i> .....  | 43 |
| <i>Equação 21</i> .....  | 60 |
| <i>Equação 22</i> .....  | 60 |
| <i>Equação 23</i> .....  | 86 |

## LISTA DE SIGLAS

A: Hidrólise ácida a quente

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AHex's: Ácido Hexenurônico

a.s.: Absolutamente seca

CAT: Cloro ativo total

CED: Cuproetilenodiamina

CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H: Ácido peracético

Cl<sub>2</sub>: Cloro elementar

ClO<sub>2</sub>: Dióxido de cloro

D: Estágio de branqueamento com dióxido de cloro

D<sub>HT</sub>: Estágio de branqueamento com dióxido de cloro em alta temperatura

DP: Grau de polimerização

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

E: Extração alcalina

ECF: Tecnologia de branqueamento de celulose sem o uso de cloro elementar (Cl<sub>2</sub> ou Cl).

EP: Extração oxidativa com peróxido

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Peróxido de Hidrogênio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Ácido sulfúrico

IRA: Índice de retenção de água

KI: Iodeto de potássio

MEV: Microscopia eletrônica de Varredura

MgO: Óxido de magnésio

Mo: Molibdênio

MOE: Módulo de elasticidade

N: Newton

NaOH: Hidróxido de sódio

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tiosulfato de sódio

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O: Molibdato de amônio tetraidratado

Icr: Índice de cristalinidade

ISO: International Organization for Standardization

O: Deslignificação com Oxigênio

O<sub>2</sub>: Gás oxigênio

OXE: Equivalentes de oxidação

P: Estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio

Pa: Estágio de branqueamento com ácido peracético

PFI: Moinho para refino de polpa

PMo: Estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio ácido catalisado com molibdênio.

TAPPI: Technical association of the pulp and paper industry

TCF: Tecnologia de branqueamento de celulose sem o uso de cloro

U.R.: Umidade relativa

VEA: Volume específico aparente

Z: Estágio de branqueamento com ozônio

(ZE): Estágio de branqueamento com ozônio seguindo de extração alcalina sem lavagem

## GLOSSÁRIO

Acessibilidade da Celulose – É a capacidade de medir a absorção de água na celulose, que ocorre quase que totalmente nas áreas amorfas da celulose, a área do pico endotérmico, devido à perda de água absorvida está diretamente relacionada à fração amorfa da celulose.

Alvura – Propriedade óptica usada para avaliar a qualidade da polpa durante e após o branqueamento, a qual mede o fator de reflectância difusa no azul, isto é, a quantidade de luz refletida pela superfície da polpa.

Consistência – Quantidade de massa seca (em g) em 100 mL de suspensão.

Icr (%) – É a determinação do índice de cristalinidade que relaciona a intensidade dos picos obtidos por raios-X, considerados correspondentes à zona cristalina e à zona amorfa da celulose.

“Kraft” – Vocabulário em alemão, que significa forte, utilizado para indicar o processamento químico da madeira, com reposição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que resulta em uma celulose de resistência mais elevada, desenvolvido originalmente na Alemanha, em 1879.

Número Kappa – Medida do teor de lignina residual na polpa, obtida pela quantidade de  $\text{KMnO}_4$  que reage com a lignina residual após a etapa de cozimento, informando o grau de deslignificação da polpa analisada. É também usado para avaliar a intensidade da deslignificação nos estágios de pré-branqueamento, e indicar a quantidade de reagentes de branqueamento necessária nos estágios posteriores.

Polpação – Processo de cozimento dos cavacos, que resulta em licor e cavacos cozidos.

Refinação – Tratamento mecânico de materiais fibrosos, em meio aquoso, num moinho tipo holandesa ou num refinador. Com a finalidade de conferir às fibras características apropriadas à fabricação de pasta ou papel.

Reversão – Propriedade óptica usada para medir a estabilidade da alvura da polpa branqueada.

Viscosidade – Análise que mede a viscosidade de uma solução de pasta celulósica dissolvida em um solvente; permite conhecer o grau de degradação da fibra de celulose sofrida durante as etapas de deslignificação e branqueamento; está relacionada com o tamanho e configuração das moléculas e, sob condições experimentais apropriadas, diretamente com a massa molar média da amostra.

# SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| RESUMO .....   | IV        |
| ABSTRACT .....   | VI        |
| LISTA DE FIGURAS .....   | VIII      |
| LISTA DE TABELAS.....  | XI        |
| LISTA DE EQUAÇÕES.....   | XIV       |
| LISTA DE SIGLAS .....  | XV        |
| GLOSSÁRIO .....  | XVII      |
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO .....  | 1         |
| 1.2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA DO TRABALHO .....   | 4         |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>  | <b>5</b>  |
| 2.1. CELULOSE.....   | 5         |
| 2.2. ESTRUTURA FÍSICA DA CELULOSE.....   | 7         |
| 2.2.1. <i>Definição de cristal</i> .....   | 7         |
| 2.2.2. <i>Notação cristalográfica da celulose</i> .....  | 7         |
| 2.3. ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE.....  | 9         |
| 2.3.1. <i>Estrutura cristalina da celulose</i> .....   | 9         |
| 2.3.2. <i>Caracterização dos alomorfos da celulose</i> .....   | 10        |
| 2.4. BRANQUEAMENTO DE POLPAS QUÍMICAS.....   | 12        |
| 2.4.1. <i>Origem e formação dos ácidos hexenurônicos</i> .....   | 13        |
| 2.4.2. <i>Alvura e branqueabilidade</i> .....  | 14        |
| 2.4.3. <i>Reagentes e sequências de branqueamento</i> .....  | 15        |
| 2.4.3.1. <i>Deslignificação ou pré-branqueamento com oxigênio (O)</i> .....                                  | 16        |
| 2.4.3.2. <i>Branqueamento com dióxido de cloro (D)</i> .....   | 19        |
| 2.4.3.3. <i>Extração alcalina (E)</i> .....  | 20        |
| 2.4.3.4. <i>Branqueamento com ozônio (Z)</i> .....   | 20        |
| 2.4.3.5. <i>Branqueamento com ácido peracético (Pa)</i> .....  | 22        |
| 2.4.3.6. <i>Branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio ácido catalisado por molibdênio (PMo)</i> ..... | 23        |
| 2.4.3.7. <i>Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)</i> .....   | 24        |
| <b>CAPÍTULO I.....</b>   | <b>26</b> |
| <b>1. BRANQUEAMENTO DAS POLPAS DE CELULOSE .....</b>   | <b>26</b> |
| 1.1. INTRODUÇÃO .....  | 26        |

|   |           |
|---|-----------|
| 1.2. MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 28        |
| 1.2.1. <i>Materiais</i> .....   | 28        |
| 1.2.2. <i>Métodos</i> .....   | 28        |
| 1.2.3. <i>Procedimentos dos estágios de branqueamentos</i> .....  | 29        |
| 1.2.3.1. <i>Deslignificação com oxigênio – O (Pré-O<sub>2</sub>)</i> .....  | 29        |
| 1.2.3.2. <i>Deslignificação e Branqueamento com dióxido de cloro – D<sub>HT</sub> e D<sub>1</sub></i> .....               | 30        |
| 1.2.3.3. <i>Extração alcalina com peróxido de hidrogênio – EP</i> .....   | 31        |
| 1.2.3.4. <i>Branqueamento com peróxido de hidrogênio – P</i> .....  | 32        |
| 1.2.3.5. <i>Branqueamento com ozônio – Z</i> .....  | 32        |
| 1.2.3.6. <i>Extração alcalina – E</i> .....   | 33        |
| 1.2.3.7. <i>Branqueamento com ácido peracético – Pa</i> .....   | 34        |
| 1.2.3.8. <i>Branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio ácido catalisado por molibdênio – PMo</i> .....              | 34        |
| 1.2.4. <i>Caracterização físico-química das polpas de celulose</i> .....  | 35        |
| 1.2.4.1. <i>Determinação do teor de unidade das polpas</i> .....  | 36        |
| 1.2.4.2. <i>Determinação do número kappa</i> .....  | 36        |
| 1.2.4.3. <i>Determinação da Alvura e reversão de alvura</i> .....   | 38        |
| 1.2.4.4. <i>Determinação de Viscosidade</i> .....   | 39        |
| 1.2.4.5. <i>Análise de ácidos hexenurônicos (AHEX'S)</i> .....  | 40        |
| 1.2.4.6. <i>Análise dos efluentes do branqueamento</i> .....  | 41        |
| 1.2.4.7. <i>Consumo de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>)</i> ..... | 41        |
| 1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....  | 43        |
| 1.3.1. <i>Deslignificação com oxigênio – O (Pré-O<sub>2</sub>)</i> .....  | 43        |
| 1.3.2. <i>Branqueamento das polpas</i> .....  | 44        |
| 1.4. CONCLUSÕES .....   | 55        |
| <b>CAPÍTULO II.....</b>   | <b>56</b> |
| <b>2. INFLUÊNCIA DO BRANQUEAMENTO NA CRISTALINIDADE DA CELULOSE.....</b>  | <b>56</b> |
| 2.1. INTRODUÇÃO .....   | 56        |
| 2.2. MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 58        |
| 2.2.1. <i>Materiais</i> .....   | 58        |
| 2.2.2. <i>Métodos</i> .....   | 58        |
| 2.2.2.1. <i>Índice de cristalinidade por difração de raios X</i> .....  | 58        |
| 2.2.2.2. <i>Determinação das dimensões dos domínios cristalinos</i> .....   | 59        |
| 2.2.2.3. <i>Acessibilidade da celulose por DSC</i> .....  | 59        |
| 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 61        |
| 2.3.1. <i>Estudo da cristalinidade polpa A (Eucalyptus grandis)</i> .....   | 62        |
| 2.3.2. <i>Estudo da cristalinidade polpa B (Eucalyptus dunni)</i> .....   | 64        |

|  |   |           |
|--|---|-----------|
| 2.3.3.   | <i>Estudo da cristalinidade polpa C (Eucalyptus urograndis Kraft)</i> .....                           | 67        |
| 2.3.4.   | <i>Estudo da cristalinidade polpa G (Eucalyptus urograndis Kraft com pré-hidrólise)</i> .....         | 70        |
| 2.3.5.   | <i>Estudo da cristalinidade da polpa H (Pinus taeda Kraft)</i> .....                                  | 72        |
| 2.3.6.   | <i>Estudo da cristalinidade polpa J (Pinus taeda Sulfito)</i> .....                                   | 74        |
| 2.3.7.   | <i>Acessibilidade da celulose por DSC</i> .....   | 76        |
| 2.4.   | CONCLUSÃO.....  | 80        |
| <b>CAPÍTULO III</b> .....  |   | <b>82</b> |
| <b>3. INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE DA CELULOSE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA POLPA82</b> |   |           |
| 3.1.   | INTRODUÇÃO .....  | 82        |
| 3.2.   | MATERIAIS E MÉTODOS .....   | 84        |
| 3.2.1.   | <i>Materiais</i> .....  | 84        |
| 3.2.2.   | <i>Métodos</i> .....  | 84        |
| 3.2.2.1.   | <i>Determinação do índice de retenção de água (IRA)</i> .....   | 84        |
| 3.2.2.2.   | <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....  | 85        |
| 3.2.2.3.   | <i>Refino</i> .....   | 85        |
| 3.2.2.4.   | <i>Formação das folhas para testes físico-mecânicos e ópticos</i> .....                               | 86        |
| 3.2.2.5.   | <i>Testes físico-mecânicos e ópticos</i> .....  | 86        |
| 3.2.2.5.1.   | <i>Gramatura</i> .....  | 86        |
| 3.2.2.5.2.   | <i>Espessura e volume específico aparente</i> .....   | 86        |
| 3.2.2.5.3.   | <i>Índice de tração, alongamento, módulo de elasticidade específico e energia de deformação</i> ..... | 87        |
| 3.2.2.5.4.   | <i>Resistência à passagem de ar</i> .....   | 87        |
| 3.2.2.5.5.   | <i>Resistência ao rasgo e índice de rasgo</i> .....   | 87        |
| 3.2.2.5.6.   | <i>Resistência ao arrebentamento e índice de arrebentamento</i> .....                                 | 88        |
| 3.3.   | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 88        |
| 3.3.1.   | <i>Índice de retenção de água (IRA)</i> .....   | 88        |
| 3.3.2.   | <i>Análise de imagens: Avaliação da estrutura supramolecular por MEV</i> .....                        | 89        |
| 3.3.3.   | <i>Refino das polpas branqueadas</i> .....  | 91        |
| 3.3.4.   | <i>Propriedades de resistência mecânica</i> .....   | 93        |
| 3.3.4.1.   | <i>Resistência à tração</i> .....   | 93        |
| 3.3.4.2.   | <i>Resistência ao rasgo</i> .....   | 94        |
| 3.3.4.3.   | <i>Índice de arrebentamento</i> .....   | 95        |
| 3.3.4.4.   | <i>Módulo de elasticidade (MOE)</i> .....   | 96        |
| 3.3.4.5.   | <i>Resistência à passagem de ar</i> .....   | 98        |
| 3.3.5.   | <i>Propriedade física</i> .....   | 99        |
| 3.3.5.1.   | <i>Volume específico aparente (VEA)</i> .....   | 99        |

|  |            |
|--|------------|
| 3.3.6. <i>Propriedades ópticas</i> .....               | 100        |
| 3.3.6.1. <i>Opacidade</i> .....                        | 100        |
| 3.3.6.2. <i>Coefficiente de dispersão da luz</i> ..... | 101        |
| 3.4. CONCLUSÃO.....                                    | 103        |
| <b>CONCLUSÃO GERAL</b> .....                           | <b>103</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....                | <b>106</b> |
| <b>APÊNDICE A</b> .....                                | <b>114</b> |
| <b>APÊNDICE B</b> .....                                | <b>117</b> |
| <b>APÊNDICE C</b> .....                                | <b>135</b> |
| <b>APÊNDICE D</b> .....                                | <b>153</b> |

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O Brasil é atualmente o maior fabricante e exportador de celulose de fibra curta de eucalipto. Segundo pesquisas de institutos internacionais, atingiu no ano de 2008 a quarta posição no ranking dos maiores produtores globais de celulose. No ano de 2010 o Brasil exportou 8,3 milhões de toneladas de polpa de eucalipto, o qual representa aproximadamente 70% de todas as fibras de eucalipto comercializadas no mundo. Uma fração significativa de fibras de eucalipto produzidas no Brasil é utilizada no mercado doméstico de fabricação de papel que atingiu a marca de quase de 10 milhões de toneladas no ano de 2010 (BRACELPA, 2011).

Nos últimos 15 anos, as empresas e pesquisadores vêm demonstrando grande interesse no segmento de polpas celulósicas voltadas à produção de papéis sanitários e de escrita. Tal fato é explicado devido ao maior valor agregado do produto *tissue* e pela maior demanda de celulose para abastecer tal mercado que muito se avolumou no decorrer dos anos. O segmento de polpas celulósicas destinadas à fabricação de papéis *tissue* (sanitários) e P&W (impressão e escrita) representa a quase totalidade da produção nacional de polpa Kraft branqueada, sendo que estes utilizam como matéria-prima quase que exclusivamente a madeira do eucalipto, que apresenta excelente qualidade e elevada produtividade florestal.

Em razão da heterogeneidade física das fibras na madeira, o efeito do tipo de madeira nas propriedades do papel é descrito como um dos fatores mais importantes. De acordo com FERREIRA *et al.* 1998 são vários os parâmetros utilizados para a determinação da qualidade da madeira de eucalipto, visando à produção de celulose e papel, os quais são normalmente classificados como físicos, químicos e anatômicos. O conhecimento das correlações entre esses parâmetros, assim como das variáveis que os afetam, é de grande importância para uma correta interpretação das variações que ocorrem na madeira, procurando facilitar o desenvolvimento de técnicas adequadas para obtenção de uma matéria-prima mais homogênea e com características desejáveis para um produto final.

As propriedades e qualidade das polpas e papéis estão estritamente relacionadas com as características morfológicas das fibras e suas resistências intrínsecas (HORTAL 1988). DINWOODIE 1965 cita que, de uma forma geral, as características morfológicas das fibras parecem ser mais importantes do que as variáveis químicas. Entretanto, para polpas químicas de

folhosas, devido aos altos teores de hemiceluloses e pentosanas presentes nas polpas, não se deve desprezar a influência destes parâmetros químicos sobre a resistência do papel. O autor ainda acrescenta que os três principais fatores que controlam a resistência do papel são: densidade da fibra (espessura da parede celular ou percentual de madeira juvenil), comprimento e resistência da fibra. A resistência da fibra depende de sua composição, cristalinidade, grau de polimerização, área de secção transversal, entre outros, e pode ser estimada através da medida de zero-span, conforme relata DEMUNER *et al.* 1991. A resistência pode ser muito afetada durante as diversas operações unitárias dos processos de fabricação de polpas e papéis, em que as fibras são submetidas a tratamento químicos e/ou mecânicos que podem ocasionar degradações severas em seus componentes estruturais ou mudanças importantes em sua morfologia.

Usualmente as polpas para papéis sanitários praticamente não são refinadas, portanto as propriedades da polpa para papéis sanitários dependem fortemente das características da matéria-prima fibrosa e do processo de manufatura que lhe deram origem. Já a polpa P&W, possui propriedades relacionadas à matéria-prima e ao processo de manufatura, outras funções importantes são exercidas pelos aditivos e ou refino (DINWOODIE, 1965).

Dentre as propriedades da matéria-prima para as polpas deste segmento a mais relevante é a morfologia das fibras, enquanto que no processo de manufatura as operações de cozimento e de branqueamento são determinantes.

Adicionalmente, tem sido relatado que polpas, contendo teores mais baixos de hemiceluloses e ácidos urônicos são favoráveis à fabricação de papéis sanitários. O contrário tem sido relatado para polpas P&W, com a ressalva de que um teor excessivamente alto de hemiceluloses e ácidos urônicos pode ser negativo por conferir baixa drenabilidade. Embora o conteúdo de hemiceluloses e ácidos urônicos retido na polpa Kraft possa também ser modificado na madeira através de melhoramento genético clássico ou por engenharia genética, existem alternativas mais práticas no processo de polpação e branqueamento capazes de fazê-lo. Condições drásticas de polpação têm sido praticadas com relativo sucesso na produção de polpa para papéis sanitários, no entanto a um custo elevado. Condições suaves de polpação têm sido praticadas na produção de polpa P&W com objetivo de reter hemiceluloses e ácidos urônicos, com impactos positivos no consumo de madeira e negativo na produtividade da máquina de papel.

É inegável que as características morfológicas da fibra e seus conteúdos de hemiceluloses e ácidos urônicos têm efeito nas propriedades das polpas para papéis sanitários e P&W. Entretanto, outras características químicas da polpa celulósica tais como grau de cristalinidade

das microfibrilas de celulose e distribuições de massa molecular das cadeias de celulose podem ter efeitos igualmente significativos. Há evidência na literatura de que o processo de polpação Kraft pode causar alterações na cristalinidade das microfibrilas de celulose, dependendo das suas condições operacionais(GUMUSKYA *et al.*, 2003). Tal informação deriva do comportamento extremamente diferente entre polpas tipo Kraft e tipo sulfito ácido no que tange à refinação, absorção de água e resistências físicas, mesmo quando as polpas têm composição química similares.

Tanto para a produção de papéis sanitários quanto para P&W a redução no grau de cristalinidade da celulose pode ser favorável. A conversão de regiões cristalinas em amorfas tende a aumentar a absorção de água pela fibra, o que é favorável na fabricação de papéis sanitários. Também pode favorecer o refino da polpa e reduzir o custo para a fabricação de papéis de impressão e escrita.

## 1.2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Objetivo geral desse estudo é modificar e avaliar a cristalinidade da celulose durante o branqueamento ECF (elemental chlorine free), visando melhorar as propriedades das polpas para a fabricação de papéis sanitários (*tissue*) e de imprimir e escrever (P&W). “Modificar” neste estudo tem o significado de conduzir para o lado mais favorável, dependendo do produto a ser fabricado. Para tal serão utilizados processos modificados de branqueamento, que foram correlacionados com as propriedades físico-químicas das fibras de celulose e especialmente com o índice de cristalinidade das mesmas.

O processo de branqueamento da polpa pode afetar significativamente a polidispersividade das cadeias de celulose, dependendo da sequência de branqueamento e dos oxidantes utilizados. Reagentes que operam por mecanismo radicalares tendem a estreitar a distribuição da massa molar enquanto processos iônicos e enzimáticos podem produzir efeito contrário (DENCE e REEVE, 1996). Alguns processos de branqueamento, especialmente aqueles realizados a quente, e em condições alcalinas, tendem a dissolver hemiceluloses / ácidos urônicos de baixa massa molar, mas penalizam o rendimento. Portanto, desenvolver processos de baixo impacto ambiental, com elevado rendimento e que gerem produtos com propriedades adequadas para usos específicos, especialmente para aplicações de grandes mercados como papel sanitário e papel para impressão é de grande importância.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CELULOSE

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza. As fibras vegetais constituem a principal fonte de celulose, sendo anualmente produzidas bilhões de toneladas desta macromolécula por fotossíntese (ANDERSSON *et al.*, 2003; ZHAO *et al.*, 2007). Em média, 40% do total de carbono existente em uma planta encontram-se na estrutura da celulose (FENGEL, 1989), sendo a quantidade desta dependente das características morfológicas de cada espécie (DAVID, 1994; EMSLEY, 1994). A Tabela 1 apresenta o teor de celulose encontrado em fontes diversificadas.

Tabela 1 – Teor de celulose em várias fontes (D'ALMEIDA, 1988).

| <b>Material</b>        | <b>Celulose (%)</b> |
|------------------------|---------------------|
| <b>Algodão</b>         | 95-99               |
| <b>Rami</b>            | 80-90               |
| <b>Bambu</b>           | 40-50               |
| <b>Madeira</b>         | 40-50               |
| <b>Casca de árvore</b> | 20-30               |
| <b>Musgos</b>          | 25-30               |
| <b>Bactérias</b>       | 20-30               |

Na madeira, a celulose encontra-se associada às hemiceluloses (polioses) e à lignina, sendo esta uma macromolécula formada por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000).

De acordo com a espécie, as madeiras contêm entre 40 e 50% de celulose, 15 e 35% de lignina e 25% e 40% de hemiceluloses. A separação da celulose dos demais componentes da madeira pode ser realizada por tratamento químico intenso, denominado polpação. Polpas com diferentes características podem ser obtidas pela variação do agente químico de polpação e condições de temperatura e pressão. Dependendo da aplicação, necessita-se polpa com maior pureza, o que é obtido através de um processo químico adicional, o branqueamento. Polpa de madeira altamente purificada apresenta entre 95% e 99% de celulose (FENGEL, 1989).

As propriedades físico-químicas e mecânicas da celulose estão relacionadas com a sua constituição química. Este polissacarídeo é formado por unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). A unidade repetitiva é a celobiose ou anidro glicose sindiotática (Figura 1). Os grupos terminais são diferentes quanto à reatividade; o grupo C<sub>1</sub>-OH é derivado da formação do anel através de ligação hemiacetal intramolecular. Por esta razão, este grupo possui propriedades redutoras, enquanto que, o grupo C<sub>4</sub>-OH é um grupo alcoólico, portanto, não redutor (FENGEL, 1989). Os anéis de glicose adotam conformação mais estável na forma de cadeira com os grupos hidroxila na posição equatorial; a formação de ligações de hidrogênio entre átomos adjacentes de oxigênio e hidrogênio forçam o arranjo linear da macromolécula (DAVID, 1994; EMSLEY, 1994).

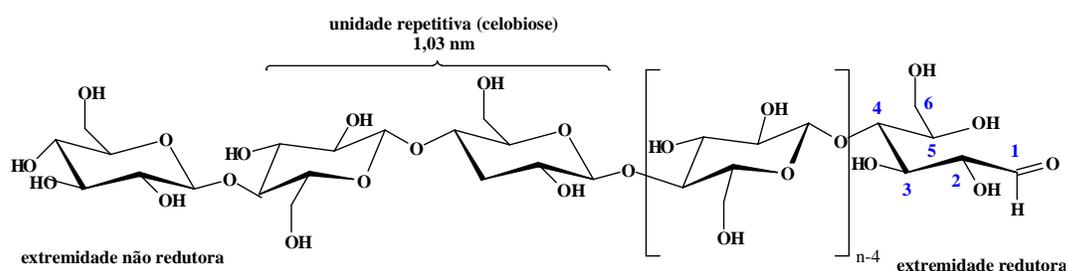


Figura 1 – Estrutura molecular da celulose (KLEMM, 1998).

O grau de polimerização (DP) da celulose é o número de unidades repetitivas de  $\beta$ -D-glicopiranosose, cuja massa molar é 162 g/mol. A massa molar é calculada multiplicando-se DP por 162, entretanto, este é um valor médio porque a fibra de celulose consiste em uma mistura de macromoléculas de vários tamanhos. Valores de grau de polimerização encontram-se na faixa de 1.000 a 15.000 para a celulose nativa da madeira (D'ALMEIDA, 1988), o que corresponde a massas molares de 162.000 a 2.430.000 g/mol. Este parâmetro contribui fundamentalmente para as propriedades físico-químicas do material celulósico, quer como fibra, como filme ou em qualquer outra forma. A origem e a degradação da amostra, bem como o método empregado para determinação do DP têm influência marcante sobre o valor obtido.

## 2.2. ESTRUTURA FÍSICA DA CELULOSE

### 2.2.1. Definição de cristal

A estrutura da celulose é essencialmente cristalina. As estruturas cristalinas são formadas por uma série de células unitárias, como representado na Figura 2. A estrutura cristalina ocorre como resultado das forças atrativas que existem entre cada uma das células unitárias. Designa-se por célula unitária a menor estrutura química que apresenta as mesmas características (composição, propriedades químicas, físicas e ópticas) que o composto na sua totalidade. As várias células unitárias dispõem-se no espaço formando um retículo tridimensional em que todas as células unitárias têm a mesma vizinhança. O retículo é tridimensional e por isso é definido no espaço por três direções com as respectivas distâncias, que localizam cada um dos retículos em relação à estrutura, na totalidade, e em relação ao seu posicionamento espacial relativo às restantes células unitárias (ARCHELA, 2005; SNYDER, 1999; SILVA, 2005).

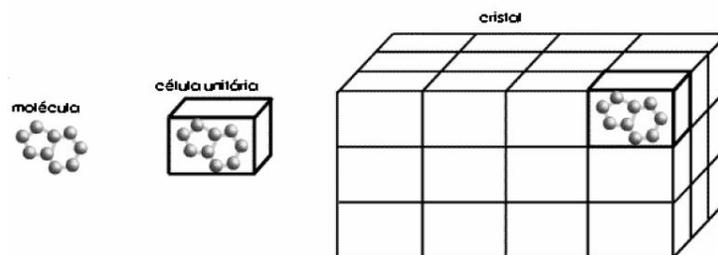


Figura 2 – Representação esquemática de um cristal (SILVA, 2005).

### 2.2.2. Notação cristalográfica da celulose

No caso do sistema em estudo, a celulose, este pertence à classe dos cristais monoclinicos sendo que  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$  e  $a \neq b \neq c$  (Figura 3). Possui três eixos cristalográficos (a, b e c) todos com o mesmo comprimento. Dois eixos formam um ângulo obtuso e o terceiro eixo forma um ângulo reto com o plano gerado pelos outros dois eixos anteriores. Os cristais com sistema monoclinico têm apenas um plano de simetria, ou seja, existe apenas um plano imaginário que divide o cristal em duas partes simetricamente iguais (ARCHELA, 2004; SILVA, 2006).

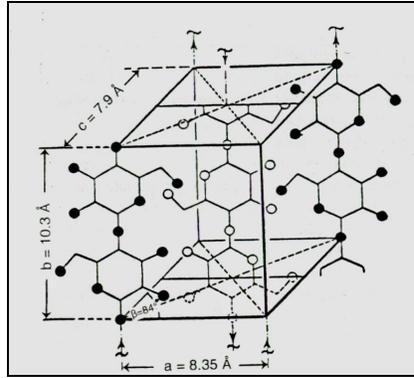


Figura 3 – Unidade celular da celulose I segundo Meyer-Misch. Fonte (KLEMM *et al.*, 1998).

De acordo com a localização dos pontos reticulares obtêm-se variantes dos sistemas de cristalização. No caso da celulose trata-se de um sistema monoclinico P. A designação P indica que se trata de uma célula unitária simples, em que todos os pontos reticulares se encontram nos vértices do paralelepípedo que constitui a célula, como se pode ver na Figura 4 (SILVA, 2006).

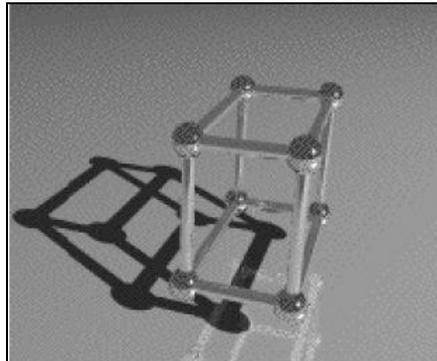


Figura 4 – Estrutura monoclinica P.

A partir da rede de Bravais procede-se a uma série de operações de simetria, que dependem da rede em questão e que originarão o resto da rede cristalina. No caso da celulose a rede monoclinica sofre uma rotação de  $180^\circ$  e uma translação de  $1/2$  da unidade celular ao longo da direção do eixo de rotação. Assim, representa-se o grupo espacial como  $P2_1$  (SNYDER, 1999).

## 2.3. ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE

### 2.3.1. Estrutura cristalina da celulose

Os grupos hidroxilas presentes na molécula de celulose são capazes de interagir uns com os outros, formando ligações de hidrogênio de dois tipos, as ligações intramoleculares (entre os grupos hidroxila da mesma molécula), que são responsáveis pela rigidez das cadeias, e as ligações intermoleculares (entre os grupos hidroxila de moléculas adjacentes), responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL, 1989), como mostra a Figura 5. A existência de ligações de hidrogênio entre O-3-H e O-5' e entre O-2-H e O-6' (Figura 5) justificam a conformação de duas hélices entrelaçadas no material fibroso, sendo igualmente responsável pela elevada rigidez do mesmo.

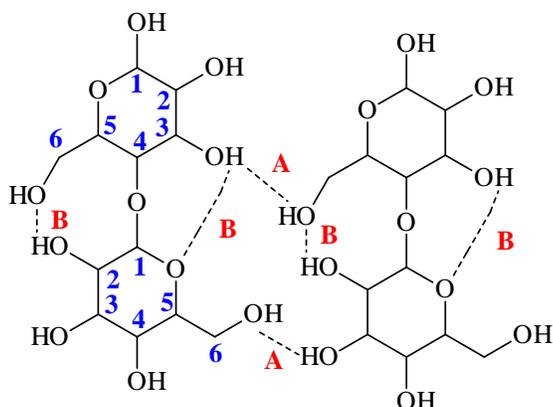


Figura 5 – Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) Ligações de hidrogênio intramolecular.

Cada um dos monômeros possui grupos hidroxila nas posições C-2, C-3 e C-6, capazes de reagir como álcoois primário e secundário (Figura 5). A maior parte das características químicas da celulose é consequência da interação destes grupos (NEVELL e ZERONIAN, 1985). A estrutura supramolecular cristalina que constitui a celulose deve-se a estes grupos hidroxila e aos átomos de oxigênio existentes, quer no anel de piranose, quer nas ligações glicosídicas (SANTOS, 2006, KLEMM e SCHUMAUER, 2003).

O polímero de celulose que constitui os nanocristais de celulose é formado por unidades de glicose que contém três grupos hidroxilas livres ligadas aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são

responsáveis pelas interações intermoleculares. A partir dessas interações sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra: micelas, agrupamento das cadeias em feixes; microfibrilas, agregados em micelas; e fibrilas, agregados de microfibrilas que também podem ser denominados de macrofibrilas (EICHHORN *et al.*, 2001; SAMIR *et al.*, 2005; HABIBI *et al.*, 2007). As microfibrilas são constituídas de regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalitos) que se alternam com regiões desordenadas (regiões não cristalinas). Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação. A razão entre regiões ordenadas e desordenadas varia conforme a origem da celulose. Como consequência da estrutura das fibras e da intensidade das ligações de hidrogênio, a celulose é insolúvel na maioria dos solventes (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000).

### **2.3.2. Caracterização dos alomorfos da celulose**

Para além da celulose nativa (celulose I) existem outros tipos de celulose, alomorfos, que diferem da celulose nativa apenas nas dimensões da célula unitária. Existem diversos tipos de celulose:  $\alpha$ -celulose,  $\beta$ -celulose,  $\gamma$ -celulose, celulose I, celulose II, celulose III e celulose IV.

Os cristalitos da celulose possuem várias formas polimórficas. Estas dependem das condições em que as regiões cristalinas foram formadas. A celulose nativa, é obtida somente como produto da biossíntese, é chamada celulose I. Uma vez mercerizada, solubilizada ou regenerada, ocorre à transformação irreversível à celulose II porque esta estrutura espacial permite a formação de maior número de ligações de hidrogênio, resultando numa estrutura termodinamicamente mais estável. A celulose III surge do tratamento da celulose I ou II em amônia líquida a temperaturas inferiores a  $-30^{\circ}\text{C}$  que conduz à recristalização da amostra por evaporação da amônia. A celulose IV resulta do tratamento de qualquer um dos outros tipos de celulose sempre a alta temperatura sobtensão. A interconversão dos polimorfos pode ser obtida através dos tratamentos indicados na Figura 6:

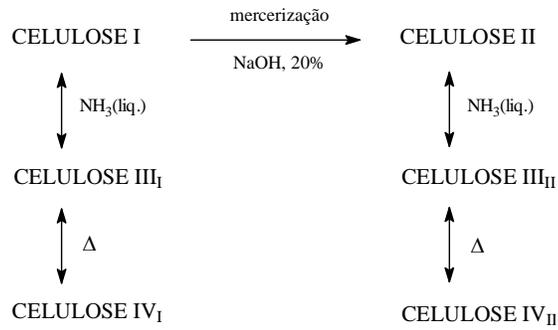
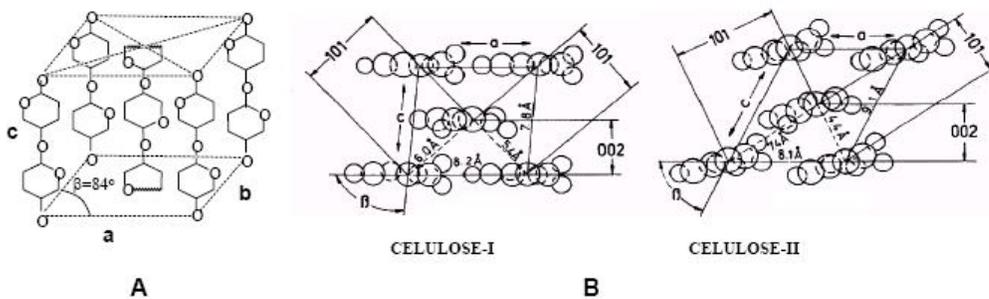


Figura 6 – Interconversão das formas polimórficas da celulose (SARKO, 1986 citado por RAMOS, 2005).

A Figura 7 mostra a célula unitária cristalográfica para a celulose I e celulose II. A Tabela 2 apresenta os valores típicos para as dimensões unitárias, observadas nas formas polimórficas da celulose.



(Figura 7 – A) Célula unitária de celulose I (segundo Meyer, Mark e Mish citado por PINTO, 2005). **B)** Projeção da célula unitária no plano **a–c** celulose I e celulose II.

Tabela 2 – Dimensões unitárias das formas polimórficas da celulose (KLEMM, 1998, citado por RAMOS, 2005).

| Polimorfo    | Dimensões |                     |       |                 |
|--------------|-----------|---------------------|-------|-----------------|
|              | a (´)     | b (´) eixo da fibra | c (´) | $\beta$ (graus) |
| Celulose I   | 8,2       | 10,3                | 7,9   | 97,0            |
| Celulose II  | 8,0       | 10,3                | 9,0   | 117,1           |
| Celulose III | 7,7       | 10,3                | 9,9   | 122,0           |
| Celulose IV  | 8,1       | 10,3                | 7,9   | 90,0            |

Nos anos 70, através de estudos de raios-X, concluiu-se que a celulose I era formada por cadeias paralelas de microfibrilas e a celulose II por cadeias antiparalelas. As cadeias paralelas têm os grupos redutor e não redutor da cadeia de celulose na mesma posição e as cadeias antiparalelas apresentam os grupos redutor e não redutor da cadeia de celulose localizados de forma alternada. Em suporte desta teoria Okano e Sarko propuseram um esquema de interdigitação em que cadeias com polaridades opostas se misturavam. Desde então as estruturas paralela e antiparalela das celulose I e celulose II já foram muito estudadas por diversas técnicas e confirmou-se a veracidade desta teoria (NISHIYAMAN *et al.*, 2000).

#### 2.4. BRANQUEAMENTO DE POLPAS QUÍMICAS

Os processos químicos de produção de polpa celulósica incluem como uma primeira etapa o cozimento, durante o qual se promovem as reações de degradação da lignina pela ação do licor de cozimento a temperaturas e pressões elevadas. A dissolução da lignina no licor permite a separação das fibras, obtendo-se a polpa marrom constituída por celulose, uma fração de hemiceluloses e lignina residual.

Após a polpação química a polpa celulósica apresenta uma coloração marrom, por conter ainda lignina residual e também estruturas cromóforas (estruturas contendo ligações duplas conjugadas) e ainda extrativos residuais. A absorção da luz visível pela polpa marrom é devida principalmente à presença destes compostos, que acarretam numa coloração escura, que é intensificada com o tempo (DENICE e REEVE, 1996). O processo químico de polpação mais empregada na produção de polpa celulósica é o processo Kraft.

O branqueamento pode ser definido como um processo que visa branquear a polpa celulósica por meio da remoção e/ou modificação de substâncias químicas capazes de proporcionar cor à polpa. O objetivo principal do branqueamento é melhorar as propriedades

ópticas da polpa celulósica, considerando-se os seguintes parâmetros: a) mínima danificação da fibra; b) mínima formação de grupos carbonila, devido à oxidação de carboidratos; c) reduzida perda de rendimento; d) baixo custo e e) mínimo impacto ao meio ambiente.

Alguns parâmetros de avaliação da polpa necessitam ser compreendidos para avaliação de um processo de branqueamento, conforme será descrito a seguir.

#### 2.4.1. Origem e formação dos ácidos hexenurônicos

Em polpação alcalina, a estrutura das hemiceluloses é extensivamente modificada, dentro de outras reações pela degradação parcial dos seus grupos laterais. Estruturas contendo ácidos carboxílicos são encontradas em hemiceluloses e lignina. Elas são mais frequentes nas xilanas, onde ocorrem nas formas de ácidos urônicos (TELEMAN, 1955).

Os ácidos urônicos presentes como grupos laterais das cadeias de xilanas sofrem modificações em sua estrutura química e, em certos casos, são eliminados. O ácido hexenurônico (AHex's) é um dos principais ácidos urônicos constituintes da polpa.

As principais estruturas do ácido carboxílico que ocorrem na madeira são apresentados na Figura 8.

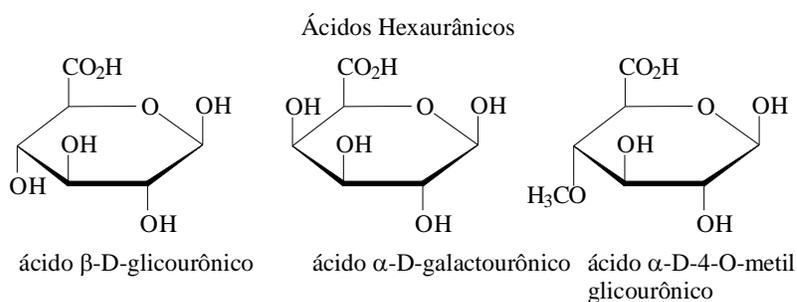


Figura 8. Principais estruturas de ácidos carboxílicos que ocorrem nos polissacarídeos da madeira.

O conteúdo desses ácidos varia de 4 a 5% na madeira seca, sendo os maiores teores encontrados em madeiras de fibra curta (FENGEL e WEGENER, 1989; BROWNING, 1967). Enquanto que as unidades de ácido glicourônico predominam nas hemiceluloses presentes na madeira, as de ácido galactourônico são constituintes das pectinas (BROWNING, 1967). A principal modificação detectada durante o cozimento Kraft é a conversão do grupo 2-O-4-metil-

$\alpha$ -D-glicopiranosilurônico em ácido 4-deoxi- $\beta$ -L-*trans*-4-hexenurônico (ácido hexenurônico) (VOURINEN *et al.*, 1999), via  $\beta$ -eliminação do grupo metoxila. JIANG *et al.*, 2000 demonstrou a conversão do 4-*O*-metil-glicuronoxilose em hexenuronoxilose no tratamento de serragem de madeira com solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> a 150°C, Figura 9.

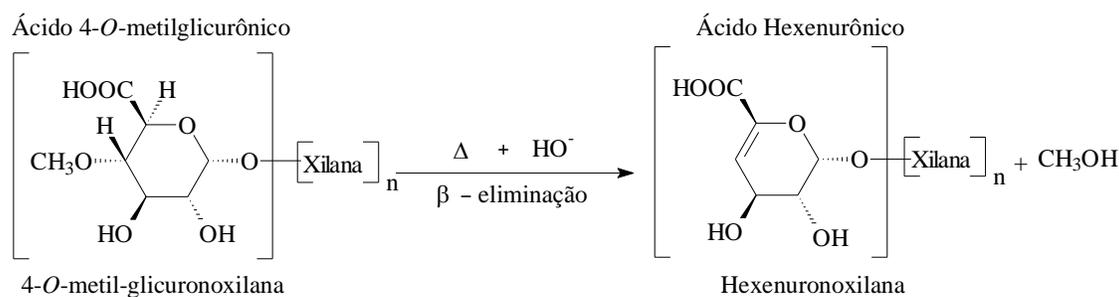


Figura 9 – Conversão de 4-*O*-metil-glicuronoxilana em hexenuronoxilana (AHex's).

SIXTA (2006) reportou que para uma polpa Kraft de pinus contendo 8% de xilanas, 28% do seu total de ácidos carboxílicos são provenientes dos ácidos urônicos. Na composição dos ácidos urônicos dessa mesma polpa, 88% dos ácidos carboxílicos são oriundos dos ácidos hexenurônicos.

#### 2.4.2. Alvura e branqueabilidade

Defini-se como alvura a reflectância da amostra quando comparada com a reflectância de uma superfície padrão, por exemplo, (MgO) utilizando luz com comprimento de onda de 457 nm. A alvura exigida depende da finalidade da polpa celulósica, sendo 90% ISO para uma polpa a ser comercializada no mercado internacional e 60-70% ISO no caso de uma polpa semi-branqueada (DENCE e REEVE, 1996). Além da alvura e a quantificação do teor de lignina através da determinação do número kappa, outras características das polpas branqueadas são também importantes, conforme a finalidade da mesma. Um parâmetro importante é a limpeza, ou seja, a ausência de partículas que possam causar manchas na superfície de impressão do papel, ou que possam de alguma forma afetar a qualidade visual do produto final. Outra característica importante é a resistência mecânica da folha de papel, para a qual contribuem todos os fatores do processo de cozimento e também a extensão da degradação da celulose durante o branqueamento. Esta degradação tem como consequência a diminuição do grau de polimerização da celulose. A extensão de degradação pode ser quantificada pela viscosidade, que

frequentemente é usada como parâmetro de controle do branqueamento (DENCE e REEVE, 1996).

Uma vez que, genericamente, no branqueamento, a reação de deslignificação é mais rápida do que as reações de degradação dos polissacarídeos, assim o processo de branqueamento é seletivo para a lignina, desde que esta esteja presente em quantidade mínima, que assegure o consumo do agente de branqueamento e assim os polissacarídeos sejam protegidos. No entanto, após este efeito protetor inicial, pode ocorrer degradação dos polissacarídeos, influenciando a resistência físico-mecânica das polpas (DENCE e REEVE, 1996).

A branqueabilidade de uma polpa é a aptidão da polpa para atingir um valor estabelecido de alvura sendo traduzida pela quantidade de reagente consumido. A branqueabilidade pode ser apresentada como equivalentes de oxidação (quantidade de substância oxidante que recebe um mol de elétrons, OXE) por quantidade de polpa e por unidade de número kappa reduzido, permitindo assim efetuar estudos comparativos independentemente do tipo de oxidante e do grau de deslignificação da polpa. Quanto maior for o valor do consumo específico de reagentes químicos de branqueamento, menor será a branqueabilidade das polpas.

#### **2.4.3. Reagentes e sequências de branqueamento**

Os compostos responsáveis pela cor das polpas não podem ser eliminados simultaneamente em uma única etapa devido a sua diferente reatividade e localização, ou seja, acessibilidade (DENCE e REEVE, 1996). Por isso, o processo de branqueamento é dividido em diferentes estágios para maximizar a eficiência do processo. Os agentes de branqueamento correspondentes a cada estágio incluem oxidantes (cloro (C), dióxido de cloro (D), oxigênio (O), ozônio (Z) e peróxido de hidrogênio (P)) e uma etapa de extração alcalina (E). Geralmente, duas etapas oxidantes em meio ácido (C, D ou Z) são intercaladas por uma etapa de extração alcalina (E). Os reagentes são escolhidos considerando diversos fatores como a seletividade e capacidade de branqueamento ou eficácia (sem prejuízo das características das polpas), custo e impacto ambiental (DENCE e REEVE, 1996). Este último fator tem merecido particular atenção nas últimas décadas o que levou à eliminação progressiva do cloro elementar do processo de branqueamento devido à formação de dioxinas e compostos organoclorados não biodegradáveis (VOSS *et al.*, 1981). Surgiram então as sequências de branqueamento livres de cloro elementar (ECF) e, mais recentemente, as sequências totalmente livres de cloro (TCF) (DANEALULT *et al.*, 1994; ZHU *et al.*, 2001; MCDONOUGH, 1995), onde se utilizam oxidantes como o oxigênio, o

ozônio e o peróxido de hidrogênio ou mesmo enzimas. Estes agentes de branqueamento têm como principal desvantagem a degradação mais intensa dos polissacarídeos e o consequente prejuízo das propriedades das polpas (DENCE e REEVE, 1996). No caso do branqueamento com oxigênio, este efeito é notório para porcentagens de deslignificação superiores a 50% (GELLERSTEDT, *et al.*, 1986). Têm, por isso, surgido numerosos estudos visando um melhor conhecimento das reações da lignina com estes agentes (ARGYROPOULOS, 2003; XIAOQI, *et al.*, 1994; GELLERSTEDT e HEUTS, 1997) e alterações do processo de branqueamento no sentido de aumentar a eficiência e seletividade deste.

#### 2.4.3.1. Deslignificação ou pré-branqueamento com oxigênio (O)

A realização da deslignificação com oxigênio após o cozimento Kraft e antes do branqueamento promove a remoção prévia de parte da lignina. As principais vantagens do uso do oxigênio são diminuição da carga de efluente e do uso de reagente no branqueamento.

A deslignificação com oxigênio é influenciada pela complexidade da estrutura da lignina e pelas diferentes espécies químicas de oxigênio formadas nas reações de deslignificação e branqueamento (LJUNGGREN & JOHANSSON, 1994). Conseqüentemente, existe uma tendência de início e propagação de reações paralelas entre as substâncias orgânicas e os radicais formados (GUVEN *et al.*, 1995), com geração de hidroperóxido, conforme se segue:

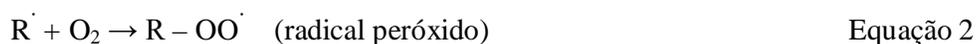
Etapa de iniciação:



↑

(radical hidroperóxido)

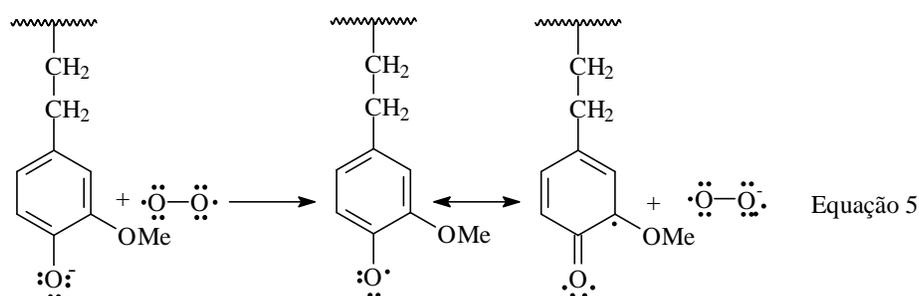
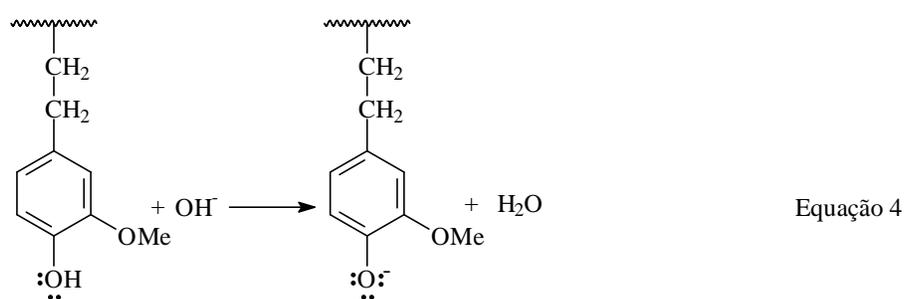
Etapa de propagação:



A oxidação se processa através de diversos produtos intermediários, que podem ser os hidroperóxidos ou radicais orgânicos. A formação desses radicais de oxigênio deve ser

controlada, pois eles são agentes oxidantes não-seletivos que acarretam severa degradação da celulose (LJUNGGREN & JOHANSSON, 1987).

Importantes reações com a lignina são iniciadas quando a hidroxila fenólica reage com a solução de NaOH para formar íon fenóxido e água (Equação 4). Esse íon então reage com o oxigênio para formar o ânion radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), intermediário reativo. As reações com o oxigênio ocorrem através do radical fenóxido, formando outros intermediários que poderão formar outras ligações C – C e C – O os intermediários são apresentados na equação 5, que se segue (LJUNGGREN & JOHANSSON, 1987).



A solubilização da lignina residual é influenciada diretamente pela quantidade de grupos hidrofílicos, pois sem eles a lignina se tornaria praticamente insolúvel em soluções aquosas (GELLERSTEDT *et al.*, 1999). Sendo assim, a remoção da lignina residual, durante a deslignificação com oxigênio, ocorre principalmente nas estruturas de lignina contendo hidroxilas fenólicas livres, que são geradas através da clivagem das ligações C – O de grupos éter durante o cozimento Kraft.

A degradação e dissolução da lignina durante o branqueamento com oxigênio ocorrem por meio de reações da sua estrutura fenólica com os radicais hidroperóxido ( $HOO\cdot$ ) e superóxidos ( $O_2^{\cdot-}$ ) conforme as reações apresentadas na Figura 10. A reação do oxigênio com as

estruturas fenólicas gera o intermediário hidroperóxido cicloexadienona, o qual pode sofrer ataque nucleofílico intramolecular pelo ânion hidroperóxido, anteriormente inserido na molécula de lignina.

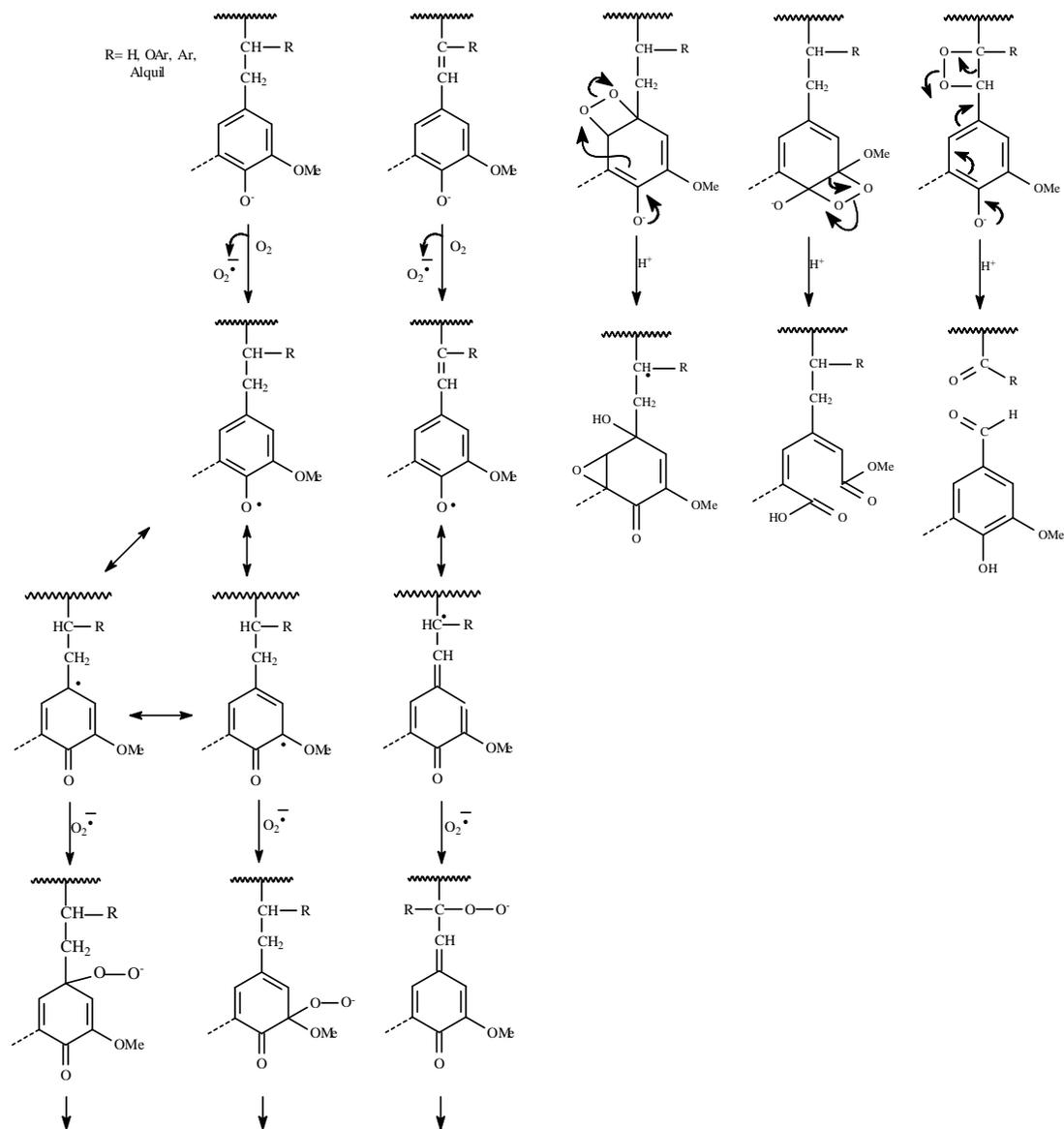


Figura 10 – Reações da lignina durante o branqueamento com oxigênio (GIERER, 1982).

Dependendo da posição onde ocorreu o ataque ao anel aromático, pode ocorrer abertura do anel, formação de estruturas do tipo oxirano ou eliminação da cadeia lateral. Essas reações podem conduzir à formação de ácidos orgânicos e dióxido de carbono (LJUNGGREN & JOHANSSON, 1987).

### 2.4.3.2. Branqueamento com dióxido de cloro (D)

O dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) é um agente eletrofílico que ataca, preferencialmente, os anéis aromáticos da estrutura da lignina, porém o dióxido de cloro degrada uma fração dos ácidos hexenurônicos presentes, gerando ácidos dicarboxílicos clorados e não-clorados conforme a Figura 11 (DENCE e REEVE, 1996).

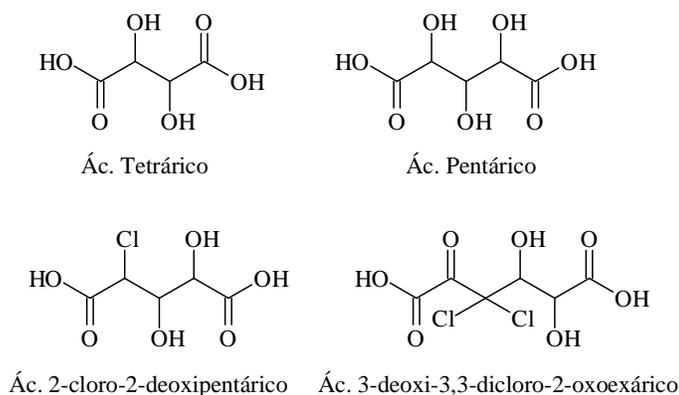


Figura 11 – Principais produtos formados entre os intermediários produzidos pelo dióxido de cloro e os ácidos hexenurônicos.

A formação dos ácidos dicarboxílicos é observada, em sua maioria, em pH abaixo de 4,0. Esta faixa de pH é própria do primeiro estágio de dioxidação ( $D_0$ ). Com o aumento do pH nos estágios subsequentes de dioxidação ( $D_1$  e  $D_2$ ), pode ser observado um decréscimo na proporção destes subprodutos, bem como redução da proporção de produtos mono e diclorados (VOURINEN *et al.*, 1996).

O dióxido de cloro pode ser utilizado para a maioria das polpas celulósicas, em que alvura elevada e boas propriedades mecânicas são exigidas. Além disso, pressões ambientais quanto ao emprego de cloro elementar ( $\text{Cl}_2$ ) favorecem o maior uso do dióxido de cloro. A equação química para esta reação encontra-se descrita na Equação 6 da Figura 12.

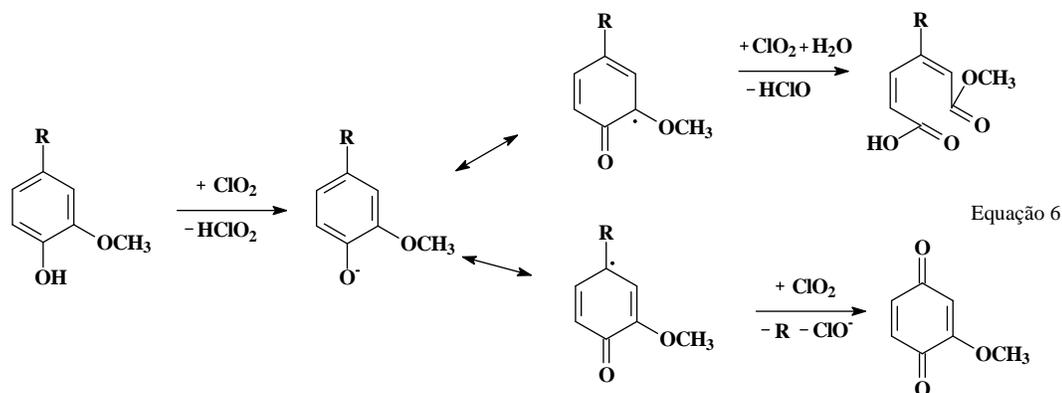


Figura 12 – Reação de oxidação de estruturas fenólicas da lignina com dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ).

#### 2.4.3.3. Extração alcalina (E)

Quando a polpa é submetida a tratamentos oxidativos, tais como cloração, dioxidação e ozonólise, ela deve ser tratada posteriormente com solução de NaOH para a hidrólise da lignina, que participa das reações de saponificação e extrativos que foram oxidados. Todavia, a celulose que sofreu oxidação também é reativa frente à solução de NaOH. A extração é considerada como um complemento essencial nos estágios oxidativos de branqueamento, pois removem ligninas cloradas e oxidadas, resinas e ácidos graxos, além de estabilizar a alvura da polpa por meio da eliminação de compostos carbonílicos formados nos estágios oxidativos (SIXTA, 2006).

#### 2.4.3.4. Branqueamento com ozônio (Z)

O ozônio é um forte oxidante que reage com quase todos os compostos orgânicos, incluindo materiais lignocelulósicos. Entretanto, possui a tendência de se decompor em água, gerando, espécies oxidantes mais reativas e altamente não seletivas. Os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\cdot$ ) são os principais oxidantes intermediários formados na decomposição do ozônio em água, catalisada por íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ).

O branqueamento da polpa celulósica com ozônio, em solução aquosa, pode envolver tanto reações iônicas quanto radicalares. Os radicais livres responsáveis pela quebra das ligações acetais nas cadeias de celulose, podem ter origem tanto via decomposição do peróxido produzido pela ozonólise da lignina como pela ruptura homolítica de trióxidos instáveis ou reação de

decomposição do ozônio. As reações de inserção 1,3 dipolar com quebra das ligações glicosídicas são as principais responsáveis pela redução do grau de polimerização das cadeias de celulose durante o branqueamento com ozônio (Figura 13). Também através das reações do tipo 1,3 dipolar, com oxidação de aldeídos a grupos carboxílicos são consideradas importantes no branqueamento com ozônio, devido à estabilização do grupo terminal redutor dos carboidratos, impedido às reações de despolimerização terminal (GIERER, 1982).

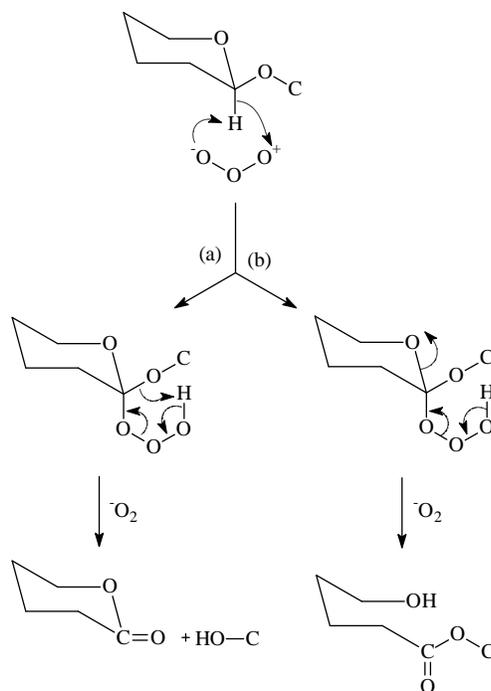


Figura 13 – Formação de lactona e outros ésteres em carboidratos através de reação do ozônio com carboidratos por inserção 1,3 dipolar.

A oxidação do anel aromático no branqueamento com ozônio, com formação de grupos carboxílicos, aumenta a solubilidade da lignina devido ao fato dos grupos carboxílicos serem saponificados em etapa alcalina posterior. O ataque às ligações duplas (estirenos e estilbenos) e a núcleos aromáticos resulta na clivagem e na abertura do anel das estruturas de lignina residual da polpa, respectivamente. A ordem de reatividade de estruturas de lignina com o ozônio é a seguinte: estilbenos > estirenos > núcleos fenólicos > estruturas intermediárias de ácido mucônico > núcleos não fenólicos > estruturas de  $\alpha$ -carbonila > grupos alcoólicos (SILVA, 1996a, b).

O tratamento da polpa Kraft com ozônio, antes da deslignificação com oxigênio é desfavorável devido à destruição pelo ozônio das unidades fenólicas da lignina, que são os principais sítios de ataque pelo oxigênio. Sendo o ozônio efetivo na oxidação de estruturas fenólicas da lignina e não fenólicas, sua utilização após a polpa ser tratada com oxigênio não altera sua eficiência.

Existe viabilidade prática na utilização do ozônio em substituição ao dióxido de cloro no início de sequências de branqueamento ECF e TCF ou final das sequências, sem comprometer a eficiência e seletividade deste reagente. A redução do cloro ativo necessário numa sequência de branqueamento, substituindo os reagentes químicos à base de cloro por compostos derivados do ozônio, contribui para a redução da formação de compostos organoclorados na polpa e no efluente.

#### 2.4.3.5. Branqueamento com ácido peracético (Pa)

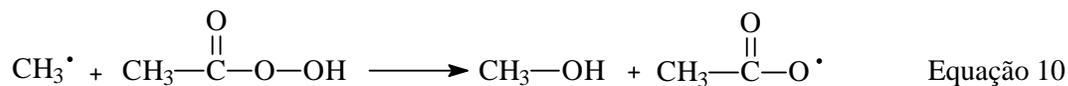
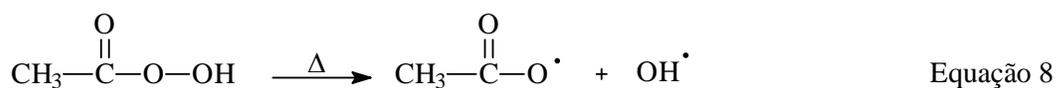
O ácido peracético é preparado *in situ* pela oxidação do ácido acético por peróxido de hidrogênio, em baixas temperaturas. Esta reação estando em equilíbrio, apresenta as espécies ácido acético, peróxido de hidrogênio, ácido peracético e água (Equação 7). A porcentagem de conversão de ácido acético e peróxido de hidrogênio em ácido peracético dependem da concentração destes e da proporção molar relativa entre os reagentes (JÄKÄRÄ, *et al.* 1998). Segundo BRASILEIRO (1999), uma conversão de 70% foi obtida, utilizando-se uma relação molar de 3,5 :1: 0,03 – ácido acético: peróxido de hidrogênio 50%: ácido sulfúrico concentrado.



O ácido peracético (Pa) é um poderoso agente de alvejamento que, seletivamente, remove a lignina da polpa, aumentando sua alvura. A espécie ativa das reações de deslignificação é o íon  $\text{HO}^+$ , gerado de peroxiácidos em meio ácido. O íon hidroxônio ( $\text{HO}^+$ ) reage rapidamente com os vários sítios ricos em elétrons da lignina, resultando na hidroxilação do anel aromático; desmetilação oxidativa; abertura oxidativa do anel aromático; deslocamento da cadeia lateral; cisão das ligações éter  $\beta$ -arila; e epoxidação (GIERER, 1982).

O ácido peracético reage lentamente com grupos hidroxilas alcoólicos dos polissacarídeos da madeira (POPPIUS *et al.*, 1996). Apesar desta baixa reatividade, o Pa pode

reagir com os carboidratos da polpa em alguma extensão. JÄÄSKALÄINEN e POPPIUS-LEVLIN (1998), através de resultados de viscosidade do branqueamento com Pa de uma polpa Kraft pré-deslignificada com oxigênio, sugeriram que devem existir pelo menos dois tipos de reações de despolimerização dos carboidratos: uma é a ruptura de ligações glicosídicas por hidrólise ácida, que ocorrem predominantemente em pH baixo; a outra é a oxidação dos carboidratos por produtos de degradação do ácido peracético e dos peróxidos, causada por metais em temperatura elevada, que ocorre em meio levemente ácido a neutro. SWERN (1970) observou que o aumento da temperatura favorece a decomposição do ácido peracético (Equações 8, 9 e 10), com consequente formação de radicais danosos à viscosidade da polpa, conforme se segue:

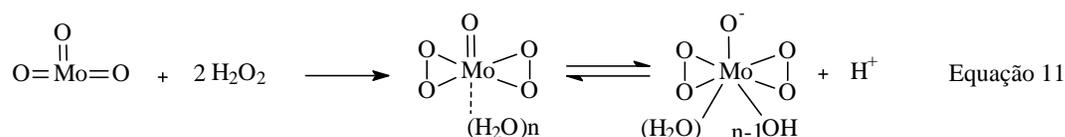


Apesar da alta eficiência de deslignificação do Pa, sua utilização industrial tem sido limitada, devido ao seu alto custo de produção, manuseio, transporte e estocagem (SUCHY e ARGYROPOULOS, 2002). Atualmente, estão sendo estudadas novas tecnologias de destilação de Pa, que reduzem seu custo de produção, minimizam a necessidade de neutralização e eliminam o peróxido livre no meio, facilitando a recirculação do filtrado de branqueamento com Pa.

#### 2.4.3.6. Branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio ácido catalisado por molibdênio (PMo)

O processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio ácido catalisado por molibdênio (PMo) tem como principal finalidade reduzir o número kappa da polpa para minimizar o consumo de reagentes de alvejamento. HÄMÄLÄINEN *et al.* (2003) observaram,

em testes de laboratório, uma redução de 15 kg de ClO<sub>2</sub> por tonelada de polpa, expressa como cloro ativo, pela adoção desta técnica. Neste estágio, a espécie ativa de deslignificação é obtida da reação do peróxido de hidrogênio com sais e óxidos de molibdênio em meio ácido, resultando na formação do complexo diperóxi-molibdênio (Equação 11). Vários compostos de molibdênio são utilizados, como o molibdato de sódio, molibdato de amônio, trióxido de molibdênio e um composto à base de silício e molibdênio. O complexo diperóxi-molibdênio reage com as estruturas cromóforas da polpa.



As reações do complexo diperóxi-molibdênio com a polpa apresentam um ataque preferencial aos ácidos hexenurônicos e, posteriormente, à lignina. Neste estágio, remove também ligninas que não são retiradas durante o estágio preliminar com oxigênio, como por exemplo, as ligninas do tipo bifenilas (SUNDMAN, 1988; HÄMÄLÄINEN *et al.*, 2003).

A reação do complexo formado com os ácidos hexenurônicos ocorre primeiramente pela formação do epóxido com a ligação dupla desses ácidos e, subsequentemente, pela decomposição do complexo, dando origem ao ácido fórmico.

O estágio PMo apresenta também como vantagem, principalmente em relação ao estágio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), uma mínima formação de ácido oxálico, o qual pode ocasionar incrustações na planta de branqueamento. O ácido oxálico é produzido através da hidrólise ácida, que ocorre quando se utilizam estágio ácido, ozônio e dióxido de cloro para remover os ácidos hexenurônicos (HÄMÄLÄINEN *et al.* 2003; BEGNORGIDNERT, *et al.* 1998).

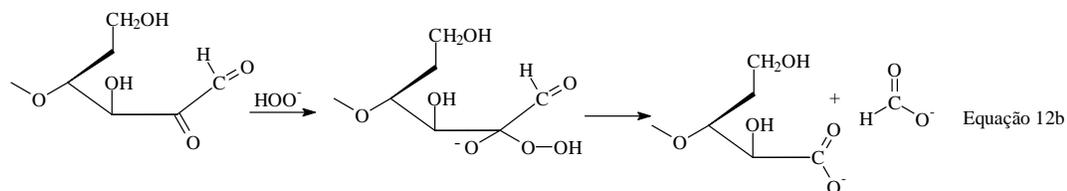
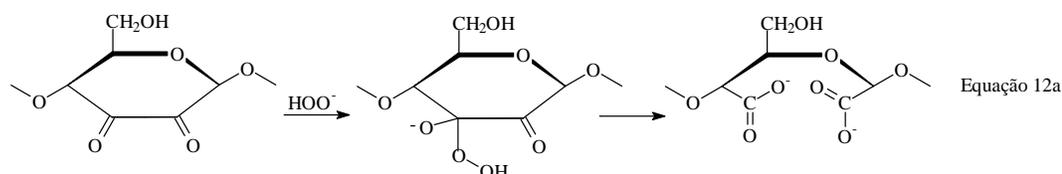
#### 2.4.3.7. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)

A utilização do peróxido de hidrogênio no estágio final do branqueamento é bastante comum, e tem como objetivo aumentar a estabilidade da alvura, levando a consideráveis ganhos.

O peróxido de hidrogênio é um reagente nucleofílico que não tem efeito direto na degradação dos carboidratos da polpa. No entanto, em meio alcalino, o peróxido se decompõe

gerando radicais livres que atuam no processo de deslignificação e degradação da polpa. A decomposição do peróxido de hidrogênio gera reações que escurecem a polpa, especialmente quando há consumo total do peróxido de hidrogênio e aumento do pH do meio, que levam à instabilidade de alvura. Por outro lado, se a solução alcalina for totalmente consumida antes do peróxido de hidrogênio, o pH do meio não será adequado para promover a ação branqueadora. Nesse estágio aconselha-se alto teor de peróxido residual e baixa concentração de NaOH, suficiente para possibilitar a ação do agente oxidante (DENCE e REEVE, 1996).

No branqueamento com peróxido de hidrogênio, o íon hidroperóxido ( $\text{HOO}^-$ ) é a principal espécie ativa. Este íon reage através da reação de adição nucleofílica às estruturas de quinonas e de enonas (Equação 12a, 12b), produzindo hidroperóxido e, subsequentemente, intermediários instáveis de oxirano, que podem sofrer degradação, para produzir ácidos carboxílicos (GIERER, 1982).



# CAPÍTULO I

## 1. BRANQUEAMENTO DAS POLPAS DE CELULOSE

### 1.1. INTRODUÇÃO

O branqueamento da polpa celulósica tem como principal finalidade obter uma polpa de alvura adequada às exigências do mercado, através da remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo, principalmente, a lignina e seus produtos degradados, os ácidos hexenurônicos, os extrativos e os íons metálicos.

O branqueamento deve ser realizado, preferencialmente, com um mínimo de degradação e de perda de rendimento da polpa, de consumo de produtos químicos e de impacto ao meio ambiente. Portanto, um processo de branqueamento requer um conjunto de características que permitam produzir polpas de boa qualidade, com uma agressão mínima ao meio ambiente e, principalmente, que atenda ao mercado consumidor no que tange ao custo de produção.

No Brasil, as chamadas polpas para papéis sanitários (*tissue*) e de imprimir e escrever (P&W) são produzidas quase que na totalidade a partir da madeira de eucalipto, que apresenta excelente qualidade para essas duas finalidades, além de elevada produtividade florestal.

Não é sempre fácil definir quais são as características ideais de polpas para papéis sanitários e de imprimir e escrever, pois dentro destes segmentos podem ser fabricados de produtos muito distintos. Entretanto, existem algumas propriedades genéricas que servem como guia para a qualificação dessas polpas, especialmente no caso de fibras de eucalipto. As polpas para papéis sanitários, geralmente, devem apresentar uma alta maciez intrínseca, boa absorção e alta drenabilidade na formação dos papéis. Por outro lado, polpas para papel de impressão devem apresentar alta resistência à tração e alta drenabilidade, boa formação, além de boa capacidade de impressão (FERREIRA *et al.* 1998).

Há evidências na literatura de que o processo polpação Kraft pode causar alterações na cristalinidade das microfibrilas de celulose, dependendo das condições operacionais. Polpas Kraft e Sulfito têm comportamento extremamente diferente quanto o refino, absorção de água e resistências físicas, mesmo quando têm composição de carboidratos similares.

A redução do grau de cristalinidade da celulose pode ser favorável, tanto na produção de polpa para papéis sanitários quanto de imprimir e escrever. A conversão de regiões cristalinas em amorfas tende a aumentar a absorção de água pela fibra, o que é favorável na fabricação de papéis sanitários. Por outro lado, pode favorecer o refino da polpa e reduzir o custo de fabricação de papéis de impressão e escrita.

Ressalta-se que o processo de branqueamento da polpa pode afetar significativamente a polidispersividade das cadeias de celulose, dependendo da sequência de branqueamento e dos oxidantes utilizados. Reagentes que operam por mecanismos radicalares tendem a estreitar a distribuição da massa molar, enquanto processos iônicos e enzimáticos podem produzir efeito contrário (DENCE, 1996; SIXTA, 2006). Alguns processos de branqueamento, especialmente aqueles realizados a quente e, em condições alcalinas, tendem a dissolver hemiceluloses / ácidos urônicos de baixa massa molar, mas penalizam o rendimento (DENCE, 1996; SIXTA, 2006).

O objetivo deste trabalho foi realizar estudo sobre o branqueamento de cinco polpas Kraft industriais distintas e uma polpa originada do processo sulfito, utilizando três sequências de branqueamento ECF (Elemental chlorine free) visando à modificação da cristalinidade da celulose durante os branqueamentos. Determinaram-se as melhores condições para realização dos branqueamentos em estudo prévio, avaliando-se o comportamento das polpas com uma sequência de branqueamento convencional OD<sub>HT</sub>(EP)DP e duas sequências novas O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D. A sequência OPMo(ZE)D é considerada inédita, pois não foi descrita na literatura.

## 1.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 1.2.1. Materiais

Os materiais utilizados foram polpas marrons industriais de diferentes espécies de madeira e processos de polpação (Tabela 1.1), provenientes de empresas brasileiras, cujas principais características são relatadas na Tabela 1.2.

Tabela 1.1 – Espécie de matérias-primas utilizadas neste estudo de branqueamento.

| <b>Código</b> | <b>Espécie</b>               | <b>Polpação</b>         |
|---------------|------------------------------|-------------------------|
| <b>A</b>      | <i>Eucalyptus grandis</i>    | Kraft                   |
| <b>B</b>      | <i>Eucalyptus dunni</i>      | Kraft                   |
| <b>C</b>      | <i>Eucalyptus urograndis</i> | Kraft                   |
| <b>G</b>      | <i>Eucalyptus urograndis</i> | Kraft com pré-hidrólise |
| <b>H</b>      | <i>Pinus taeda</i>           | Kraft                   |
| <b>J</b>      | <i>Pinus taeda</i>           | sulfito                 |

Tabela 1.2 – Caracterização das polpas marrons usadas como matérias-primas.

| <b>Propriedades</b> | <b>Polpas Estudadas</b> |          |          |          |          |          |
|---------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                     | <b>A</b>                | <b>B</b> | <b>C</b> | <b>G</b> | <b>H</b> | <b>J</b> |
| Alvura, % ISO       | 39,4                    | 40,3     | 42,4     | 40,7     | 29,4     | 54,9     |
| Número Kappa        | 15                      | 11,9     | 14,9     | 6,3      | 17,6*    | 8,4      |
| Visc., mPa.s        | 36,4                    | 35,0     | 45,5     | 15,4     | 18,3     | 20,1     |

\*produzindo no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa.

### 1.2.2. Métodos

Os estágios de branqueamento das polpas celulósicas, e a determinação dos parâmetros físico-químicos foram realizados no laboratório de Celulose e Papel (LCP) da Universidade Federal de Viçosa. A Figura 1.1 mostra o resumo esquemático da produção das polpas pelas sequências de branqueamento escolhidas. Foram obtidas 18 amostras de polpas branqueadas.

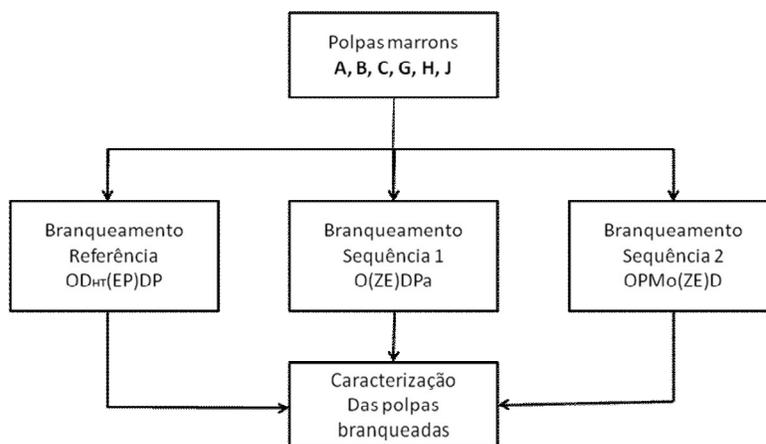


Figura 1.1 – Processos de branqueamento utilizados para a produção de polpas branqueadas.

### 1.2.3. Procedimentos dos estágios de branqueamentos

A seguir, são descritos os procedimentos realizados em cada estágio das três sequências de branqueamento investigadas nesta tese.

#### 1.2.3.1. Deslignificação com oxigênio – O (Pré-O<sub>2</sub>)

A deslignificação com oxigênio foi realizada em um reator/misturador Quantum – Mark V (Figura 1.2), fabricado por Quantum Technologies, com amostras de massa, entre 250 a 300g a.s. (absolutamente seca), nas condições apresentadas na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Parâmetros utilizados na reação de deslignificação com oxigênio.

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| Consistência, %*              | 10  |
| Tempo de reação, min          | 60  |
| Temperatura da reação, °C     | 100 |
| Pressão de reação, bar        | 600 |
| Dosagem de O <sub>2</sub> , % | 2,0 |
| Dosagem de NaOH, %            | 2,0 |

\*% em relação à polpa.

A polpa foi transferida para o reator, na consistência adequada, e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob o efeito de agitação constante, foi injetada a

dosagem pré-estabelecida de NaOH ao sistema e aplicada à pressão de reação com O<sub>2</sub> até o valor estabelecido, pelo tempo pré-determinado.

Ao final da reação, a pressão foi aliviada, sendo coletadas amostras do licor residual para medição de pH. A polpa foi transferida para o descarregador e então lavada com equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca. Foram avaliados rendimento, número kappa, viscosidade e alvura da polpa, como forma de se verificar o desempenho dessa etapa. Nesse estágio, tanto as reações quanto as análises posteriores foram feitas em duplicata.



Figura 1.2 – Reator/misturador Quantum – Mark V para reações pressurizadas.

### 1.2.3.2. Deslignificação e Branqueamento com dióxido de cloro – D<sub>HT</sub> e D<sub>1</sub>

Estas etapas foram executadas em sacos de polietileno, com amostras de massas de 250 g a.s para D<sub>HT</sub> e 200 g a.s. para D<sub>1</sub>, nas condições apresentadas na Tabela 1.4. Primeiro foi adicionada à polpa a água com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH e após a mistura, acrescentado o ClO<sub>2</sub>. O material foi misturado manualmente e, então, aquecido em forno de microondas por um tempo pré-estabelecido. Logo depois, foi transferido para um banho de vapor, onde foi mantido, na temperatura constante pelo tempo pré-estabelecido.

Tabela 1.4 – Parâmetros utilizados na reação de deslignificação e branqueamento com dióxido de cloro.

| Condições       | D <sub>HT</sub> | D <sub>1</sub> |
|-----------------|-----------------|----------------|
| Consistência, % | 10              | 10             |

|  |        |          |
|--|--------|----------|
| Tempo de reação, min                                 | 120    | 120      |
| Temperatura de reação, °C                            | 95     | 80       |
| Dosagem de ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | 1-2,75 | 0,05-4,5 |
| Dosagem de NaOH, %                                   | *      | *        |
| Dosagem de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | *      | *        |

\*Dosagem variável para ajuste de pH

Terminada a reação, extraíram-se amostras do licor residual para análise e a polpa foi lavada com equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca. Esses estágios foram feitos em duplicata.

### 1.2.3.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio – EP

Esta etapa foi realizada em sacos de polietileno com amostras de 230 g a.s de polpa, sob as condições apresentadas na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 – Parâmetros utilizados na reação de extração alcalina oxidativa com peróxido de hidrogênio.

|  |         |
|--|---------|
| Consistência, %                              | 10      |
| Tempo de reação, min                         | 90      |
| Temperatura de reação, °C                    | 80      |
| Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , % | 0,1-0,5 |
| Dosagem de NaOH, %                           | 0,4-1,5 |

O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e H<sub>2</sub>O foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a homogeneização da mistura, 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 pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca. As extrações foram feitas em duplicata.

#### 1.2.3.4. Branqueamento com peróxido de hidrogênio – P

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 25 a 250 g a.s de polpa, sob as condições apresentadas na Tabelas 1.6.

Tabela 1.6 – Parâmetros utilizados na reação de peroxidação.

|  |         |
|--|---------|
| Consistência, %                              | 10      |
| Tempo de reação, min                         | 120     |
| Temperatura de reação, °C                    | 80      |
| Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , % | 0,1-0,2 |
| Dosagem de NaOH, %                           | 0,2-0,4 |

O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e H<sub>2</sub>O foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a homogeneização da mistura, 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 pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

#### 1.2.3.5. Branqueamento com ozônio – Z

O branqueamento com ozônio em média consistência foi realizado no reator/misturador Mark V (Quantum Technologies) acoplado a um compressor gerador de ozônio (Ozone Cart, Figura 1.3), utilizando-se amostras de 250 g a.s de polpa, sob as condições apresentadas na Tabela 1.7.

Tabela 1.7 – Parâmetros utilizados na reação de ozonólise

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| Consistência, %               | 10      |
| Tempo de reação, min          | 1       |
| Temperatura de reação, °C     | 50      |
| Dosagem de O <sub>3</sub> , % | 0,4-0,5 |

\*Variável para ajuste de pH

A polpa foi transferida para o reator apresentando uma consistência de 10% (quantidade de massa seca em g em 100 mL de suspensão), já com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,0 mol.L<sup>-1</sup> até o pH de 2,5. O ozônio foi injetado no reator através do Ozone Cart, em tantos pulsos quanto foram necessários para se atingir a carga desejada do reagente. Terminada a reação, o ozônio residual foi coletado em uma solução de KI 5% e titulado por iodometria. O ozônio consumido pela polpa foi calculado pela diferença entre as concentrações de ozônio aplicado e o residual. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor para análises de pH e ozônio residual. Em seguida, a polpa foi transferida para o estágio subsequente, sem lavagem.



Figura 1.3 – Ozone Cart acoplado ao reator/misturador Mark V.

#### 1.2.3.6. Extração alcalina – E

Esta etapa foi realizada em sacos de polietileno com amostras de 230 g a.s de polpa, sob as condições apresentadas na Tabela 1.8.

Tabela 1.8 – Parâmetros utilizados na reação de extração alcalina.

|                      |    |
|----------------------|----|
| Consistência, %      | 10 |
| Tempo de reação, min | 30 |

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| Temperatura de reação, °C | 60    |
| Dosagem de NaOH, %        | 1-1,2 |

O licor de branqueamento, contendo NaOH e H<sub>2</sub>O foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a homogeneização da mistura, 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 pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

### 1.2.3.7. Branqueamento com ácido peracético – Pa

O branqueamento com ácido peracético diluído foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 200 g a.s de polpa, sob as condições apresentadas na Tabela 1.9.

Tabela 1.9 – Parâmetros utilizados na reação de branqueamento com ácido peracético.

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| Consistência, %                     | 10       |
| Tempo de reação, min                | 60       |
| Temperatura de reação, °C           | 70       |
| Dosagem de CH <sub>3</sub> COOOH, % | 0,2-0,5  |
| Dosagem de NaOH, %                  | 0,2-0,35 |

O perácido diluído em água foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após o ajuste de pH para 4,5 com solução de NaOH de concentração conhecida, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

### 1.2.3.8. Branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio ácido catalisado por molibdênio – PMo

O branqueamento com PMo foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 270 g. a.s de polpa, sob as condições apresentadas na Tabela 1.10.

Tabela 1.10 – Parâmetros utilizados na reação de branqueamento com PMo.

|   |         |
|---|---------|
| Consistência, %                               | 10      |
| Tempo de reação, min                          | 120     |
| Temperatura de reação, °C                     | 85      |
| Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %  | 0,5     |
| Dosagem de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % | 0,6-1,1 |
| Dosagem de Mo, %                              | 0,015   |

O licor de branqueamento constituiu-se de uma mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O. A solução de molibdênio foi adicionada à polpa em temperatura ambiente e após a homogeneização da mistura, esta 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 as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

#### 1.2.4. Caracterização físico-química das polpas de celulose

A seguir serão apresentadas as principais análises realizadas para caracterização das polpas.

Após a primeira etapa comum as três sequências, ou seja, a deslignificação com oxigênio foi determinado o número kappa, o teor de ácidos hexenurônicos, a viscosidade e a alvura da polpa. Após os vários estágios subsequentes de branqueamento, foi também determinados o número kappa, o teor de ácidos hexenurônicos, a viscosidade e o alvura. No estágio final do branqueamento, foi determinada, também, a reversão de alvura da polpa.

As análises das polpas e dos licores residuais de branqueamento foram realizadas conforme procedimentos e normas descritos na Tabela 1.11. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 1.11 – Procedimentos analíticos para caracterização físico-química das polpas branqueadas.

| <b>Parâmetro Analisado</b>  | <b>Referências</b>  |
|---|---|
| Confecção manual das folhas                                       | TAPPI T 218 sp-97   |
| Alvura  | TAPPI T452 om-08  |
| Número Kappa  | TAPPI T 236 cm-06   |
| Viscosidade   | TAPPI T230 om-08  |
| Ácido hexenurônicos   | VUORINEN <i>et al.</i> (1996)   |
| Reversão de Alvura  | TAPPI UM 200 (4h, 105±3°C, 0% U.R.)   |
| Titulações de soluções e residuais dos reagentes do branqueamento | Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R. G. (editor), 2 nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725 |
| Titulação do Ozônio   | Iodometria  |

#### **1.2.4.1. Determinação do teor de umidade das polpas**

A umidade ou, inversamente, o teor seco (teor a.s) das polpas foi determinada por diferença de massa (inicial – final) após a secagem em estufa a 105 ± 3°C, até massa constante. As determinações foram feitas em triplicata, tomando-se a média aritmética como o valor mais provável da medida.

#### **1.2.4.2. Determinação do número kappa**

A medida do número kappa constitui um procedimento indireto para a determinação do conteúdo de lignina de uma polpa e baseia-se na rápida oxidação da lignina por permanganato de potássio em meio ácido. O teste refere-se ao volume, em mililitros, de uma solução de permanganato de potássio 0,02 mol.L<sup>-1</sup> consumido por 1g a.s. da amostra de polpa. Os resultados são corrigidos para um consumo de 50% de permanganato e para uma temperatura de reação de

25°C. Em experimentos de branqueamento, as medidas iniciais e finais do número kappa permitem monitorar o processo de deslignificação.

A determinação do número kappa foi utilizada com base nos procedimentos descritos nas normas internas (AFQ-004 e AFQ-005) do Laboratório de Celulose e Papel, da Universidade Federal de Viçosa. Esses procedimentos foram adaptados do método TAPPI T236 cm-06.

A amostra foi desfibrada em 300 mL de água destilada, ate total dispersão das fibras. Em seguida, foi transferida para um béquer de 1000 mL, lavando-se o aparelho desfibrador com 90 mL de água. A suspensão foi homogeneizada com auxílio de um agitador magnético. Em um béquer de 250 mL, foram misturados 50 mL de permanganato de potássio 0,02 mol.L<sup>-1</sup> e 50 mL de ácido sulfúrico 2 mol.L<sup>-1</sup>. Esta mistura foi adicionada rapidamente à suspensão das fibras, preparada conforme descrito acima e o cronômetro foi acionado. Após 5 minutos, determinou-se a temperatura da mistura e ao final de 10 minutos, foram adicionados 10 mL da solução de iodeto de potássio 1 mol.L<sup>-1</sup>. O iodo liberado foi imediatamente titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> até o aparecimento de uma coloração amarelada, quando foram adicionados 1,0 mL de solução de amido 0,2% como indicador. A titulação prosseguiu até o descoloramento total da solução, sendo que todos os ensaios foram acompanhados por uma prova em branco.

O número kappa foi calculado de acordo com as seguintes equações:

$$NK = \frac{P \cdot d \cdot f}{m} \quad \text{Equação 13}$$

Em que,

$$P = \frac{(b - a) \cdot Mt}{Mp} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

$NK$  = Número kappa

$P$  = volume corrigido de permanganato de potássio consumido pela amostra, mL

$b$  = volume da solução de tiosulfato de sódio consumido pelo branco, mL

$a$  = volume da solução de tiosulfato de sódio consumido pela amostra, mL

$Mt$  = concentração da solução de tiosulfato de sódio, mol.L<sup>-1</sup>

$Mp$  = concentração da solução de permanganato de potássio, mol.L<sup>-1</sup>

$d$  = fator de correção de temperatura =  $[1+0,013(25-t)]$

$t$  = temperatura medida

$f$  = fator de correção do consumo de 50% da solução de permanganato de potássio, dependente do valor de P e determinado a partir de tabelas empíricas (TAPPI T 236 cm-06)

$m$  = massa a.s. da amostra, g

#### **1.2.4.3. Determinação da Alvura e reversão de alvura**

As propriedades ópticas de interesse para as polpas celulósicas são: cor, alvura, opacidade e reversão. Para especificar a cor de materiais brancos foram desenvolvidos índices específicos, como por exemplo, o fator de reflectância difusa no azul (alvura ISO), o qual é usado para avaliar a qualidade óptica da polpa após o branqueamento. Como a polpa celulósica é ligeiramente mais absorvente de luz azul que o resto do espectro, é usado o filtro para o comprimento de onda de 457 nm (azul), para medir a quantidade de luz refletida pela a superfície do papel. A absorção de luz depende da capacidade dos componentes de um material absorver a energia luminosa e convertê-la em forma de energia não visível. O espalhamento ou reflexão de luz depende da estrutura do material e do índice de refração de seus componentes. Define-se como coeficiente de espalhamento de luz a fração de fluxo luminoso difuso que é refletido na sua passagem através de uma camada infinitesimal do material.

As medidas de alvura das polpas foram realizadas em um reflectômetro DATACOLOR 2000 (Figura 1.4), da marca ELREPHO com base no procedimento da norma TAPPI T452 om-08. Os testes foram feitos a partir de folhas lisas preparadas por desfibramento e prensagem da polpa.

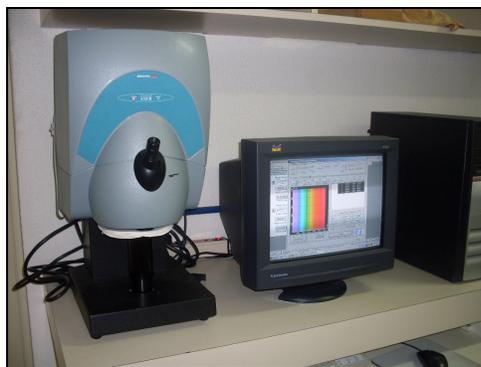


Figura 1.4 – Equipamento para determinação do índice de alvura ISO nas polpas celulósicas.

A estabilidade de alvura foi estudada empregando medida de reversão de alvura, que foi calculada pela diferença entre a alvura antes do envelhecimento em estufa a  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas e após o envelhecimento em estufa, conforme a Equação 15.

$$\text{Reversão de Alvura} = \text{Alvura}_{\text{antes envelhecimento}} - \text{Alvura}_{\text{após envelhecimento}} \quad \text{Equação 15}$$

#### 1.2.4.4. Determinação de Viscosidade

A viscosidade de uma solução de polpa é uma medida indireta do grau médio de polimerização da celulose (DP), constituindo uma indicação relativa de sua degradação devido aos processos de polpação e branqueamento. Quanto maior o grau de processamento, maior a degradação da polpa, menor a massa molar média e conseqüentemente, menor a viscosidade da polpa. Os solventes empregados mais usualmente na solubilização da celulose, antes da determinação da viscosidade, são aqueles baseados em complexos metálicos de bases orgânicas, como o cuproetilenodiamina (CED,  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ ). A manipulação deve ser feita sob atmosfera de nitrogênio a fim de impedir a oxidação da celulose pelo oxigênio do ar no meio fortemente alcalino.

A determinação da viscosidade das polpas foi realizada no método TAPPI T230 om-08. Em um erlenmyer de 100 mL foram adicionados 150 mg a.s. de polpa e 15 mL de água destilada. A suspensão foi agitada até o completo desfibramento. Em seguida, foram adicionados 15 mL da solução de CED, permanecendo a solução sob agitação por mais quinze minutos, em atmosfera de nitrogênio. Após a dissolução completa das fibras, a solução foi transferida para um

viscosímetro de Ostwald. O tempo de escoamento da solução no tubo capilar foi medido à temperatura constante de 25°C. O cálculo da viscosidade foi feito de acordo com a Equação 16.

$$\eta = K \cdot d \cdot t \quad \text{Equação 16}$$

onde:

$\eta$  = viscosidade da solução a 25°C, mPa.s

$K$  = constante do viscosímetro (determinado a partir de substância de viscosidade conhecida)

$d$  = densidade da solução cúrpica da polpa (1,052 g.cm<sup>-3</sup>)

$t$  = tempo de escoamento, s

#### 1.2.4.5. Análise de ácidos hexenurônicos (AHEX'S)

Análise de ácidos hexenurônicos foi realizada segundo o procedimento proposto por VUORINEN, *et al.* 1996. Pesou-se uma pequena massa de celulose na forma de folha, no valor equivalente a 0,3g de massa seca. Então, a folha foi bastante retalhada e transferida para um frasco de 100 mL. Foi adicionados 80 mL de uma solução de ácido fórmico 0,01 mol.L<sup>-1</sup> (pH 3,5), sendo o frasco lacrado e transferido para um agitador rotatório, programado para 300 oscilações por minuto, durante 4 horas. Em seguida, os frascos foram inseridos dentro de um vaso de pressão, durante 1 hora após atingir aproximadamente 2,0 atm. Ao final do aquecimento e posterior resfriamento, a suspensão foi filtrada à pressão reduzida empregando uma membrana de 0,45 µm. O filtrado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL, completando-se o volume com água deionizada. Foi feita uma prova em branco diluindo-se 80 mL de ácido fórmico 0,01 mol.L<sup>-1</sup> para um volume de 250 mL, com água deionizada.

Durante a hidrólise ácida, os ácidos hexenurônicos são convertidos em ácido 2-furanocarboxílico e 5-carboxi-2-furaldeído, numa relação estequiométrica de 9:1. Os derivados furanos apresentam alta absorção em 245 nm, assim, a determinação de ácidos hexenurônicos foi realizada por espectrofotometria na região ultravioleta e a concentração foi expressa em mmol.kg<sup>-1</sup>, segundo a Equação 17.

$$AHEX'S = \frac{A_{245}}{0,9259} \quad \text{Equação 17}$$

0,01056

Onde  $A_{245}$  é a absorvância dos ácidos 2-furóicos, em 245 nm e os valores 0,9259 e 0,01056 são fatores de estequiometria e de correção, respectivamente.

#### **1.2.4.6. Análise dos efluentes do branqueamento**

Após cada estágio de branqueamento, mediu-se o pH dos efluentes, como pH final da reação e determinou-se a porcentagem de reagente consumida durante a reação. Para determinar a porcentagem de reagente consumida foi necessário calcular a concentração de reagente em excesso após a reação, denominada “residual de reagente”, empregando o método de titulação iodométrica. Em seguida, subtraiu-se o valor encontrado do valor adicionado à amostra, expressando o resultado final em porcentagem. Os cálculos foram realizados conforme as equações 18, 19 e 20, apresentadas no item 1.2.4.7. A porcentagem de reagente consumida pela polpa é uma análise importante para avaliar a eficiência do branqueamento, juntamente com outros parâmetros.

#### **1.2.4.7. Consumo de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e dióxido de cloro ( $ClO_2$ )**

A concentração de peróxido de hidrogênio residual em efluentes foi determinada por titulação, utilizando um frasco erlenmeyer, onde foram adicionados 50 mL de efluente, 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio, 10 mL de solução de iodeto de potássio  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e 1,0 mL de solução de amido 1%, procedendo à titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A concentração de dióxido de cloro residual foi determinada por meio da titulação de 50 mL de efluente, 10 mL de ácido sulfúrico  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , 10 mL de solução de iodeto de potássio  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e 1,0 mL de solução de amido 1%, posteriormente fez-se a titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

O consumo de reagente na reação foi determinado a partir das equações apresentadas abaixo:

$$\%CR = \frac{Qa - Qr}{Qa} \times 100$$

Equação 18

$$Qa = \frac{\%Ra - Cons}{100 - Cons}$$

Equação 19

$$Qr = \frac{V_{Tio} \times N_{Tio} \times Eqg_{Ra}}{V}$$

Equação 20

Onde:

$\%CR$  = consumo de reagente expresso em porcentagem;

$Qa$  = quantidade de reagente adicionada (%);

$Qr$  = quantidade de reagente residual (%);

$V_{Tio}$  = volume de solução 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de tiosulfato de sódio gasto na titulação;

$N_{Tio}$  = concentração da solução de tiosulfato de sódio;

$Eqg_{Ra}$  = Equivalente-grama do reagente adicionado;

$V$  = volume da alíquota de efluente titulado (mL).

### 1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 1.3.1. Deslignificação com oxigênio – O (Pré-O<sub>2</sub>)

Os resultados da deslignificação com oxigênio estão apresentados na Tabela 1.12. Nos quadros 1B a 18B do Apêndice B é apresentado um resumo das condições e dos resultados da pré-deslignificação com oxigênio e do branqueamento.

Tabela 1.12 – Dados comparativos do número kappa, alvura, viscosidade e teor de ácido hexenurônico das polpas antes (marrom) e após deslignificação com oxigênio (Pré – O<sub>2</sub>).

| Polpas   | Número Kappa |                    | Alvura % ISO |                    | Viscosidade mPa.s |                    | Ác. Hex. mmol/kg |                    |
|----------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------------|------------------|--------------------|
|          | Polpa marrom | Pré O <sub>2</sub> | Polpa marrom | Pré O <sub>2</sub> | Polpa marrom      | Pré O <sub>2</sub> | Polpa marrom     | Pré O <sub>2</sub> |
| <b>A</b> | 15,0         | 9,6                | 39,4         | 50,2               | 36,0              | 22,8               | 37,0             | 33,3               |
| <b>B</b> | 14,1         | 8,8                | 39,0         | 52,2               | 35,0              | 17,5               | 44,5             | 39,9               |
| <b>C</b> | 14,9         | 10,0               | 42,4         | 55,0               | 45,5              | 27,0               | 53,3             | 48,3               |
| <b>G</b> | 6,3          | 2,6                | 40,7         | 58,7               | 15,4              | 7,6                | 6,05             | 5,1                |
| <b>H</b> | 17,6         | 11,4               | 29,4         | 32,3               | 18,3              | 10,7               | 13,2             | 11,0               |
| <b>J</b> | 8,4          | 4,5                | 54,9         | 65,2               | 20,1              | 17,7               | 6,2              | 4,4                |

Os resultados obtidos da deslignificação com oxigênio (Tabela 1.12) para as diferentes matérias-primas estão de acordo com os observados na literatura. Nota-se percentualmente, uma redução do número kappa que significa uma eficiência de deslignificação entre 32% a 37,6% para as polpas **A**, **B**, **C** e **H**, enquanto as polpas **G** e **J** que são originados de polpações com pré-hidrólise e sulfito apresentaram uma redução de número kappa ainda maior, superior a 45%. As alvuras das polpas não branqueadas e deslignificadas com oxigênio foram determinadas apenas para fins de monitoramento com o decorrer do branqueamento. A viscosidade apresentou menor redução para as polpas de coníferas (**H** e **J**) em relação às polpas de folhosas de eucalipto.

A degradação da polpa é avaliada através da determinação da viscosidade, enquanto a determinação do número kappa é usada para acompanhar a remoção do teor de lignina, pressupondo uma proporcionalidade direta entre ambos. No entanto, outras estruturas além da lignina, contribuem para o consumo de permanganato, sendo os ácidos hexenurônicos (HexA) as estruturas com maior contribuição, depois da lignina (GELLERSTEDT, 2003). O oxigênio não

reage com os ácidos hexenurônicos gerados durante o processo de polpação, o que explica baixa eficiência na remoção destes ácidos após a deslignificação com oxigênio.

Ocorrem duas reações principais de degradação da celulose, nas condições de deslignificação com oxigênio. A primeira é a redução e rearranjo dos grupos terminais que provocam as reações de *peeling* nas cadeias de celulose (ou hemiceluloses). A segunda é a oxidação das ligações glicosídicas da molécula de celulose, que provocam o rompimento da cadeia e abrem mais sítios para reações de *peeling*. Se as regiões amorfas da celulose são atacadas, as reações de rompimento e *peeling* da cadeia reduzem a quantidade destas regiões e aumentam o grau relativo de cristalinidade. Ao mesmo tempo há, igualmente, a possibilidade que o rompimento aleatório da celulose ocorra nas cadeias acessíveis dentro das regiões cristalinas (DE SOUZA *et al.*, 2002).

### 1.3.2. Branqueamento das polpas

As polpas marrons originadas de indústrias brasileiras de celulose foram pré-deslignificadas com oxigênio e, então submetidas ao branqueamento utilizando sequências ECF, com alvura final de  $90,0 \pm 0,5\%$  ISO. A sequência referência usada foi  $D_{HT}(EP)DP$ , que é uma das mais utilizadas para o branqueamento de polpas Kraft de eucalipto conforme já mencionado. As novas sequências de branqueamentos utilizadas são:  $(ZE)DPa$  (sequência 1) e  $P_{Mo}(ZE)D$  (sequência 2).

Os resultados estão apresentados, etapa por etapa, nas Tabelas 1.13 a 1.17. Nas Tabelas 1.13 a 1.15, apresentam-se as variações do número kappa, teor de ácido hexenurônico e viscosidade, respectivamente, das polpas durante o branqueamento, pelas três sequências estudadas.

Tabelas 1.13 – Variação do número kappa das polpas ao longo do branqueamento.

| <b>Polpas</b> | <b>Número kappa</b> |
|---------------|---------------------|
|---------------|---------------------|

|          | <b>O</b> | <b>Referência</b>         |          |          | <b>Sequência 1</b> |          |           | <b>Sequência 2</b> |             |          |
|----------|----------|---------------------------|----------|----------|--------------------|----------|-----------|--------------------|-------------|----------|
|          |          | <b>D<sub>HT</sub>(EP)</b> | <b>D</b> | <b>P</b> | <b>(ZE)</b>        | <b>D</b> | <b>Pa</b> | <b>PMo</b>         | <b>(ZE)</b> | <b>D</b> |
| <b>A</b> | 9,6      | 2,4                       | 1        | 0,7      | 5                  | 0,9      | 0,6       | 6,7                | 2,2         | 0,9      |
| <b>B</b> | 8,8      | 2,6                       | 1        | 0,5      | 4                  | 0,8      | 0,3       | 5,1                | 2           | 1        |
| <b>C</b> | 10,0     | 2,4                       | 0,9      | 0,5      | 4,5                | 0,9      | 0,5       | 4,8                | 0,8         | 0,5      |
| <b>G</b> | 2,6      | 0,6                       | 0,4      | 0,2      | 0,7                | 0,4      | 0,2       | 2                  | 0,5         | 0,3      |
| <b>H</b> | 11,4     | 2,5                       | 1        | 0,2      | 5,8                | 1        | 0,7       | 8,9                | 3,5         | 1        |
| <b>J</b> | 4,5      | 0,5                       | 0,3      | 0,1      | 0,6                | 0,4      | 0,1       | 2,1                | 0,3         | 0,1      |

Ao analisar a Figura 1.5 percebe-se que as polpas **A**, **B**, **C** e **H** apresentam uma taxa deslignificação semelhantes ao longo das três sequências de branqueamento, enquanto as polpas **G** e **J** apresentam um comportamento diferente devido ao fato do número kappa ser menor na entrada do branqueamento. Esse menor número kappa é devido ao fato da deslignificação com oxigênio ter sido mais eficiente para as polpas com quantidades muito baixas de ácidos hexenurônicos (Tabela 1.14), resultando também em um menor consumo de reagentes no branqueamento.

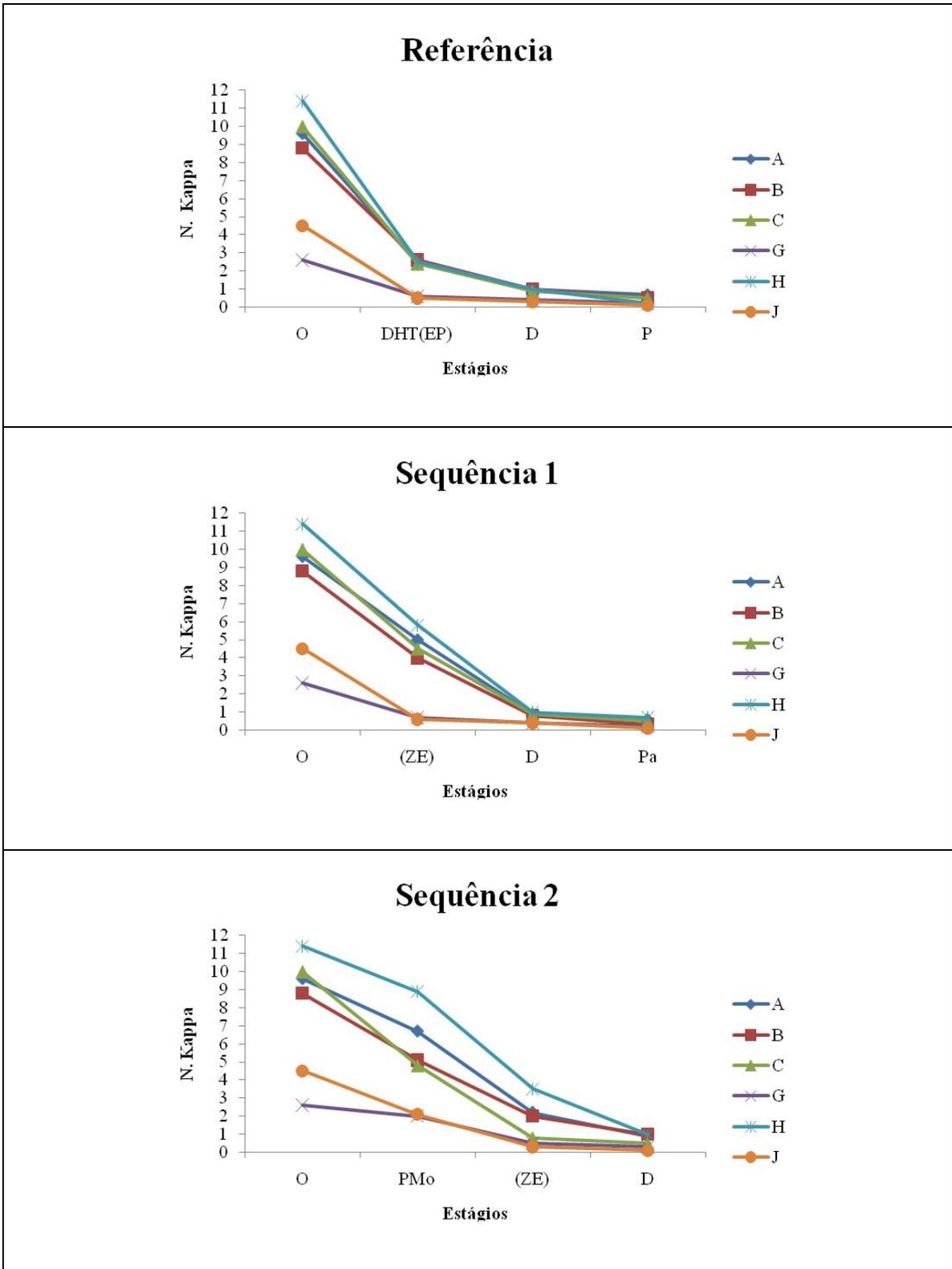


Figura 1.5 – Variação do número kappa ao longo do branqueamento pelas sequências referência  $D_{HT}(EP)DP$ , sequência 1  $(ZE)DPa$  e sequência 2  $PMo(ZE)D$ .

Os conteúdos de HexA das polpas branqueadas após as diferentes sequências variavam consideravelmente, e assumiram valores entre 1,1 e 7,6 mmol/kg nas polpas Kraft **A**, **B**, **C** e **H**, enquanto o teor de HexA foi significativamente menor nas polpa **G** e **J** (0,4-1,0 mmol/kg, Tabela 1.14), conforme esperado para polpas pré-hidrolisada e polpa sulfito de *pinus*, respectivamente. Entretanto, um baixo nível de ácido hexenurônico também reduz a carga aniônica da celulose, o que pode causar efeito negativo de desempenho na produção de papel (FORSSTRÖM *et al.* 2007).

Tabela 1.14. – Variação do teor de ácido hexenurônico das polpas ao longo do Branqueamento.

| Polpas   | Ácido Hexenurônico, mmol/kg |                 |      |     |     |             |     |     |             |      |     |
|----------|-----------------------------|-----------------|------|-----|-----|-------------|-----|-----|-------------|------|-----|
|          | O                           | Referência      |      |     |     | Sequência 1 |     |     | Sequência 2 |      |     |
|          |                             | D <sub>HT</sub> | (EP) | D   | P   | (ZE)        | D   | Pa  | PMo         | (ZE) | D   |
| <b>A</b> | 33,3                        | 11,7            | 9,9  | 5,8 | 5,6 | 16,0        | 2,5 | 2,3 | 23,9        | 4,6  | 1,1 |
| <b>B</b> | 39,9                        | 13,4            | 12,4 | 8,0 | 7,6 | 14,8        | 2,7 | 2,1 | 19,8        | 2,1  | 1,2 |
| <b>C</b> | 48,3                        | 11,4            | 10,5 | 5,6 | 5,4 | 22,1        | 3,5 | 2,6 | 19,9        | 2,3  | 1,3 |
| <b>G</b> | 5,1                         | 1,4             | 1,2  | 0,8 | 0,7 | 2,1         | 1,0 | 0,9 | 2,9         | 1,4  | 1,1 |
| <b>H</b> | 11,0                        | 7,5             | 2,9  | 1,9 | 1,1 | 8,0         | 2,3 | 1,8 | 9,4         | 4,6  | 1,6 |
| <b>J</b> | 4,4                         | 1,6             | 1,0  | 0,8 | 0,5 | 1,2         | 1,2 | 0,8 | 2,2         | 0,8  | 0,4 |

Na Figura 1.6 pode-se visualizar a tendência da remoção dos HexA ao longo do branqueamento. Observa-se também que as sequências 1 e 2 apresentaram maior remoção de HexA, em relação à sequência referência. Essa remoção pode ser explicada pelo fato de que os ácidos HexA não reagem diretamente com dióxido de cloro, entretanto, há uma degradação dos mesmos mediante as reações com intermediários do dióxido de cloro (TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997). Por outro lado os reagentes ozônio e peróxido de hidrogênio em meio ácido catalisado com molibdênio reagem seletivamente com os HexA (RABELO, 2006).

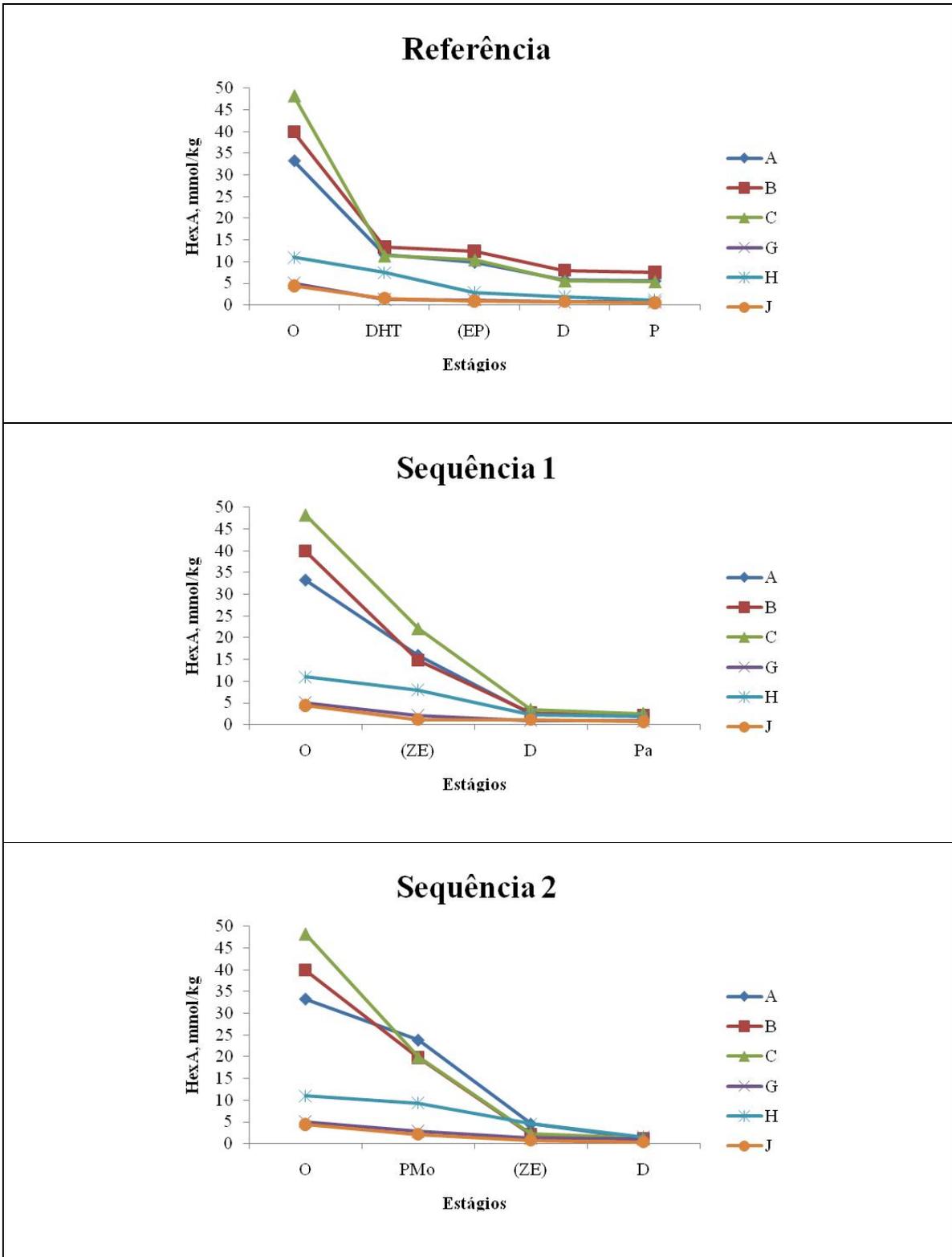


Figura 1.6 – Variação do ácido hexenurônico ao longo do branqueamento pelas seqüências referência D<sub>HT</sub>(EP)DP, seqüência 1 (ZE)DPa e seqüência 2 PMo(ZE)D.

As viscosidades finais das polpas branqueadas **A**, **B** e **C** variaram entre 10,3-18,0 mPa.s (Tabela 1.15), esse intervalo corresponde às exigências para fabricação de determinadas classes de papel. A severa perda de viscosidade das polpas **G**, **H** e **J** ocorreu devido à remoção de grande parte das xilanas na etapa de polpação, o que deixou as cadeias de celulose das fibras desprotegidas e mais vulneráveis ao ataque dos reagentes químicos oxidantes utilizados no branqueamento. Esta mesma tendência foi também verificada em trabalhos realizados por LONGUE (2007) e PEDRAZZI (2009) em polpas que sofreram tratamentos antes ou durante a etapa de polpação química.

Tabelas 1.15 – Variação da viscosidade das polpas ao longo do branqueamento.

| Polpas   | Viscosidade, mPa.s |                      |      |      |             |      |      |             |      |      |
|----------|--------------------|----------------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
|          | O                  | Referência           |      |      | Sequência 1 |      |      | Sequência 2 |      |      |
|          |                    | D <sub>HT</sub> (EP) | D    | P    | (ZE)        | D    | Pa   | PMo         | (ZE) | D    |
| <b>A</b> | 22,8               | 14,2                 | 13,2 | 12,2 | 17,1        | 15,6 | 14,8 | 17,4        | 14,3 | 12,2 |
| <b>B</b> | 17,5               | 13,5                 | 13   | 11,2 | 13,9        | 11,3 | 10,3 | 14,7        | 11,4 | 10,6 |
| <b>C</b> | 27,0               | 13,5                 | 13,2 | 12,4 | 20,3        | 19   | 18   | 23,4        | 15,3 | 12,4 |
| <b>G</b> | 7,6                | 4,9                  | 4,4  | 4    | 5,5         | 5    | 4,4  | 6,1         | 4,4  | 4    |
| <b>H</b> | 10,7               | 8,4                  | 7,5  | 6,6  | 8,6         | 8    | 7,6  | 9,6         | 7,5  | 7,1  |
| <b>J</b> | 17,7               | 12                   | 8,6  | 7    | 13,9        | 13,6 | 12,4 | 13,9        | 7,4  | 7    |

Ao analisar os gráficos da Figura 1.7, percebe-se que as maiores viscosidades finais foram obtidas para as polpas **C**, branqueadas pelas três sequências estudadas. Esse fato pode ser explicado pelas menores viscosidades iniciais das outras polpas, originados de polpação química com condições diferentes, já que as condições para a deslignificação com oxigênio foram iguais para todas. Outro fator que explica a perda de viscosidade é que a deslignificação com oxigênio tem capacidade limitada devido a sua baixa seletividade, pois além de atacar a lignina também ataca os carboidratos das polpas, diminuindo a qualidade das mesmas (COLODETTE, 2009).

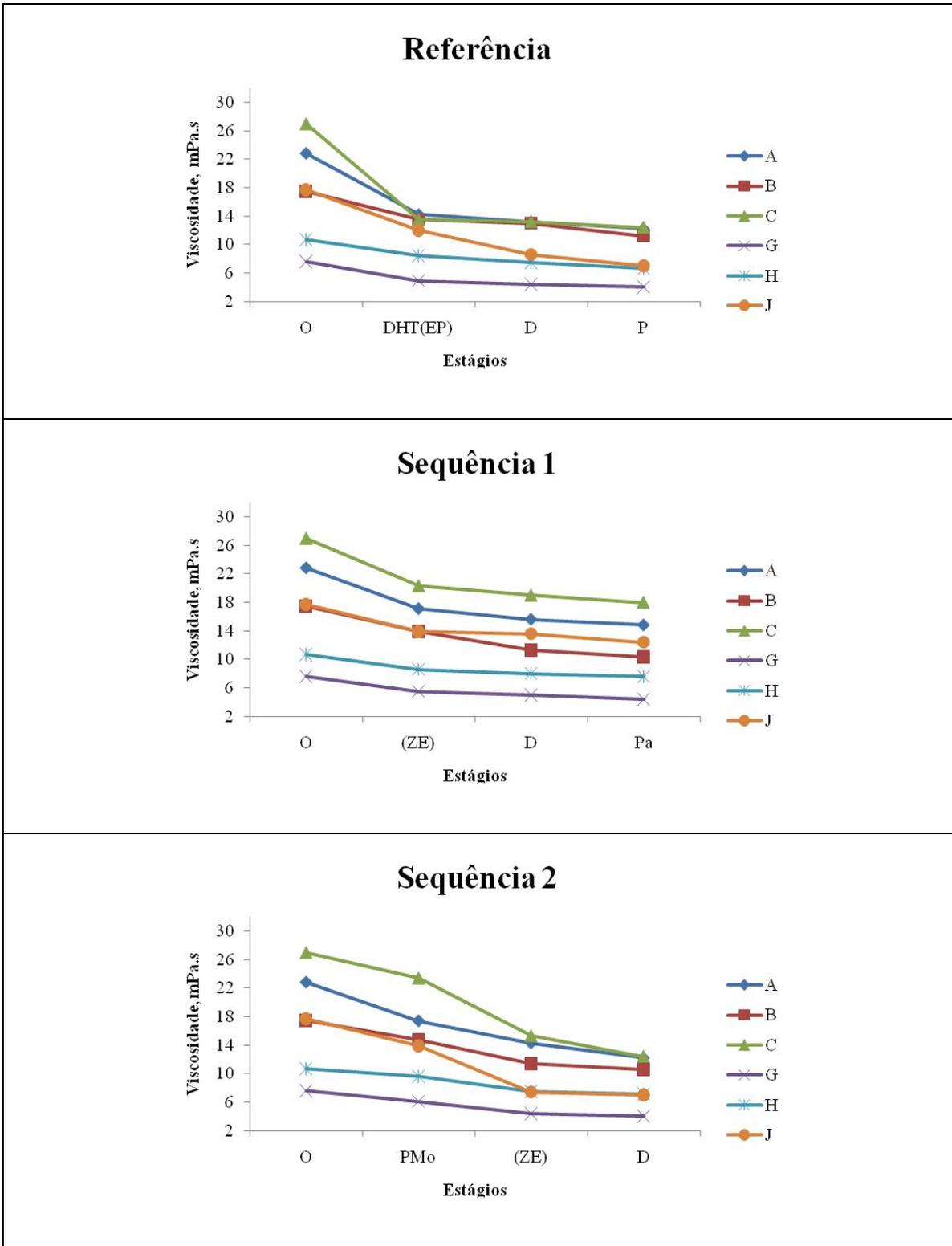


Figura 1.7 – Variação da viscosidade ao longo do branqueamento pelas sequências referência D<sub>HT</sub>(EP)DP, sequência 1 (ZE)DPa e sequência 2 PMo(ZE)D.

Na Tabela 1.16 são mostrados os resultados comparativos da alvura ao longo do branqueamento. As polpas branqueadas atingiram alvura final de 90% ISO o valor desejável. Apenas a polpa **H** não atingiu a alvura final de 90% ISO nas sequências 1 e 2.

Tabelas 1.16 – Variação da alvura das polpas ao longo do branqueamento.

| Polpas   | Alvura, % ISO |                 |      |      |    |             |      |      |    |             |      |      |    |
|----------|---------------|-----------------|------|------|----|-------------|------|------|----|-------------|------|------|----|
|          | O             | Referência      |      |      |    | Sequência 1 |      |      |    | Sequência 2 |      |      |    |
|          |               | D <sub>HT</sub> | (EP) | D    | P  | (Z)         | E)   | D    | Pa | PMo         | (Z)  | E)   | D  |
| <b>A</b> | 50,2          | 64              | 82,5 | 87,6 | 90 | 65,4        | 64,4 | 85,6 | 90 | 57,4        | 72,8 | 72   | 90 |
| <b>B</b> | 52,2          | 67              | 85,3 | 88,6 | 90 | 69,8        | 69,5 | 87   | 90 | 60,1        | 80   | 79,3 | 90 |
| <b>C</b> | 55,0          | 70,2            | 83,4 | 88,5 | 90 | 69,8        | 69   | 86   | 90 | 62,3        | 83,1 | 82,2 | 90 |
| <b>G</b> | 58,7          | 78,5            | 85,6 | 88,7 | 90 | 82,9        | 82,5 | 88,6 | 90 | 62,1        | 86,5 | 85,7 | 90 |
| <b>H</b> | 32,3          | 60              | 68   | 81,2 | 90 | 48,6        | 47,4 | 82,2 | 88 | 38,6        | 56,7 | 56,9 | 87 |
| <b>J</b> | 65,2          | 78,5            | 86,9 | 89   | 90 | 84          | 83,1 | 88   | 90 | 65,7        | 88,5 | 88,3 | 90 |

Os gráficos da Figura 1.8 mostram a variação da alvura nas sequências de branqueamentos com as diferentes polpas estudadas. Observe que a sequência 2 foi a que permitiu um branqueamento mais gradual, pois após o estágio com peróxido de hidrogênio catalisado com molibdênio (PMo) as polpas apresentaram um ganho de alvura menor, em relação aos primeiros estágios das sequência referência e sequência 1.

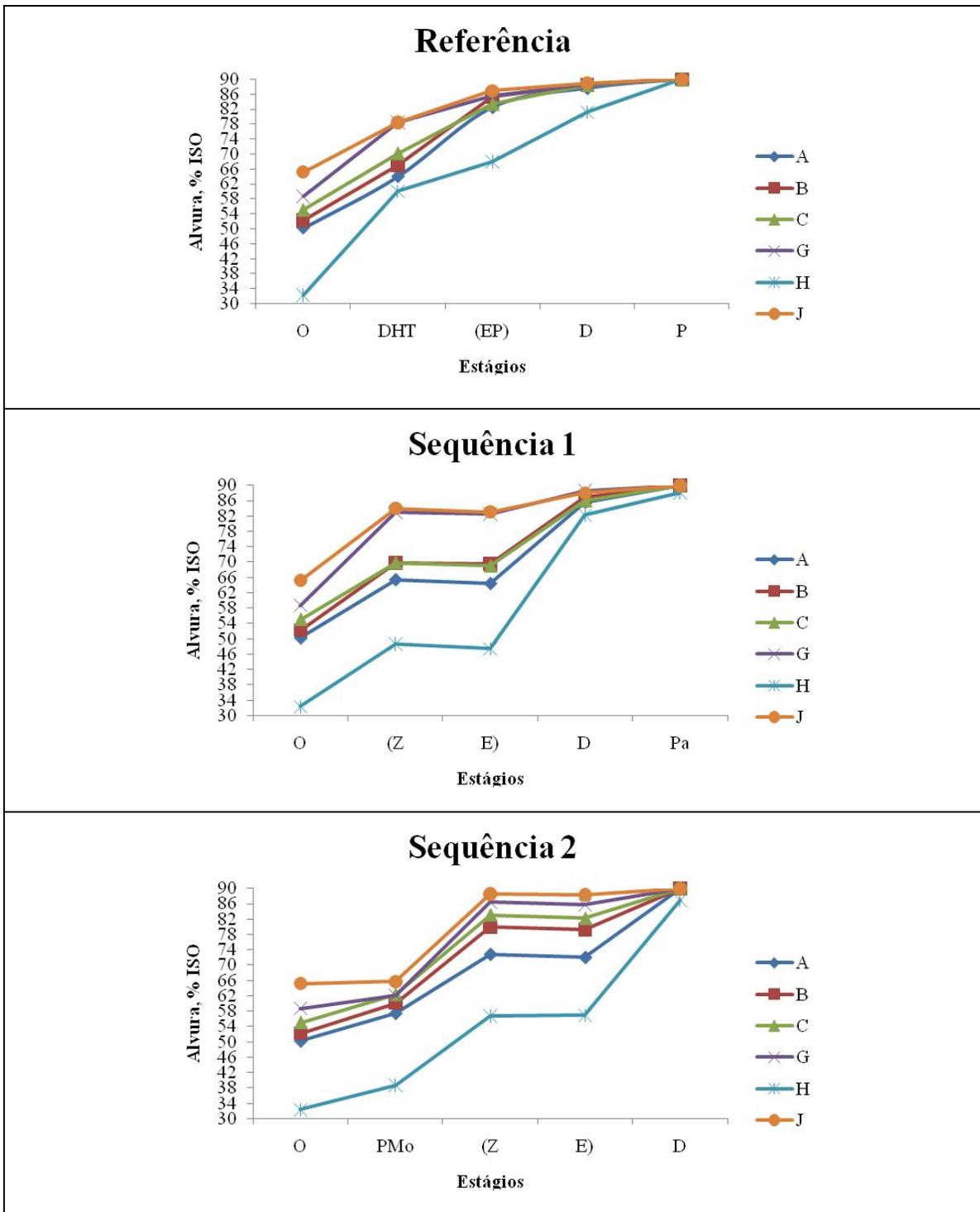


Figura 1.8 – Variação da alvura ao longo do branqueamento pelas sequências referência  $D_{HT}(EP)DP$ , sequência 1  $(ZE)DPa$  e sequência 2  $PMo(ZE)D$ .

As dosagens de cloro ativo total (CAT), alvura final, reversão de alvura e viscosidade final das polpas branqueadas estão apresentados na Tabela 1.17. Os níveis de reversão de alvura

observados para as três sequências apresentaram comportamentos semelhantes em todas as polpas. As menores reversões foram observados nas sequências referência. Sequências de branqueamentos terminadas com estágio final de peroxidação (P) apresentam maior estabilidade de alvura. Esse fato é reconhecido e aceito pela literatura especializada e, geralmente, explicado com base na solubilização de certas substâncias que causam reversão, pelo álcali presente na etapa de branqueamento com peróxido (FORSSKAHL, 2000). Para as polpas branqueadas com sequências terminando com estágio final de dioxidação (D), maiores níveis de reversão foram atingidos, o mesmo foi observado para sequências que utilizam perácidos (Pa) (BUCHERT *et al.*, 1997; COLODETTE *et al.*, 2003; RAGNAR *et al.*, 2002; BRASILEIRO, 1999).

Tabela 1.17 – Alvura final, reversão de alvura, viscosidade final e CAT utilizado nos branqueamentos das polpas pelas três diferentes sequências.

| Polpas | Sequência              | Alvura % | Reversão | Visc. mPa.s | C.A.T. % |
|--------|------------------------|----------|----------|-------------|----------|
| A      | D <sub>HT</sub> (EP)DP | 90,0     | 1,1      | 12,2        | 2,9      |
|        | (ZE)DPa                | 90,0     | 3,5      | 14,8        | 3,8      |
|        | PMo(ZE)D               | 90,0     | 2,0      | 12,2        | 4,8      |
| B      | D <sub>HT</sub> (EP)DP | 90,0     | 1,2      | 11,2        | 2,8      |
|        | (ZE)DPa                | 90,0     | 2,0      | 10,3        | 3,3      |
|        | PMo(ZE)D               | 90,0     | 2,5      | 10,6        | 2,9      |
| C      | D <sub>HT</sub> (EP)DP | 90,0     | 1,6      | 12,4        | 3,0      |
|        | (ZE)DPa                | 90,0     | 2,2      | 18,0        | 3,3      |
|        | PMo(ZE)D               | 90,0     | 1,9      | 12,4        | 2,9      |
| G      | D <sub>HT</sub> (EP)DP | 90,0     | 1,3      | 4,0         | 2,0      |
|        | (ZE)DPa                | 90,0     | 1,6      | 4,9         | 1,5      |
|        | PMo(ZE)D               | 90,0     | 2,5      | 4,0         | 2,4      |
| H      | D <sub>HT</sub> (EP)DP | 90,0     | 1,5      | 6,6         | 5,8      |
|        | (ZE)DPa                | 88,0     | 2,3      | 7,6         | 5,3      |
|        | PMo(ZE)D               | 87,0     | 3,3      | 7,1         | 6,8      |
| J      | D <sub>HT</sub> (EP)DP | 90,0     | 1,2      | 7,0         | 1,7      |
|        | (ZE)DPa                | 90,0     | 2,6      | 12,4        | 1,1      |
|        | PMo(ZE)D               | 90,0     | 1,6      | 7,0         | 2,1      |

\*CAT = ClO<sub>2</sub>% (como Cl<sub>2</sub>) + 2,09.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>% + 4,3.O<sub>3</sub>%

Com exceção da polpa **H**, as polpas consumiram 1,1 a 4,8 % de cloro ativo total. O desempenho da polpa **H** foi bem inferior às demais polpas. Além do maior consumo de cloro ativo total, apenas a sequência referência atingiu a alvura final de 90,0 % ISO. As polpas **G** e **J**

mostraram menor branqueabilidade que as polpas **A**, **B** e **C**, ou seja, elas apresentaram maior demanda de cloro ativo por unidade de kappa removido durante o branqueamento. Isto era esperado, visto que polpas que entram no branqueamento com números kappa mais baixos têm menor disponibilidade de grupos hidroxílicos fenólicos livres para reagirem com substâncias como dióxido de cloro e ozônio. Neste caso, as polpas **A**, **B** e **C** entraram no branqueamento com o número kappa entre 8,8-10, enquanto as polpas **G** e **J** entraram com os números kappas 2,6 e 4,5, respectivamente (Tabela 1.12).

Neste estudo não se levou em consideração o custo de branqueamento para três sequências, sendo um dos objetivos a modificação cristalina durante o branqueamento o que será abordado no capítulo seguinte desta tese. Das seis polpas estudadas apenas a polpa **C** é comercializada como celulose branqueada e papel branco para imprimir e escrever. As polpas **A**, **B** e **H** são comercializadas como papel cartão, embalagem e embalagem de papelão ondulado, sendo que o último não precisa ser branqueado. A polpa **J** é a única destinada à produção de celulose fluff (alta capacidade de absorção e retenção de líquidos) e também papel *tissue* (papéis sanitários). A polpa **G** é destinada para produção de polpa para dissolução, esta polpa apresenta um alto grau de pureza podendo apresentar valores de 92% e 98,5% de teor de celulose alfa. Mesmo com todas essas diferenças entre as polpas estudadas, os resultados foram satisfatórios para o branqueamento.

## 1.4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- O efeito da deslignificação com oxigênio não é considerado igual para todas as matérias-primas, pois as propriedades das polpas, também dependem das características tecnológicas peculiares de cada matéria-prima.
- A origem das polpas e o seu conteúdo de lignina residual influenciaram significativamente na eficiência e na seletividade dos branqueamentos.
- Todas as polpas branqueadas pela sequência referência atingiram alvura final de 90% ISO, pelas sequências (ZE)DPa e PMo(ZE)D apenas a polpa **H** não atingiu essa alvura.
- Polpas branqueadas pelas sequências (ZE)DPa e PMo(ZE)D com baixo conteúdo de ácidos hexenurônicos apresentaram menor estabilidade de alvura.
- As polpas branqueadas de melhor qualidade para papéis de imprimir e escrever foram **A**, **B** e **C** obtidas pelas três sequências de branqueamento, as quais resultaram em polpas com maiores viscosidades quando comparada com as demais polpas **G**, **H** e **J**, cuja finalidade não é para este tipo de papel.

## CAPÍTULO II

# 2. INFLUÊNCIA DO BRANQUEAMENTO NA CRISTALINIDADE DA CELULOSE

### 2.1. INTRODUÇÃO

A fibra da madeira é uma organização supramolecular nanoestruturada, composta de polissacarídeos e lignina. Diferentes modelos têm sido sugeridos para descrever a complexa estrutura e a associação de nanofibrilas de celulose, hemiceluloses e ligninas na parede das fibras da madeira (FENGEL, 1989).

O polímero celulose é formado por unidades de glicose que contém três grupos hidroxilas ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares. A partir dessas interações, sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra: micelas, agrupamento das cadeias em feixes; microfibrilas, agregados de micelas; e fibrilas, agregados de microfibrilas que também podem ser denominados de macrofibrilas. As microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e regiões amorfas, desordenadas (SAMIR *et al.*, 2005; EICHHORN, *et al.*, 2001). As regiões cristalinas são resultados da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (HABIBI *et al.*, 2007). A organização de moléculas de celulose dentro de diferentes padrões de organização em regiões cristalinas e não cristalinas envolve forças intermoleculares, tais como ligações de hidrogênio, de Van Der Waals e interações entre momentos bipolares (FARDIM & DURÁN, 2007).

Lignina e hemiceluloses são amplamente removidas da matriz da madeira durante a polpação pelo processo Kraft e pelo branqueamento. Todavia, nunca se consegue uma remoção completa de hemiceluloses das superfícies de fibrilas de celulose durante as operações de polpação e branqueamento. É bem conhecido o fato de que a dissolução de hemiceluloses e lignina afeta a organização da parede das fibras da madeira. Recentemente, os efeitos da polpação e do branqueamento nas nanofibrilas de celulose foram investigados mediante a utilização de técnicas como RMN (Ressonância Magnética Nuclear), FE-SEM (Microscopia eletrônica de emissão no campo) e AFM (Microscopia de força atômica) (HULT, *et al.* 2001a;

DUCHESNE e DANIEL, 2000; FAHLÉN e SALMÉN, 2005). Sugeriu-se que nanofibrilas de celulose podem formar aglomerados durante a polpação, como, por exemplo, nanofibrilas de celulose de 2-5 nm formam aglomerados de 16-30 nm (HULT, *et al.* 2001b). Então os aglomerados são formados por interações entre fibrilas e entre superfícies compostas de celulose não cristalina ordenada de cada fibrila individual. Também mostrou-se que, durante a polpação Kraft, o grau de ordem na celulose aumenta e que a dissolução de hemiceluloses e lignina promove a coalescência de nanofibrilas, resultando em aglomerados (HULT, *et al.* 2001b).

O grau ou índice de cristalinidade dos polímeros ( $I_{cr}$ ) expressa a porção de regiões cristalinas presentes na molécula com relação às não cristalinas e pode ser avaliado pelo método de difração de raios X. Esse método baseia-se no fato de que os comprimentos de onda destes raios X são comparáveis às distâncias interatômicas dos cristais, sendo possível haver interações e os conseqüentes efeitos de interferência. Quando a estrutura é ordenada, possuindo certa regularidade, como no caso dos cristalitos, as interferências são acentuadas, podendo-se distinguir essas estruturas ordenadas das desordenadas.

Os planos cristalinos da unidade espacial da celulose são representados por picos de diferentes intensidades no difratograma de raios X. A celulose I (nativa) apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos de difração  $2\theta$ :  $23^\circ$  (plano 002),  $21^\circ$  (plano 021),  $17^\circ$  (plano 101') e  $15^\circ$  (plano 101). Para a celulose II (tratamento da celulose I com NaOH 20%) as difrações em  $23^\circ$  (plano 002) e  $20^\circ$  (plano 101') têm intensidades semelhantes e espera-se encontrar difração próxima à  $2\theta = 13^\circ$  (plano 101), que muitas vezes pode ficar obscura devido ao ruído (TASKER, 1994).

Neste capítulo, descrevemos a investigação e os efeitos do branqueamento ECF, na modificação da cristalinidade e na acessibilidade da celulose durante o branqueamento de seis amostras de polpas celulósicas sendo quatro amostras de *Eucalyptus* (*grandis*, *dunni*, *urograndis* e *urograndis* com pré-hidrólise) e duas amostras de *Pinus* (*taeda* e *taeda* com processo sulfito), branqueadas pelas sequências: OD<sub>HT</sub>(EP)DP (referência), O(ZE)DPa (sequência 1) e OPMo(ZE)D (sequência 2). Esta contribuição é inédita, uma vez que não há na literatura trabalhos que relacionam a cristalinidade com estas sequências de branqueamento.

## 2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.2.1. Materiais

Todas as seis amostras de polpas celulósicas sendo quatro amostras de *Eucalyptus* (*grandis*, *dunni*, *urograndis* e *urograndis* com pré-hidrólise) e duas amostras de *Pinus* (*taeda* e *taeda* com processo sulfito) branqueadas e cujos resultados foram apresentados no capítulo anterior foram utilizadas para o estudo de cristalinidade e acessibilidade da celulose.

### 2.2.2. Métodos

#### 2.2.2.1. Índice de cristalinidade por difração de raios X

A técnica de difração de raios X utiliza o espalhamento desta radiação por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura amorfa e sua fração cristalina (BAUMHARDT NETO, 2007).

Foram coletadas amostras de 20g a.s. (absolutamente seca) de cada estágio do branqueamento, após as amostras serem trituradas e peneiradas a uma granulometria específica (fração entre 40 e 60 mesh), estas foram caracterizadas por difração de raios X para avaliar possíveis modificações em relação a sua cristalinidade, seguindo os procedimentos descritos na literatura (BAILEY, HONOLD, & SKAU, 1958; BROWNING, 1967; BUSCHLE - DILLER, & ZERONIAN, 1992, 1994; SEGAL, CREELY, MARTIN, & CONRAD, 1959). As análises de raios X foram realizadas em difratômetro Rigaku D-Max equipado com tubo de cobalto (radiação Co-K $\alpha$ ,  $\gamma = 1,79026 \text{ \AA}$ ), com um monocromador de cristal curvo de grafite no feixe difratado, a velocidade de 1,2 $^\circ$ /min, no intervalo de 10 $^\circ$  a 35 $^\circ$  para o ângulo de espalhamento  $2\theta$ , operado com uma diferença de potencial de 40 kV e uma corrente elétrica de 30 mA, de propriedade do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

Os índices de cristalinidade foram calculados utilizando-se a equação 21 descrita por SEGAL *et. al* 1959.

$$I_c (\%) = \left[ \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right] \times 100$$

Equação 21

Sendo  $I_{002}$  = a intensidade máxima de difração, em  $2\theta \approx 22-23^\circ$ , atribuída às regiões cristalinas da amostra e;  $I_{Am}$  = a intensidade mínima, em  $2\theta \approx 18-19^\circ$ , atribuída às regiões não cristalinas, quando se usa um difratômetro com tubo de cobre (radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\gamma = 1,524 \text{ \AA}$ ). No presente trabalho utilizou um difratômetro com tubo de cobalto (radiação Co-K $\alpha$ ,  $\gamma = 1,79026 \text{ \AA}$ ), deslocando os picos  $I_{002}$  em  $2\theta \approx 22-23^\circ$  para  $2\theta \approx 25,5-26,5^\circ$  e o pico  $I_{Am}$  em  $2\theta \approx 18^\circ$  para  $2\theta \approx 20-21^\circ$ .

Os difratogramas foram deconvoluídos usando curvas Gaussiana e mista Gaussiana-Lorentzianas, depois os diversos parâmetros foram calculados e comparados (HEINZE & LIEBERT, 2001; POPESCU *et. al.*, 2009).

#### 2.2.2.2. Determinação das dimensões dos domínios cristalinos

As dimensões dos domínios cristalinos foram calculadas para as amostras de celulose, utilizando-se os mesmos difratogramas de raios X citados no item anterior. Os picos de interesse dos difratogramas foram deconvoluídos como curvas Lorentzianas e os tamanhos dos cristalitos foram calculados pela equação de Scherrer:

$$L = 0,9\lambda / \Delta(2\theta)\cos\theta \quad \text{Equação 22}$$

Sendo:  $2\theta$  = ângulo de difração, em radianos;  $L$  = dimensões dos cristalitos no plano de difração (hkl), em angstroms;  $\lambda$  = comprimento de onda da fonte de raios-X utilizadas ( $\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$ );  $\Delta(2\theta)$  = largura a meia altura no máximo de difração (plano hkl),  $k$  = constante de Scherrer ( $k = 0,9$ ).

#### 2.2.2.3. Acessibilidade da celulose por DSC

As análises térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial foram efetuadas usando o calorímetro DSC 60 SHIMADZU. A amostra foi aquecida de 30 a 250°C, a uma razão de aquecimento de 10°C/min. Os resultados foram tratados no programa TA Acquisition: Status. Calculou-se o calor de desidratação pela medida da área do pico correspondente, ou seja, por

integração do pico endotérmico de cada amostra. Como o pico endotérmico corresponde ao calor de desidratação da celulose, quanto maior o valor do calor menor a cristalinidade, pois a perda de água absorvida está diretamente relacionada à fração amorfa da celulose (BERTRAND & DALE, 1986). As análises foram feitas em duplicata.

### 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de cristalinidade do material, empregando difração de raios X corresponde a uma importante técnica para complementar a avaliação de modificações ocorridas na estrutura do material de estudo após reações químicas (BAUMHARDT NETO, 2007). As moléculas de celulose formam regiões cristalinas intercaladas com regiões não cristalinas e, dependendo do tipo de tratamento empregado, uma fração da região amorfa pode ser reduzida, sendo que esta oferece condições de acessibilidade aos reagentes.

Os picos de difração de raios X em  $2\theta = 16,5^\circ$  e  $19^\circ$  resultaram em uma banda larga, o que é consistente com os relatos da literatura (MARCOVICH, *et al.*, 2001, POPESCU *et al.*, 2009). O pico mais proeminente foi encontrado em  $2\theta = 26,5^\circ$  e este foi utilizado em nossos cálculos subsequentes. Os difratogramas obtidos por difração de raios X apresentavam picos em posições semelhantes para todas as polpas investigadas (apêndice C) e indicou como componente principal a Celulose I polimorfa (COLOM *et al.*, 2003; DONALD & RENNER, 2005; HEINZE & LIEBERT, 2001; MARCOVICH, *et al.*, 2001).

Após a deconvolução, quatro bandas foram observadas, ou seja:  $2\theta = 16,5^\circ$  atribuída a reflexão do plano cristalográfico (101),  $2\theta = 19^\circ$  atribuída reflexão do plano cristalográfico (101'),  $2\theta = 20,9^\circ$  atribuído a reflexão da fase amorfa plano cristalográfico (012) e  $2\theta = 26^\circ$  atribuído à reflexão do plano cristalográfico da celulose I (002) (Figura 2.1) (HEINZE e LIEBERT, 2001; MARCOVICH *et al.*, 2001).

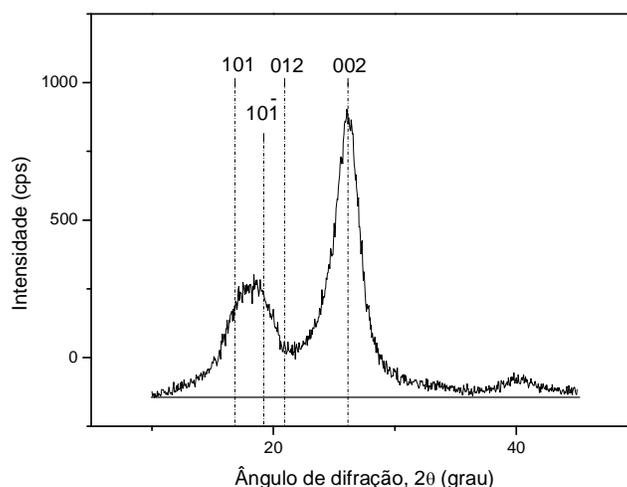


Figura 2.1 – Difratoograma de raios X de celulose Kraft. Fonte autor

O processo de branqueamento aumenta a cristalinidade da polpa. Mas qual é o fenômeno que causou estas mudanças na cristalinidade que ocorrem durante os diferentes estágios de branqueamento? A fim de determinar esta causa, temos que ter em conta os valores de alvura (% ISO), o número kappa e a viscosidade, que serão mostrados em comparação com os resultados de índice de cristalinidade a seguir.

### 2.3.1. Estudo da cristalinidade polpa A (*Eucalyptus grandis*)

A partir dos valores de cristalinidade obtidos da polpa A, foi observado que houve um aumento do índice de cristalinidade de quase 4%, após a deslignificação com oxigênio, se comparando com a polpa marrom, o que indica uma redução da proporção das regiões amorfas e aumento das cristalinas. Os branqueamentos pelas sequências referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP e a sequência 1 (O(ZE)DPa) apresentaram aumentos gradativos nos índices de cristalinidade (Tabela 2.1). Por outro lado, a sequência 2 (OPMo(ZE)D) não apresentou o mesmo comportamento das sequências referência e sequência 1. Na Tabela 2.1 podemos observar a diminuição do índice de cristalinidade no estágio Z para as sequências 1 e 2 (57,6 % e 64,7 % respectivamente), o que foi atribuído ao efeito do ozônio, cuja ação agressiva sobre as fibras leva ao rompimento das ligações de hidrogênio intra- e/ou intermoleculares existentes, aumentando assim a amorfogênese da celulose. No estágio subsequente de extração (E) a polpa A mostrou

comportamento diferente, a cristalinidade voltou a aumentar na sequência 2, pois a porção amorfa gerada no estágio Z foi removida enquanto na sequência 1 não houve alteração.

Tabela 2.1 – Características da polpa A (*Eucalyptus grandis*): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos).

| <b>Amostra</b>          | <b>Alvura, % ISO</b> | <b>Nº Kappa</b> | <b>Viscosidade, mPa.s</b> | <b>Icr (%)</b> | <b>L<sub>002</sub> (nm)</b> |
|-------------------------|----------------------|-----------------|---------------------------|----------------|-----------------------------|
| Polpa A marrom          | 39,4                 | 15,0            | 36,0                      | 64,3           | 6,9                         |
| Estágio O               | 50,2                 | 9,6             | 22,8                      | 68,0           | 7,1                         |
| Estágio D <sub>HT</sub> | 64,0                 | -               | -                         | 71,9           | 7,8                         |
| Estágio (EP)            | 82,5                 | 2,4             | 14,2                      | 75,4           | 7,3                         |
| Estágio D               | 87,6                 | 1,0             | 13,2                      | 76,7           | 7,3                         |
| Estágio P               | 90,0                 | 0,7             | 12,2                      | 77,2           | 8,1                         |
| Estágio Z               | 65,4                 | 5,7             | -                         | 57,6           | 8,0                         |
| Estágio (ZE)            | 64,4                 | 5,0             | 17,1                      | 58,0           | 8,6                         |
| Estágio D               | 85,6                 | 0,9             | 15,6                      | 66,1           | 7,1                         |
| Estágio Pa              | 90,0                 | 0,6             | 14,8                      | 68,8           | 7,0                         |
| Estágio PMo             | 57,4                 | 6,7             | 17,4                      | 69,4           | 7,1                         |
| Estágio Z               | 72,8                 | 3,1             | -                         | 64,7           | 8,8                         |
| Estágio (ZE)            | 72,0                 | 2,2             | 14,3                      | 77,7           | 7,3                         |
| Estágio D               | 90,0                 | 0,9             | 12,2                      | 81,6           | 7,3                         |

Os resultados de número kappa diminuem ao longo do branqueamento para as três sequências, o que significa que o índice de cristalinidade deveria aumentar, o que de fato ocorreu. A viscosidade também diminui isso implica em degradação da cadeia de celulose, dependendo do reagente empregado pode aumentar ou diminuir o índice de cristalinidade. Outro fator é a eliminação de hemiceluloses, que pode influenciar de forma acentuada na agregação de cadeias de celulose, mostrando que de alguma forma o processo afeta a organização supramolecular da celulose.

As diferenças observadas nos valores da dimensão média dos cristalitos de celulose para as amostras de polpas analisados neste estudo não foram maiores que 2 nm, no entanto, as polpas diferiram claramente em seus índices de cristalinidade. Não foi possível, no entanto, estabelecer qualquer relação entre o índice de cristalinidade e dimensão dos cristalitos com a estabilidade da celulose durante o branqueamento.

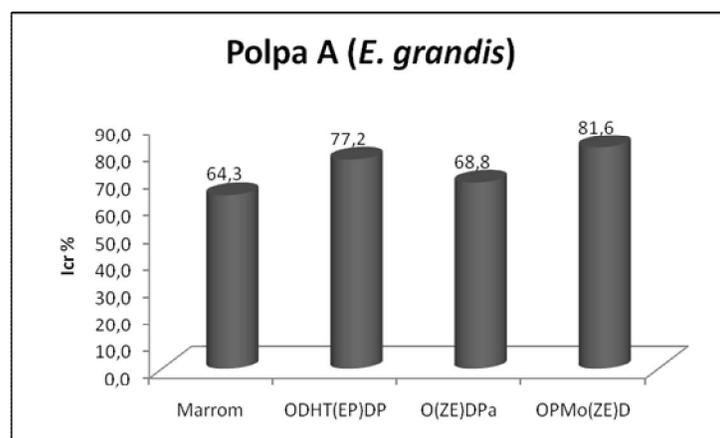


Figura 2.2 – Icr (%) da polpa **A** branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

A Figura 2.2 apresenta valores de índice de cristalinidade para as amostras finais das sequências, ou seja: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D. Todas essas sequências apresentaram maior índice de cristalinidade final quando comparado com aquele da polpa marrom material de partida. O branqueamento de celulose removeu regiões amorfas das fibras de celulose, tornando-as, assim mais cristalinas. A sequência OPMo(ZE)D apresentou o maior índice de cristalinidade na polpa branqueada, enquanto a sequência O(ZE)DPa o menor índice de cristalinidade, para a polpa **A**.

### 2.3.2. Estudo da cristalinidade polpa **B** (*Eucalyptus dunnii*)

O índice de cristalinidade da celulose da polpa **B** marrom do *Eucalyptus dunnii* foi de 76,5% (Tabela 2.2) depois da polpação química. Em madeira de eucaliptos o grau de cristalinidade, geralmente, varia entre 50 a 70%, entretanto valores reportados na literatura sobre cristalinidade em madeira, não ultrapassam 65% (GHARPURAY, 1983 e PINTO, 2005). Este aumento pode ser atribuído à dissolução/degradação de parte da celulose amorfa e ao aumento do nível de organização da celulose *para*-cristalina durante o processo de co-cristalização parcial dos cristalitos (PINTO, 2005).

Tabela 2.2 – Características da polpa **B** (*Eucalyptus dunnii*): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos).

| Amostra                 | Alvura, % ISO | Nº Kappa | Viscosidade, mPa.s | Icr (%) | L <sub>002</sub> (nm) |
|-------------------------|---------------|----------|--------------------|---------|-----------------------|
| Polpa B marrom          | 40,3          | 14,1     | 35,0               | 76,5    | 7,0                   |
| Estágio O               | 52,2          | 8,8      | 17,5               | 76,0    | 7,1                   |
| Estágio D <sub>HT</sub> | 67,0          | -        | -                  | 72,6    | 7,0                   |
| Estágio (EP)            | 85,3          | 2,6      | 13,5               | 67,4    | 7,1                   |
| Estágio D               | 88,6          | 1,0      | 13,0               | 75,5    | 7,1                   |
| Estágio P               | 90,0          | 0,5      | 11,2               | 67,1    | 7,2                   |
| Estágio Z               | 69,8          | 5,1      | -                  | 67,1    | 7,1                   |
| Estágio (ZE)            | 69,5          | 4,0      | 13,9               | 65,9    | 7,2                   |
| Estágio D               | 87,0          | 0,8      | 11,3               | 67,2    | 7,2                   |
| Estágio Pa              | 90            | 0,3      | 10,3               | 70,1    | 7,1                   |
| Estágio PMo             | 60,1          | 5,1      | 14,7               | 72,5    | 7,0                   |
| Estágio Z               | 80,0          | 2,5      | -                  | 67,2    | 7,1                   |
| Estágio (ZE)            | 79,3          | 2,0      | 11,4               | 75,4    | 7,1                   |
| Estágio D               | 90,0          | 1,0      | 10,6               | 68,0    | 7,2                   |

O grau de degradação da celulose e os índices de cristalinidades estão na Tabela 2.2. Podemos avaliar o efeito das etapas executadas sobre a qualidade das polpas **B** obtidas pelas três sequências de branqueamento. Observamos que os índices de cristalinidades no final das três sequências de branqueamento foram inferiores ao da polpa marrom (Figura 2.3). Este fato pode ser explicado pelas condições utilizadas durante a polpação Kraft desta polpa. GUMUSKYA (2003) em seus estudos relatou valores de cristalinidades entre 63,5 e 77,1% depois da polpação química. Outra explicação é a possibilidade de clivagem aleatória da celulose que ocorre nas cadeias acessíveis dentro dos domínios cristalinos durante o branqueamento. As correntes nas porções externas dos cristalitos podem unir-se ao acaso e se projetarem a partir do domínio cristalino. As cadeias acessíveis podem ser consideradas amorfas, uma vez que não fazem parte do cristalito. Um aumento significativo do caráter amorfo total da celulose reduziria o grau relativo de cristalinidade ( de SOUZA *et al.*, 2002).

De um modo geral o índice de cristalinidade reduziu, enquanto a alvura aumentou. O número kappa e a viscosidade diminuíram com as sequências referência, 1 e 2. A deslignificação com oxigênio (O) reduziu o número kappa 14,1 para 8,8 pela eliminação da lignina residual. A viscosidade também diminuiu durante o estágio (O) passando de 35 mPa.s para 17,5 mPa.s indicando que a celulose foi degradada. Esperava-se um aumento no índice de cristalinidade após o estágio (O), porém o índice de cristalinidade praticamente não mudou em comparação

com o da polpa B marrom. Uma possível explicação é que durante a deslignificação com o oxigênio as regiões amorfas da celulose foram atacadas, as reações de rompimento e *peeling* da cadeia reduzem a quantidade destas regiões e aumentando o grau relativo de cristalinidade. Ao mesmo tempo há, igualmente, a possibilidade de que o rompimento aleatório da celulose ocorra nas cadeias acessíveis dentro das regiões cristalinas (de SOUZA *et al.*, 2002).

Com relação ao branqueamento da polpa **B** observa-se na Tabela 2.2 que nos estágios D<sub>HT</sub> e (EP) da referência, Z e (ZE) da sequência 1, PMo e Z da sequência 2 a cristalinidade diminui gradativamente em relação ao primeiro estágio O (76 %). Os estágios D da referência e (ZE) sequência 2 tiveram um aumento de cristalinidade de 8 % em relação ao estágio anterior (ver Tabela 2.2) e no último estágio P e D a cristalinidade volta diminuir em 3 %, mostrando comportamento semelhante. Para a sequência 1 os estágios finais D e Pa observar-se o aumento de cristalinidade terminando com o índice de cristalinidade final de 70,1 %. Durante o processo de produção de polpa branqueada os carboidratos sofrem reações típicas de oxidação e hidrólise em condições extremas de pH e temperatura, na presença de reagentes deslignificantes e alvejantes. O grupo terminal aldeído e os grupos hidroxilas das cadeias de carboidratos são atacados em meio oxidativo, formando grupos carboxilas e carbonilas, o que pode explicar o comportamento da cristalinidade da polpa **B** nas três sequências estudadas.

Os tamanhos médios dos cristalitos também não mostraram diferenças significativas para esta polpa. Este tópico merece, claramente, ser estudado, com mais detalhe em futuras investigações.

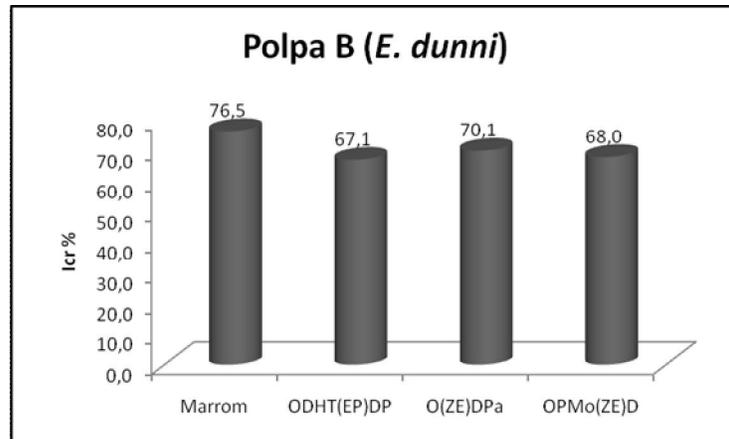


Figura 2.3 – Icr (%) da polpa **B** branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

Na Figura 2.3 estão os valores de índice de cristalinidade após as três sequências de branqueamento para a polpa **B**. As sequências OD<sub>HT</sub>(EP)DP e OPMo(ZE)D apresentaram uma redução superior a 8%, enquanto a sequência O(ZE)DPa permitiu uma redução de 6,5%, se comparado com a polpa marrom.

### 2.3.3. Estudo da cristalinidade polpa C (*Eucalyptus urograndis* Kraft)

A caracterização das celuloses da polpa **C** por difração de raios X permitiu obter informação sobre sua estrutura supramolecular (Tabela 2.3). O índice de cristalinidade da celulose na polpa marrom correspondeu 65,1%, aumentando para 71,7% depois do primeiro estágio de branqueamento (estágio O). Este aumento indica a provável reorganização das cadeias de celuloses nas regiões não cristalinas (devido à eliminação de hemiceluloses e lignina) e/ou ocorrência de despolimerização terminal e hidrólise alcalina de ligações  $\beta$ -glicosídicas, nas moléculas que faziam parte das regiões menos ordenadas, aumentando a razão de regiões cristalinas em relação às não cristalinas (KNILL, 2003).

Tabela 2.3 – Características da polpa C: Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos).

| <b>Amostra</b>          | <b>Alvura, % ISO</b> | <b>Nº Kappa</b> | <b>Viscosidade, mPa.s</b> | <b>Icr (%)</b> | <b>L<sub>002</sub> (nm)</b> |
|-------------------------|----------------------|-----------------|---------------------------|----------------|-----------------------------|
| Polpa C marrom          | 42,4                 | 14,9            | 45,5                      | 65,1           | 6,9                         |
| Estágio O               | 55,0                 | 10,0            | 27,0                      | 71,7           | 6,8                         |
| Estágio D <sub>HT</sub> | 70,2                 | -               | -                         | 69,5           | 6,9                         |
| Estágio (EP)            | 83,4                 | 2,4             | 13,5                      | 73,7           | 7,0                         |
| Estágio D               | 88,5                 | 0,9             | 13,2                      | 70,3           | 6,9                         |
| Estágio P               | 90,0                 | 0,5             | 12,4                      | 69,8           | 7,1                         |
| Estágio Z               | 69,8                 | 5,6             | -                         | 74,3           | 6,9                         |
| Estágio (ZE)            | 69,0                 | 4,5             | 20,3                      | 70,0           | 6,9                         |
| Estágio D               | 86,0                 | 0,9             | 19,0                      | 71,9           | 6,9                         |
| Estágio Pa              | 90,0                 | 0,5             | 18,0                      | 74,8           | 7,0                         |
| Estágio PMo             | 62,3                 | 4,8             | 23,4                      | 65,0           | 6,9                         |
| Estágio Z               | 83,1                 | 1,7             | -                         | 76,7           | 7,0                         |
| Estágio (ZE)            | 82,2                 | 0,8             | 15,3                      | 67,0           | 6,9                         |
| Estágio D               | 90,0                 | 0,5             | 12,4                      | 71,7           | 7,0                         |

Depois da designificação com oxigênio observamos que durante o branqueamento a polpa C mostra comportamento diferente nas três sequências estudadas. Durante o estágio D<sub>HT</sub> a cristalinidade diminui ligeiramente em comparação com estágio (O), passando de 71,7 % para 69,5 %. Já, a alteração observada na alvura da polpa, bem como o decréscimo de número kappa demonstra a retirada de lignina residual e também hemiceluloses. Sendo assim, o índice da cristalinidade da polpa deveria ter aumentado, mas devido à concomitante amorfogênese da celulose isto não ocorreu. Posteriormente, houve um aumento no índice de cristalinidade em razão da etapa de extração oxidativa com peróxido (EP), em função da remoção de parte do componente amorfo, seja celulose, hemicelulose ou complexos lignina-carboidratos. Nos subsequentes estágios D e P observou-se uma redução do índice de cristalinidade em relação ao estágio anterior (EP). Por outro lado os estágios D e P final não houve uma mudança significativa na cristalinidade da polpa, no entanto a cristalinidade final da polpa C branqueada pela sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP (69,8 %) foi superior em torno de 5% em relação à polpa antes do branqueamento (polpa C marrom 65,1 %). As dimensões dos cristalitos não mostraram diferenças significativas para a polpa C.

O estágio P<sub>Mo</sub> a cristalinidade diminui ligeiramente em comparação com estágio O, passando o índice de cristalinidade de 71,7% para 65,0%. No entanto, o número kappa e a viscosidade diminuíram o que significa que o índice de cristalinidade deveria aumentar (Tabela 2.3). Isto sugere ou mostra que a degradação da celulose durante o branqueamento com peróxido ácido catalisado com molibdênio parecer afetar principalmente a parcela mais ordenada, sugerindo que o peróxido de hidrogênio pode reagir com as partes cristalinas da celulose. Durante o estágio com o ozônio Z nas sequências 1 e 2 o índice de cristalinidade aumentou o que significa que o conteúdo de xiloses e lignina foram eliminados. Como o ozônio tem uma ação agressiva sobre as forças de coesão que mantêm unidas as cadeias de celulose; normalmente diminui-se o índice de cristalinidade. No entanto não foi isso que ocorreu durante o branqueamento com ozônio na polpa C, pois de alguma forma as cadeias de celuloses tornaram menos acessível durante a reação. Por outro lado, após a realização do estágio (ZE) foi observado a diminuição de cristalinidade da polpa em relação ao estágio Z, a diminuição no índice de cristalinidade poderia sugerir que estas amostras seriam mais reativas, uma vez que nas regiões não cristalinas as hidroxilas reativas da celulose são mais acessíveis às moléculas de reagentes (nestas regiões as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de cadeias de celulose adjacentes são menos ordenadas e menos numerosas do que nas regiões cristalina).

Nos estágios finais das sequências 1 e 2 O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D observamos que o índice de cristalinidade aumenta ligeiramente (Tabela 2.3). Isso significa que os diferentes agentes de branqueamentos agem de forma diferente sobre a celulose, afetando a cristalinidade, ou seja, a proporção das regiões cristalinas e amorfas em polpas celulósicas. A Figura 2.4 apresenta os valores de cristalinidade para as três sequências estudadas de branqueamento para a polpa C. Todas as sequências apresentaram maior índice de cristalinidade final em comparação com a polpa marrom.

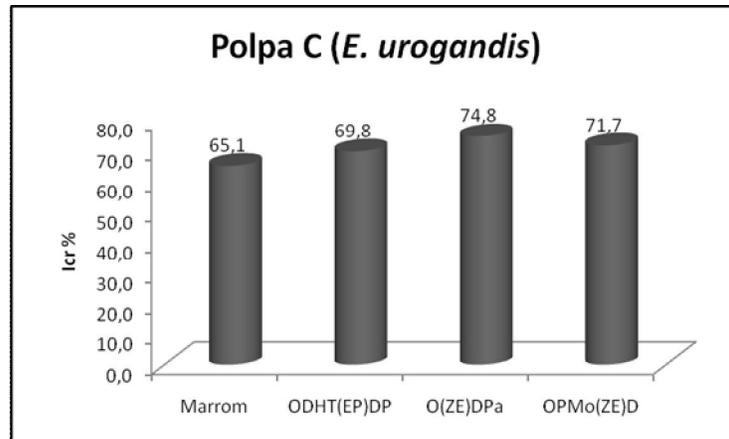


Figura 2.4 – Icr (%) da polpa C branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

#### 2.3.4. Estudo da cristalinidade polpa G (*Eucalyptus urograndis* Kraft com pré-hidrólise)

A polpa **G** passou pelo processo de pré-hidrólise com água, antes da polpação química, nesta etapa ocorre a remoção de hemiceluloses, extrativos e alguma lignina, o que justifica seu baixo valor para número kappa após a polpação Kraft (6,3). Na Tabela 2.4 estão os valores de índice de cristalinidade e outros parâmetros após todos os estágios de branqueamento em todas as sequências. O índice de cristalinidade aumenta depois do estágio O, por fatores explicados anteriormente. No que diz respeito aos estágios D<sub>HT</sub>, PMo e Z observa-se uma redução no índice de cristalinidade. Como estes estágios foram realizados em meio ácido (pH 2,5-3,5) esperava-se um aumento da cristalinidade em razão da hidrólise da celulose amorfa sob as condições de reação, um outro fator importante em relação a estes estágios são a remoção de hemiceluloses, ácidos hexenurônicos e complexos ligninas-carboidratos. Devido o número kappa estar bem abaixo em relação as outras polpas é provável que os reagentes utilizados nestes estágios tenham degradado parte das regiões cristalinas da celulose.

Tabela 2.4 – Características da polpa **G** (*Eucalyptus urograndis* com pré-hidrólise): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos).

| <b>Amostra</b>          | <b>Alvura, % ISO</b> | <b>Nº Kappa</b> | <b>Viscosidade, mPa.s</b> | <b>Icr (%)</b> | <b>L<sub>002</sub> (nm)</b> |
|-------------------------|----------------------|-----------------|---------------------------|----------------|-----------------------------|
| Polpa G marrom          | 40,7                 | 6,3             | 15,4                      | 67,3           | 7,4                         |
| Estágio O               | 58,7                 | 2,6             | 7,6                       | 73,0           | 7,4                         |
| Estágio D <sub>HT</sub> | 78,5                 | -               | -                         | 66,4           | 7,4                         |
| Estágio (EP)            | 85,6                 | 0,6             | 4,9                       | 67,9           | 7,5                         |
| Estágio D               | 88,7                 | 0,4             | 4,4                       | 74,1           | 7,5                         |
| Estágio P               | 90,0                 | 0,2             | 4,0                       | 80,7           | 7,7                         |
| Estágio Z               | 82,9                 | 1,0             | -                         | 71,0           | 7,6                         |
| Estágio (ZE)            | 82,5                 | 0,7             | 5,5                       | 77,0           | 7,5                         |
| Estágio D               | 88,6                 | 0,4             | 5,0                       | 78,1           | 7,6                         |
| Estágio Pa              | 90,0                 | 0,2             | 4,4                       | 73,4           | 7,4                         |
| Estágio PMo             | 62,1                 | 2,0             | 6,1                       | 70,4           | 7,5                         |
| Estágio Z               | 86,5                 | 0,6             | -                         | 67,4           | 7,4                         |
| Estágio (ZE)            | 85,7                 | 0,5             | 4,4                       | 80,0           | 7,5                         |
| Estágio D               | 90,0                 | 0,3             | 4,0                       | 79,9           | 7,5                         |

Observando a Tabela 2.4 o índice de cristalinidade aumenta gradativamente depois do estágio (EP) da sequência referência, chegando ao estágio final P com 80,7% de índice de cristalinidade (Figura 2.5). Ao se aplicar a sequência 1 O(ZE)DPa o índice de cristalinidade aumenta nos estágios (ZE) e D, no estágio final Pa ocorre uma redução do índice de cristalinidade de 5 %, nas outras polpas estudadas o estágio final Pa aumentou o índice de cristalinidade, somente na polpa **G** que foi observado a redução da cristalinidade neste estágio.

Para a sequência 2 OPMo(ZE)D o índice de cristalinidade diminuiu nos estágios PMo (70,4%) e Z (67,4%), no estágio subsequente (ZE) a cristalinidade aumentou 12,6% em relação ao estágio anterior Z, este aumento está relacionado provavelmente com a lavagem da polpa após o estágio (ZE), pois a porção amorfa gerada nos estágios PMo e Z foi removida pela extração alcalina (E) e também houve a auto-organização das moléculas de OH por ligações de hidrogênio em meio alcalino, aumentando assim, a cristalinidade da celulose (FARDIM, P. & DURÁN, N., 2007). No estágio subsequente estágio D da sequência 2, não houve uma mudança significativa na cristalinidade da polpa (79,9%) em relação ao estágio (ZE) (80,0%), mostrando que o efeito do agente branqueador (dióxido de cloro 0,1%) não foi drástico a ponto de causar alteração apreciável na estrutura supramolecular da celulose na polpa. Os valores dos índices de cristalinidades antes e após as três sequências de branqueamentos estão reportados na Figura 2.5.

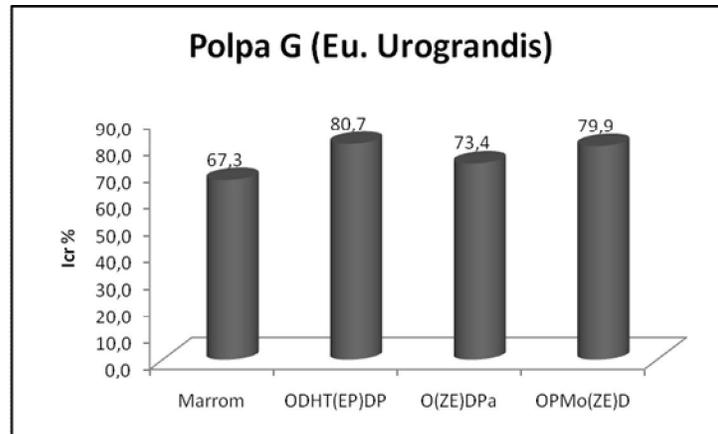


Figura 2.5 – Icr (%) da polpa G branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

### 2.3.5. Estudo da cristalinidade da polpa H (*Pinus taeda* Kraft)

O primeiro estágio de branqueamento oxidativo (O) causou apenas alterações marginais sobre o índice de cristalinidade da polpa H, cujo aumento foi de apenas 1,7%. No entanto, a alteração observada na alvura da polpa, bem como o decréscimo de seu número kappa e viscosidade, indicaram que o estágio O provocou a retirada da lignina residual pela ação do agente branqueador em pH alcalino. Na Tabela 2.5, observa-se que o ganho em alvura no estágio O é muito pequeno (2,9%) em relação às outras polpas estudadas, pois em madeiras de *pinus* existem substâncias de estruturas cromóforas que são mais resistentes a deslignificação da polpa. Estudos relataram valores de cristalinidade de polpa Kraft marrom em *Pinus taeda* em torno de 69%, e na polpa branqueada 74% (PIMENTA, 2005). Neste estudo podemos observar na Figura 2.6 que os valores de cristalinidades medidos estão de acordo com estudos na literatura (PIMENTA, 2005). Para a polpa H a sequência referência apresentou maior índice de cristalinidade para a polpa branqueada, sendo superior mais de 4% com relação às sequências 1 e 2 (Figura 2.6). Todos os experimentos causaram na polpa uma modificação na fração amorfa em pequena extensão, como se esperava, aumentando ou diminuindo a fração cristalina, devido às diversas condições empregadas, como em meio ácido, meio alcalino, ambos na presença de um forte oxidante.

Tabela 2.5 – Características da polpa H (*Pinus taeda* Kraft): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos).

| Amostra                 | Alvura, % ISO | Nº Kappa | Viscosidade, mPa.s | Icr (%) | L <sub>002</sub> (nm) |
|-------------------------|---------------|----------|--------------------|---------|-----------------------|
| Polpa H marrom          | 29,4          | 17,6     | 18,3               | 68,9    | 7,0                   |
| Estágio O               | 32,3          | 11,4     | 10,7               | 70,6    | 7,2                   |
| Estágio D <sub>HT</sub> | 60,0          | -        | -                  | 78,9    | 6,9                   |
| Estágio (EP)            | 68            | 2,5      | 8,4                | 70,2    | 7,2                   |
| Estágio D               | 81,2          | 1,0      | 7,5                | 73,9    | 7,2                   |
| Estágio P               | 90,0          | 0,2      | 6,6                | 78,5    | 7,2                   |
| Estágio Z               | 48,6          | 6,8      | -                  | 68,3    | 7,1                   |
| Estágio (ZE)            | 47,4          | 5,8      | 8,6                | 68,4    | 7,1                   |
| Estágio D               | 82,2          | 1,0      | 8,0                | 69,3    | 7,2                   |
| Estágio Pa              | 88            | 0,7      | 7,6                | 73,5    | 7,0                   |
| Estágio PMo             | 38,6          | 8,9      | 9,6                | 74,2    | 7,2                   |
| Estágio Z               | 56,7          | 4,7      | -                  | 77,2    | 7,1                   |
| Estágio (ZE)            | 56,4          | 3,5      | 7,5                | 70,1    | 7,1                   |
| Estágio D               | 86,7          | 1,0      | 7,1                | 74,2    | 7,3                   |

Observando a Tabela 2.5, as sequências 1 e 2 não atingiram a alvura final de 90,0%, como aconteceu para as demais polpas, isso pode acontecer com certas sequências de branqueamento que não conseguem remover ou degradar certas substâncias presentes em madeiras de *pinus*, sem promover grandes danos nas propriedades físico-mecânicas das polpas. Apesar de observar aumento no índice de cristalinidade das polpas **H** pelas sequências 1 e 2 após as reações de branqueamento devido às condições empregadas, tal mudança não se mostrou muito intensa, conforme se observa pelo gráfico na Figura 2.6.

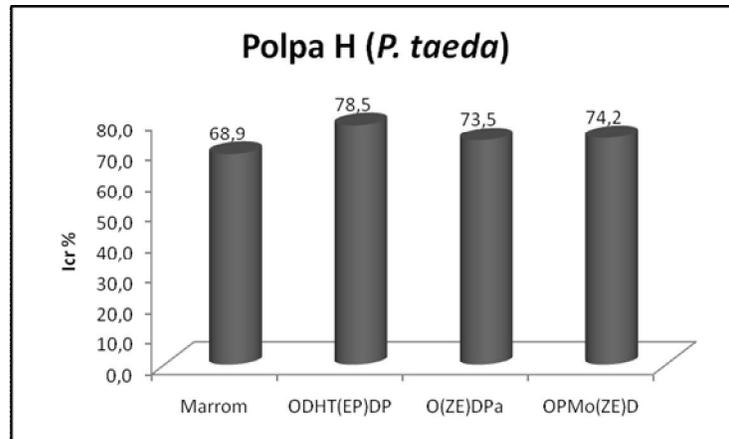


Figura 2.6 – Icr (%) da polpa **H** branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

### 2.3.6. Estudo da cristalinidade polpa J (*Pinus taeda* Sulfito)

A Tabela 2.6 apresenta os índices de cristalinidade obtidos diretamente dos difratogramas (Apêndice C) das amostras: polpa **J** marrom e branqueada pelas sequências referência, 1 e 2. A polpa marrom apresentou grau de cristalinidade igual 63,8% e a polpa deslignificada com oxigênio (O) igual a 66,8%, um aumento de apenas 3,0% de sua cristalinidade. Vários autores têm demonstrado que, dependendo das condições de processo, a deslignificação com oxigênio (O) apresenta uma baixa seletividade, ou seja, que altas taxas de deslignificação são obtidas à custa do comprometimento da viscosidade da polpa (DENCE e REEVE, 1996). A deslignificação tende a aumentar o índice de cristalinidade mediante à remoção de lignina residual e de outros componentes amorfos, a degradação da polpa tem um efeito oposto por contribuir com a redução da estrutura cristalina da celulose. Sendo assim, o índice de cristalinidade da polpa após o estágio (O) deve ser interpretado como decorrente da combinação desses dois efeitos sobre o grau de organização supramolecular da celulose.

Tabela 2.6 – Características da polpa **J** (*Pinus taeda* Sulfito): Alvura, kappa, viscosidade, Icr (índice de cristalinidade), L (dimensão média dos cristalitos).

| <b>Amostra</b>          | <b>Alvura, % ISO</b> | <b>Nº Kappa</b> | <b>Viscosidade, cP</b> | <b>Icr (%)</b> | <b>L<sub>002</sub> (nm)</b> |
|-------------------------|----------------------|-----------------|------------------------|----------------|-----------------------------|
| Polpa J marrom          | 54,9                 | 8,4             | 20,1                   | 63,8           | 6,5                         |
| Estágio O               | 65,2                 | 4,5             | 17,7                   | 66,8           | 6,8                         |
| Estágio D <sub>HT</sub> | 78,5                 | -               | -                      | 72,8           | 6,8                         |
| Estágio (EP)            | 86,9                 | 0,5             | 12,0                   | 78,8           | 7,4                         |
| Estágio D               | 89,0                 | 0,3             | 8,6                    | 73,5           | 6,8                         |
| Estágio P               | 90,2                 | 0,1             | 7,0                    | 82,5           | 6,9                         |
| Estágio Z               | 84                   | 1,0             | -                      | 71,3           | 6,8                         |
| Estágio (ZE)            | 83,1                 | 0,6             | 13,9                   | 79,6           | 7,3                         |
| Estágio D               | 88,0                 | 0,4             | 13,6                   | 73,0           | 6,8                         |
| Estágio Pa              | 90,0                 | 0,1             | 12,4                   | 75,9           | 6,8                         |
| Estágio PMo             | 65,7                 | 2,1             | 13,9                   | 77,5           | 6,9                         |
| Estágio Z               | 88,5                 | 0,4             | -                      | 78,3           | 6,7                         |
| Estágio (ZE)            | 88,3                 | 0,3             | 7,4                    | 76,4           | 6,8                         |
| Estágio D               | 90,0                 | 0,1             | 7,0                    | 68,3           | 6,8                         |

Os valores obtidos mostram que houve uma mudança na cristalinidade e que, no caso da sequência referência as polpas D<sub>HT</sub>, EP e P, a tendência foi de aumento gradativo (Tabela 2.6). Por outro lado, a polpa do estágio D da referência apresenta uma diminuição da cristalinidade, mostrando que de alguma forma o processo afeta a organização supramolecular da celulose. A polpa **J** branqueada com a sequência referência (OD<sub>HT</sub>(EP)DP) apresentou maior índice de cristalinidade 82,5% em relação às polpas estudadas, a que indica que o processo de polpação sulfito ácido e branqueamento OD<sub>HT</sub>(EP)DP deve ter comprometido a fração amorfa da celulose desta polpa em maior extensão.

As sequências O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D apresentaram comportamento semelhantes ao longo do branqueamento em relação ao seu índice de cristalinidade. O índice de cristalinidade no final do branqueamento dessas polpas foi menor que a polpa da sequência referência (Figura 2.7). Portanto o processo de polpação sulfito seguido do processo de branqueamento promoveu uma remoção de lignina residual que ainda se encontrava presente na polpa após a polpação, logo a sequência escolhida justifica os diferentes índices de cristalinidade nas polpas de celulose.

Observando os dados da Tabela 2.6, os estágios com peróxido de hidrogênio EP e P na sequência referência e PMo na sequência 2, apresentaram um aumento significativo do índice de cristalinidade, demonstrando que o efeito do peróxido em condições ácidas e alcalinas causa uma alteração apreciável na organização estrutural da celulose. O índice de cristalinidade da polpa representa um índice e não um valor absoluto, o aumento de seu valor nominal significa ter havido um incremento da contribuição cristalina em relação ao componente amorfo. Este fenômeno pode ser atribuído à remoção de estruturas de menor organização molecular ou mesmo à reorientação e/ou recristalização de oligômeros de celulose gerados nesse estágio de branqueamento (EVANS, *et al.*, 1995; FARDIM & DURAN, 2007), o que estaria de acordo com os decréscimos de viscosidade registrados para todas as sequências (Tabela 2.6). As dimensões médias dos cristalitos da polpa J analisadas variaram de apenas 0,9 nm, esta variação não pode ser relacionada à variação do índice de cristalinidade da polpa durante o branqueamento.

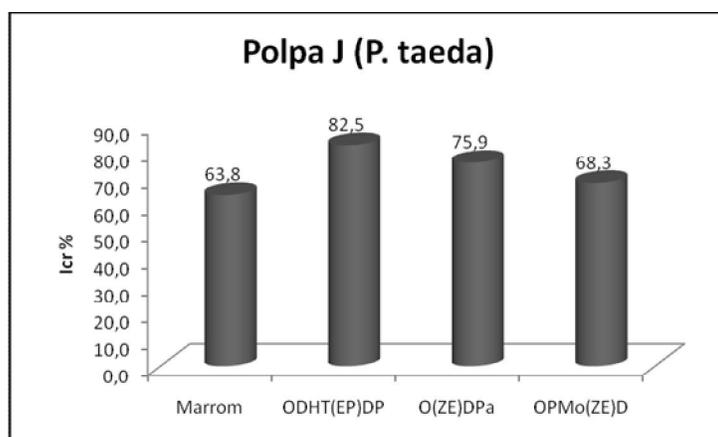


Figura 2.7 – Icr (%) da polpa J branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

### 2.3.7. Acessibilidade da celulose por DSC

A degradação térmica da celulose ocorre de forma complexa com reações químicas consecutivas e simultâneas conduzindo à pirólise da celulose. Em uma curva tradicional de DSC da celulose deverá aparecer um pico entre 25°C e 110°C, o que é atribuído à perda de umidade adsorvida ou absorvida pela celulose devido a sua natureza polar, e corresponde ao fenômeno de desidratação física. A absorção e adsorção da água ocorrem quase na sua totalidade nas zonas amorfas da celulose. Usando este fato, Bertrand *et al.* estimaram a acessibilidade da água à

celulose, que está diretamente relacionada com a cristalinidade da amostra (BERTRAND e DALE, 1986).

Portanto, neste trabalho de tese, usou-se a técnica de DSC e a informação sobre acessibilidade da água para inferir acerca da cristalinidade das amostras em estudo.

O pico endotérmico de celulose como detectado nestas curvas DSC torna-se maior quando a cristalinidade da amostra é baixa. A Figura 2.8 mostra as curvas DSC da celulose com diferentes índices de cristalinidade. Assim observa-se que todas as amostras apresentaram um pico endotérmico próximo a 100°C, referente à volatilização da água residual. Os valores médios do calor de desidratação determinado pela técnica de DSC para todas estas amostras de celulose são apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Valores de energia calorífica de desidratação das polpas branqueadas.

| Sequência               | $\Delta H/J \text{ g}^{-1}$ |        |        |        |        |        |
|-------------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                         | A                           | B      | C      | G      | H      | J      |
| OD <sub>HT</sub> (EP)DP | 206,33                      | 206,42 | 376,19 | 256,7  | 98,84  | 102,54 |
| O(ZE)DPa                | 366,46                      | 102,03 | 179,65 | 315,05 | 156,17 | 254,03 |
| OPMo(ZE)D               | 164,53                      | 198,99 | 252,64 | 289,38 | 76,87  | 339,48 |

O comportamento das seis amostras de polpa branqueada é idêntico, pois o calor necessário à desidratação das amostras aumenta quando o índice de cristalinidade diminui nas polpas branqueadas. Assim, as amostras de polpa **A**, **G** e **H** submetidas a sequência 1 (O(ZE)DPa), **B** e **C** para a sequência referência (OD<sub>HT</sub>(EP)P) e **J** para a sequência 2 (OPMo(ZE)D) mostram maior acessibilidade da celulose, fato indicador de um menor grau de cristalinidade ou seja, maior regiões amorfa na celulose.

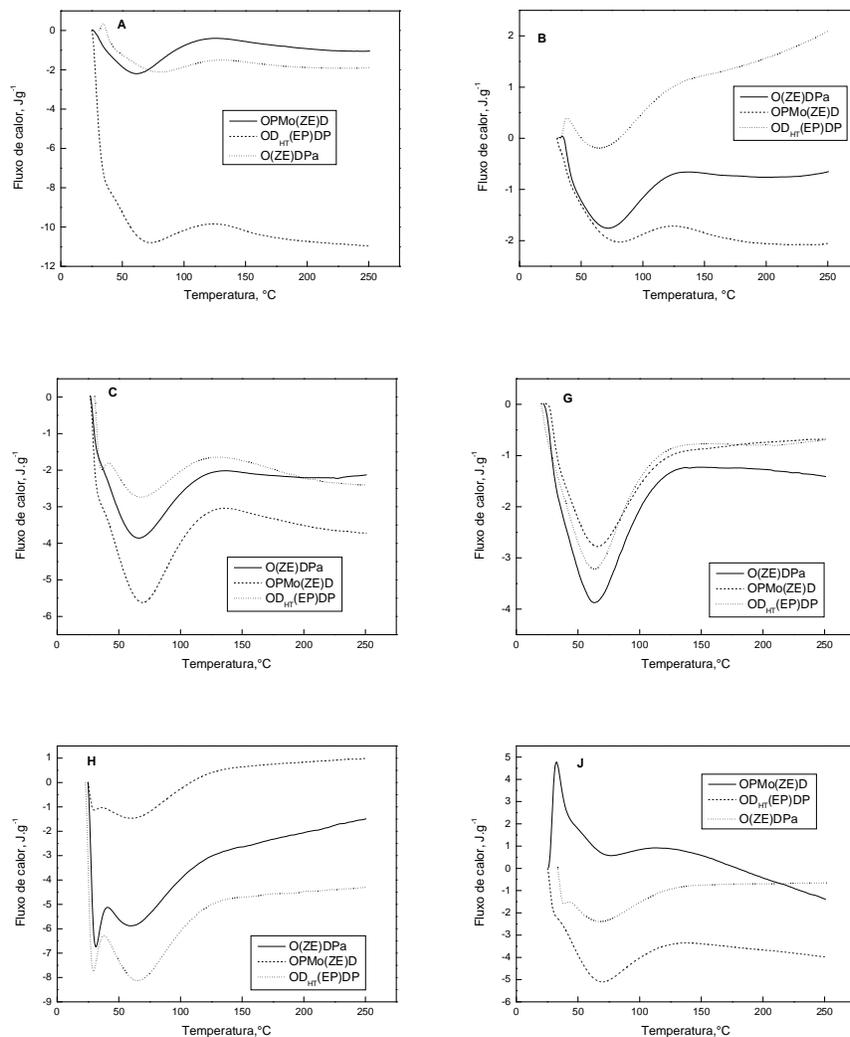


Figura 2.8 – Curvas DSC das seis amostras de polpa (A, B, C, G, H, J) de celulose branqueada.

A partir dos dados mostrados nas Tabelas 2.7, pode-se concluir que existe uma relação entre o calor de desidratação das amostras de celulose e seus índices de cristalinidade (Figura 2.9). A acessibilidade das amostras de água (a quantidade medida pela técnica de DSC) está intimamente relacionada à fração amorfa da celulose, pois nesta a maior parte da água é adsorvida. Portanto, a técnica DSC é um meio alternativo de se estimar a cristalinidade da celulose (acessibilidade), em particular para amostras de celulose com maior região amorfa.

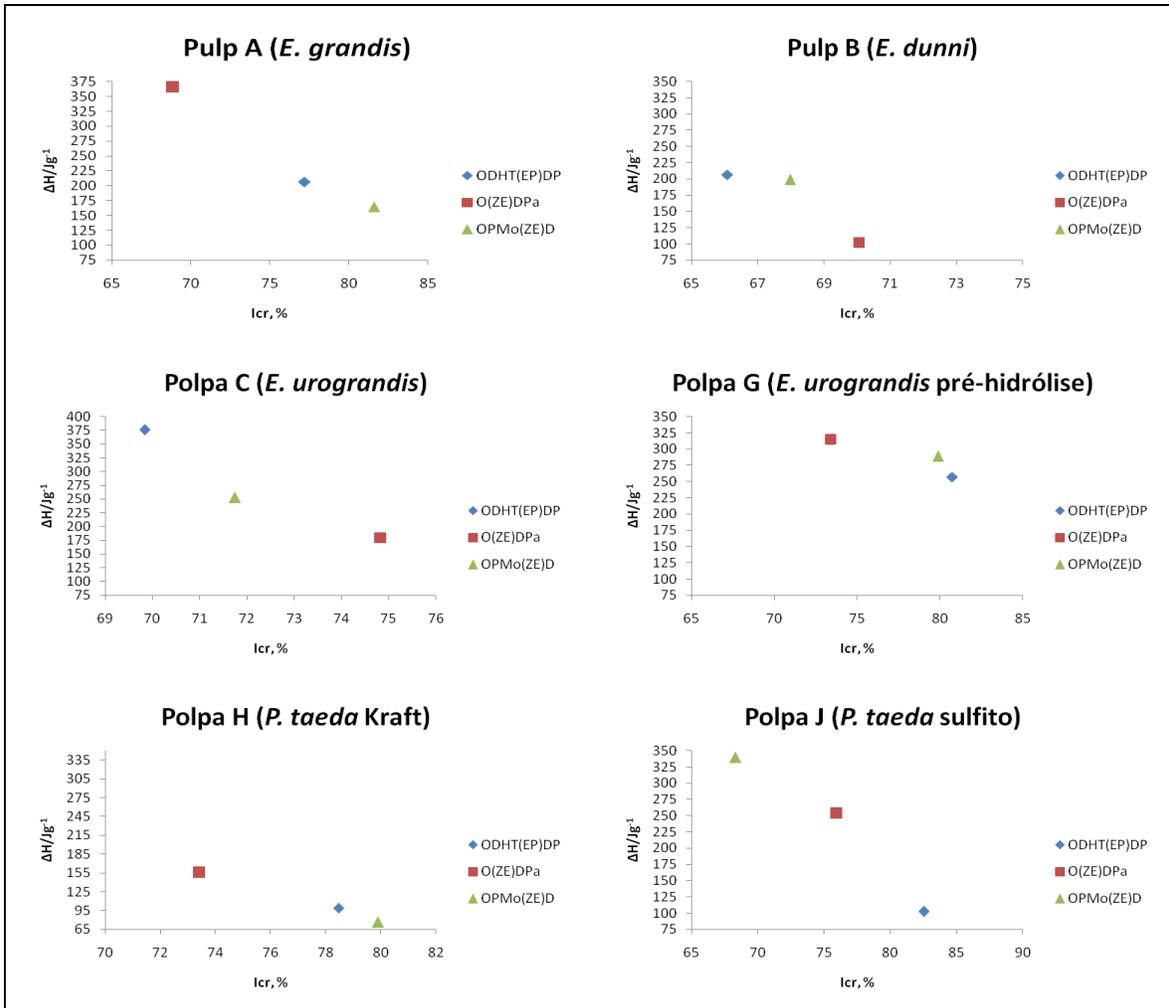


Figura 2.9 – Calor de desidratação da celulose em função do índice de cristalinidade das seis amostras de polpa (A, B, C, G, H, J) de celulose branqueada.

## 2.4. CONCLUSÃO

Neste capítulo as seis amostras de polpas celulósicas branqueadas pelas sequências referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP, sequência 1 O(ZE)DPa e sequência 2 OPMo(ZE)D no capítulo 1, foram investigadas para avaliação da cristalinidade das polpas durante o branqueamento por técnicas de difração de raios X e DSC. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Diferentes espécies de madeiras para a produção de celulose branqueada apresentaram comportamentos diferenciados frente aos processos de branqueamento empregado. Destaca-se o estudo sobre o parâmetro estrutural cristalino da celulose com a sua modificação durante o branqueamento de polpa celulósica para a produção de papel, que traz grande contribuição para esta área, uma vez que, segundo se tem conhecimento, existem poucos trabalhos na literatura que abordem esta questão.
- As polpas não apresentaram modificação no arranjo cristalino quando comparados os diferentes processos de branqueamento sendo todas as celuloses analisadas do tipo celulose I, apresentando apenas valores de índices de cristalinidade diferentes. Durante o branqueamento os domínios amorfos da celulose são atacados, cisão de cadeias e as reações ocorrem na parede que reduzem a quantidade total de celulose amorfa e, por conseguinte, aumentam o grau relativo de cristalinidade. Ao mesmo tempo, há também a possibilidade de clivagem aleatória da celulose que ocorre nas cadeias acessíveis dentro dos domínios cristalinos.
- A polpa **A** branqueada de *Eucalyptus grandis* apresentou índice de cristalinidade superior em relação à celulose marrom. Para esta polpa a sequência 2 OPMo(ZE)D apresentou maior índice de cristalinidade 81,6 %.
- A polpa **B** branqueada de *Eucalyptus dunni* mostrou comportamento diferente em relação às demais polpas, por apresentar menores índices de cristalinidade nas polpas branqueadas em relação à polpa marrom. Para esta polpa a modificação cristalina pode ter ocorrido com maior intensidade nas superfícies das fibras do que no interior das fibras, isto pode ser considerado como uma indicação de menor índice de cristalinidade da celulose.
- A polpa **C** branqueada de *Eucalyptus urograndis* apresentou valores finais de índice de cristalinidade 69,8%, 74,8% e 71,7% para as sequências OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e

OPMo(ZE)D respectivamente, sendo superiores ao da polpa marrom. O branqueamento desta polpa pelas três sequências estudadas aumentou o índice de cristalinidade, ou seja, afetou a relação das regiões cristalinas e amorfas, em diferentes maneiras.

- A polpa **G** com pré-hidrólise de *Eucalyptus urograndis* removeu hemiceluloses, extrativos e também uma parte de lignina, reduzindo o número kappa da polpa. A baixa viscosidade das polpas quais representa a degradação da celulose durante o branqueamento, o que deveria implicar em uma diminuição da cristalinidade, porém o mecanismo de auto-organização das moléculas por ligações de hidrogênio afetam as propriedades físico-químicas das polpas, o que explica os valores de índice de cristalinidade da polpa **G**.
- As polpas **H** (*Pinus taeda* Kraft) e **J** (*Pinus taeda* sulfito) foram originadas de processo de polpação diferentes, o que influenciou no branqueamento dessas polpas e conseqüentemente na cristalinidade. A polpa **J** branqueada pela sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP apresentou maior índice de cristalinidade das seis polpas estudadas.
- As características das celuloses branqueadas dependem do procedimento, sequências aplicadas no branqueamento e matérias-primas, que claramente afetaram a estrutura do material e, assim, as propriedades. Neste estudo, fibras de celulose são identificadas como celulose I. Por outro lado, eles apresentam diferentes cristalinidades, determinadas pela técnica de difração de raios X, e também confirmadas pelas propriedades térmicas. O estudo da decomposição térmica pode facilitar a compreensão da relação entre as propriedades e estruturas das polpas celulósicas branqueadas.

## CAPÍTULO III

### 3. INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE DA CELULOSE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA POLPA

#### 3.1. INTRODUÇÃO

Em geral, mais de 95% da celulose fabricada mundialmente provém de madeiras de árvores de espécies folhosas e coníferas. Os processos de polpação modificam os componentes fibrosos da madeira de diversas maneiras, dependendo do processo empregado e o rendimento atingido. Os processos químicos de polpação produzem tanto alterações químicas como estruturais nas fibras.

No Brasil, a principal matéria-prima para a produção de celulose e papel é o eucalipto. Essa é uma madeira de fibra curta utilizada, principalmente, na produção de papéis para imprimir e escrever e papéis sanitários (*tissue*). Uma grande variedade de espécies de eucalipto tem sido utilizada para este fim e muitos melhoramentos tecnológicos têm sido introduzidos para adequar a qualidade da madeira ao produto final. Todo o desenvolvimento observado neste setor vem contribuindo para um crescimento significativo na produção e no consumo de brasileiros, especialmente de papéis sanitários e absorventes. Já é um fato conhecido que as propriedades de polpas celulósicas se relacionam aos desempenhos operacionais (produtividade, qualidade, eficiência e custos), os quais dependem da qualidade da madeira e do processo de conversão da madeira em polpa (cozimento, branqueamento, secagem, etc.) e outras da interação madeira/processo de fabricação de celulose. Dentre essas últimas podemos citar: viscosidade, teor e integridade dos carboidratos, capacidade de ligação entre fibras, teor de finos, etc.

Esforços têm sido feitos para determinar quais características afetam as propriedades do papel. Quando duas polpas têm comprimentos de fibra bastante distintos, o papel feito com as fibras de paredes mais espessas terá maior resistência à tração. Mais ainda, fibras de paredes mais delgadas colapsam mais facilmente, formam maior número de ligações entre elas e resultam num papel mais resistente à tração. As propriedades do papel são interdependentes, isto é, a melhoria de uma delas normalmente afeta a outra propriedade. Assim, uma folha de papel pode ser caracterizada pela natureza de suas fibras, pela disposição das fibras no papel e pelo número de ligações entre elas.

Usualmente, as polpas para papéis sanitários não são refinadas ou são levemente refinadas no processo de fabricação de papéis. Portanto, as propriedades da polpa para papéis sanitários dependem fortemente das características da matéria prima fibrosa e do processo de manufatura que lhe deram origem. No caso das polpas P&W, além da matéria-prima e processo de manufaturar a polpa, exerce funções importantes também o refino e/ou uso de aditivos, que tornam possível imprimir certas características nos produtos de papel delas derivados (DINWOODIE, 1965). Tem sido relatado que madeiras de alta densidade, composta de fibras de parede celular espessas, tendem a produzir polpas para papéis sanitários com melhores propriedades. Por outro lado, fibras de parede medianamente delgadas são, em princípio, mais favoráveis à fabricação de polpa P&W.

É inegável que as características morfológicas da fibra e seus conteúdos de hemiceluloses /ácidos urônicos têm efeito nas propriedades das polpas para papéis sanitários e P&W. Entretanto, outras características químicas da polpa celulósica tais como grau de cristalinidade das microfibrilas de celulose e distribuições de massa molar das cadeias de celulose podem ter efeitos igualmente significativos. É importante notar que polpas Kraft de eucalipto possuindo altas similaridades no que tange à população fibrosa, “coarseness”, morfologia de fibras e composição química (teores de celulose, hemiceluloses, ácidos urônicos e extrativos), apresentam diferenças significativas nas suas propriedades físicas e de andamento no processo. Acredita-se que diferenças significativas no grau de cristalinidade das microfibrilas de celulose e na distribuição da massa molar das cadeias de polissacarídeos sejam algumas das causas de tais variações, estudos complementares precisam ser realizados para elucidar tal comportamento.

## 3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.2.1. Materiais

Foram utilizadas amostras da polpa **C** (*Eucalyptus urograndis*) branqueadas com 90% ISO de alvura, produzidas conforme descrito no capítulo 1. As características das polpas branqueadas estão apresentadas nas Tabelas 3.1. As polpas branqueadas foram obtidas pelas seguintes sequências: OD<sub>HT</sub>(EP)DP (referência), O(ZE)DPa (sequência 1) e OPMo(ZE)D (sequência 2).

Esta polpa foi escolhida dentre todas estudadas porque é comercializada como celulose branqueada e papel branco para imprimir e escrever. É possível que a mudança de cristalinidade da polpa celulósica pelas sequências 1 e 2 possa direcionar esta polpa para a produção de papéis sanitários (*Tissue*) sem que muitas alterações no processo precisem ser feitas.

Tabela 3.1 – Características das polpas **C** branqueadas (*E. urograndis*).

| Sequência                    | Alvura % | Reversão | Visc. mPa.s | Icr % | C.A.T. % |
|------------------------------|----------|----------|-------------|-------|----------|
| Ref. OD <sub>HT</sub> (EP)DP | 90,0     | 1,6      | 12,4        | 69,8  | 3,0      |
| Seq. 1 O(ZE)DPa              | 90,0     | 2,2      | 18,0        | 74,8  | 3,3      |
| Seq. 2 OPMo(ZE)D             | 90,0     | 1,9      | 12,4        | 71,7  | 2,9      |

\*CAT: ClO<sub>2</sub> (como cloro) + 2,09.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4,3.O<sub>3</sub>

### 3.2.2. Métodos

#### 3.2.2.1. Determinação do índice de retenção de água (IRA)

A medição do índice de retenção de água (IRA) foi realizada seguindo a norma técnica LCP 01 pp-96 UFV na qual foram pesadas amostras equivalente a 5 gramas a.s. (absolutamente seca) de polpa e hidratadas por 24 horas. Posteriormente, as amostras foram desagregadas a 40.000 revoluções/min adicionando 2 litros de água (consistência aproximadamente de 0,25%) e então desaguadas para a confecção de corpo de provas, denominados “panquecas”. Após homogeneização, o equivalente a 5 gramas a.s. das amostras foram pesadas em recipientes de polietileno as quais foram uniformizadas com o auxílio de um bastão provido de borracha na extremidade. Em seguida, os recipientes foram colocados na centrífuga e centrifugados durante

30 minutos para posterior secagem em estufa por 24 horas. O índice de retenção de água foi determinado segundo a Equação 23:

$$IRA \% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

Equação 23

Onde:

$m_1$  = massa de amostra seca

$m_2$  = massa de amostra centrifugada

### **3.2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com objetivo de observar a morfologia das fibras existentes na polpa marrom e assim, comparar com a morfologia das fibras antes e após as reações de branqueamento. As polpas foram secas a 60°C durante 12h, sem controle de umidade.

O equipamento empregado foi um microscópio eletrônico de varredura, do Departamento de Física/Química e do CDTN, localizado na UFMG. Utilizou-se uma porta amostra de alumínio, o qual foi preparado, incorporando em sua base uma fita adesiva de carbono dupla face, onde cada amostra foi fixada e posteriormente, recoberta com ouro para obtenção das imagens no microscópio.

### **3.2.2.3. Refino**

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI 248 om-08. A intensidade de refino foi expressa em graus Shopper-Rigler (°SR), segundo a norma TAPPI 200 sp-01. O número de revoluções foi variável, com a finalidade de obter quatro níveis de refino, que permitissem o desenvolvimento de curvas de refinação na faixa de 15 a 60°SR. Os quatro níveis de refino para as polpas variaram de 0 a 4000 revoluções PFI, conforme o tipo de polpa. Foi utilizado o equivalente a 30 gramas de polpa absolutamente seca para cada nível de refino.

#### **3.2.2.4. Formação das folhas para testes físico-mecânicos e ópticos**

As folhas foram formadas para cada nível de refino em formador tipo TAPPI, fabricada pela REGMED, com gramatura de aproximadamente  $60 \text{ g/m}^2$ , de acordo com a norma TAPPI 205 sp-06, e acondicionadas em ambiente climatizado, com temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$ . Em seguida foram selecionadas oito a dez folhas, as quais foram submetidas aos testes físico-mecânicos e ópticos.

#### **3.2.2.5. Testes físico-mecânicos e ópticos**

##### **3.2.2.5.1. Gramatura**

A gramatura é a medida da massa do papel por unidade de área, expressa em  $\text{g.m}^{-2}$ . A gramatura de cada folha foi calculada dividindo-se a sua massa, determinada em balança analítica, pela área  $0,0201 \text{ m}^2$ , com base no método TAPPI 410 om-08.

##### **3.2.2.5.2. Espessura e volume específico aparente**

A espessura de folhas individuais foi medida em cinco pontos distintos da folha, em micrômetro REGMED, modelo ESP/AS/10 e expressa em  $\mu\text{m}$ , baseado no método TAPPI 551 om-06. O volume específico aparente, expresso em  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ , foi calculado dividindo-se a espessura média de oito folhas pela sua gramatura média.

### ***3.2.2.5.3. Índice de tração, alongamento, módulo de elasticidade específico e energia de deformação***

A resistência à tração é a força necessária para causar a ruptura da amostra quando esta é submetida a um esforço de tração uniformemente crescente, até a sua ruptura. Os testes foram realizados, com base no método TAPPI 494 om-06, em uma máquina de ensaio universal INSTRON, modelo 4204, com sistema computadorizado de aquisição, análise e saída de dados. A distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm.min<sup>-1</sup>, capacidade da célula de carga de 1.000 N e o corpo de prova com dimensões de 100 x 15 mm. Os resultados de índice de tração (expresso em N.m.g<sup>-1</sup>, módulo de elasticidade específico (expresso em MN.m.kg<sup>-1</sup>), alongamento (expresso em %) e energia de deformação (expressa em J.m<sup>-2</sup>) foram obtidos diretamente pelo aparelho.

### ***3.2.2.5.4. Resistência à passagem de ar***

A resistência à passagem de ar refere-se à dificuldade com que determinado volume de ar atravessa uma folha de papel. Para este teste, utilizou-se um porosímetro GURLEY, modelo PGH. Foi medido o tempo, em segundos, necessário para que um volume de ar de 100 cm<sup>3</sup> passasse através da folha (método TAPPI 460 om-02). Para as polpas refinadas utilizou-se uma folha de cada vez e devido a baixa resistência à passagem de ar da polpa não refinadas a medida foi feita com oito folhas simultaneamente. Os resultados foram expressos em s/100 cm<sup>3</sup>.

### ***3.2.2.5.5. Resistência ao rasgo e índice de rasgo***

A resistência ao rasgo, expressa em mN, o trabalho necessário para rasgar o papel, por uma distância padronizada, depois de a ruptura ter sido iniciada por meio da lâmina de corte do aparelho. Os experimentos foram realizados no aparelho Elmendorf. Cada medida foi realizada utilizando quatro folhas juntas, num total de oito testes, com base no método TAPPI 414 om-04. O índice de rasgo, expresso em mN.m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, foi calculado dividindo-se o valor da resistência ao rasgo pelo valor médio de gramatura das folhas.

### 3.2.2.5.6. Resistência ao arrebentamento e índice de arrebentamento

A resistência ao arrebentamento é a pressão necessária para produzir o arrebentamento do material, quando uma pressão uniformemente crescente é aplicada. Esta pressão é expressa em kPa. O teste foi realizado em aparelho MULLEN, baseado no método TAPPI 403 om-02. O índice de arrebentamento, expresso em  $\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , foi calculado dividindo-se o valor da resistência ao arrebentamento pelo valor médio da gramatura.

## 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A maneira mais adequada para avaliar a qualidade das polpas para a produção de papel é através das suas propriedades físicas. Essas propriedades são influenciadas pela não uniformidade da estrutura do papel, definida pela formação da folha, a orientação das fibras, pelas forças a que ele é submetido durante a secagem e pela intensidade das ligações interfibras.

As polpas branqueadas através de sequências ECF (branqueamento livre de cloro elementar): OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D, foram avaliadas quanto o índice de retenção de água e análise por micrografia de imagem o papéis produzidos destas polpas foram avaliados quanto as suas propriedades físico-mecânicas e ópticas. Os resultados dos testes físico-mecânicos e ópticos são discutidos a seguir. No Apêndice D encontram-se os valores experimentais de todas as repetições e os valores médios dos testes realizados com as polpas branqueadas.

### 3.3.1. Índice de retenção de água (IRA)

O índice de retenção de água (IRA) é propriedade higroscópica e física da polpa e do papel, que foi determinada neste estudo nas polpas branqueadas sem refino. A Tabela 3.2 apresenta os resultados do índice de retenção de água (IRA) das polpas branqueadas, pelas sequências: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

Tabela 3.2 – Valores do índice de retenção de água (IRA) das polpas branqueadas.

| Sequência | IRA (%) |
|-----------|---------|
|-----------|---------|

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| OD <sub>HT</sub> (EP)DP | 119,0 |
| O(ZE)DPa                | 156,8 |
| OPMo(ZE)D               | 158,5 |

Na determinação do valor de índice de retenção (IRA), as que apresentaram resultados mais altos nas polpas branqueadas foram as tratadas pelas sequências O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D (Tabela 3.2), indicando um grau de hidratação mais alto nestas polpas, sendo mais amorfo. Branqueamentos com estágios de ozônio geram grupos carbonilas e carboxilas, estes grupos são responsáveis pela maior capacidade de inchamento da polpa (SILVA, 1996). A dissociação destes grupos resulta numa dilatação da parede da célula em consequência da pressão osmótica gerada. Sob valores pressão de osmótica elevados as forças restritivas na parede da fibra não podem mais resistir às forças de inchamento e assim a fibra começa a delaminar-se (GELLERSTEDT, *et. al.* 2000).

### 3.3.2. Análise de imagens: Avaliação da estrutura supramolecular por MEV

A fim de avaliar modificações nas celulosas branqueadas foi realizado um estudo comparativo por microscopia eletrônica de varredura. A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras da polpa C de *eucalyptus urograndis* Kraft branqueadas pelas sequências OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

A fibra é essencialmente composta de filamentos fibrosos denominados microfibrilas. A orientação das microfibrilas influencia as propriedades físico-mecânicas da polpa e do papel formado. No processo de branqueamento as fibras normalmente apresentam suas paredes, principalmente na camada S<sub>2</sub> da parede secundária, delaminadas internamente, ou seja, fibriladas. Esta fibrilação é consequência da remoção das hemiceluloses, as quais na matriz lenhosa encontram-se ligadas à celulose e por consistirem em estruturas amorfas, favorecem o maior acesso de reagentes químicos do que as zonas cristalinas da celulose, promovendo assim, a fibrilação interna da fibra. Como resultados da fibrilação, as fibras tornam-se mais flexíveis, facilitando o refino mecânico, aumentando a capacidade de ligação entre as fibras e conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas que dependem da área de enlace entre fibras.

As Figuras 3.1 a 3.3 apresentam as micrografias obtidas das três sequências de branqueamento.

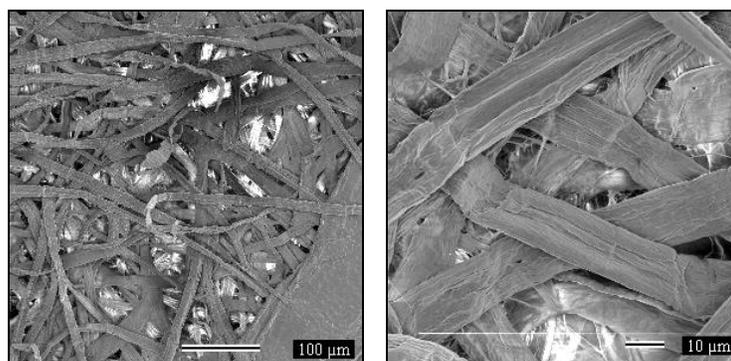


Figura 3.1 – Micrografia obtida por MEV da polpa C branqueada pela sequência OD<sub>HT</sub>(EP)DP com ampliação de (a) 200x e (b) 1000x.

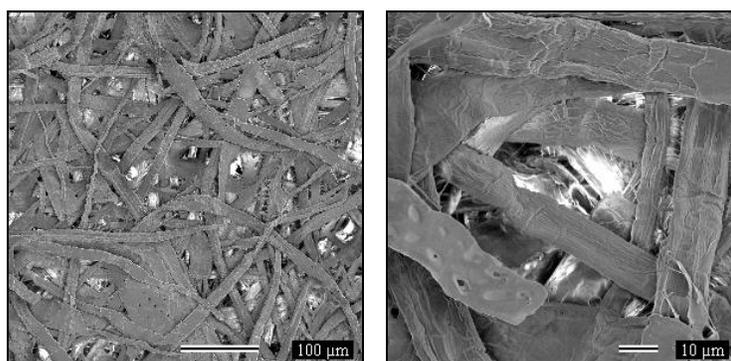


Figura 3.2 – Micrografia obtida por MEV da polpa C branqueada pela sequência O(ZE)DPa com ampliação de (a) 200x e (b) 1000x.

As imagens das Figuras 3.1 e 3.2 apresentam fibras com superfícies mais lisas e uma estrutura aparentemente mais frouxa o que se deve ao menor número de ligações interfibras causado pela remoção de hemiceluloses das polpas, e também filamentos entre fibras causadas pelo branqueamento da polpa. Na Figura 3.3, pode-se observar a presença de “teias” e filamentos entre as fibras, os quais são, provavelmente, gerados durante o processo de branqueamento.

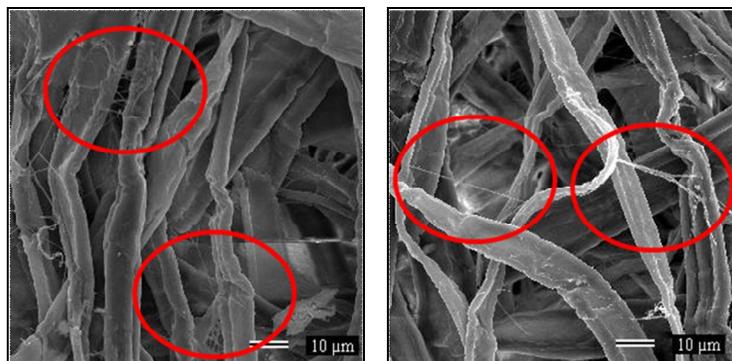


Figura 3.3 – Micrografia obtidas por MEV da polpa C branqueada pela sequência OPMo(ZE)D com ampliação de (a) 1000x e (b) 1000x.

As análises de microscopia eletrônica de varredura para as polpas branqueadas pelas sequências OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D mostraram características semelhantes, mostrando fibras mais ou menos homogêneas entre as polpas, não sendo observada nenhuma modificação significativa nas estruturas fibrilares.

### 3.3.3. Refino das polpas branqueadas

O refino das polpas tende a contribuir para o desenvolvimento da resistência dos papéis. Esse processo conduz à melhoria na formação da folha, uma vez que contribui para o colapso das fibras, aumentando o contato entre elas e resultando em melhor conformabilidade e intensidade de ligações interfibras.

O grau Schopper Riegler (°SR) consiste em uma análise do grau de refinação (ou de moagem) da polpa ou do papel, sendo medido com relação a quantidade de água que escoar através da rede das fibras. O grau Schopper Riegler é inversamente proporcional ao volume de água que atravessa o retículo do filme de fibras, ou seja, quanto menor a drenabilidade de água, maior será o grau Schopper Riegler. De outra maneira, quanto maior a retenção de água na suspensão fibrosa, maior será o seu valor. Esta medida relaciona-se com a intensidade de desfibrilação das fibras, onde fibras muito desfibriladas apresentam valores elevados de grau Schopper Riegler, uma vez que há maior ligação entre as fibras, formando uma superfície fibrosa mais entrelaçada, menos porosa e mais resistente à passagem de líquido (PASQUINI, 2004).

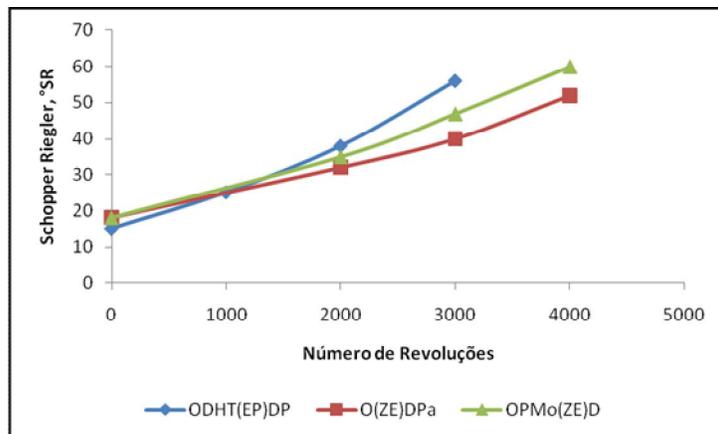


Figura 3.4 – Dependência do grau de drenabilidade das polpas branqueadas (graus Schopper Riegler, °SR) com o número de revoluções em moinho PFI.

Nas Figuras 3.4 e 3.5 são apresentados o desenvolvimento do refino (°SR) em função dos números de revoluções do moinho PFI e o consumo específico de energia em função do grau de resistência à drenagem da polpa, representado pelo seu grau Schopper Riegler (°SR). A análise desses gráficos demonstra que as polpas branqueadas pelas três sequências apresentaram comportamento muito semelhante, embora a polpa branqueada pela sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP tenha sido refinada mais facilmente, considerando que apresenta maiores valores de °SR para os números de revoluções 2000 e 3000 no PFI. Enquanto a polpa branqueada pelas sequências O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D apresentaram maior drenabilidade na polpa não refinada (número de revoluções = 0), esta maior drenabilidade foi observado pelo índice de retenção de água (IRA). Para papéis sanitários a capacidade de absorção de água é muito importante, para produzir papéis com boa maciez.

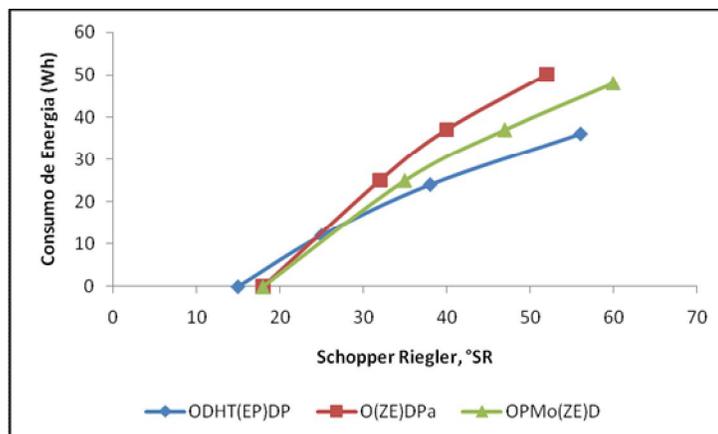


Figura 3.5 – Influência do grau de refino no consumo específico de energia no refino.

No gráfico da Figura 3.5 os resultados mostraram não haver diferença significativa no consumo de energia para refinar as diferentes polpas até 30° SR, independente da sequência de branqueamento empregado.

### 3.3.4. Propriedades de resistência mecânica

#### 3.3.4.1. Resistência à tração

A resistência à tração é uma das propriedades mais exigidas para o controle de produção de papéis para várias finalidades. Essa propriedade é influenciada pelas variáveis de processos que são capazes de alterar, por exemplo, o número de ligações interfibras, resistências das ligações e outras características importantes na estrutura dos papéis que dependem da composição química e física das polpas. É uma propriedade importante, especialmente, para papéis destinados a imprimir e escrever.

A relação entre o índice de tração em função de graus Schopper Riegler (°SR) das polpas foi estudada e os resultados são apresentados na Figura 3.6. Os resultados mostram que as polpas branqueadas apresentaram bons índices de tração, sendo que os maiores valores foram observados nas sequências 1 e 2 (O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D). Estas sequências também apresentaram maior índice de cristalinidade (capítulo 4) fato este que pode ter contribuído para uma maior resistência a tração.

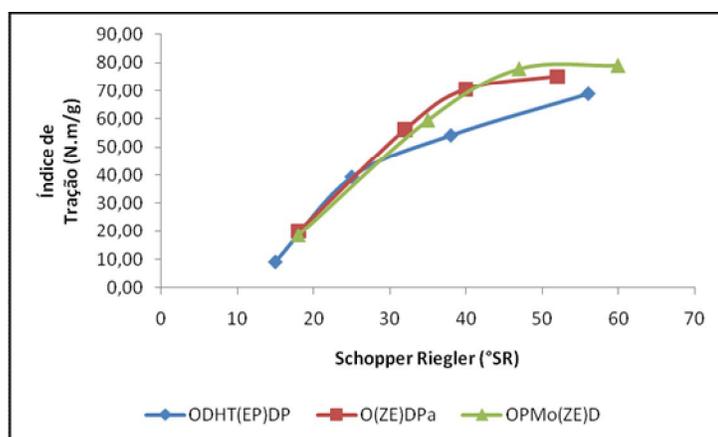


Figura 3.6 – Índice de tração em função graus Schopper Riegler ( $^{\circ}$ SR), as polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

Reações das polpas celulósicas e oxidante ozônio introduzem quantidades significativas de grupos aldeído (BRAGD, *et. al.*, 2004; SAITO e ISOGAI, 2005b; SILVA, 1996), que podem formar interligações covalentes entre as fibras através de ligações de hemiacetal entre os grupos hidroxilas alcoólicos da celulose/hemiceluloses. Outro fator pode ser a presença de grupos carboxilas presentes na polpa. Estes grupos proporcionam uma alta afinidade pelos grupos hidroxila nas superfícies de celulose e provavelmente dá origem à formação de ligação adicional de ligações de hidrogênio.

Considerando a importância do índice de tração, especialmente pela sua estreita relação com o grau de drenabilidade das polpas, todas as outras propriedades foram expressas em função de índice de tração. Esta é, na verdade, a forma mais usual, pois permite a comparação direta entre a resistência à tração de uma tira de papel e as demais propriedades investigadas.

### 3.3.4.2. Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo é uma propriedade que depende do comprimento da fibra, da espessura de suas paredes, da sua resistência individual e das ligações interfibras. O ensaio de resistência ao rasgo é usado para avaliar a resistência de sacos de papel, etiquetas, papéis para imprimir e escrever e demais papéis que na utilização são submetidos à força de rasgo (D'ALMEIDA, 1988).

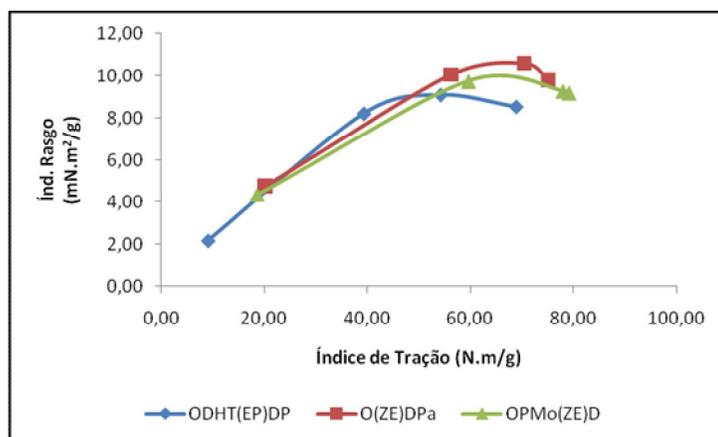


Figura 3.7 – Índice de rasgo em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

A Figura 3.7 mostra o comportamento da resistência ao rasgo em relação à resistência à tração com a evolução do refino, para as polpas obtidas pelas três sequências de branqueamento. Pode ser observado que houve tendência de maiores valores de índices de rasgo para as polpas branqueadas pelas sequências O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D. Considerando que seria esperado a redução do índice de rasgo na sequência OPMo(ZE)D, por apresentar menor viscosidade em relação a sequência O(ZE)DPa (Tabela 3.1), pode-se observar, entretanto, na Figura 3.7 que esta tendência não se concretizou. Isto mostra que a viscosidade, neste caso não influenciou no resultado de índice de rasgo. Este fato pode ser atribuído, a um aumento da flexibilidade das fibras originada deste tipo de madeira (*Eucalyptus urograndis*), pela alta alcalinidade durante o processo de polpação, aumentando a quantidade de regiões amorfas na parede celular distribuídos aleatoriamente (SILVA, 1996).

Um dos parâmetros que possivelmente esteja relacionado com a resistência individual da fibra é a medida da viscosidade do fluido contendo suas cadeias de celulose individualizadas. Embora este parâmetro isoladamente seja um indicativo do grau de degradação das cadeias de celulose, não necessariamente deve ser utilizado como indicativo da qualidade da polpa com relação às propriedades físicas do papel confeccionado a partir destas fibras (CAUX *et. al.*, 2009).

#### **3.3.4.3. Índice de arrebatamento**

O índice de arrebatamento ou estouro é definido como a força necessária para promover o arrebatamento de uma folha de papel ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente por um diagrama elástico de área circular igual a 962 mm<sup>2</sup>. O teste é realizado num equipamento tipo Mullen e está altamente relacionado com a resistência à tração. Ele é influenciado, em maior intensidade, pelo número de ligações interfibras e pelas forças dessas ligações. Isso leva ao aumento dos valores de índice de arrebatamento, como pode ser visto na Figura 3.8.

O refino tem efeito bastante positivo nessa propriedade, uma vez que confere maior flexibilidade e melhor conformabilidade às fibras, aumentando o colapsamento entre as fibras e, conseqüentemente, o número de ligações interfibras.

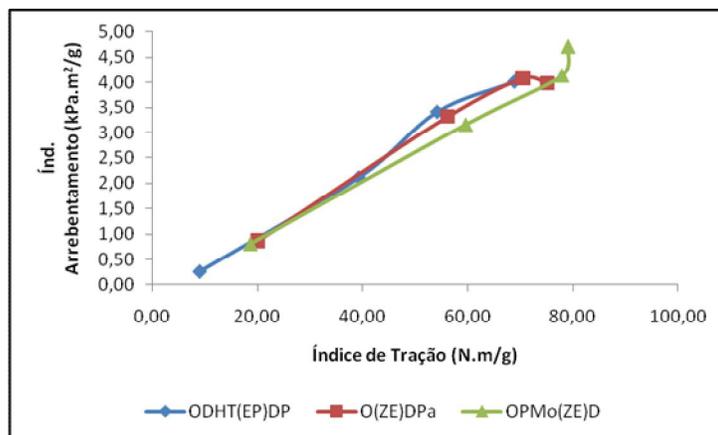


Figura 3.8 – Índice de arrebatamento em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

Observando a Figura 3.8 os resultados apresentam uma pequena diferença entre os índices de arrebatamento das polpas. Entretanto as diferenças entre os resultados, para este índice, não se mostram relevantes.

#### 3.3.4.4. Módulo de elasticidade (MOE)

O módulo de elasticidade é uma propriedade que expressa a capacidade de um material em resistir à deformação, quando submetido a uma força. O papel, quando submetido a um esforço contínuo, geralmente descreve inicialmente um comportamento linear (região elástica) e, após ultrapassar essa região, assume comportamento plástico (região plástica) até atingir a carga máxima que é capaz de absorver chegando, portanto, ao rompimento. É a inclinação da curva tensão versus deformação, na região elástica (Figura 3.9).

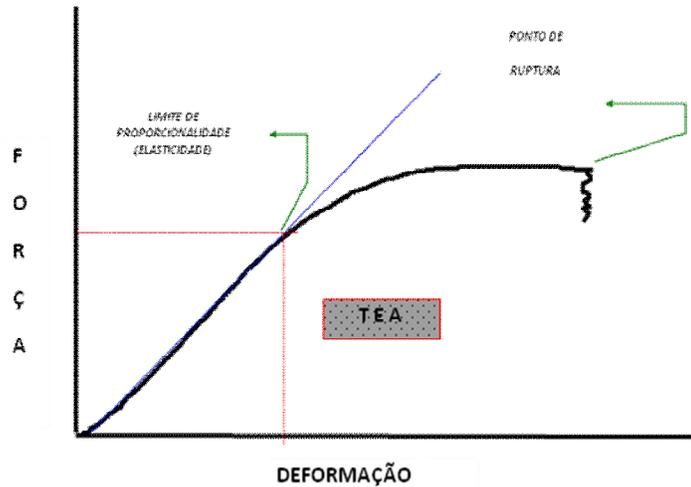


Figura 3.9 – Exemplo das relações de Força-Deformação produzidas com o decorrer dos testes de tração.

Essa propriedade expressa a habilidade do material em resistir a uma força sobre ele aplicado, ou seja, materiais mais rígidos possuem maiores capacidades de não se deformarem. Entretanto, em razão de o papel se caracterizar por ser um material poroso e não homogêneo, é aconselhável que esta propriedade seja expressa em relação à sua densidade aparente, sendo denominado módulo de elasticidade específico (MOE).

A relação entre módulo de elasticidade específico em função do índice de tração com a evolução do refino é mostrado na Figura 3.10. O aumento de módulo de elasticidade específico observado é resultante do aumento no número e intensidade das ligações interfibras, causadas pelo maior refino. Praticamente, não há diferenças entre os resultados observados para as diferentes polpas branqueadas, sugerindo que todas as sequências levam a formação de ligações da mesma ordem de grandeza.

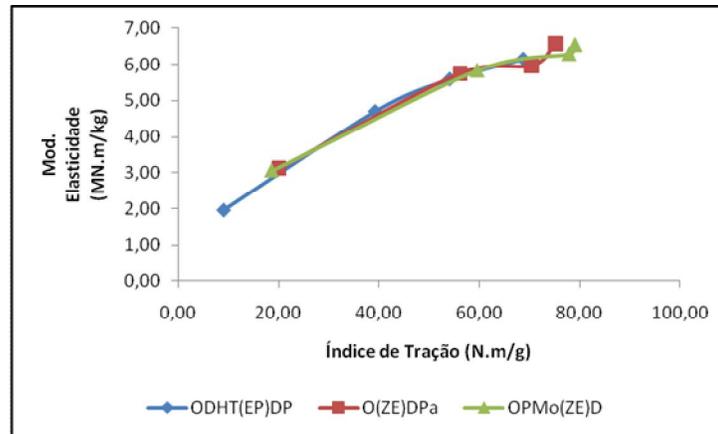


Figura 3.10 – Módulo de elasticidade em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

### 3.3.4.5. Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar mostra o valor de resistência que determinada folha de papel tem sobre a passagem de um volume de gás ou vapor, de forma que um papel mais poroso possui menor resistência à passagem de ar. Essa propriedade é importante quando se deseja produzir papéis revestidos, já que o consumo de material de revestimento é proporcional à porosidade do papel, ou seja, é bastante lucrativo, nesse caso, se ter um papel com alta resistência à passagem de ar. Esta propriedade tem seu comportamento diretamente proporcional ao refino de sua polpa, podendo inverter os resultados, dependendo das características iniciais da polpa.

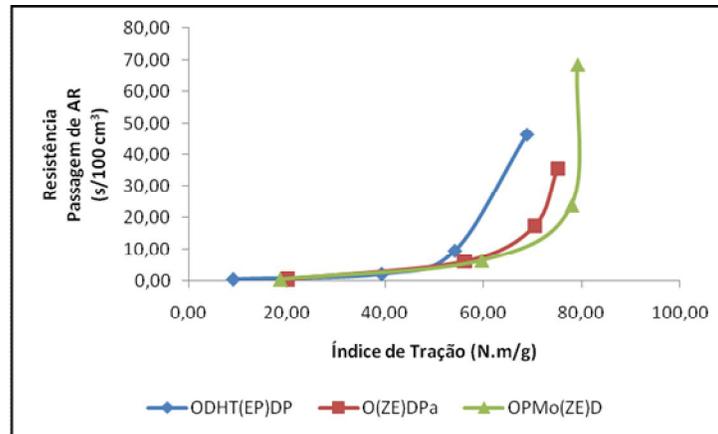


Figura 3.11 – Resistência a passagem de ar em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

A Figura 3.11 mostra o comportamento da resistência à passagem de ar em função do índice de tração com a evolução do refino, para as polpas branqueadas. O resultado de resistência à passagem de ar foi maior para a polpa branqueada pela sequência referência (OD<sub>HT</sub>(EP)DP) para os refinamentos 2000 e 3000 revoluções. Este aumento pode ser em razão de as fibras da polpa branqueada com a sequência referência serem mais susceptíveis à formação de finos com ação do refino, em razão da maior fragilidade das fibras desta polpa, causada pela maior fibrilação química quando se utiliza a sequência de branqueamento. A habilidade de uma folha de papel em resistir à passagem de ar está relacionada com a quantidade de espaços vazios da estrutura da folha.

### 3.3.5. Propriedade física

#### 3.3.5.1. Volume específico aparente (VEA)

O volume específico aparente do papel é uma propriedade que tende a diminuir com o aumento do nível de refino. Com o tratamento mecânico, o grau de colapsamento das fibras é aumentado, melhorando sua conformação na estrutura do papel e, conseqüentemente, reduzindo o VEA. Para polpas destinadas à produção de papéis de impressão e escrita, nos quais a opacidade é um parâmetro importante, maiores valores de VEA são às vezes desejáveis, pois com aumento do VEA, há um aumento de opacidade.

A Figura 3.12 mostra o comportamento do volume específico aparente em função do índice de tração com a evolução do refino, para as polpas branqueadas.

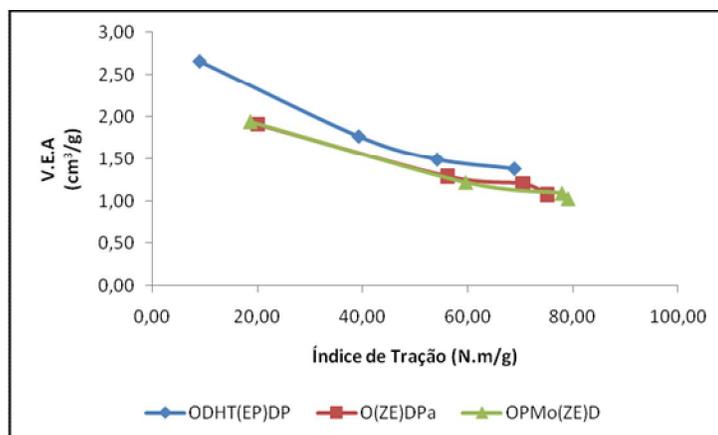


Figura 3.12 – Volume específico aparente (VEA) em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

Para todas as polpas branqueadas verificou-se uma redução do volume específico aparente para valores crescentes de índice de tração. O papel produzido pela sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP apresentaram maiores valores de VEA em relação às sequências 1 e 2. O efeito do refino sobre as fibras, na forma como se colapsam, não seguiu tendência coerente, que permita prever como a cristalinidade influencia essas propriedades. Era esperado que a polpa com maior viscosidade, ou seja, com as fibras menos danificadas, se colapsassem menos, por serem mais rígidas e, portanto, tivessem maior VEA, mas esse comportamento não foi observado.

### 3.3.6. Propriedades ópticas

#### 3.3.6.1. Opacidade

A opacidade caracteriza-se por ser um parâmetro importante, principalmente quando o papel é utilizado para fins de impressão e escrita. O papel caracteriza-se por se um material poroso e não homogêneo, com estrutura interna constituída por vários elementos, formando interfaces entre si e com o ar. A opacidade do papel é influenciada pelos fenômenos ópticos de reflexão, refração, dispersão e absorção da luz, que determinam a habilidade da folha de papel em obstruir a passagem da luz (SALVADOR *et al.*, 2000). A determinação da opacidade tem por

objetivo avaliar até que ponto um papel deixará de ser reconhecido, através de uma folha, o que está impresso ou escrito no verso da folha subjacente ou no verso da própria folha (D'ALMEIDA, 1988).

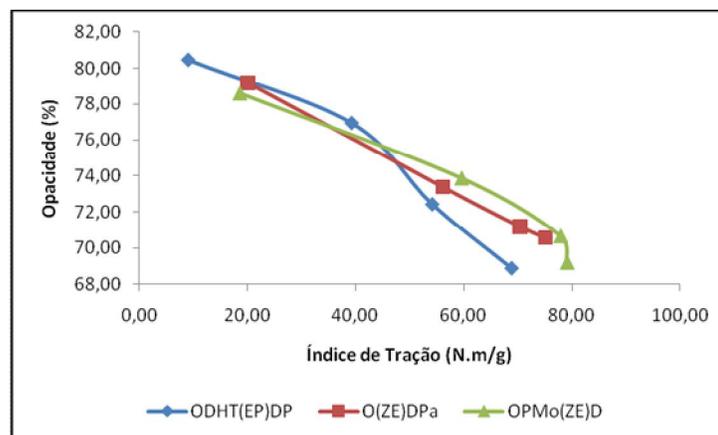


Figura 3.13 – Opacidade em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

A Figura 3.13 apresenta curvas de opacidade para os papéis produzidos em função do índice de tração com a evolução do refino. Na Figura 3.13 observa-se que, independente da sequência de branqueamento, a operação de refino exerceu efeito negativo nas opacidades dos papéis, sendo mostrada tendência de redução desta propriedade à medida que se evolui este tratamento, fato que pode ser explicado pelo aumento de compactação da estrutura da folha de teste, reduzindo-se o número de interfaces fibrar-se. Entretanto, como pode ser verificado na Figura 3.13 houve tendência de maior queda da opacidade para a polpa branqueada pela sequência referência.

### 3.3.6.2. Coeficiente de dispersão da luz

As diferenças das quantidades de ligações interfibras, do número de superfícies ópticas de refração e de partículas com potencial de dispersão de luz são as causas das diferenças entre as propriedades ópticas dos papéis (CARPIM *et al.*, 1987). A Figura 3.14 apresenta curvas do coeficiente de dispersão de luz para os papéis produzidos em função do índice de tração com a evolução do refino. Os resultados sugeriram que as três sequências de branqueamento da polpa

não afetaram o coeficiente de dispersão da luz das polpas apresentando resultados muito semelhantes.

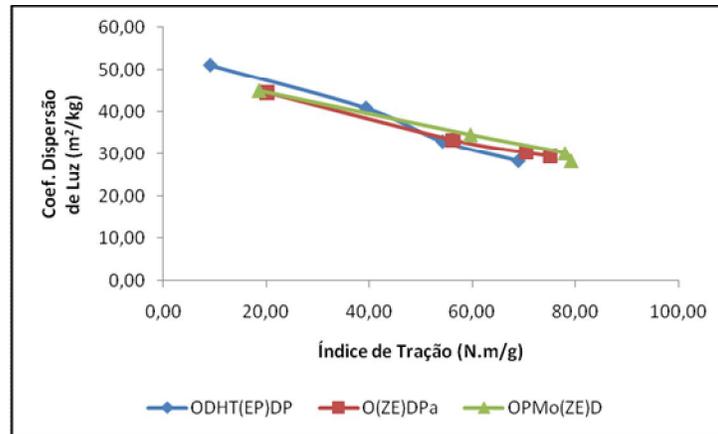


Figura 3.14 – Coeficiente de dispersão da luz em função do índice de tração das polpas Branqueadas: OD<sub>HT</sub>(EP)DP, O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D.

### 3.4. CONCLUSÃO

As principais conclusões desse estudo foram:

- O índice de retenção de água foi maior nas sequências com estágio de ozônio, durante este estágio há formação de grupos carbonilas e carboxilas que são responsáveis pela maior capacidade de inchamento da polpa, que pode ser favorável para produção de papéis sanitários (*tissue*).
- Os estudos de MEV mostraram claramente que as polpas branqueadas pelas três sequências sofreram mudanças na superfície da fibra. No entanto, as fibras que foram branqueadas pelas sequências 1 e 2 (O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D) mostraram uma superfície mais áspera, com presença de filamentos. Assim o branqueamento da polpa C (*Eucalyptus urograndis*) por meio das três sequências mostrou características semelhantes entre as polpas, não sendo observada nenhuma modificação notável nas estruturas fibrilares.
- As polpas branqueadas pelas sequências 1 e 2 apresentaram maior drenabilidade na polpa C não refinada, enquanto a sequência referência foi refinada mais facilmente. Ressalta-se que para papéis sanitários a capacidade de absorção de água é muito importante para uma boa maciez do produto.
- As sequências 1 e 2 apresentaram maior índice de tração e índice de rasgo do que a sequência referência. Por sua vez, a sequência referência apresentou maior resistência à passagem de ar para os níveis de refino 2000 e 3000, sendo esta propriedade muito importante para papéis revestidos.
- Segundo os resultados analisados da polpa C branqueada, a sequência referência (OD<sub>HT</sub>(EP)DP) se mostrou mais indicada para a produção de papel para imprimir e escrever, já as sequências 1 e 2 (O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D) mostraram-se mais adequadas para a produção de papéis sanitários (*tissue*).

### CONCLUSÃO GERAL

As seis polpas celulósicas **A** (*Eucalyptus grandis*), **B** (*Eucalyptus dunni*) **C** (*Eucalyptus urograndis*), **G** (*Eucalyptus urograndis* com pré-hidrólise), **H** (*Pinus taeda*) e **J** (*Pinus taeda* polpa Sulfito) mostraram diferentes desempenhos durante o branqueamento. Todas as polpas atingiram alvura final de 90% ISO e apenas a polpa **H** não atingiu essa alvura com as sequências O(Z/E)DPa e OPMo(Z/E)D. Mesmo com todas essas diferenças entre as polpas estudadas, os resultados para o branqueamento foram satisfatórios.

As polpas não apresentaram modificações no arranjo cristalino quando comparados os diferentes processos de branqueamento, entretanto apresentaram valores de índices de cristalinidade diferentes. Durante o branqueamento os domínios amorfos da celulose são atacados, cisão de cadeias e reações ocorrem, reduzindo a quantidade total de celulose amorfa e, por conseguinte, aumentando o grau relativo de cristalinidade. Ao mesmo tempo, há também a possibilidade de clivagem aleatória da celulose que ocorre nas cadeias acessíveis dentro dos domínios cristalinos. Não foi possível estabelecer qualquer relação entre a estabilidade relativa desse polissacarídeo e as alterações estruturais estudadas neste trabalho.

Os estudos de MEV mostraram claramente que as polpas **C** (*Eucalyptus urograndis*) branqueadas pelas três sequências sofreram mudanças na superfície da fibra. No entanto, as fibras que foram branqueadas pelas sequências 1 e 2 (O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D) tinham uma superfície mais áspera, com presença de filamentos. Assim o branqueamento da polpa **C** (*Eucalyptus urograndis*) pelas três sequências mostrou características semelhantes entre as polpas, não sendo observada nenhuma modificação notável nas estruturas fibrilares. Para os resultados analisados da polpa **C** branqueada, a sequência referência (OD<sub>HT</sub>(EP)DP) se mostrou mais indicada para a produção de papel para imprimir e escrever, as sequências 1 e 2 (O(ZE)DPa e OPMo(ZE)D) para a produção de papéis sanitários (*tissue*).

A possibilidade de aumentar a aplicação de celulose, a fim de ampliar a presença deste produto no mercado, necessariamente passa por estudos sistemáticos como o deste trabalho, para que se possa assegurar reprodutibilidade nos processos como um todo. No entanto, este estudo não estaria completo sem sugerir alguns tópicos importantes de investigação futura que possam acrescentar informação ou esclarecer pontos menos abordados:

- Estudar a composição química das espécies e averiguar a sua influência no processo de polpação Kraft e branqueamento das polpas, por diversas técnicas, tais como:

infravermelho, cromatografia de permeação em gel, ressonância magnética  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  e cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa.

- Estudar reações com substâncias-modelo de carboidratos, o que poderá auxiliar no entendimento do índice de cristalinidade durante o branqueamento de celulose.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCHELA, E. (2004) *Notação cristalográfica*, Disponível em <http://www.geo.uel.br/edison/notacao.pdf>, acesso em: Agosto/2009.

ARCHELA, E. (2005) *Cristais: gênese, estrutura e propriedades elementares*, Disponível em <http://www.geo.uel.br/edison/cristalografia.pdf>, acesso em: Agosto/2009.

Associação Brasileira de Celulose e papel. [WWW.bracelpa.org.br](http://WWW.bracelpa.org.br). Janeiro, 2009.

ARGYROPOULOS, D.S., Salient Reactions in Lignin During Pulping and Oxygen Bleaching: An overview, **J. Pulp Paper Sci.**, 29(9), 308-313, 2003.

AWADEL-KARIM, S.; NAZHAD, M. M.; PASZNER, L. Factors Affecting Crystalline Structure of Cellulose during Solvent Purification Treatment. **Holzforschung**, v. 53, p. 1-8, 1999.

BAILEY, A. V.; HONOLDO, E., & SKAU, E. L. Topochemical mechanisms involved in preparation and deacetylation of partially acetylated cottons. **Textile Research Journal**, v. 28, N. 10, p. 861-873, 1958.

BAUMHARDT NETO, R. Raios X. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber, p. 41-60, 2007.

BRASILEIRO, L. B.; **A utilização de peroxiácidos no branqueamento e na deslignificação de polpas Kraft**. 1999. 258 f. Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

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

BUSCHLE-DILLER, G., & ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45 p. 967-979, 1992.

BUSCHLE-DILLER, G., & ZERONIAN, S. H. Enzymatic and acid hydrolysis of cotton cellulose after slack and tension mercerization. **Textile Chemist and Colorist**, v.26, n. 4 p. 17-24, 1994.

CARNEIRO, C. J. G.; WEHR, T. R.; MANFREDI, V. Efeito da viscosidade nas propriedades físico-mecânicas de polpas branqueadas. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 28 , 1995, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1995, p. 227-234.

CLAYTON, D., EINSPAHR, D., EASTY, D., LONSKY, W., MALCOLM, E., MCDONOUGH, T., SHROEDER, L. E THOMPSON, N., “Overview”, em *Pulp and Paper Manufactures*, **V. 5: Alkaline Pulping**, T. Grace, B. Leopold, E Malcolm e M. Kocurek (eds), TAPPI e CPPA, 1983, cap. 1, p. 3-14.

COLODETTE, J. L., EIRAS, K. M. M., OLIVEIRA, R. E VENTORIM, G. The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability, PROC. EUCEPA CONFERENCE.

SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28, Lisboa, 2-4 Abril. Tecnicelpa, Tomar, Portugal. **Proceedings....**, p. 65-73. 2003.

COLODETTE, J. L. **Química e tecnologia de branqueamento de celulose**. Curso técnico em tecnologia de celulose e papel. Viçosa, MG, 2009.

COLOM, X., CARRILLO, F., NOGUES, F., & GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability** 80, 543-549, 2003.

D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) **Celulose e papel**, Volume I: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica, 2ª ed. São Paulo: SENAI e IPT, 1988a.

D'ALMEIDA, M.L.O **Celulose e papel**, Volume II: Tecnologia de fabricação do papel. 2ª ed. São Paulo: SENAI e IPT, 1988b.

DANEULT, C., LEDUC, C. e VALADE, J.L., The Use of Xylanases in Kraft Pulp Bleaching: a Review, **Tappi J.**, 77(6), 125-131, 1994.

DAVID, H.; HON, S. Cellulose: A random walk along its historical path. **Cellulose**, v. 1, p. 1-25, 1994.

DENCE, C.; e REEVE, D. **Pulp Bleaching**: principles and practice. Atlanta: Tappi Press, 1996, p. 27-57.

DE SOUZA I. J., BOUCHARD J., METHOT M., BERRY R., ARGYROPOULOS D. S. Carbohydrates in oxygen delignification. Part I: changes in cellulose crystallinity. **J Pulp Paper Sci.** 28(5):167-70, 2002.

DIAS, C.J.M.M. (2003) *Operações de simetria. Grupos pontuais e espaciais.*, Disponível Em <http://sme.dcm.fct.unl.pt/u/dias/docencia/FESI/3.GrEsp.PDF#search=%22grupo%20espacial%22Prof>, acesso em: Setembro/2009.

DONALD, A. M., ASTLEY, O .M. (2006). Available via DIALOG [www.ccp13.ac.uk/fdr/2001/html/pdf/print/19.pdf](http://www.ccp13.ac.uk/fdr/2001/html/pdf/print/19.pdf) Acesso em: Agosto/2008.

DUCHESNE, I., DANIEL, G., Changes in surface ultrastructure of Norway spruce fibres during Kraft pulping – visualization by field emission-SEM, **Nord. Pulp. Pap. Res. J.** 15, 54, 2000.

EICHHORN, S.J., BAILLIE, C. A., ZAFEIROPOULOS, N., MWAIKAMBO, L. Y., ANSELL, M. P., DUFRESNE, A., ENTWISTLE, K. M., HERRERA-FRANCO, G. C., ESCAMILLA, P. J., GROOM, L., HUGHES, M., HILL, C., RIALS, T. G., WILD, P. M., *Review - Current international research into cellulosic fibres and composites.* **Journal of Materials Science.** 36: 2107-2131, 2001.

EIRAS, K. M.; COLODETTE, J. L. Eucalyptus pulp bleaching with chorine dioxide at high temperature. **Journal Pulp And Paper Science**, v. 29, n. 2, p. 64-69, 2003.

EMSLEY, A. M.; STEVENS, G. C. Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. **Cellulose**, v. 1, p. 26-56, 1994.

EVANS, R.; NEWMAN, R.; ROICK, U. C.; SUCKLING, I. D.; WALLIS, A. F. A., Changes in cellulose crystallinity during Kraft pulp, **Holzforschung**, 49, 498, 1995.

FAHLÉN, J., SALMÉN, L. Ultrastructural changes in a holocellulose pulp revealed by enzymes, thermoporosimetry and atomic force microscopy, **Holzforschung**, 59, 589, 2005.

FARDIM, P., DURÁN, N. Organização molecular na polpação Kraft de eucalipto. **O Papel**, V. 8, p. 98-108, 2007.

FENGEL, D; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York, Walter de Gruyter, p. 66-105, 1989.

FOELKEL, C.E.B. **Propriedades papeliras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos**. In: Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2009.

FORSSKAHL, I. In: **Papermaking science and technology**. Editors J. Gullichsen and H. Paulapuro, Tappi Press, Atlanta, USA. 2000. P. 277-350.

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

GHARPURAY, M. M.; LEE, Y.; FAN, L. T. Structural modification of lignocellulosics by pretreatments to enhance enzymatic hydrolysis. **Biotechnology and bioengineering**, v. XXV, p. 157-172, 1983.

GELLERSTEDT, G., GUSTAFSSON, K. e LINDFORS, E.L., Structural Changes in Lignin during Oxygen Bleaching, **Nord. Pulp Paper Res. J.**, 1(3), 14-17, 1986.

GELLERSTEDT, G. e HEUTS, L., Changes in the Lignin Structure during a Totally Chlorine Free Bleaching Sequence, **J. Pulp Paper Sci.**, 23(7), J335-J340, 1997.

GELLERSTEDT, G.; HEUTS, L.; ROBERT, D. Structural changes in lignin during a totally chlorine free bleaching sequence. Part II: An NMR study. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 3, p. 111-117, 1999.

GELLERSTEDT, F.; WAGBERG, L.; GATENHOLM, P. Swelling behavior of succinylated fibers. **Cellulose**, 7, 67-86, 2000.

GELLERSTEDT, G. *On the delignification efficiency in kraft pulping*, **Proc. Chemical Technology of Wood, Pulp & Paper**, Bratislava, 35, 2003.

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

GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C., GIRARD, R. E AGRYROPOULOS, D. S. **Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas Kraft de eucalyptus. 2. Influência de parâmetros da polpação**. In: Congresso Internacional de Celulose e Papel. São Paulo, 2000.

GULLICHSEN, J. Papermaking science and technology. Editor, Book 6A: **Chemical pulping**. Helsinki: Fapet Oy, p. 19-243, 1999.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Papermaking science and technology. Editor, Book 3: **Forest products chemistry**. Helsinki: Fapet Oy, p. 34, 2000.

GUMUSKYA, E.; USTA, M.; KIRCI, H. The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. **Polymer degradation and stability**, v. 81, p. 559-564, 2003.

GUVEN, E.; GENCO, J. M.; MILLER, W. Medium consistency oxygen delignification of southern hardwoods. Fundamentals and applications in pulping, papermaking, and chemical preparation: the Forest Products symposium. AIChE symposium series: v. 92, n. 311, p. 10, 1995.

HABIBI, Y., FOULON, L., AGUIÉ-BÉGHIN, V., MOLINARI, M., DOUILLARD, R. *Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization*. **Journal of Colloid and Interface Science**. 316: 388-397, 2007.

HÄMÄLÄINEN H.; PARÉN, A.; JÄKÄRÄ, J.; FANT, T. Mill-scale application of a molybdate-activated peroxide delignification process in ECF and TCF production of softwood and hardwood kraft pulps. IN: 12<sup>TH</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, **Proceedings...** Madison-Wisconsin – USA, p. 81-84, 2003.

HEINZE, T., & LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**, v. 26, 1689-1762, 2001.

HULT, E. –L., LARSSON, P. T., IVERSEN, T. A CP/MAS 13C-NMR study of supermolecular changes in the cellulose and hemicellulose structure during Kraft pulping, **Nord. Pulp. Pap. Res. J.** 16, 46, 2001a.

HULT, E. –L., LARSSON, P. T., IVERSEN, T. Cellulose fibril aggregation – an inherent property of Kraft pulps, **Polymer**, v. 42, p. 3309, 2001b.

JÄKÄRÄ, J.; PARÉN, A.; NYMAN, J. Production and use of different peracids in chemical pulp bleaching. **Paperi Ja Puu – Paper and Timber**, v. 80, n. 4, p. 281-287, 1998.

JÄÄSKLÄINEN, A. S.; POPPIUS-LEVLIN, K. Carbohydrates in peroxyacetic acid bleaching. IN: International Pulp Bleaching Conference **Proceedings...**Helsinki, Finland, p. 423-428, 1998.

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

KLEMM, D.; PHIPIPP, B.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**: fundamentals and analytical methods. Weinheim: Wiley-VCH, v. 1, 1998.

KLEMM, D. & SCHUMAUDER, H. (2003) **Cellulose**. EM Baets, S.D., Vandamme, E. & Steinbüchel, A. (Eds.) *Biopolymers*. Wiley-VCH.

- KNILL, C. J.; KENNEDY, J. F. Degradation of cellulose under alkaline conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 281-300, 2003.
- LJUNGGREN, S. C. & JOHANSSON, E. C., International oxygen delignification conference, Tappi **Proceeding**. P. 125, 1987.
- LJUNGGREN, S. C. & JOHANSSON, E. C., “The kinetics of lignin structures during oxygen bleaching: Part 4 – The reactivities of different lignin model compounds and the influence of metal ions on rate degradations”, **Journal of wood chemistry and technology**, v. 14, n. 4, p. 507, 1994.
- MANSIKKAMAKI, P.; LAHTINEN, M.; RISSANEN, K. Structural changes of cellulose crystallites induced by mercerisation in different solvent systems; determined by powder X-ray diffraction method. **Cellulose**, v. 12, p. 233-242, 2005.
- MANSIKKAMAKI, P.; LAHTINEN, M.; RISSANEN, K. The conversion from cellulose I to cellulose II in NaOH mercerization performed in alcohol-water systems: An X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 35-43, 2007.
- MARCOVICH, N. E., REBOREDO, M. M., & ARANGUREN, M. I. Modified woodflour as thermoset fillers. II. Thermal degradation of woodflours and composites. **Thermochemica Acta**, 372, 45–57, 2001.
- MARK, R. **Handbook of Physical and Mechanical testing of paper and paperboard**. Vol. 2. State University of New York. College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York. 1984.
- MCDONALD, R.G **Pulp & Paper Manufacture: Kraft Pulping**. 2.ed. New York: McGraw-hill Book Company, p. 628-725. V. 1,1967.
- MCDONOUGH, T.L. Recent Advances in Bleached Chemical Pulp Manufacturing Technology Part 1: Extended Delignification, Oxygen Delignification, Enzyme Applications and ECF and TCF Bleaching, **Tappi J.**, 78(3), 55-62, 1995.
- MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft**. 2004. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.
- NEVELL, T.P. & ZERONIAN, S. (1985) **Cellulose Chemistry and Its Applications**, Chichester, Ellis Horwood Ltd.
- NISHIYAMAN, Y., KUGA, S. & OKANO, T. Mechanism of mercerization revealed by X-ray diffraction. **Journal of Wood Science**, v. 46, p. 452-457, 2002.
- OH, S. Y.; YOO, D.; SHIN, Y.; KIM, H. C.; KIM, H. Y.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOOK, J. H. Crystalline structure analyses of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate research**, v. 340, p. 2376-2391, 2005.

OLIVEIRA, R. C.; SABIONE, L. Recuperação da Qualidade de Papéis de Eucalipto no Processo de Reciclagem. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 26, n. 1, p. 107-119, 2002.

PASQUINI, D. **Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2004. 180f. Tese (Doutorado) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

PIMENTA, M. T. B. **Utilização de fluídos no estado sub/supercrítico na polpação de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda***. 2005. 178f. Tese (Doutorado) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PINTO, P. C. O. R. **Influência da estrutura química dos componentes da madeira no seu desempenho nos processos de produção de pastas celulósicas. Estudo comparativo entre *Eucalyptus globulus* e outras folhosas**. 2005 251f. Tese (Doutorado) – Departamento de química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal. 2005.

POPESCU, C-M., SINGUREL, G., POPESCU, M-C., VASILE, C., ARGYROPOULOS, D. S., WILLFÖR, S. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 851-857, 2009.

POPPIUS, K.; LAAMANEN, L.; SUNDQUIST, J.; WARTIOVAARA, I.; KAULIOMÄKI, S. Bleached pulp by peroxyacid/alkaline peroxide delignification. **Paperi Ja Puu – Paper and Timber**, v. 68, n. 2, p. 87-92, 1996.

RABELO, M. S. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa Kraft de eucalipto**. 2006. 242f. Tese (Doutorado) – Departamento de engenharia florestal, Universidade federal de Viçosa, Viçosa. 2006.

RAGNAR, M. and DAHLLÖF, H. ECF bleaching of Eucalypt Kraft pulp-bleaching chemical needs and yellowing characteristics of different sequences, **Nordic Pulp & Paper Res. J.**, v. 17, n. 3, p. 228, 2002.

RAMOS, L. A. **Correlação entre propriedades físico-químicas de celuloses e sua solubilização e derivatização em LiCl/DMAc e DMSO/TBAF.3H<sub>2</sub>O**. 2005. 235f. Tese (Doutorado) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.

RATNIEKS, E.; FOELKEL, C. **Uma discussão teórico-prática sobre polpas de eucalipto para fabricação de papel tissue**. Trabalhos Técnicos do 29º Congresso Anual da ABTCP. São Paulo. Brasil. P. 717-734, 1996.

SAMIR, M.A.S.A., ALLOIN, F., DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**. 6: 612-626, 2005

SANTOS, L. (2006) *Índices de Miller - Planos*, Disponível em [http://www.demat.ist.utl.pt/educacao/licenciaturas/estrutura/Estrutura%20Cristalina\\_3.pdf](http://www.demat.ist.utl.pt/educacao/licenciaturas/estrutura/Estrutura%20Cristalina_3.pdf), acesso em: Setembro/2008.

SARKO, A. Recent X-Ray Crystallographic Studies of Celluloses. In: YOUNG, R. A.; ROWELL, R. M. (Eds.). **Cellulose, Structure, Modification and Hydrolysis**. New-York: Wiley, p.379, 1986.

SEGAL, L., CREELY, J. J. MARTIN, A. E. & CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 764-786, 1959.

SILVA, D. J.; COLODETTE, J. L.; BRITO, A. S. C. H. A química do branqueamento com ozônio – Uma revisão – parte I, **O Papel**, n. 6, p. 46, 1996a.

SILVA, D. J.; COLODETTE, J. L.; BRITO, A. S. C. H. A química do branqueamento com ozônio – Uma revisão – parte II, **O Papel**, n. 7, p. 75, 1996b.

SILVA, E. L.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Caracterização do efeito cumulativo das etapas de branqueamento (O-Q-OP-ZQ-PO) sobre a composição centesimal e estrutura fina de polpas Kraft. **Congresso Iberoamericano de investigation em celulosa y papel**, 2000.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose, **O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009.

SILVA, P. (2005) Breve introdução à determinação de estruturas por difração de raios-X, Disponível em [http://alfa.ist.utl.pt/~qgeral/biomedica/raios\\_X.html](http://alfa.ist.utl.pt/~qgeral/biomedica/raios_X.html), acesso em: Abril/2009.

SILVA, R. P.; OLIVEIRA, R. C. Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. **Revista Árvore**, v. 24, n.3, p. 349-360, 2000.

SIQUEIRA, L. D.; **Estudo comparativo das madeiras de seis clones de eucalyptus para identificar a melhor pasta celulósica para produção de papel tissue**. 2007. Monografia (especialização) – Departamento de engenharia florestal, Universidade federal de Viçosa, Viçosa. 2007.

SNYDER, R.L. **X-ray Characterization of Materials**, Chichester. WILEY-VCH, 1999.

SJÖSTROM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York, Academic Press, p. 223, 1981.

SUCHY, M.; ARGYROPOULOS, D., S. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. **Tappi J.**, v. 1, n.2, p. 1-18, 2002.

SWERN, D. Chapter VI: Organic Peroxy Acids – Preparation, Properties and Structure SWERN, D. **Organic Peroxides**. WILEY-INTERSCIENCE, New York, v. 1, p. 313-474, 1970.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 1983, 1993, 1996 e 2000.

TASKER, S.; BADYAL, J. P. S.; BACKSON, S. C. E.; RICHARDS, R. W. Hydroxyl Accessibility in Cellulose. **Polymer**, v. 50, n. 22, p. 4717-4721, 1994.

TÖRNGREN, A.; GELLERSTEDT, G. The nature of organic bound chlorine from ECF – bleaching found in kraft pulp. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9 Montreal. **Proceedings...** Montreal, CPPA, p. M2-1, 1997.

THYGESEN, A.; ODDERSHEDE, J.; LILHOLT, H.; THOMSEN, A. B.; STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v. 12, p. 563-576, 2005.

VOSS, R.H., WEARING, J.T. e WONG, A., Effect of Hardwood Chlorination Conditions on the Formation of Toxic Chlorinated Compounds, **Tappi J.**, 64(3), 167-170, 1981.

VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTROM, P., BUCHERT, J., e TENKANEN, M., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, p.43-51, 1996.

XIAOQI, P., LACHENAL, D., LAPIERRE, C. MONTIES, B., NEIRINCK, V. e ROBERT, D., On the Behaviour of Spruce Thermomechanical Pulp Lignin during Hydrogen Peroxide Bleaching, **Holzforschung**, 48(5), 429-435, 1994.

ZHU, T., CHANG, H.-M., KADIA, J.F. e JAMEEL, H., Chemistry of Bleaching with Peroxy Acids, *em Proc. of 6<sup>th</sup> Braz. Symp. Chemistry of Lignins and Wood Components*, Vol. VII, 52-57, 2001.

## APÊNDICE A

### Redes de Bravais

As estruturas cristalinas podem ser mais facilmente entendidas se imaginarmos a sua estrutura tridimensional como um retículo de pontos estruturais em que cada um desses pontos represente grupos de átomos. A esses pontos chamam-se pontos reticulares. A forma de rearranjo destes pontos no espaço reticular tridimensional pode surgir de várias formas por simetria umas das outras. Bravais demonstrou que, para que cada uma das células unitárias tivesse exatamente a mesma vizinhança, geometricamente só existem sete sistemas cristalinos. Na tabela 1A estão presentes os setes sistemas cristalinos, as características dos parâmetros da rede – relações entre os comprimentos dos eixos cristalográficos, os ângulos entre eles e ainda os elementos de simetria existentes em cada grupo.

Tabela 1A – Classificação dos cristais por sistemas cristalinos.

|           | Sistema Cristalino | Geometria da célula unitária  | Parâmetros da célula   | Elementos de simetria                |
|-----------|--------------------|---|--|--------------------------------------|
| Grupo I   | Cúbico             |  | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br>$a = b = c$                | 4 eixos simetria 3                   |
|           | Tetragonal         |  | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br>$a = b \neq c$             | 1 eixo simetria 4<br>(ou $\bar{4}$ ) |
| Grupo II  | Hexagonal          |  | $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$<br>$a = b \neq c$   | 1 eixo simetria 6<br>(ou $\bar{6}$ ) |
|           | Trigonal           |  | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$             | 1 eixo simetria 3<br>(ou $\bar{3}$ ) |
| Grupo III | Ortorrômbico       |  | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br>$a \neq b \neq c$          | 3 eixos simetria 2                   |
|           | Monoclínico        |  | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$<br>$a \neq b \neq c$       | 1 eixo simetria 2<br>(ou $\bar{2}$ ) |
|           | Triclínico         |  | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$<br>$a \neq b \neq c$ | Sem eixo de simetria                 |

Os sete sistemas cristalinos que resultam de operações de simetria rígidas (rotações, reflexões e inversões), que definem o cristal no espaço são de acordo com Bravais: triclinico,

cúbico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal e hexagonal. Se para além das operações de simetrias rígidas, que definem os grupos pontuais, considerarem também as operações admissíveis num grupo espacial (translações, operações que deixam um ponto da rede fixa, ou sucessivas aplicações destas operações) obtém-se 14 tipos de redes de Bravais (SILVA, 2005; SNYDER, 1999; DIAS, 2003).

### **Índices de Miller**

O conceito de célula unitária para além de indicar a simetria do cristal indica também as direções e as distâncias intra-atômicas. Para definir direções e distâncias usam-se planos imaginários que interceptam os vetores de translação. Os índices de Miller ( $hkl$ ) resultam da intercepção desses planos imaginários com o eixo de sistemas de coordenadas das células que pretendem indicar a orientação dos grupos de átomos. Os valores do índice de Miller são sempre números inteiros (SANTOS, 2006).

A determinação dos índices de Miller para definir um plano para uma estrutura monoclínica faz-se da seguinte forma (SANTOS, 2006):

- 1) Escolhe-se um vértice que não pertença a um plano que passe na origem (0,0,0).
- 2) Apontam-se os valores dos pontos em que o plano intercepta os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ .
- 3) Determina-se o inverso desses valores.
- 4) Reduz-se tudo ao mesmo denominador e toma-se só o numerador.
- 5) Colocam-se os valores obtidos entre parêntesis assinalando os índices negativos com o sinal menos em cima deles.

As posições relativas dos seis planos principais de um cristal encontram-se representadas na Figura 1A e são eles: OAB, OAC, OBC, ABC, BCE e BDE (ARCHELA, 2004).

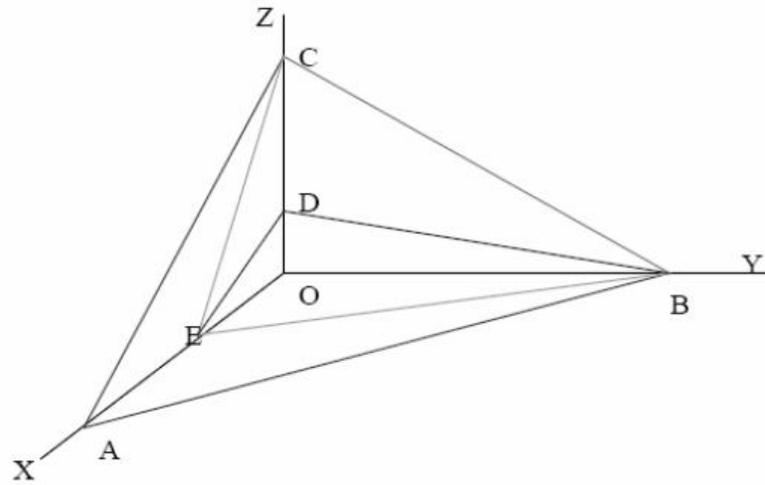


Figura 1A – Representação dos seis planos principais de um cristal (ARCHELA, 2004).

## APÊNDICE B

Tabela 1B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa A (*Eucalyptus grandis*)  
sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |                 |      |      |      |      |      |      |      |
|---|---------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | O                         | D <sub>HT</sub> | (EP) | D    | D    | D    | P    | P    | P    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10              | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120             | 90   | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 95              | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | 0,16            | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | 1,55            | -    | 0,3  | 0,6  | 1,0  | -    | -    | -    |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | -               | 0,3  | -    | -    | -    | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -               | 1    | -    | -    | -    | 0,4  | 0,4  | 0,4  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,7             | -    | 0,2  | 0,05 | -    | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |                 |      |      |      |      |      |      |      |
| pH final                                  | 10,5                      | 2,6             | 11,8 | 3,9  | 4    | 4,4  | 10,5 | 10,7 | 11   |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 100             | 90   | 100  | 100  | 100  | 97   | 95   | 90   |
| Número Kappa                              | 9,6                       | -               | 2,4  | 1    | -    | -    | 0,7  | -    | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 50,2                      | 64,0            | 82,5 | 87,6 | 89,4 | 90,4 | 90,0 | 91,6 | 92,0 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 88,9 | 90,2 | 90,4 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 1,1  | 1,4  | 1,6  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 22,8                      | -               | 14,2 | 13,2 | -    | -    | 12,2 | -    | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 33,3                      | 11,7            | 9,9  | 5,8  | -    | -    | 5,6  | -    | -    |

Tabela 2B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa A (*Eucalyptus grandis*) sequência 1 O(ZE)DPa.

| Condições e Resultados                    | Estágios de Branqueamento |      |      |      |      |      |      |
|---|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
|   | O                         | Z/   | E    | D    | Pa   | Pa   | Pa   |
| Consistência, %                           | 10                        | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 1    | 30   | 120  | 60   | 60   | 60   |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 50   | 60   | 80   | 70   | 70   | 70   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -    | -    | 2,5  | -    | -    | -    |
| Pa, %                                     | -                         | -    | -    | -    | 0,2  | 0,5  | 1,0  |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | 0,5  | -    | -    | -    | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -    | 1    | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,55 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,9  | -    | -    | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |      |      |      |      |      |      |
| pH final                                  | 10,5                      | 2,5  | 10,5 | 3,7  | 4,8  | 4,4  | 4,4  |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 85   | -    | 100  | 80,9 | 81,6 | 79,6 |
| Número Kappa                              | 9,6                       | 5,7  | 5    | 0,9  | -    | 0,6  | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 50,2                      | 65,4 | 64,4 | 85,6 | 87,9 | 90,0 | 90,5 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -    | -    | -    | 84,3 | 86,5 | 87,0 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -    | -    | -    | 3,6  | 3,5  | 3,5  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 22,8                      | -    | 17,1 | 15,6 | -    | 14,8 | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 33,3                      | 16,8 | 16   | 2,45 | -    | 2,3  | -    |

Tabela 3B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa A (*Eucalyptus grandis*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |       |      |      |      |      |      |
|---|---------------------------|-------|------|------|------|------|------|
|   | O                         | PMo   | Z/   | E    | D    | D    | D    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10    | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120   | 1    | 30   | 120  | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 85    | 50   | 60   | 80   | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -     | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -     | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -     | -    | -    | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -     | -    | -    | 1,5  | 2,5  | 3,5  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | 0,5   | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | -     | 0,5  | -    | -    | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -     | -    | 1    | 0,15 | 0,3  | 0,6  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,9   | 0,2  | -    | -    | -    | -    |
| Mo, %                                     | -                         | 0,015 | -    | -    | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |       |      |      |      |      |      |
| pH final                                  | 10,5                      | 3,6   | 2,5  | 10,5 | 4,1  | 3,7  | 4,2  |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 100   | 88   | -    | 100  | 99,4 | 98,9 |
| Número Kappa                              | 9,6                       | 6,7   | 3,1  | 2,2  | -    | 0,9  | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 50,2                      | 57,4  | 72,8 | 72,0 | 87,6 | 90,0 | 91,1 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -     | -    | -    | 85,7 | 88,0 | 88,9 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -     | -    | -    | 1,9  | 2,0  | 2,2  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 22,8                      | 17,4  | -    | 14,3 | -    | 12,2 | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 33,3                      | 23,85 | 5,85 | 4,55 | -    | 1,1  | -    |

Tabela 4B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **B** (*Eucalyptus dunni*) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |                 |      |      |      |      |      |      |      |
|---|---------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | O                         | D <sub>HT</sub> | (EP) | D    | D    | D    | P    | P    | P    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10              | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120             | 90   | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 95              | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | 0,16            | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | 1,41            | -    | 0,3  | 0,6  | 1,0  | -    | -    | -    |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | -               | 0,3  | -    | -    | -    | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -               | 1    | -    | -    | -    | 0,4  | 0,4  | 0,4  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,7             | -    | 0,2  | 0,05 | -    | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |                 |      |      |      |      |      |      |      |
| pH final                                  | 12,0                      | 2,7             | 11,9 | 3,9  | 4,2  | 4,4  | 10,9 | 11,1 | 11   |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 100             | 90   | 100  | 100  | 100  | 99   | 98,6 | 93,2 |
| Número Kappa                              | 8,8                       | -               | 2,6  | 1    | -    | -    | 0,5  | -    | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 52,5                      | 67,0            | 85,3 | 88,6 | 90,2 | 90,7 | 90,5 | 92,0 | 92,8 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 89,3 | 90,8 | 90,9 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 1,2  | 1,2  | 1,9  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 17,5                      | -               | 13,5 | 13,0 | -    | -    | 11,2 | -    | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 39,9                      | 13,35           | 9,9  | 8    | -    | -    | 7,55 | -    | -    |

Tabela 5B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **B** (*Eucalyptus dunni*) sequência 1 O(ZE)DPa.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |      |      |       |      |      |      |
|---|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|
|   | O                         | Z/   | E    | D     | Pa   | Pa   | Pa   |
| Consistência, %                           | 10                        | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 1    | 30   | 120   | 60   | 60   | 60   |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 50   | 60   | 80    | 70   | 70   | 70   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -    | -    | 2,0   | -    | -    | -    |
| Pa, %                                     | -                         | -    | -    | -     | 0,2  | 0,5  | 1,0  |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | 0,5  | -    | -     | -    | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -    | 1    | 0,2   | 0,25 | 0,35 | 0,35 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 1,1  | -    | -     | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |      |      |       |      |      |      |
| pH final                                  | 12,0                      | 2,5  | 10,3 | 3,6   | 4,7  | 4,5  | 4,2  |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 79,5 | -    | 100,0 | 97,7 | 96,8 | 93,4 |
| Número Kappa                              | 8,8                       | 5,1  | 4,0  | 0,8   | -    | 0,3  | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 52,5                      | 69,8 | 69,5 | 87,0  | 89,0 | 90,0 | 90,4 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -    | -    | -     | 87,2 | 88,0 | 88,2 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -    | -    | -     | 1,8  | 2,0  | 2,2  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 17,5                      | -    | 13,9 | 11,3  | -    | 10,3 | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 39,9                      | 20,2 | 14,8 | 2,7   | -    | 2,1  | -    |

Tabela 6B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **B** (*Eucalyptus dunni*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |       |     |      |       |      |      |
|---|---------------------------|-------|-----|------|-------|------|------|
|   | O                         | PMo   | Z/  | E    | D     | D    | D    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10    | 10  | 10   | 10    | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120   | 1   | 30   | 120   | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 85    | 50  | 60   | 80    | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -     | -   | -    | -     | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -     | -   | -    | -     | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -     | -   | -    | -     | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -     | -   | -    | 0,3   | 0,6  | 1,0  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | 0,5   | -   | -    | -     | -    | -    |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | -     | 0,5 | -    | -     | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -     | -   | 1    | -     | -    | -    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 1,1   | 0,1 | -    | 0,2   | 0,05 | -    |
| Mo, %                                     | -                         | 0,015 | -   | -    | -     | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |       |     |      |       |      |      |
| pH final                                  | 12,0                      | 3,3   | 2,5 | 10,4 | 3,7   | 4,2  | 4    |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 95,4  | 83  | -    | 100,0 | 98,7 | 98,0 |
| Número Kappa                              | 8,8                       | 5,1   | 2,5 | 2,0  | -     | 1    | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 52,5                      | 60,1  | 80  | 79,3 | 86,8  | 90,0 | 90,8 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -     |     | -    | 84,0  | 87,5 | 88,2 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -     |     |      | 2,8   | 2,5  | 2,6  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 17,5                      | 14,7  | -   | 11,4 | -     | 10,6 | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 39,9                      | 19,75 | 4,5 | 2,05 | -     | 1,2  | -    |

Tabela 7B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa C (*Eucalyptus urograndis*) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |                 |       |      |      |      |      |      |      |
|---|---------------------------|-----------------|-------|------|------|------|------|------|------|
|   | O                         | D <sub>HT</sub> | (EP)  | D    | D    | D    | P    | P    | P    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10              | 10    | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120             | 90    | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 95              | 80    | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -               | -     | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -               | -     | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | 0,16            | -     | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | 1,63            | -     | 0,3  | 0,6  | 1,0  | -    | -    | -    |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | -               | 0,3   | -    | -    | -    | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -               | 1     | -    | -    | -    | 0,4  | 0,4  | 0,4  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,7             | -     | 0,2  | 0,05 | -    | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -               | -     | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |                 |       |      |      |      |      |      |      |
| pH final                                  | 12,0                      | 2,7             | 11,9  | 3,9  | 4,2  | 4,4  | 10,9 | 10,9 | 10,9 |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 100             | 90    | 100  | 100  | 100  | 98   | 97,5 | 96,9 |
| Número Kappa                              | 10                        | -               | 2,4   | 0,9  | -    | -    | 0,5  | -    | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 55,0                      | 70,2            | 83,4  | 88,5 | 90,2 | 90,8 | 90,2 | 91,4 | 91,7 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -               | -     | -    | -    | -    | 88,6 | 89,4 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -               | -     | -    | -    | -    | 1,6  | 2,0  | 1,7  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 27,0                      | -               | 13,5  | 13,2 | -    | -    | 12,4 | -    | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 48,3                      | 11,35           | 10,45 | 5,6  | -    | -    | 5,4  | -    | -    |

Tabela 8B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **B** (*Eucalyptus urograndis*) sequência 1 O(ZE)DPa.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |      |      |       |      |      |      |
|---|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|
|   | O                         | Z/   | E    | D     | Pa   | Pa   | Pa   |
| Consistência, %                           | 10                        | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 1    | 30   | 120   | 60   | 60   | 60   |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 50   | 60   | 80    | 70   | 70   | 70   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -    | -    | 2     | -    | -    | -    |
| Pa, %                                     | -                         | -    | -    | -     | 0,2  | 0,5  | 1,0  |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | 0,5  | -    | -     | -    | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -    | 1    | 0,2   | 0,25 | 0,35 | 0,50 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,9  | -    | -     | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |      |      |       |      |      |      |
| pH final                                  | 12,0                      | 2,5  | 10,2 | 3,7   | 4,7  | 4,5  | 4,3  |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 85   |      | 100,0 | 91,9 | 90,6 | 90,0 |
| Número Kappa                              | 10                        | 5,6  | 4,5  | 0,9   |      | 0,5  |      |
| Alvura A.D., % ISO                        | 55,0                      | 69,8 | 69,1 | 86,0  | 88,1 | 90,0 | 90,5 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -    | -    | -     | 86,1 | 87,8 | 87,8 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -    | -    | -     | 2,0  | 2,2  | 2,7  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 27,0                      | -    | 20,3 | 19    | -    | 18   |      |
| AHexA's, mmol/kg                          | 48,3                      | 25,4 | 22,1 | 3,45  | -    | 2,55 | -    |

Tabela 9B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa C (*Eucalyptus urograndis*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |       |      |      |       |      |      |
|---|---------------------------|-------|------|------|-------|------|------|
|   | O                         | PMo   | Z/   | E    | D     | D    | D    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10    | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120   | 1    | 30   | 120   | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 80    | 50   | 60   | 80    | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -     | -    | -    | -     | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -     | -    | -    | -     | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -     | -    | -    | -     | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -     | -    | -    | 0,3   | 0,6  | 1,0  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | 0,5   | -    | 0,3  | -     | -    | -    |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | -     | 0,5  | -    | -     | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -     | -    | 1    | -     | -    | -    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,9   | 0,1  | -    | 0,2   | 0,05 | -    |
| Mo, %                                     | -                         | 0,015 | -    | -    | -     | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |       |      |      |       |      |      |
| pH final                                  | 12,0                      | 3,2   | 2,5  | 10   | 3,7   | 4,4  | 4,3  |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 93,6  | 87,5 | -    | 100,0 | 98,7 | 98,3 |
| Número Kappa                              | 10                        | 4,8   | 1,7  | 0,8  | -     | 0,5  | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 55,0                      | 62,3  | 83,1 | 82,2 | 89,1  | 90,0 | 91,6 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -     | -    | -    | 87,2  | 88,1 | 89,6 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -     | -    | -    | 1,9   | 1,9  | 2,0  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 27,0                      | 23,4  | -    | 15,3 | -     | 12,4 | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 48,3                      | 19,9  | 3,9  | 2,3  | -     | 1,3  | -    |

Tabela 10B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **G** (*Eucalyptus urograndis* com pré-hidrólise) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |                 |      |      |      |      |      |      |      |
|---|---------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | O                         | D <sub>HT</sub> | (EP) | D    | D    | D    | P    | P    | P    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10              | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120             | 90   | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 95              | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | 1,50            | -    | 0,1  | 0,2  | 0,5  | -    | -    | -    |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | -               | 0,1  | -    | -    | -    | 0,1  | 0,1  | 0,1  |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -               | 0,4  | -    | -    | -    | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,3             | -    | 0,2  | 0,1  | 0,05 | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |                 |      |      |      |      |      |      |      |
| pH final                                  | 11,2                      | 2,6             | 10,6 | 3,8  | 3,9  | 3,7  | 10,8 | 10,8 | 10,8 |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 100             | 99   | 100  | 100  | 100  | 100  | 88,5 | 76,2 |
| Número Kappa                              | 2,6                       | -               | 0,6  | 0,4  | -    | -    | 0,2  | -    | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 58,7                      | 78,5            | 85,6 | 88,7 | 89,0 | 90,5 | 90,0 | 91,3 | 92,5 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 88,7 | 89,7 | 90,7 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 1,3  | 1,6  | 1,8  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 7,6                       | -               | 4,9  | 4,4  | -    | -    | 4,0  | -    | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 5,1                       | 1,35            | 1,2  | 0,75 | -    | -    | 0,65 | -    | -    |

Tabela 11B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **G** (*Eucalyptus urograndis* com pré-hidrólise) sequência 1 O(ZE)DPa.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |      |      |       |      |      |      |
|---|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|
|   | O                         | Z/   | E    | D     | Pa   | Pa   | Pa   |
| Consistência, %                           | 10                        | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 1    | 30   | 120   | 60   | 60   | 60   |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 50   | 60   | 80    | 70   | 70   | 70   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -    | -    | 0,2   | -    | -    | -    |
| Pa, %                                     | -                         | -    | -    | -     | 0,2  | 0,5  | 1,0  |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | 0,5  | -    | -     | -    | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -    | 1    | -     | 0,25 | 0,35 | 0,6  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,9  | -    | 0,1   | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |      |      |       |      |      |      |
| pH final                                  | 11,2                      | 2,5  | 10,9 | 4,5   | 4,8  | 4,5  | 4,5  |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 84,7 |      | 100,0 | 96,0 | 95,2 | 92,2 |
| Número Kappa                              | 2,6                       | 1,0  | 0,7  | 0,4   | 0,2  | -    | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 58,7                      | 82,9 | 82,5 | 88,6  | 90,0 | 91,0 | 91,4 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         |      | -    | -     | 88,4 | 89,4 | 89,3 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -    | -    | -     | 1,6  | 1,6  | 2,1  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 7,6                       | -    | 5,5  | 5     | 4,9  | -    | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 5,1                       | 2,3  | 2,1  | 1     | 0,85 | -    | -    |

Tabela 12B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **G** (*Eucalyptus urograndis* com pré-hidrólise) sequência 2 OPMo(ZE)D.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |       |      |      |       |       |       |
|---|---------------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|
|   | O                         | PMo   | Z/   | E    | D     | D     | D     |
| Consistência, %                           | 10                        | 10    | 10   | 10   | 10    | 10    | 10    |
| Tempo, min                                | 60                        | 120   | 1    | 30   | 120   | 120   | 120   |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 85    | 50   | 60   | 80    | 80    | 80    |
| Pressão, bar                              | 600                       | -     | -    | -    | -     | -     | -     |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -     | -    | -    | -     | -     | -     |
| Fator kappa                               | -                         | -     | -    | -    | -     | -     | -     |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -     | -    | -    | 0,1   | 0,3   | 0,6   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | 0,5   | -    | -    | -     | -     | -     |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | -     | 0,5  | -    | -     | -     | -     |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -     | -    | 1    | -     | -     | -     |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,8   | 0,1  | -    | 0,1   | 0,1   | 0,5   |
| Mo, %                                     | -                         | 0,015 | -    | -    | -     | -     | -     |
| <b>Resultados</b>                         |                           |       |      |      |       |       |       |
| pH final                                  | 11,2                      | 3,0   | 3    | 10,9 | 4,6   | 4,8   | 4     |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 99,5  | 85,9 |      | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Número Kappa                              | 2,6                       | 2     | 0,6  | 0,5  | 0,3   | -     | -     |
| Alvura A.D., % ISO                        | 58,7                      | 62,1  | 86,5 | 85,7 | 90,0  | 90,5  | 91,1  |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -     | -    | -    | 87,5  | 88,8  | 88,7  |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -     | -    | -    | 2,5   | 1,7   | 2,4   |
| Viscosidade, mPa.s                        | 7,6                       | 6,1   | -    | 4,4  | 4     | -     | -     |
| AHexA's, mmol/kg                          | 5,1                       | 2,9   | 2,1  | 1,35 | 1,05  | -     | -     |

Tabela 13B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **H** (*Pinus taeda*) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |                 |      |      |      |      |      |      |      |
|---|---------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | O                         | D <sub>HT</sub> | (EP) | D    | D    | D    | P    | P    | P    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10              | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120             | 90   | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 95              | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | 0,24            | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | 2,75            | -    | 1,0  | 1,5  | 2,0  | -    | -    | -    |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | -               | 0,5  | -    | -    | -    | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -               | 1,5  | -    | -    | 0,2  | 0,4  | 0,4  | 0,4  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,4             | -    | 0,07 | -    | -    | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |                 |      |      |      |      |      |      |      |
| pH final                                  | 11,4                      | 2,7             | 10,9 | 4,1  | 4    | 4,1  | 11,2 | 11,2 | 11,2 |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 100             | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 96,9 |
| Número Kappa                              | 11,4                      | -               | 2,5  | -    | -    | 1    | -    | -    | 0,2  |
| Alvura A.D., % ISO                        | 32,3                      | 60,0            | 68,0 | 82,8 | 85,8 | 87,2 | 86,0 | 88,4 | 90,0 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 84,3 | 86,7 | 88,5 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 1,7  | 1,7  | 1,5  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 10,7                      | -               | 8,4  | -    | -    | 7,5  |      |      | 6,6  |
| AHexA's, mmol/kg                          | 10,95                     | 7,45            | 2,85 | -    | -    | 1,85 | -    | -    | 1,1  |

Tabela 14B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **H** (*Pinus taeda*) sequência 1 O(ZE)DPa.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |      |      |       |      |      |      |
|---|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|
|   | O                         | Z/   | E    | D     | Pa   | Pa   | Pa   |
| Consistência, %                           | 10                        | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 1    | 30   | 120   | 60   | 60   | 60   |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 50   | 60   | 80    | 70   | 70   | 70   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -    | -    | 4,0   | -    | -    | -    |
| Pa, %                                     | -                         | -    | -    | -     | 0,2  | 0,5  | 1,0  |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | 0,5  | -    | -     | -    | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -    | 1,2  | 0,8   | 0,25 | 0,50 | 0,75 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,9  | -    | -     | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |      |      |       |      |      |      |
| pH final                                  | 11,4                      | 2,5  | 10,3 | 4,2   | 4,8  | 4,7  | 4,5  |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 88,7 |      | 100,0 | 91,9 | 90,6 | 88,3 |
| Número Kappa                              | 11,4                      | 6,8  | 5,8  | 1     | -    | 0,7  | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 32,3                      | 48,6 | 47,4 | 82,2  | 86,5 | 87,6 | 88,5 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -    | -    | -     | 84,2 | 85,3 | 85,9 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -    | -    | -     | 2,3  | 2,3  | 2,6  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 10,7                      | 8,6  | 8,6  | 8     | -    | 7,6  | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 10,95                     | 8,7  | 8    | 2,3   | -    | 1,8  | -    |

Tabela 15B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **H** (*Pinus taeda*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |       |      |      |       |      |      |
|---|---------------------------|-------|------|------|-------|------|------|
|   | O                         | PMo   | Z/   | E    | D     | D    | D    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10    | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120   | 1    | 30   | 120   | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 85    | 50   | 60   | 80    | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -     | -    | -    | -     | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -     | -    | -    | -     | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -     | -    | -    | -     | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -     | -    | -    | 2,5   | 3,5  | 4,5  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | 0,5   | -    | -    | -     | -    | -    |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | -     | 0,5  | -    | -     | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -     | -    | 1,2  | 0,4   | 0,6  | 0,9  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,95  | 0,05 | -    | -     | -    | -    |
| Mo %                                      | -                         | 0,015 | -    | -    | -     | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |       |      |      |       |      |      |
| pH final                                  | 11,4                      | 2,7   | 2,7  | 10,2 | 3,7   | 3,5  | 4    |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 100   | 87,2 |      | 100,0 | 99,8 | 98,9 |
| Número Kappa                              | 11,4                      | 8,9   | 4,7  | 3,5  | -     | -    | 1    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 32,3                      | 38,6  | 56,7 | 56,9 | 80,6  | 82,3 | 86,7 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -     | -    | -    | 77,8  | 79,3 | 83,4 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -     | -    | -    | 2,8   | 3,0  | 3,3  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 10,7                      | 9,6   | 7,7  | 7,5  | -     | -    | 7,1  |
| AHexA's, mmol/kg                          | 10,95                     | 9,35  | 7,9  | 4,55 | -     | -    | 1,6  |

Tabela 16B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa **J** (*Pinus taeda* sulfito) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |                 |      |      |      |      |      |      |      |
|---|---------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | O                         | D <sub>HT</sub> | (EP) | D    | D    | D    | P    | P    | P    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10              | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120             | 90   | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 95              | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | 1,00            | -    | 0,1  | 0,2  | 0,5  | -    | -    | -    |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | -               | 0,2  | -    | -    | -    | 0,1  | 0,1  | 0,1  |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -               | 1    | -    | -    | -    | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,3             | -    | 0,2  | 0,1  | -    | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |                 |      |      |      |      |      |      |      |
| pH final                                  | 9,6                       | 2,5             | 11,8 | 4    | 4    | 4    | 10,9 | 10,9 | 10,9 |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 100             | 99   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| Número Kappa                              | 4,5                       | -               | 0,5  | 0,3  | -    | -    | 0,1  | -    | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 65,2                      | 78,5            | 86,9 | 89,0 | 90,1 | 91,3 | 90,2 | 92,6 | 94,1 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 89,0 | 91,0 | 92,4 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -               | -    | -    | -    | -    | 1,2  | 1,6  | 1,7  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 17,7                      | -               | 12,0 | 8,6  | -    | -    | 7,0  | -    | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 4,4                       | 1,6             | 0,95 | 0,8  | -    | -    | 0,5  | -    | -    |

Tabela 17B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa J (*Pinus taeda* sulfito) sequência 1 O(ZE)DPa.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |      |      |       |      |      |      |
|---|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|
|   | O                         | Z/   | E    | D     | Pa   | Pa   | Pa   |
| Consistência, %                           | 10                        | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 1    | 30   | 120   | 60   | 60   | 60   |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 50   | 60   | 80    | 70   | 70   | 70   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -    | -    | 0,10  | -    | -    | -    |
| Pa, %                                     | -                         | -    | -    | -     | 0,2  | 0,5  | 1,0  |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | 0,4  | -    | -     | -    | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -    | 1,0  | -     | 0,3  | 0,5  | 0,8  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,7  | -    | 0,05  | -    | -    | -    |
| MgSO <sub>4</sub> , %                     | -                         | -    | -    | -     | -    | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |      |      |       |      |      |      |
| pH final                                  | 9,6                       | 2,5  | 10,3 | 4,5   | 4,8  | 4,7  | 4,5  |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 75,6 |      | 100,0 | 92,0 | 88,3 | 75,5 |
| Número Kappa                              | 4,5                       | 1,0  | 0,6  | 0,4   | 0,1  | -    | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 65,2                      | 84   | 83,1 | 88,0  | 90,0 | 92,1 | 92,3 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -    | -    | -     | 87,4 | 88,4 | 89,2 |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -    | -    | -     | 2,6  | 3,7  | 3,1  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 17,7                      | -    | 13,9 | 13,6  | 12,4 | -    | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 4,4                       | 2,35 | 1,2  | 1,2   | 0,75 | -    | -    |

Tabela 18B – Condições gerais dos estágios de Branqueamento da polpa J (*Pinus taeda sulfito*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

| Condições                                 | Estágios de Branqueamento |       |      |      |       |      |      |
|---|---------------------------|-------|------|------|-------|------|------|
|   | O                         | PMo   | Z/   | E    | D     | D    | D    |
| Consistência, %                           | 10                        | 10    | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   |
| Tempo, min                                | 60                        | 120   | 1    | 30   | 120   | 120  | 120  |
| Temperatura, °C                           | 100                       | 85    | 50   | 60   | 80    | 80   | 80   |
| Pressão, bar                              | 600                       | -     | -    | -    | -     | -    | -    |
| O <sub>2</sub> , %                        | 2                         | -     | -    | -    | -     | -    | -    |
| Fator kappa                               | -                         | -     | -    | -    | -     | -    | -    |
| ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , % | -                         | -     | -    | -    | 0,05  | 0,10 | 0,15 |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %         | -                         | 0,5   | -    | -    | -     | -    | -    |
| O <sub>3</sub> , %                        | -                         | -     | 0,4  | -    | -     | -    | -    |
| NaOH, %                                   | 2,0                       | -     | -    | 1,0  | -     | -    | -    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %        | -                         | 0,6   | 0,1  | -    | 0,05  | 0,03 | -    |
| Mo, %                                     | -                         | 0,015 | -    | -    | -     | -    | -    |
| <b>Resultados</b>                         |                           |       |      |      |       |      |      |
| pH final                                  | 9,6                       | 3,0   | 3    | 10,9 | 3,6   | 3,6  | 4,2  |
| Consumo de Reagentes, %                   | -                         | 99,1  | 72,6 |      | 100,0 | 99,0 | 98,5 |
| Número Kappa                              | 4,5                       | 2,1   | 0,4  | 0,3  | 0,1   | -    | -    |
| Alvura A.D., % ISO                        | 65,2                      | 65,7  | 88,5 | 88,3 | 90,0  | 91,7 | 93,0 |
| Alvura O.D., % ISO                        | -                         | -     | -    | -    | 88,4  | 90   | 91   |
| Reversão de Alvura, % ISO                 | -                         | -     | -    | -    | 1,6   | 1,7  | 2,0  |
| Viscosidade, mPa.s                        | 17,7                      | 13,9  | 8,4  | 7,4  | 7     | -    | -    |
| AHexA's, mmol/kg                          | 4,4                       | 2,15  | 1,65 | 0,82 | 0,4   | -    | -    |

## APÊNDICE C

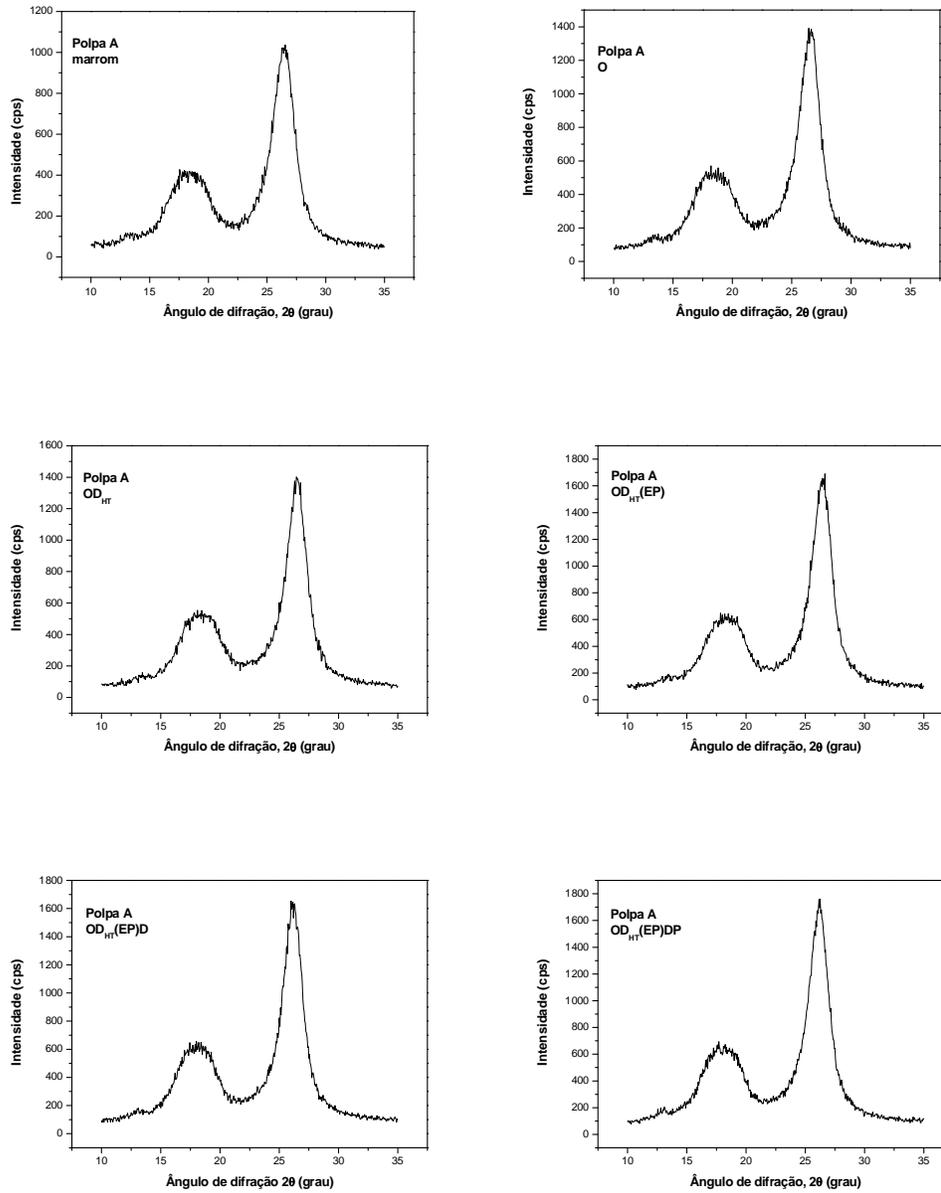


Figura 1C – Difratoformas dos estágios de branqueamento da polpa A (*Eucalyptus grandis*) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

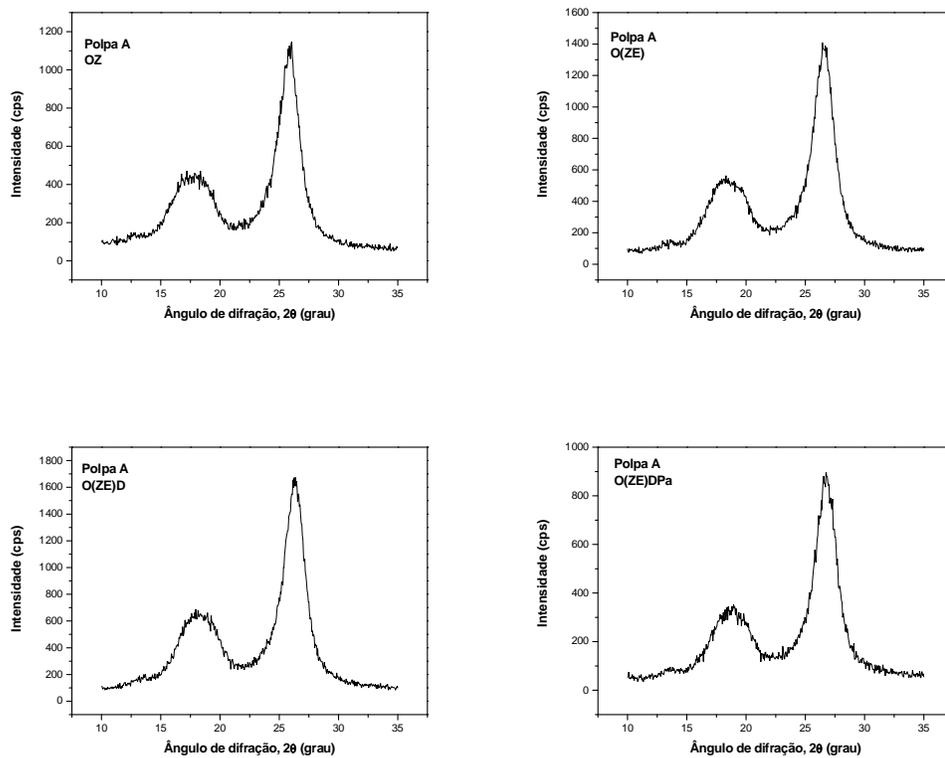


Figura 2C – Difratogramas dos estágios de branqueamento da polpa A (*Eucalyptus grandis*) sequência 1 O(ZE)DPa.

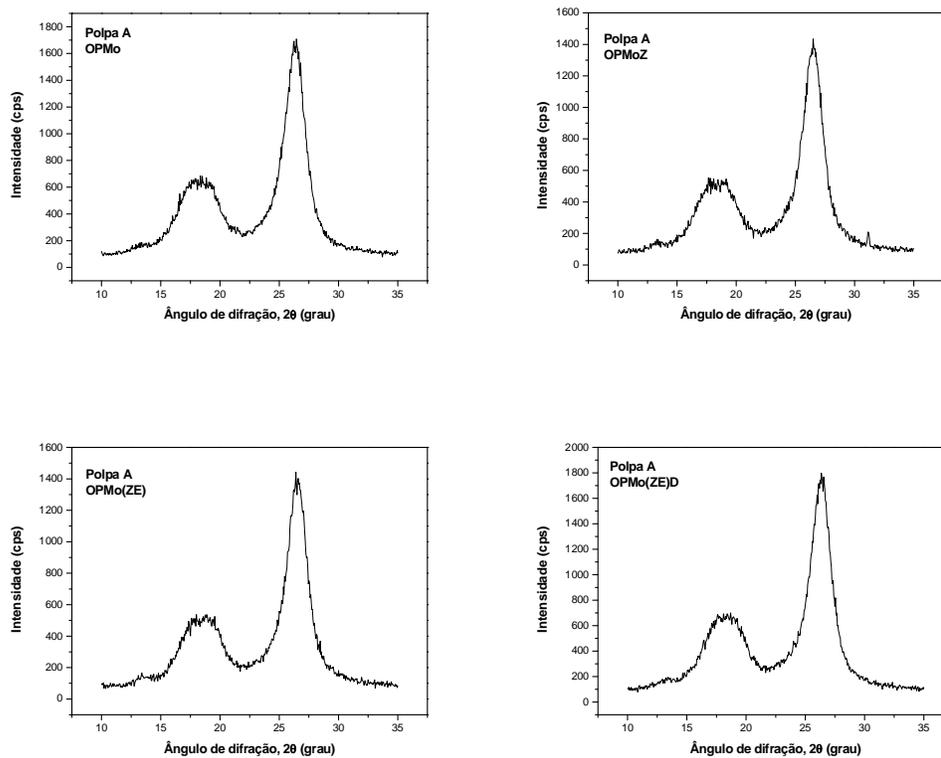


Figura 3C – Difratoformas dos estágios de branqueamento da polpa A (*Eucalyptus grandis*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

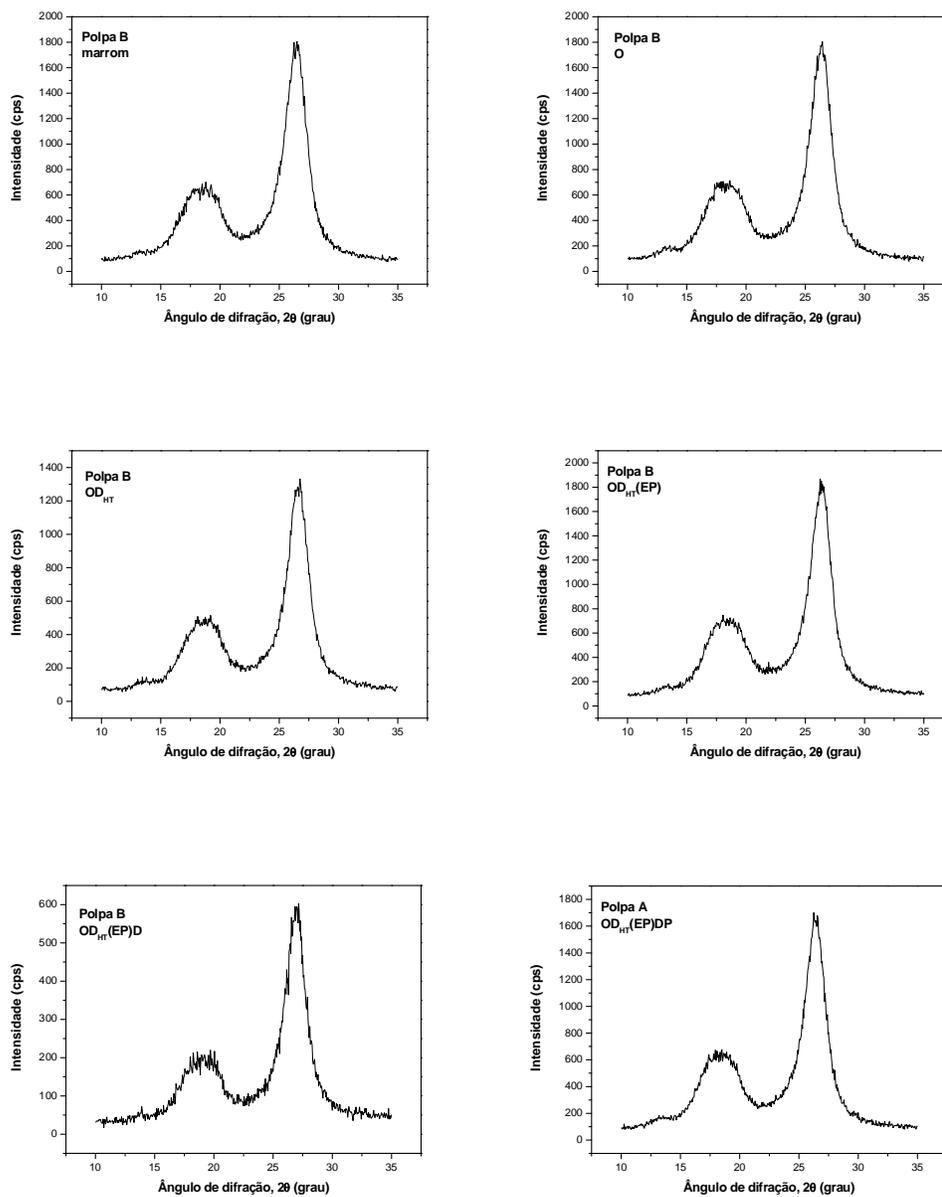


Figura 4C – Difratoformas dos estágios de branqueamento das polpas **B** (*Eucalyptus dunni*) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

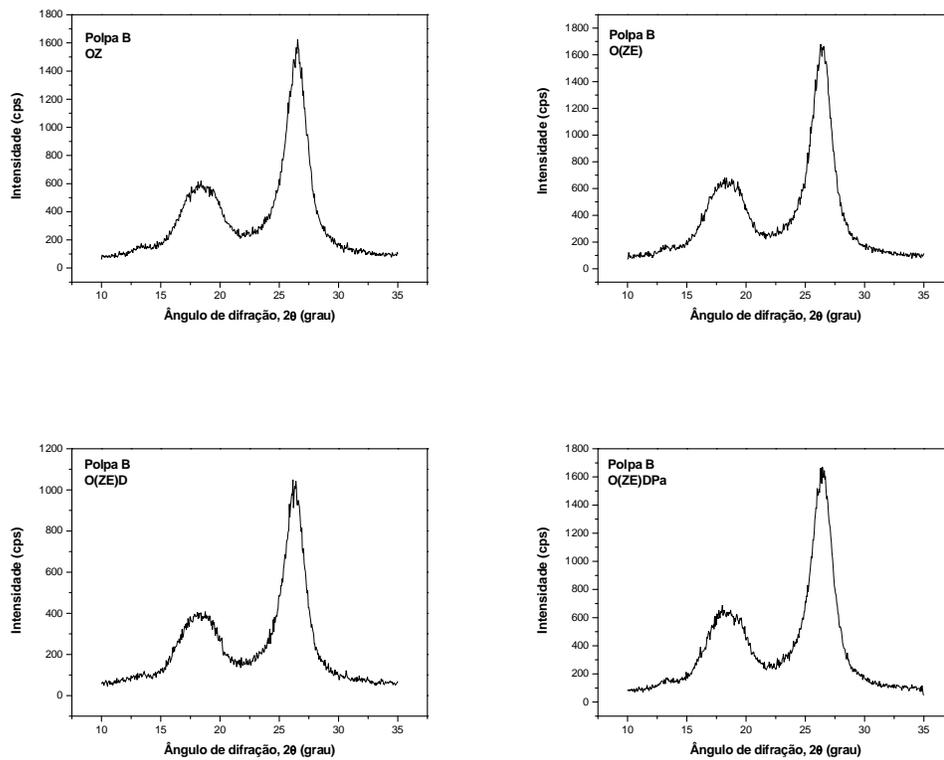


Figura 5C – Difratoformas dos estágios de branqueamento das polpas **B** (*Eucalyptus dunni*) sequência 1 O(ZE)DPa.

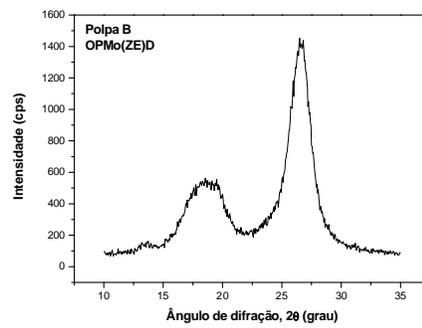
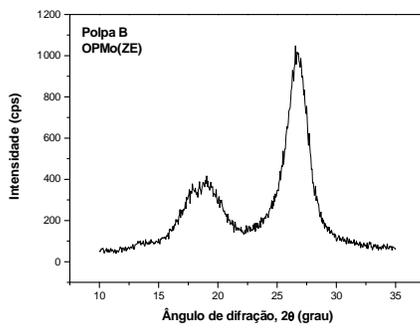
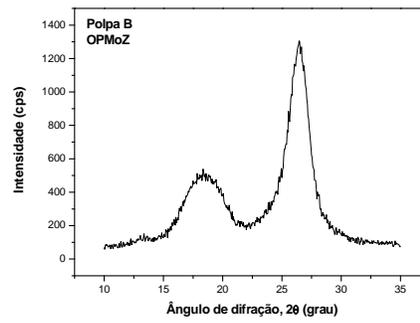
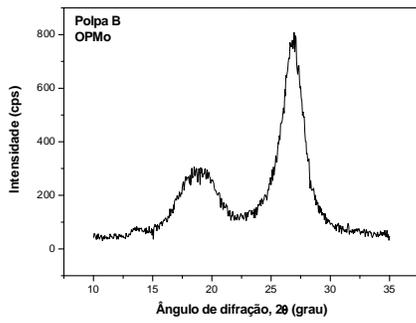


Figura 6C – Difratogramas dos estágios de branqueamento das polpas **B** (*Eucalyptus dunnii*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

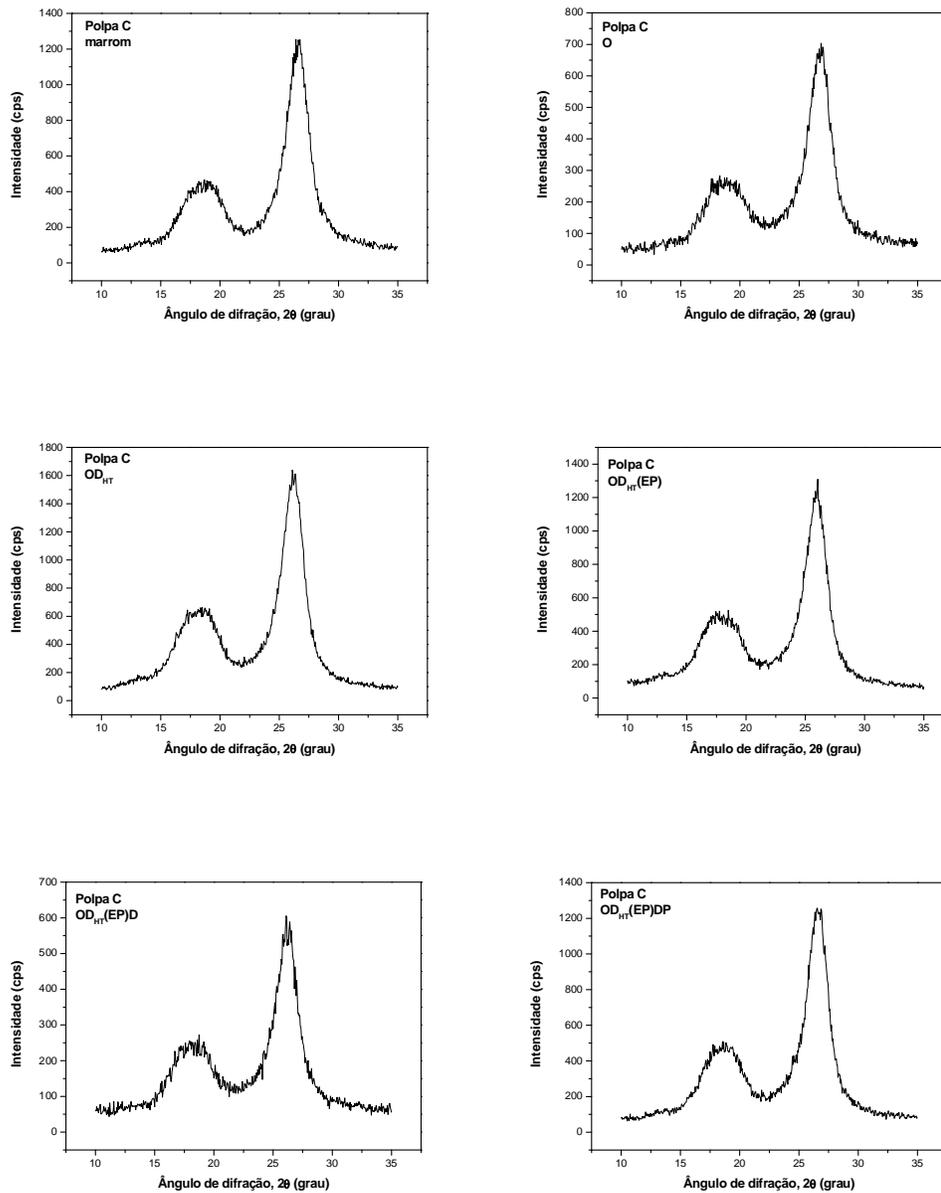


Figura 7C – Difratoformas dos estágios de branqueamento das polpas C (*Eucalyptus urograndis*) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

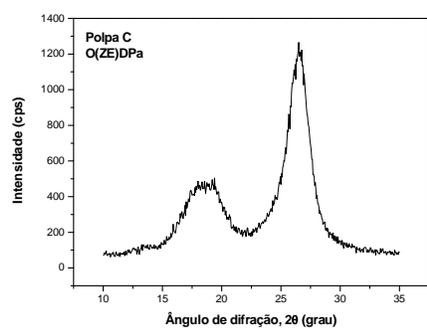
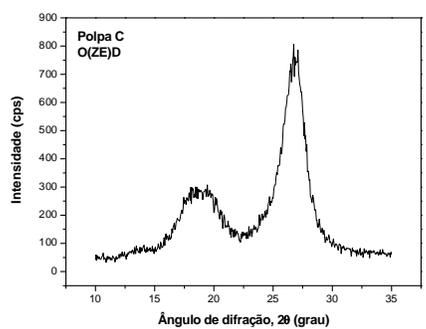
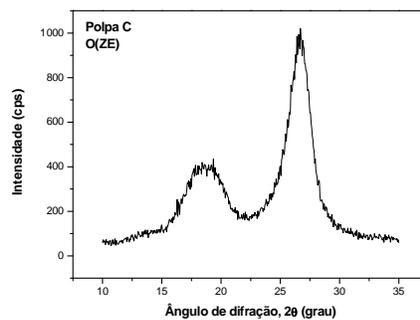
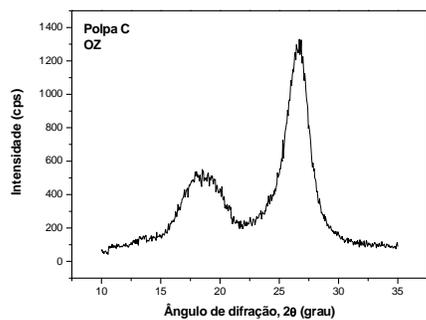


Figura 8C – Difratoogramas dos estágios de branqueamento das polpas C (*Eucalyptus urograndis*) sequência 1 O(ZE)DPa.

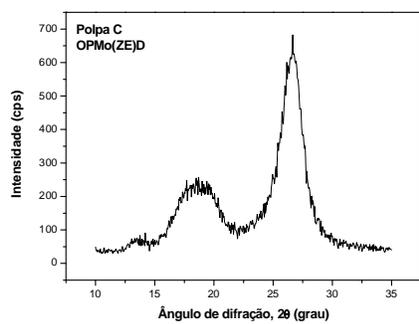
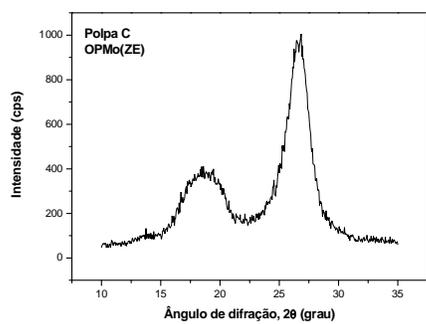
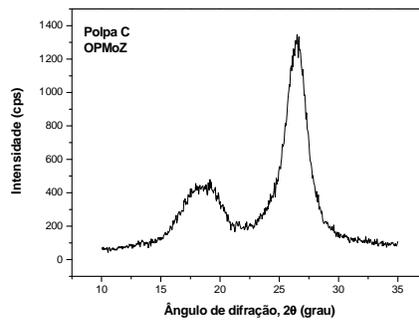
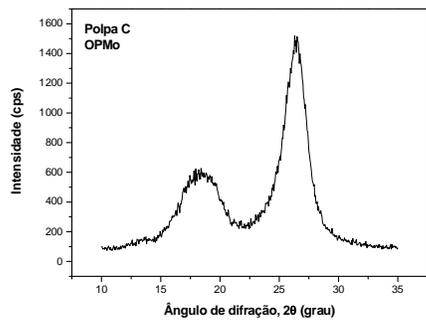


Figura 9C – Difratomogramas dos estágios de branqueamento das polpas C (*Eucalyptus urograndis*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

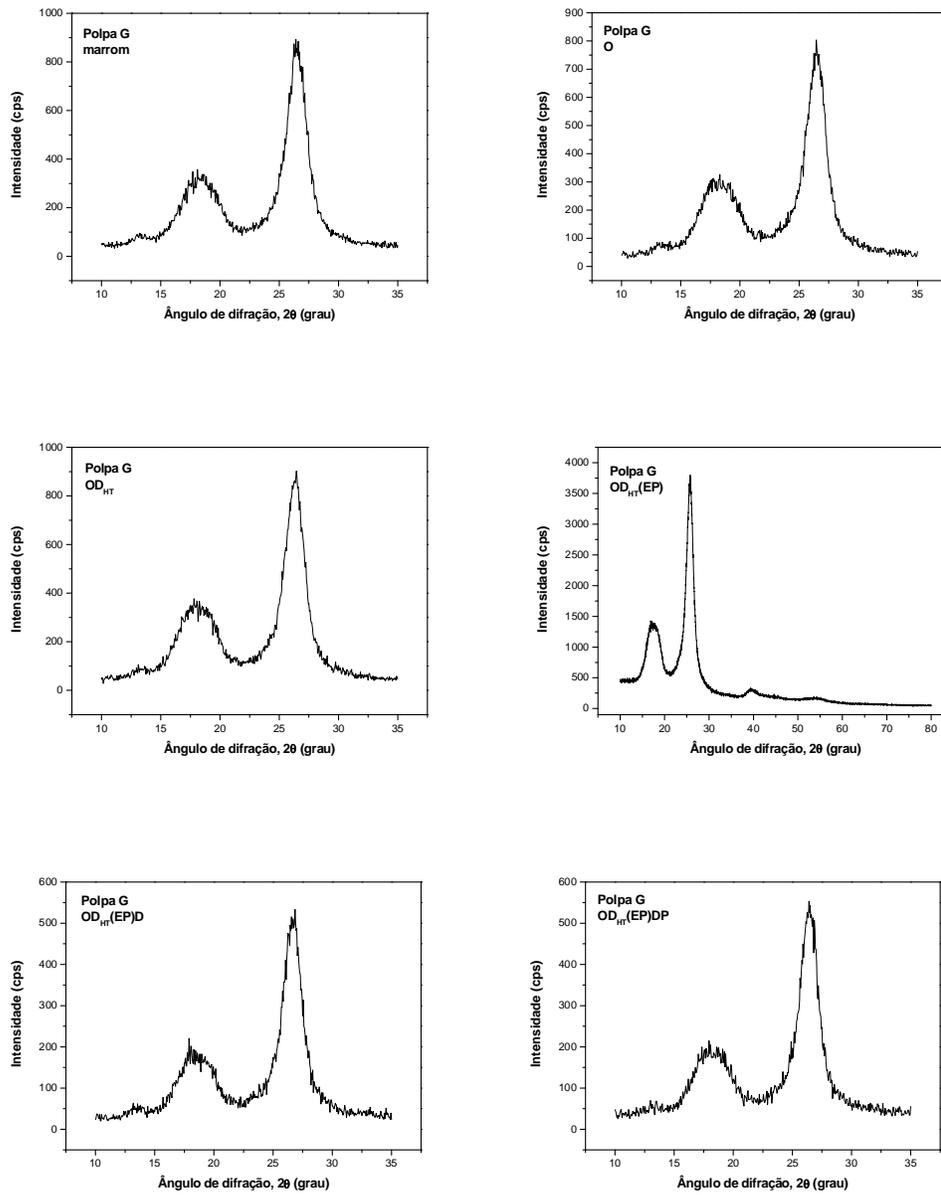


Figura 10C – Difratogramas dos estágios de branqueamento das polpas G (*Eucalyptus urograndis* com pré-hidrólise) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

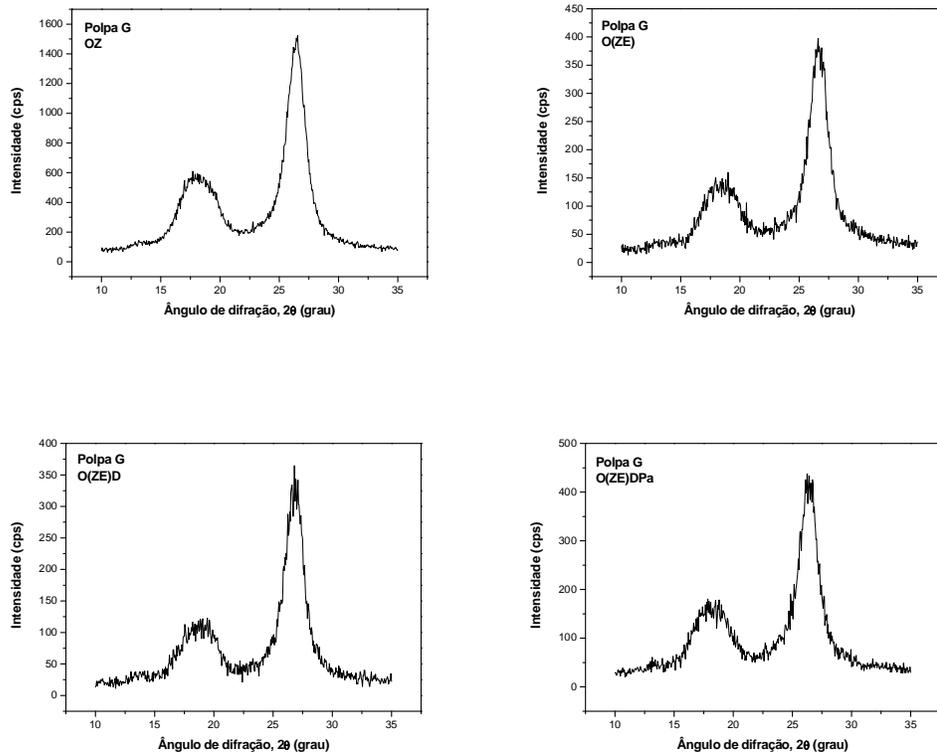


Figura 11C – Difratoformas dos estágios de branqueamento das polpas **G** (*Eucalyptus urograndis* com pré-hidrólise) sequência 1 O(ZE)DPa.

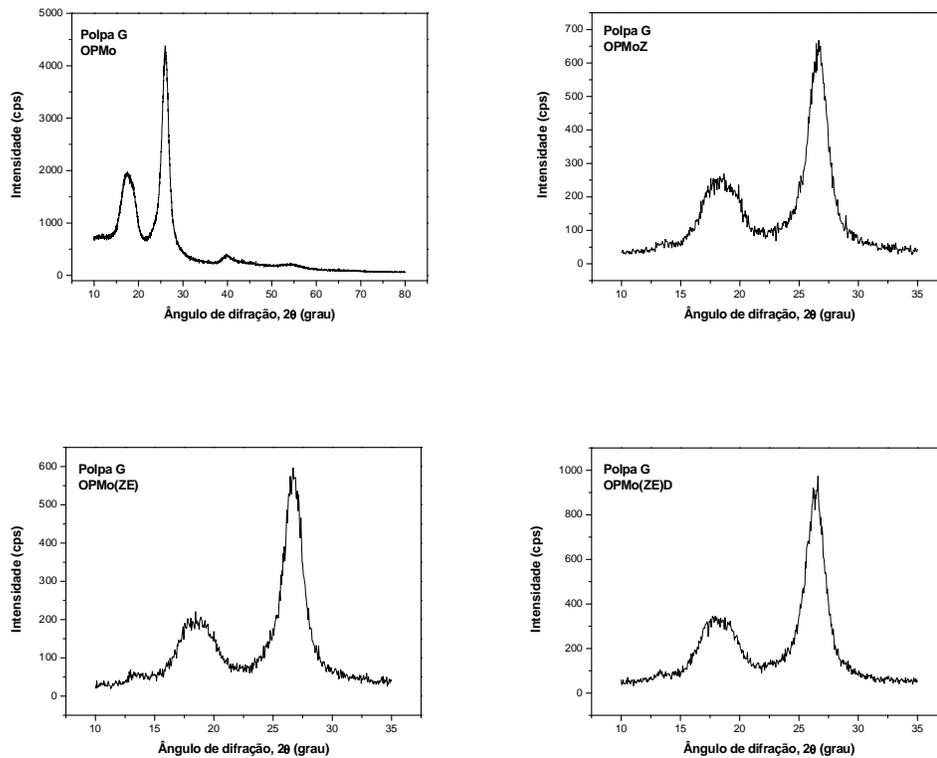


Figura 12C – Difratoogramas dos estágios de branqueamento das polpas **G** (*Eucalyptus urograndis* com pré-hidrólise) sequência 2 OPMo(ZE)D.

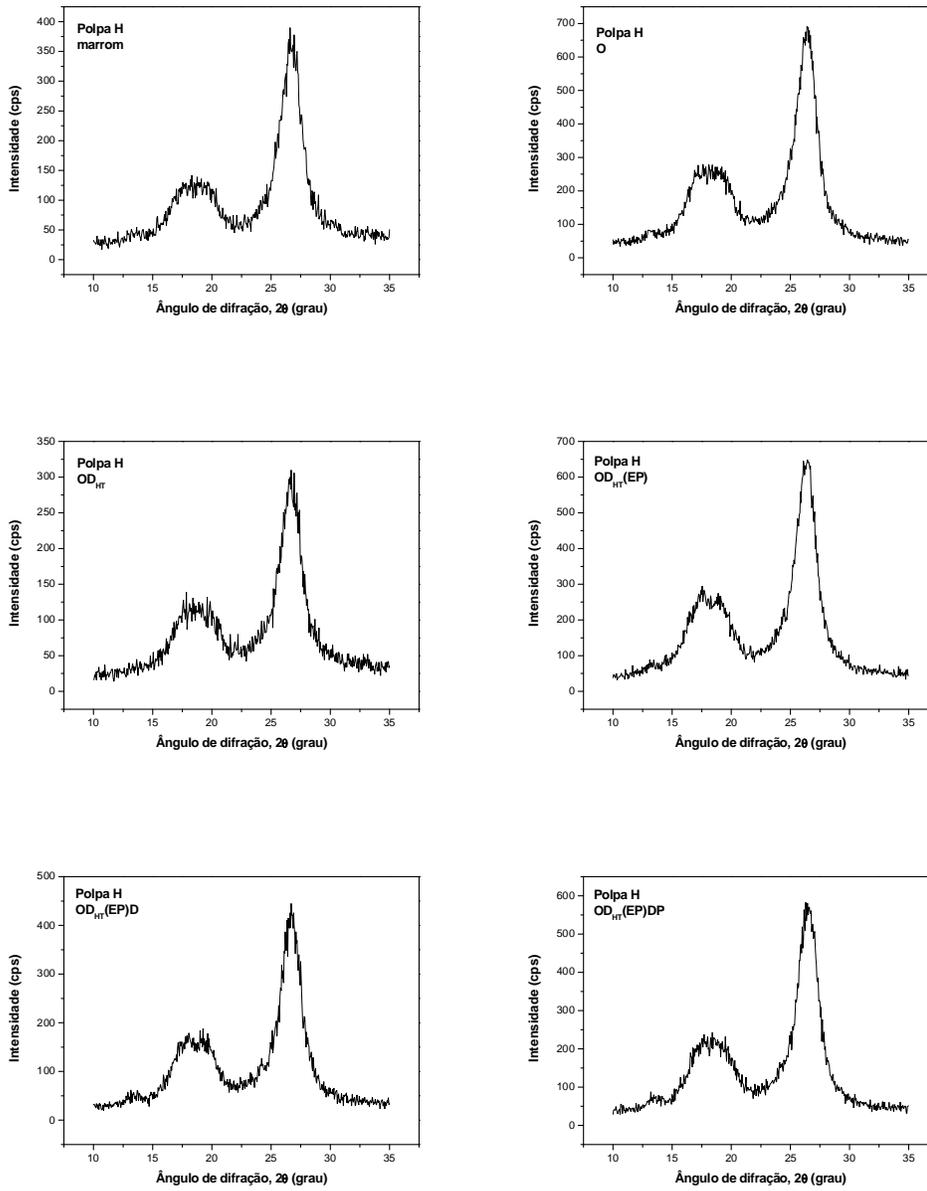


Figura 13C – Difrátogramas dos estágios de branqueamento das polpas **H** (*Pinus taeda*) sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

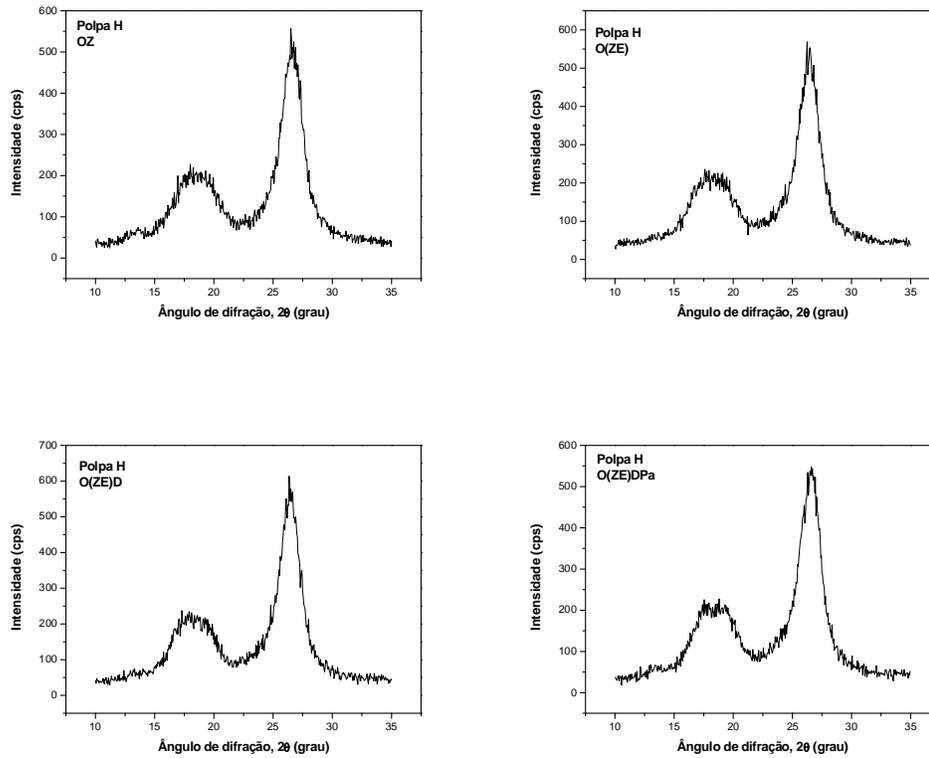


Figura 14C – Difractogramas dos estágios de branqueamento das polpas **H** (*Pinus taeda*) sequência 1 O(ZE)DPa.

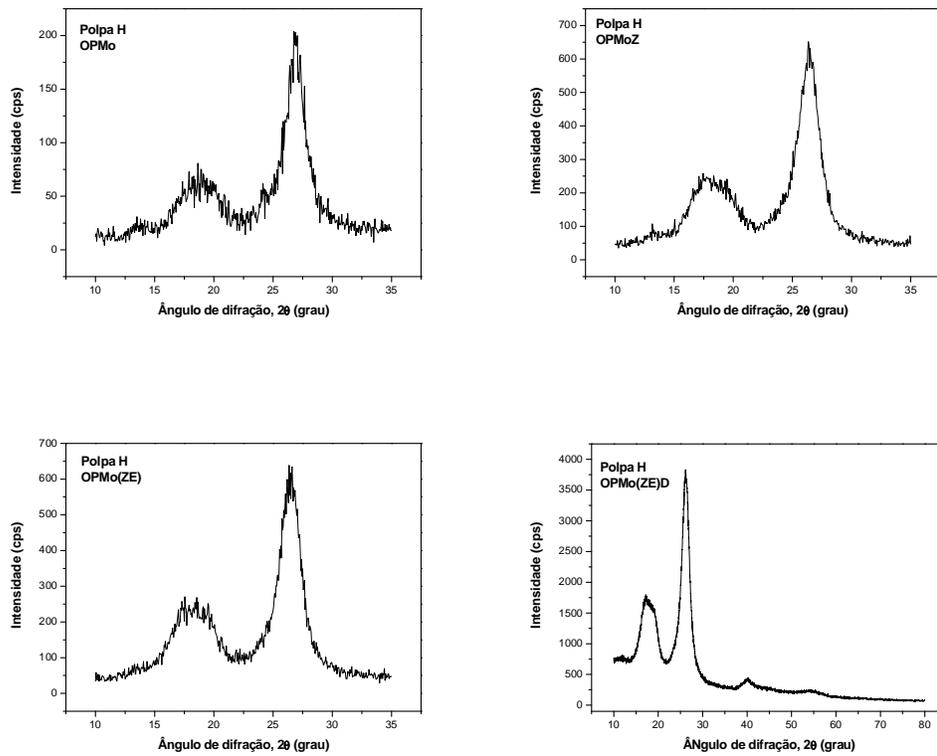


Figura 15C – Difrátogramas dos estágios de branqueamento das polpas **H** (*Pinus taeda*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

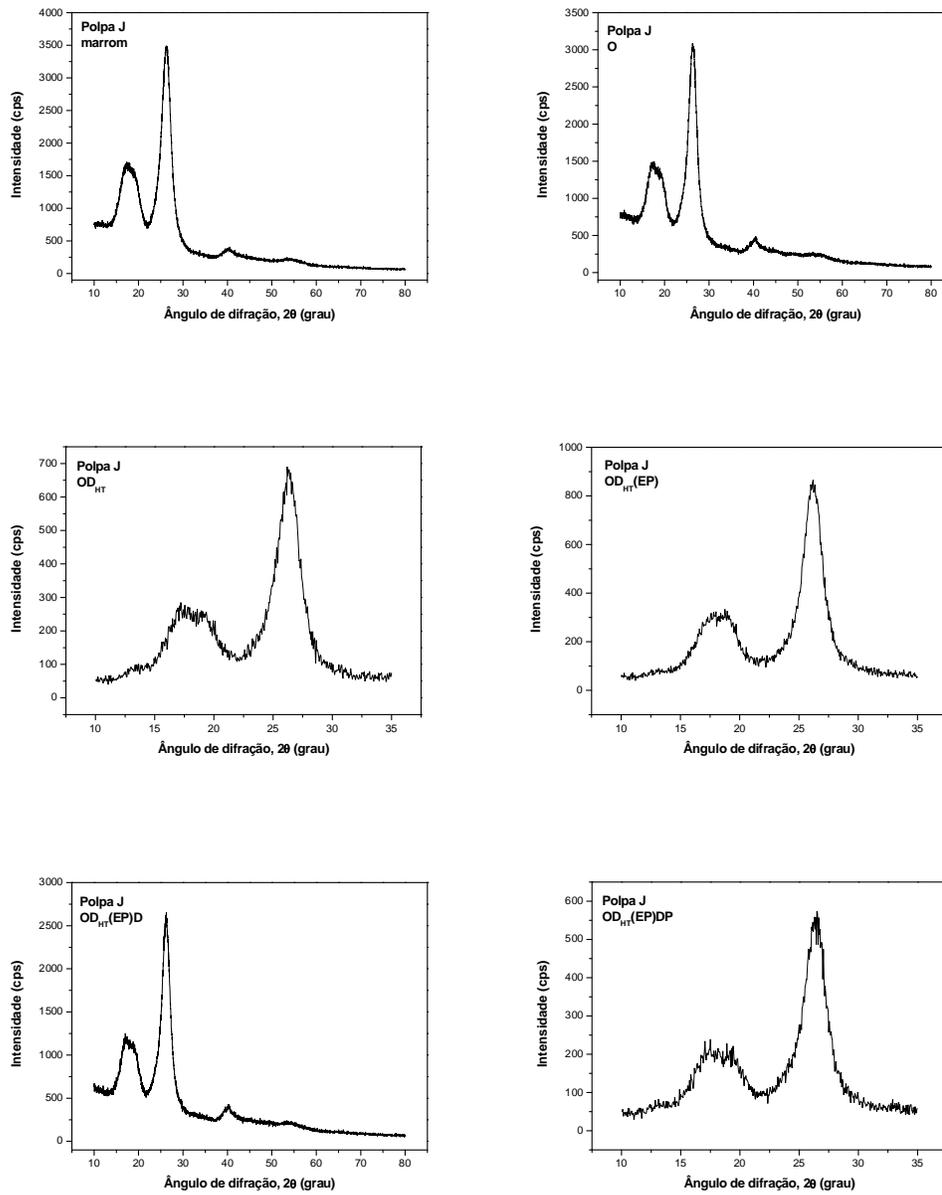


Figura 16C – Difratogramas dos estágios de branqueamento das polpas J (*Pinus taeda sulfito*) seqüência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

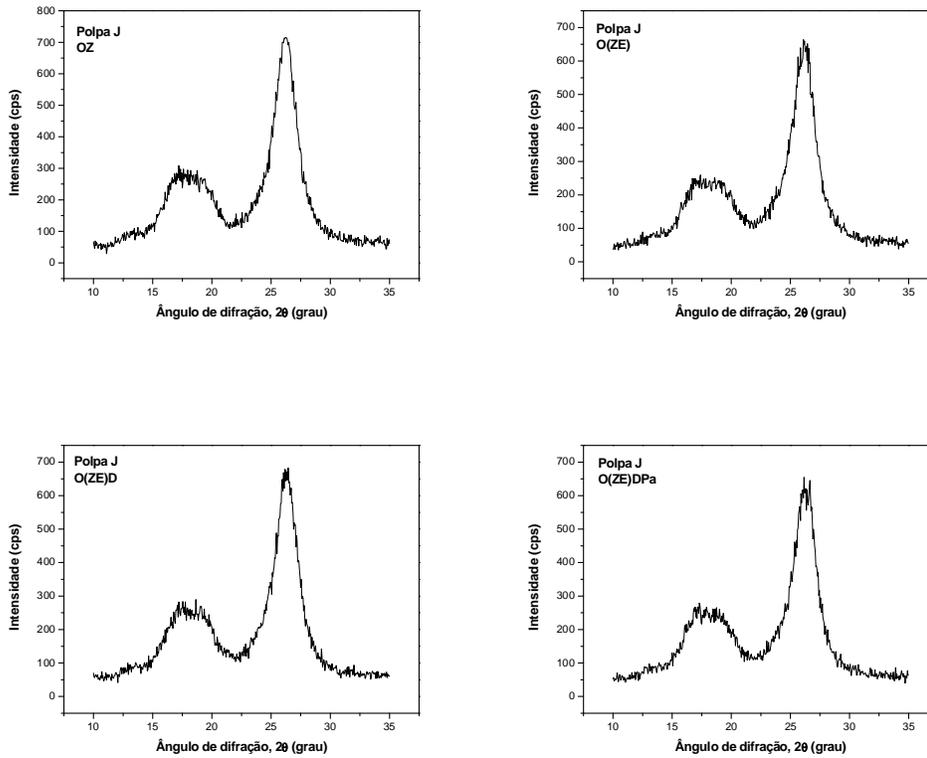


Figura 17C – Difractogramas dos estágios de branqueamento das polpas **J** (*Pinus taeda sulfito*) sequência 1 O(ZE)DPa.

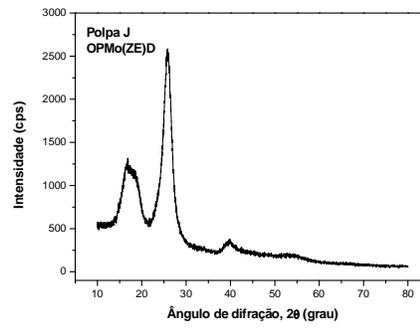
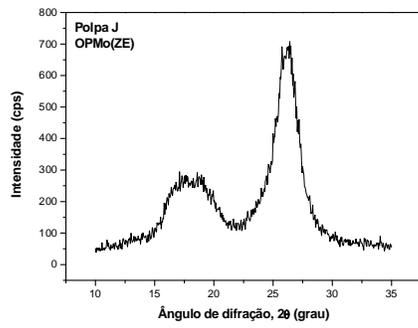
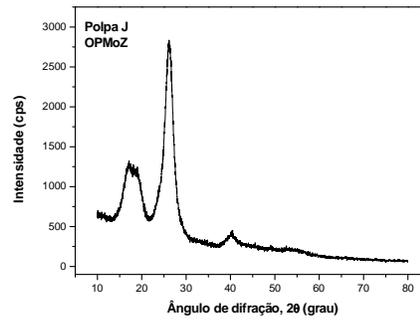
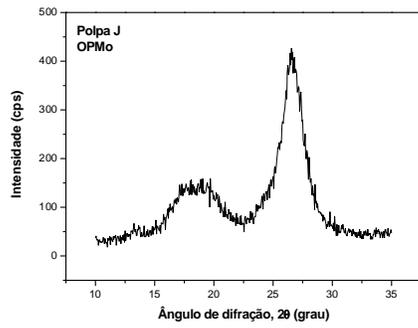


Figura 18C – Difrátogramas dos estágios de branqueamento das polpas **J** (*Pinus taeda sulfito*) sequência 2 OPMo(ZE)D.

## APÊNDICE D

Dados relativos aos testes físico-mecânicos realizados com a polpa C (*Eucalyptus urograndis*) branqueadas (Capítulo 5).

Tabela 1D – Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos para a sequência referência OD<sub>HT</sub>(EP)DP.

| NREV | °SR   | Gramatura<br>g/m <sup>2</sup> | Espessura<br>µm | Peso esp.<br>Aparente<br>kg/m <sup>3</sup> | Vol. Esp.<br>Aparente<br>cm <sup>3</sup> /g | T.E.A. J/m <sup>2</sup> | M.O.E<br>MNm/kg | Índice<br>Tração<br>N.m/g | Índice<br>Arreb.<br>kPam <sup>2</sup> /g | Índice<br>Rasgo<br>mN.m <sup>2</sup> /g | Alongamento<br>% | Opacidade<br>% | Coef. Disp.<br>Luz m <sup>2</sup> /kg | Resist. P.ar<br>s/100cm <sup>3</sup> |
|------|-------|-------------------------------|-----------------|--|---|-------------------------|-----------------|---------------------------|--|---|------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 0    | 15    | 61,60                         | 166,25          | 370,53                                     | 2,70  | 2,79                    | 1,84            | 8,43                      | 0,30                                     | 2,17                                    | 0,83             | 80,45          | 51,17                                 | 0,50                                 |
|      |       | 61,60                         | 167,50          | 367,76                                     | 2,72  | 3,58                    | 2,09            | 10,02                     | 0,28                                     | 2,20                                    | 0,85             | 80,45          | 51,17                                 | 0,50                                 |
|      |       | 61,60                         | 157,50          | 391,11                                     | 2,56  | 2,85                    | 1,98            | 9,41                      | 0,24                                     | 2,20                                    | 0,72             | 80,45          | 51,17                                 | 0,50                                 |
|      |       | 61,60                         | 168,75          | 365,04                                     | 2,74  | 3,80                    | 1,89            | 9,01                      | 0,29                                     | 2,15                                    | 0,93             | 80,45          | 51,17                                 | 0,52                                 |
|      |       | 61,60                         | 159,50          | 386,21                                     | 2,59  | 1,89                    | 1,95            | 8,05                      | 0,26                                     | 2,17                                    | 0,60             | 80,45          | 51,17                                 | 0,50                                 |
|      |       | 61,60                         | 163,90          | 375,84                                     | 2,66  | 2,98                    | 2,00            | 9,20                      | 0,23                                     | 2,17                                    | 0,79             | 80,45          | 51,17                                 | 0,50                                 |
|      | Média | <b>61,60</b>                  | <b>163,90</b>   | <b>376,08</b>                              | <b>2,66</b>                                 | <b>2,98</b>             | <b>1,96</b>     | <b>9,02</b>               | <b>0,27</b>                              | <b>2,18</b>                             | <b>0,79</b>      | <b>80,45</b>   | <b>51,17</b>                          | <b>0,50</b>                          |
| 1000 | 25    | 63,28                         | 113,00          | 560,00                                     | 1,79  | 40,38                   | 4,62            | 38,97                     | 2,01                                     | 9,16                                    | 2,27             | 76,93          | 40,92                                 | 1,98                                 |
|      |       | 63,28                         | 109,50          | 577,90                                     | 1,73  | 37,23                   | 5,29            | 41,64                     | 2,07                                     | 9,51                                    | 2,01             | 76,93          | 40,92                                 | 2,30                                 |
|      |       | 63,28                         | 116,00          | 545,52                                     | 1,83  | 44,70                   | 4,65            | 39,96                     | 2,10                                     | 8,88                                    | 2,47             | 76,93          | 40,92                                 | 2,08                                 |
|      |       | 63,28                         | 108,75          | 581,89                                     | 1,72  | 46,19                   | 4,32            | 37,44                     | 2,18                                     | 7,10                                    | 2,68             | 76,93          | 40,92                                 | 2,25                                 |
|      |       | 63,28                         | 112,50          | 562,49                                     | 1,78  | 45,16                   | 4,82            | 39,65                     | 2,23                                     | 7,23                                    | 2,46             | 76,93          | 40,92                                 | 2,09                                 |
|      |       | 63,28                         | 111,95          | 565,25                                     | 1,77  | 47,42                   | 4,58            | 37,79                     | 2,09                                     | 7,40                                    | 2,69             | 76,93          | 40,92                                 | 2,25                                 |
|      | Média | <b>63,28</b>                  | <b>111,95</b>   | <b>565,51</b>                              | <b>1,77</b>                                 | <b>43,51</b>            | <b>4,71</b>     | <b>39,24</b>              | <b>2,11</b>                              | <b>8,21</b>                             | <b>2,43</b>      | <b>76,93</b>   | <b>40,92</b>                          | <b>2,16</b>                          |

(continua...)

Tabela 1D (continuação...)

| NREV | °SR   | Gramatura<br>g/m <sup>2</sup> | Espessura<br>µm | Peso esp.<br>Aparente<br>kg/m <sup>3</sup> | Vol. Esp.<br>Aparente<br>cm <sup>3</sup> /g | T.E.A. J/m <sup>2</sup> | M.O.E<br>MNm/kg | Índice<br>Tração<br>N.m/g | Índice<br>Arreb.<br>kPam <sup>2</sup> /g | Índice<br>Rasgo<br>mN.m <sup>2</sup> /g | Alongamento<br>% | Opacidade<br>% | Coef. Disp.<br>Luz m <sup>2</sup> /kg | Resist. P.ar<br>s/100cm <sup>3</sup> |
|------|-------|-------------------------------|-----------------|--|---|-------------------------|-----------------|---------------------------|--|---|------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 2000 | 38    | 62,98                         | 96,25           | 654,34                                     | 1,53  | 64,82                   | 5,58            | 50,91                     | 3,43                                     | 8,51                                    | 2,79             | 72,42          | 33,00                                 | 9,89                                 |
|      |       | 62,98                         | 94,50           | 666,46                                     | 1,50  | 86,79                   | 5,62            | 54,47                     | 3,30                                     | 8,82                                    | 3,84             | 72,42          | 33,00                                 | 8,06                                 |
|      |       | 62,98                         | 92,75           | 679,03                                     | 1,47  | 84,90                   | 5,09            | 55,52                     | 3,34                                     | 9,25                                    | 3,54             | 72,42          | 33,00                                 | 10,08                                |
|      |       | 62,98                         | 94,00           | 670,00                                     | 1,49  | 71,81                   | 5,40            | 56,03                     | 3,56                                     | 9,89                                    | 3,39             | 72,42          | 33,00                                 | 10,20                                |
|      |       | 62,98                         | 92,75           | 679,03                                     | 1,47  | 78,73                   | 6,31            | 52,72                     | 3,25                                     | 8,98                                    | 2,83             | 72,42          | 33,00                                 | 9,11                                 |
|      |       | 62,98                         | 94,00           | 670,00                                     | 1,49  | 82,08                   | 5,59            | 55,17                     | 3,58                                     | 9,11                                    | 3,27             | 72,42          | 33,00                                 | 10,00                                |
|      | Média | <b>62,98</b>                  | <b>94,04</b>    | <b>669,81</b>                              | <b>1,49</b>                                 | <b>78,19</b>            | <b>5,60</b>     | <b>54,14</b>              | <b>3,41</b>                              | <b>9,09</b>                             | <b>3,28</b>      | <b>72,42</b>   | <b>33,00</b>                          | <b>9,56</b>                          |
| 3000 | 56    | 63,18                         | 87,25           | 724,13                                     | 1,38  | 95,16                   | 5,95            | 64,00                     | 3,32                                     | 8,26                                    | 3,32             | 68,89          | 28,32                                 | 42,52                                |
|      |       | 63,18                         | 86,75           | 728,30                                     | 1,37  | 106,71                  | 5,88            | 66,67                     | 3,95                                     | 8,42                                    | 3,56             | 68,89          | 28,32                                 | 54,45                                |
|      |       | 63,18                         | 92,25           | 684,88                                     | 1,46  | 116,07                  | 6,26            | 68,98                     | 4,09                                     | 9,27                                    | 3,75             | 68,89          | 28,32                                 | 48,66                                |
|      |       | 63,18                         | 85,75           | 736,79                                     | 1,36  | 138,35                  | 6,37            | 73,45                     | 4,14                                     | 8,42                                    | 4,23             | 68,89          | 28,32                                 | 43,66                                |
|      |       | 63,18                         | 84,75           | 745,49                                     | 1,34  | 131,33                  | 6,25            | 70,99                     | 4,27                                     | 8,43                                    | 4,09             | 68,89          | 28,32                                 | 44,61                                |
|      |       | 63,18                         | 87,35           | 723,30                                     | 1,38  | 120,00                  | 6,24            | 68,82                     | 4,30                                     | 8,42                                    | 4,20             | 68,89          | 28,32                                 | 44,78                                |
|      | Média | <b>63,18</b>                  | <b>87,35</b>    | <b>723,81</b>                              | <b>1,38</b>                                 | <b>117,94</b>           | <b>6,16</b>     | <b>68,82</b>              | <b>4,01</b>                              | <b>8,54</b>                             | <b>3,86</b>      | <b>68,89</b>   | <b>28,32</b>                          | <b>46,45</b>                         |

NOTA: NREV = n° de revoluções do refinador, T.E.A. = Energia absorvida em regime de tração, °SR = Schopper Riegler, M.O.E. = Módulo de Elasticidade Específico

Tabela 2D – Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos para a sequência 1 O(ZE)DPa.

| NREV | °SR   | Gramatura<br>g/m <sup>2</sup> | Espessura<br>µm | Peso esp.<br>Aparente<br>kg/m <sup>3</sup> | Vol. Esp.<br>Aparente<br>cm <sup>3</sup> /g | T.E.A. J/m <sup>2</sup> | M.O.E<br>MNm/kg | índice<br>Tração | Índice<br>Arreb.<br>kPam <sup>2</sup> /g | Índice<br>Rasgo<br>mN.m <sup>2</sup> /g | Alongamento<br>% | Opacidade<br>% | Coef. Disp.<br>Luz m <sup>2</sup> /kg | Resist. P.ar<br>s/100cm <sup>3</sup> |
|------|-------|-------------------------------|-----------------|--|---|-------------------------|-----------------|------------------|--|---|------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 0    | 18    | 63,68                         | 122,5           | 519,84                                     | 1,92  | 16,65                   | 3,25            | 20,13            | 0,82                                     | 4,66                                    | 1,74             | 79,17          | 44,48                                 | 0,58                                 |
|      |       | 63,68                         | 122,75          | 518,78                                     | 1,93  | 18,44                   | 2,92            | 20,16            | 0,82                                     | 4,61                                    | 1,89             | 79,17          | 44,48                                 | 0,56                                 |
|      |       | 63,68                         | 124,75          | 510,46                                     | 1,96  | 15,16                   | 2,97            | 18,89            | 0,92                                     | 4,57                                    | 1,21             | 79,17          | 44,48                                 | 0,56                                 |
|      |       | 63,68                         | 121,75          | 523,04                                     | 1,91  | 22,65                   | 3,13            | 21,21            | 0,92                                     | 5                                       | 2,12             | 79,17          | 44,48                                 | 0,56                                 |
|      |       | 63,68                         | 117             | 544,27                                     | 1,84  | 16,03                   | 3,33            | 20,03            | 0,92                                     | 5,1                                     | 1,73             | 79,17          | 44,48                                 | 0,56                                 |
|      |       | 63,68                         | 121,75          | 523,04                                     | 1,91  | 16,79                   | 3,2             | 20,08            | 0,85                                     | 4,69                                    | 1,74             | 79,17          | 44,48                                 | 0,57                                 |
|      | Média | <b>63,68</b>                  | <b>121,75</b>   | <b>523,24</b>                              | <b>1,91</b>                                 | <b>17,62</b>            | <b>3,13</b>     | <b>20,08</b>     | <b>0,88</b>                              | <b>4,77</b>                             | <b>1,74</b>      | <b>79,17</b>   | <b>44,48</b>                          | <b>0,57</b>                          |
| 2000 | 32    | 63,58                         | 82,25           | 773,01                                     | 1,29  | 83,38                   | 6,23            | 52,08            | 3,19                                     | 10,2                                    | 3,16             | 73,37          | 33,31                                 | 6,64                                 |
|      |       | 63,58                         | 80,25           | 792,27                                     | 1,26  | 86,03                   | 5,61            | 55,65            | 3,1                                      | 10,36                                   | 3,85             | 73,37          | 33,31                                 | 6,63                                 |
|      |       | 63,58                         | 83,25           | 763,72                                     | 1,31  | 87,45                   | 5,92            | 62,58            | 3,59                                     | 10,42                                   | 3,48             | 73,37          | 33,31                                 | 5,95                                 |
|      |       | 63,58                         | 80,75           | 787,37                                     | 1,27  | 99,09                   | 5,26            | 52,03            | 3,7                                      | 9,81                                    | 3,48             | 73,37          | 33,31                                 | 6,11                                 |
|      |       | 63,58                         | 83,75           | 759,16                                     | 1,32  | 82,83                   | 5,29            | 53,15            | 3,1                                      | 9,83                                    | 3,39             | 73,37          | 33,31                                 | 5,44                                 |
|      |       | 63,58                         | 83              | 766,02                                     | 1,31  | 103,62                  | 6,21            | 61,56            | 3,27                                     | 9,76                                    | 3,36             | 73,37          | 33,31                                 | 6,15                                 |
|      | Média | <b>63,58</b>                  | <b>82,21</b>    | <b>773,59</b>                              | <b>1,29</b>                                 | <b>90,40</b>            | <b>5,75</b>     | <b>56,18</b>     | <b>3,33</b>                              | <b>10,06</b>                            | <b>3,45</b>      | <b>73,37</b>   | <b>33,31</b>                          | <b>6,15</b>                          |

(continua...)

Tabela 2D (continuação...)

| NREV | °SR   | Gramatura<br>g/m <sup>2</sup> | Espessura<br>µm | Peso esp.<br>Aparente<br>kg/m <sup>3</sup> | Vol. Esp.<br>Aparente<br>cm <sup>3</sup> /g | T.E.A. J/m <sup>2</sup> | M.O.E<br>MNm/kg | Índice<br>Tração<br>N.m/g | Índice<br>Arreb.<br>kPam <sup>2</sup> /g | Índice<br>Rasgo<br>mN.m <sup>2</sup> /g | Alongamento<br>% | Opacidade<br>% | Coef. Disp.<br>Luz m <sup>2</sup> /kg | Resist. P.ar<br>s/100cm <sup>3</sup> |
|------|-------|-------------------------------|-----------------|--|---|-------------------------|-----------------|---------------------------|--|---|------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 3000 | 40    | 63,18                         | 75              | 842,40                                     | 1,19  | 146,89                  | 5,83            | 72,85                     | 4,03                                     | 10,87                                   | 4,56             | 71,19          | 30,28                                 | 15,48                                |
|      |       | 63,18                         | 76,5            | 825,88                                     | 1,21  | 108,53                  | 5,83            | 68,42                     | 4,12                                     | 10,71                                   | 3,61             | 71,19          | 30,28                                 | 19,94                                |
|      |       | 63,18                         | 78,5            | 804,84                                     | 1,24  | 120,72                  | 6,12            | 71,44                     | 4,19                                     | 10,95                                   | 3,77             | 71,19          | 30,28                                 | 18,58                                |
|      |       | 63,18                         | 75,5            | 836,82                                     | 1,19  | 150,79                  | 5,88            | 73,79                     | 4,09                                     | 10,74                                   | 4,59             | 71,19          | 30,28                                 | 15,55                                |
|      |       | 63,18                         | 75              | 842,40                                     | 1,19  | 104,13                  | 6,05            | 65,73                     | 4  | 9,92                                    | 3,54             | 71,19          | 30,28                                 | 17,95                                |
|      |       | 63,18                         | 77,7            | 813,13                                     | 1,23  | 126,21                  | 6,05            | 70,44                     | 4,12                                     | 10,43                                   | 4                | 71,19          | 30,28                                 | 16,7                                 |
|      |       |                               | <b>63,18</b>    | <b>76,37</b>                               | <b>827,58</b>                               | <b>1,21</b>             | <b>126,21</b>   | <b>5,96</b>               | <b>70,45</b>                             | <b>4,09</b>                             | <b>10,60</b>     | <b>4,01</b>    | <b>71,19</b>                          | <b>30,28</b>                         |
| 4000 | 52    | 64,18                         | 69              | 930,14                                     | 1,08  | 121,43                  | 6,77            | 73,96                     | 3,73                                     | 9,39                                    | 3,66             | 70,56          | 29,47                                 | 34,7                                 |
|      |       | 64,18                         | 68              | 943,82                                     | 1,06  | 143,67                  | 6,26            | 75,57                     | 4,09                                     | 9,8                                     | 4,27             | 70,56          | 29,47                                 | 38,89                                |
|      |       | 64,18                         | 69,25           | 926,79                                     | 1,08  | 143,54                  | 6,64            | 78,12                     | 3,76                                     | 10                                      | 4,13             | 70,56          | 29,47                                 | 38,48                                |
|      |       | 64,18                         | 70,5            | 910,35                                     | 1,10  | 142,08                  | 6,49            | 79,05                     | 4,01                                     | 9,8                                     | 3,48             | 70,56          | 29,47                                 | 31,91                                |
|      |       | 64,18                         | 69              | 930,14                                     | 1,08  | 152,3                   | 6,6             | 68,05                     | 4,09                                     | 10,08                                   | 4,09             | 70,56          | 29,47                                 | 33,88                                |
|      |       | 64,18                         | 69,15           | 928,13                                     | 1,08  | 135,04                  | 6,64            | 76,09                     | 4,22                                     | 9,75                                    | 4,25             | 70,56          | 29,47                                 | 35,39                                |
|      | Média |                               | <b>64,18</b>    | <b>69,15</b>                               | <b>928,23</b>                               | <b>1,08</b>             | <b>139,68</b>   | <b>6,57</b>               | <b>75,14</b>                             | <b>3,98</b>                             | <b>9,80</b>      | <b>3,98</b>    | <b>70,56</b>                          | <b>29,47</b>                         |

NOTA: NREV = n° de revoluções do refinador, T.E.A. = Energia absorvida em regime de tração, °SR = Schopper Riegler, M.O.E. = Módulo de Elasticidade Específico

Tabela 3D – Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos para a sequência 2 OPMo(ZE)D.

| NREV | °SR   | Gramatura<br>g/m <sup>2</sup> | Espessura<br>µm | Peso esp.<br>Aparente<br>kg/m <sup>3</sup> | Vol. Esp.<br>Aparente<br>cm <sup>3</sup> /g | T.E.A. J/m <sup>2</sup> | M.O.E<br>MNm/kg | Índice<br>Tração<br>N.m/g | Índice<br>Arreb.<br>kPam <sup>2</sup> /g | Índice<br>Rasgo<br>mN.m <sup>2</sup> /g | Alongamento<br>% | Opacidade<br>% | Coef. Disp.<br>Luz m <sup>2</sup> /kg | Resist. P.ar<br>s/100cm <sup>3</sup> |
|------|-------|-------------------------------|-----------------|--|---|-------------------------|-----------------|---------------------------|--|---|------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 0    | 18    | 62,68                         | 121,25          | 516,95                                     | 1,93  | 17,41                   | 3               | 18,64                     | 0,87                                     | 4,27                                    | 1,89             | 78,61          | 44,92                                 | 0,55                                 |
|      |       | 62,68                         | 122,75          | 510,63                                     | 1,96  | 17,71                   | 3,04            | 19,37                     | 0,87                                     | 4,38                                    | 1,86             | 78,61          | 44,92                                 | 0,64                                 |
|      |       | 62,68                         | 122,75          | 510,63                                     | 1,96  | 18,44                   | 3,01            | 20,13                     | 0,7                                      | 4,62                                    | 1,88             | 78,61          | 44,92                                 | 0,56                                 |
|      |       | 62,68                         | 126             | 497,46                                     | 2,01  | 12,69                   | 3,08            | 17,81                     | 0,85                                     | 3,98                                    | 1,51             | 78,61          | 44,92                                 | 0,55                                 |
|      |       | 62,68                         | 117,5           | 533,45                                     | 1,87  | 16,1                    | 3,22            | 17,81                     | 0,8                                      | 4,41                                    | 1,88             | 78,61          | 44,92                                 | 0,56                                 |
|      |       | 62,68                         | 122,05          | 513,56                                     | 1,95  | 15,59                   | 3               | 18,05                     | 0,74                                     | 4,51                                    | 1,36             | 78,61          | 44,92                                 | 0,57                                 |
|      | Média | <b>62,68</b>                  | <b>122,05</b>   | <b>513,78</b>                              | <b>1,95</b>                                 | <b>16,32</b>            | <b>3,06</b>     | <b>18,64</b>              | <b>0,81</b>                              | <b>4,36</b>                             | <b>1,73</b>      | <b>78,61</b>   | <b>44,92</b>                          | <b>0,57</b>                          |
| 2000 | 35    | 63,78                         | 75,5            | 844,77                                     | 1,18  | 124,68                  | 5,91            | 64,03                     | 2,99                                     | 10,58                                   | 4,24             | 73,87          | 34,57                                 | 6,31                                 |
|      |       | 63,78                         | 78              | 817,69                                     | 1,22  | 86,46                   | 5,77            | 55,69                     | 2,99                                     | 10,3                                    | 3,38             | 73,87          | 34,57                                 | 6,31                                 |
|      |       | 63,78                         | 77,5            | 822,97                                     | 1,22  | 89,44                   | 5,82            | 57,05                     | 3,24                                     | 9,94                                    | 3,43             | 73,87          | 34,57                                 | 5,36                                 |
|      |       | 63,78                         | 78,75           | 809,90                                     | 1,23  | 98,31                   | 5,69            | 59,87                     | 3,31                                     | 9,25                                    | 3,66             | 73,87          | 34,57                                 | 6,63                                 |
|      |       | 63,78                         | 78,95           | 807,85                                     | 1,24  | 104,81                  | 6,07            | 63,33                     | 3,31                                     | 8,67                                    | 3,66             | 73,87          | 34,57                                 | 7,97                                 |
|      |       | 63,78                         | 78,8            | 809,39                                     | 1,24  | 88,56                   | 5,77            | 57,67                     | 3,12                                     | 9,75                                    | 3,36             | 73,87          | 34,57                                 | 6,52                                 |
|      | Média | <b>63,78</b>                  | <b>77,92</b>    | <b>818,76</b>                              | <b>1,22</b>                                 | <b>98,71</b>            | <b>5,84</b>     | <b>59,61</b>              | <b>3,16</b>                              | <b>9,75</b>                             | <b>3,62</b>      | <b>73,87</b>   | <b>34,57</b>                          | <b>6,52</b>                          |

(continua...)

Tabela 3D (continuação...)

| NREV | °SR   | Gramatura<br>g/m <sup>2</sup> | Espessura<br>µm | Peso esp.<br>Aparente<br>kg/m <sup>3</sup> | Vol. Esp.<br>Aparente<br>cm <sup>3</sup> /g | T.E.A. J/m <sup>2</sup> | M.O.E<br>MNm/kg | Índice<br>Tração<br>N.m/g | Índice<br>Arreb.<br>kPam <sup>2</sup> /g | Índice<br>Rasgo<br>mN.m <sup>2</sup> /g | Alongamento<br>% | Opacidade<br>% | Coef. Disp.<br>Luz m <sup>2</sup> /kg | Resist. P.ar<br>s/100cm <sup>3</sup> |
|------|-------|-------------------------------|-----------------|--|---|-------------------------|-----------------|---------------------------|--|---|------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 3000 | 47    | 63,58                         | 70,25           | 905,05                                     | 1,10  | 153,49                  | 6,44            | 78,49                     | 4,08                                     | 9,1                                     | 4,43             | 70,67          | 30,17                                 | 25,5                                 |
|      |       | 63,58                         | 67,75           | 938,45                                     | 1,07  | 149,65                  | 6,28            | 77,95                     | 4,13                                     | 9,62                                    | 4,39             | 70,67          | 30,17                                 | 23,72                                |
|      |       | 63,58                         | 70,5            | 901,84                                     | 1,11  | 140,62                  | 6,07            | 75,32                     | 4,19                                     | 9,2                                     | 4,26             | 70,67          | 30,17                                 | 23,98                                |
|      |       | 63,58                         | 68,75           | 924,80                                     | 1,08  | 145,29                  | 6,45            | 78,03                     | 4,21                                     | 9,24                                    | 4,26             | 70,67          | 30,17                                 | 24,05                                |
|      |       | 63,58                         | 70,25           | 905,05                                     | 1,10  | 167,15                  | 6,05            | 80,55                     | 4,18                                     | 9,21                                    | 4,75             | 70,67          | 30,17                                 | 22,03                                |
|      |       | 63,58                         | 69,5            | 914,82                                     | 1,09  | 145,52                  | 6,46            | 77,13                     | 4,06                                     | 9,35                                    | 4,3              | 70,67          | 30,17                                 | 24                                   |
|      | Média | <b>63,58</b>                  | <b>69,50</b>    | <b>915,00</b>                              | <b>1,09</b>                                 | <b>150,29</b>           | <b>6,29</b>     | <b>77,91</b>              | <b>4,14</b>                              | <b>9,29</b>                             | <b>4,40</b>      | <b>70,67</b>   | <b>30,17</b>                          | <b>23,88</b>                         |
| 4000 | 60    | 64,47                         | 67,5            | 955,11                                     | 1,05  | 127,07                  | 6,37            | 72,88                     | 4,54                                     | 8,87                                    | 3,92             | 69,21          | 28,34                                 | 55,61                                |
|      |       | 64,47                         | 65,5            | 984,27                                     | 1,02  | 162,13                  | 6,25            | 78,88                     | 4,84                                     | 9,22                                    | 4,67             | 69,21          | 28,34                                 | 79,94                                |
|      |       | 64,47                         | 66,75           | 965,84                                     | 1,04  | 172,32                  | 6,59            | 85,98                     | 4,56                                     | 9,44                                    | 3,44             | 69,21          | 28,34                                 | 69,09                                |
|      |       | 64,47                         | 66,75           | 965,84                                     | 1,04  | 114,9                   | 6,47            | 75,77                     | 4,92                                     | 9,33                                    | 4,63             | 69,21          | 28,34                                 | 69,52                                |
|      |       | 64,47                         | 65,25           | 988,05                                     | 1,01  | 163,15                  | 7,13            | 83,46                     | 4,72                                     | 9,29                                    | 3,42             | 69,21          | 28,34                                 | 68,13                                |
|      |       | 64,47                         | 66,35           | 971,67                                     | 1,03  | 141,31                  | 6,48            | 77,66                     | 4,75                                     | 9,04                                    | 4,49             | 69,21          | 28,34                                 | 68,46                                |
|      | Média | <b>64,47</b>                  | <b>66,35</b>    | <b>971,80</b>                              | <b>1,03</b>                                 | <b>146,81</b>           | <b>6,55</b>     | <b>79,11</b>              | <b>4,72</b>                              | <b>9,20</b>                             | <b>4,10</b>      | <b>69,21</b>   | <b>28,34</b>                          | <b>68,46</b>                         |

NOTA: NREV = n° de revoluções do refinador, T.E.A. = Energia absorvida em regime de tração, °SR = Schopper Riegler, M.O.E. = Módulo de Elasticidade Específico