

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**IARA FONTES DEMUNER**

**INFLUÊNCIA DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO NA REVERSÃO  
DE ALVURA DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2014

**IARA FONTES DEMUNER**

**INFLUÊNCIA DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO NA REVERSÃO  
DE ALVURA DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do curso de graduação em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Jorge Luiz Colodette

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

2014

**IARA FONTES DEMUNER**

**INFLUÊNCIA DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO NA REVERSÃO  
DE ALVURA DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do curso de graduação em Engenharia Florestal.

---

Prof. Jorge Luiz Colodette

Orientador

---

Fernando José Borges Gomes

---

Marcela Freitas Andrade

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me conceder saúde e proteção.

Aos meus pais, Antonio e Rita, que estiverem ao meu lado em todos os momentos, me dando incentivo, apoio e amor.

As minhas irmãs, Flávia e Lillian, por todo companheirismo e alegria.

Ao Jorge Colodette e ao Fernando Gomes por toda confiança, ajuda e incentivo.

Aos amigos do LCP que estiveram ao meu lado e me ajudaram a desenvolver esse estudo.

Ao Ricardo, por toda paciência e companheirismo.

E aos meus amigos que me proporcionaram apoio e alegria durante esses anos.

## **BIOGRAFIA**

Iara Fontes Demuner, filha de Antonio Jacinto Demuner e Rita de Cássia Fontes Saraiva Demuner, nasceu em 10 de agosto de 1992, na cidade de Viçosa, Minas Gerais.

Em 2009, concluiu o ensino médio na Escola Anglo de Viçosa, em Viçosa, Minas Gerais.

Em 2010, ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), onde concluirá sua graduação no ano de 2015.

## CONTEÚDO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
	<b>2.1. Objetivos específicos .....</b>	<b>4</b>
<b>3.</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>5</b>
	<b>3.1. Fontes de instabilidade de alvura em polpas químicas.....</b>	<b>5</b>
	<b>3.2. Efeito da lignina residual.....</b>	<b>6</b>
	<b>3.3. Efeito dos extrativos.....</b>	<b>7</b>
	<b>3.4. Efeito dos metais de transição .....</b>	<b>7</b>
	<b>3.5. Efeito das estruturas oxidadas .....</b>	<b>8</b>
	<b>3.5.1. Efeito dos grupos carbonilas e carboxilas .....</b>	<b>8</b>
	<b>3.5.2. Efeito dos ácidos hexenurônicos .....</b>	<b>9</b>

<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>13</b>
4.1.	Materiais .....	13
4.2.	Métodos.....	13
4.2.1.	Instabilidade de alvura .....	15
4.2.2.	Consumo de cloro ativo total.....	16
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>17</b>
5.1.	Branqueamento.....	17
5.2.	Efeito do conteúdo de ácidos hexenurônicos na estabilidade de alvura .....	19
5.3.	Efeito do pH no estágio com hipoclorito de sódio no conteúdo de carbonilas e estabilidade de alvura.....	22
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>24</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>25</b>

## EXTRATO

DEMUNER, Iara Fontes. Monografia de graduação. Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2014. **INFLUÊNCIA DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO NA REVERSÃO DE ALVURA DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO.** Orientador: Jorge Luiz Colodette.

A crescente demanda por polpas celulósicas branqueadas de alta qualidade e mínimo impacto ambiental levam as indústrias deste segmento a investirem cada vez mais em pesquisas, afim de que seus produtos se tornem mais competitivos no mercado. As etapas de branqueamento da polpa celulósica são de alto custo e influenciam significativamente na qualidade da polpa e em sua composição química. Um parâmetro de qualidade da polpa branqueada é a alvura e, a sua instabilidade é influenciada por componentes químicos que são formados na polpa durante o processo de cozimento e branqueamento, como os ácidos hexenurônicos (HexA's) e as carbonilas. Esse trabalho investigou os efeitos do processo de branqueamento e do pH da polpa celulósica na sua estabilidade da alvura com a produção de polpas com características químicas distintas. Foi utilizada uma polpa celulósica kraft de eucalipto e adotou-se duas sequências de branqueamento, a saber:  $D^*(EP)D_1H$  e  $D_0(EP)D_1H$ , as quais se diferiram no estágio inicial de dióxido de cloro, a primeira a alta temperatura e um tempo prolongado de



reação (D\*) e a segunda em temperatura mais baixa e curto tempo de reação (D<sub>0</sub>). No estágio com hipoclorito de sódio (H) variou-se o pH em uma faixa entre 5 e 11 para avaliar o conteúdo de carbonilas. Foi possível observar que a polpa submetida a sequência D\*(EP)D<sub>1</sub>H apresentou maior remoção dos ácidos hexenurônicos a partir de hidrólise ácida em alta temperatura, onde, após o estágio final de dioxidação obteve uma maior estabilidade de alvura em comparação a sequência D<sub>0</sub>(EP)D<sub>1</sub>H, que apresentou um maior conteúdo de ácidos hexenurônicos e uma menor estabilidade na alvura. Na variação de pH do estágio com hipoclorito de sódio observou-se que em menores faixas de pH houve maior formação de carbonilas e também uma menor estabilidade de alvura.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, segundo dados da Bracelpa (2013), o Brasil possui um papel de destaque no cenário de polpa celulósica, sendo classificado como o quarto maior produtor mundial e o maior produtor de polpa celulósica kraft branqueada de eucalipto. Sendo esta última usada como matéria-prima para diversos segmentos industriais, tais como: (a) produção de papéis sanitários e P&W (impressão e escrita), e (b) conversão química de produtos derivados de celulose, como acetato de celulose e nitrato de celulose.

A principal matéria prima para a produção de polpa celulósica é a madeira, sendo o processo kraft o mais utilizado para a conversão da mesma. A polpa resultante desse processo apresenta uma coloração escura, devido a grupos cromóforos presentes na mesma, como por exemplo, a lignina. Para muitas aplicações do produto final e por exigências de mercado é necessário que seja realizado o processo de branqueamento dessa polpa aos níveis de alvura requeridos.

Para a realização da etapa de branqueamento são necessários o uso de vários estágios que se baseiam principalmente em reações de oxidação, extrações alcalinas e lavagens, com o intuito de remover a maior parte dos componentes indesejáveis e assim, obter após a etapa de branqueamento uma polpa celulósica de alvura desejável para suas diversas aplicações.

A manutenção da alvura da polpa celulósica ao longo do tempo é um indicador de qualidade para os processos de fabricação da polpa branqueada. A sua instabilidade leva a um decréscimo no valor da alvura após o branqueamento, e é denominado de reversão de alvura (EIRAS, 2005). Esse é um importante parâmetro na indústria de celulose, principalmente quando a polpa é empregada para fabricar papéis de imprimir e escrever, impressão gráfica e para papéis especiais. Os mecanismos de reversão de alvura são bastante complexos, envolvendo um grande número de reações simultâneas, incluindo alta temperatura, luz, radiação, umidade, composição química da polpa e produtos químicos utilizados (HOLMBOM et al., 2000).

Segundo Forsskühl et al. (2000), a instabilidade de alvura da polpa devido a reversão pode ser influenciada por três fatores: o tipo de matéria-prima (*softwood* ou *hardwood*, idade, taxa de crescimento, condições edáficas de plantio, etc.), o processo de fabricação (tipo de processo, parâmetros de processo, sequência de branqueamento, água e íons metálicos) e o tempo de estocagem aliados às condições do ambiente (luz, oxigênio, circulação de ar, calor, umidade, etc). Ao se estudar o processo de fabricação, Chirat et al. (1997) mencionaram que a sequência de branqueamento utilizada no processo exerce influência significativa no grau de estabilidade da alvura da polpa celulósica.

A lignina residual é apontada como sendo uma das fontes causadoras da instabilidade de alvura em polpas branqueadas de eucalipto. No entanto, é bem consolidado na literatura que em tecnologias de branqueamento ECF, a lignina não é a maior causadora de reversão, uma vez que nos estágios finais de branqueamento praticamente toda lignina já foi removida (EIRAS et al., 2009, COLODETTE et al., 2006; VENTORIM et al., 1999). Acredita-se que o processo de reversão de alvura em polpas químicas é acelerado pela presença de grupos carbonilas e carboxilas, extrativos, íons metálicos e HexA's (COSTA et al., 2003; BOUCHARD et al. 2000).

Atualmente, as pesquisas relativas à instabilidade de alvura concentram-se em duas vertentes principais: de um lado, os grupos carbonilas e carboxilas e, de outro, os ácidos hexenurônicos. Gellerstedt & Dahlman (2003) relatam que nem os ácidos hexenurônicos presentes nas xilanas, nem as estruturas oxidadas tipo não ligninas (carboxilas e carbonilas na celulose) contribuem, na sua origem, para a cor da polpa. Entretanto, significativa mudança pode ser observada no conteúdo desses componentes

durante o envelhecimento, sendo essas mudanças talvez responsáveis pela reversão de alvura.

Como são vários os fatores a serem considerados no processo de reversão da alvura, as pesquisas atuais visam minimizar problemas, buscando estudos mais aprofundados de química da madeira, ajustes nos processos de branqueamento, e controlando a qualidade e as condições de estocagem e transporte do produto (EIRAS et al., 2009).

Desse modo, os fenômenos causadores da instabilidade de alvura ainda necessitam ser melhores compreendidos, fazendo-se necessárias mais investigações científicas para colaborar com este campo da ciência.

## **2. OBJETIVOS**

Esse estudo visou investigar os efeitos do processo de branqueamento e do pH da polpa celulósica na sua estabilidade da alvura, por meio da produção de polpas celulósicas com características químicas distintas.

### **2.1. Objetivos específicos**

- Produzir polpas branqueadas por diferentes tecnologias, a saber: D\*(EP)D<sub>1</sub>H e D<sub>0</sub>(EP)D<sub>1</sub>H;
- Estudar o efeito do teor de ácidos hexenurônicos e carbonilas da polpa na sua estabilidade de alvura;
- Estudar o efeito do pH do estágio de branqueamento empregando-se hipoclorito de sódio na estabilidade de alvura da polpa celulósica.

### **3. REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1. Fontes de instabilidade de alvura em polpas químicas**

A alvura da polpa branqueada é um importante parâmetro na indústria de celulose para diversas aplicações, como por exemplo, papéis de imprimir e escrever. No entanto, o amarelecimento do papel sob a ação de luz, umidade e calor ocorre devido a grupos funcionais gerados na polpa no processo de polpação e branqueamento.

A reversão de alvura é influenciada pelas condições operacionais usadas como tipos de cozimento, tipo de sequência de branqueamento e arranjo dos estágios, tipo e dosagem de reagentes bem como pelo tipo de madeira utilizada. Contudo, algumas fontes de instabilidade presentes na polpa branqueada aceleram a reversão, sendo as principais fontes lignina residual, extrativos, metais de transição, carboidratos oxidados (grupos carbonilas e carboxilas), ácidos hexenurônicos e teor de halogênios orgânicos. (HOLMBOM et al, 2000). Por outro lado, tempo de exposição, pH e teor de umidade da polpa apresentam efeito significativo na reversão de alvura causada por influência do calor (FORSSKÄHL et al, 2000; EIRAS, 2005).

A sequência de branqueamento empregada tem uma forte influência na reversão de alvura. As polpas celulósicas TCF (*Totally Chlorine Free*) são mais instáveis que as polpas ECF (*Elemental Chlorine Free*), pelo fato do primeiro tipo de branqueamento

utilizar sequências com muitos estágios com oxigênio e peróxido de hidrogênio, dois reagentes que proporcionam alta alvura, porém baixa estabilidade da mesma quando comparada às polpas branqueadas pelas sequências ECF (EIRAS & COLODETTE, 2005; CADENA et al., 2010).

### **3.2. Efeito da lignina residual**

A lignina residual é conhecida como sendo a causadora de reversão de alvura em polpas mecânicas, semiquímicas e branqueadas por processos TCF e ECF-light. No entanto, para polpas convencionais e ECF, a lignina não é considerada a maior causadora de reversão, uma vez que nos estágios finais de branqueamento praticamente toda lignina já foi removida (EIRAS et al., 2009).

Em geral, quanto maior o teor de lignina residual na polpa ao final do branqueamento maior reversão de alvura, aparentemente devido a compostos do tipo vanilina resultantes da degradação da lignina durante testes de reversão térmica (TRAN, 2002). A reversão de alvura depende do histórico de produção da polpa, sendo as polpas mecânicas altamente instáveis devido ao alto teor de lignina, principalmente quando expostas a radiação UV (HOLMBOM et al., 2000). A cor em polpas químicas é atribuída a diferentes estruturas cromóforas presentes na polpa, sendo que, a maioria dos reagentes do branqueamento são conhecidos por criar compostos derivados de lignina em reações laterais, principalmente quinonas que são compostos leucocromóforos (EIRAS, 2005).

A possível existência de ligações covalentes entre a lignina e os polissacarídeos é provavelmente a explicação para a difícil remoção da lignina residual na polpa. A literatura relata que a lignina está ligada a praticamente todos os tipos de hemiceluloses e também celulose através de ligações éster ou éter, pelos denominados complexo lignina-carboidrato (SJOSTROM, 1993). Mais recentemente foi proposto que não há fração pura de lignina na madeira já que toda a lignina se encontra quimicamente ligada a polissacarídeos. (LAWOKO et al., 2005; LAWOKO et al., 2003)

### **3.3. Efeito dos extrativos**

Antigamente relatava-se que extrativos clorados formados no primeiro estágio de branqueamento causavam reversão de alvura, entretanto, a grande quantidade de cloro usado era muito alta, o que não se aplica nas modernas técnicas de branqueamento (EIRAS, 2005).

Os extrativos, como triglicérides, terpenos e terpenóides, quando submetidos ao calor podem facilmente ser convertido em grupos cromóforos, resultando em amarelecimento da polpa (TANG et al., 2009). No entanto o conteúdo residual de extrativos na polpa após o cozimento e o branqueamento é muito baixo, visto que tratamentos alcalinos são muito eficientes na remoção de extrativos, diminuindo assim o efeito negativo dos extrativos na reversão de alvura (EIRAS, 2005).

### **3.4. Efeito dos metais de transição**

Os íons de metais de transição presentes na polpa celulósica branqueada, tais como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , são os componentes inorgânicos da madeira mais prejudiciais, pois têm sido associados ao decréscimo de alvura, mas ainda não se sabe o papel exato destes íons no processo de amarelecimento da polpa. Os íons metálicos são retidos na polpa, devido à complexação com grupos carbonilas, em especialmente com grupos dos ácidos hexenurônicos, que são bons agentes quelantes (MALTHA et al., 2011).

A maioria dos estudos que indicam um impacto negativo de metais, particularmente o ferro, na reversão de alvura tem sido feito em polpas mecânicas, que contêm elevado conteúdo destes metais (GUPTA, 1970; OLIVEIRA et al., 2006). Uma parte significativa dos metais são removidos durante os vários estágios ácidos em que a polpa química passa durante o branqueamento, reduzindo assim os efeitos dos metais sobre a reversão (OLIVEIRA et al., 2006).



### **3.5. Efeito das estruturas oxidadas**

#### **3.5.1. Efeito dos grupos carbonilas e carboxilas**

O processo de branqueamento da polpa, tanto ECF quanto TCF, gera grupos oxidados que afetam a integridade da celulose. As estruturas oxidadas na celulose são responsáveis pela perda de resistência do papel e de materiais celulósicos, além de promoverem o amarelecimento da polpa celulósica por efeito de calor e luz (EIRAS, 2005). Segundo Colodette et al. (2006) existe correlação positiva entre o teor de grupos carbonila na polpa (aldeídos e cetonas) da polpa branqueada e a reversão de alvura.

As polpas TCF e ECF diferem no teor de grupos funcionais oxidados, como carbonila e carboxila (CADENA et al., 2010). Sequências ECF são mais eficientes na eliminação de substâncias não-lignocelulósicas (LI et al., 2002).

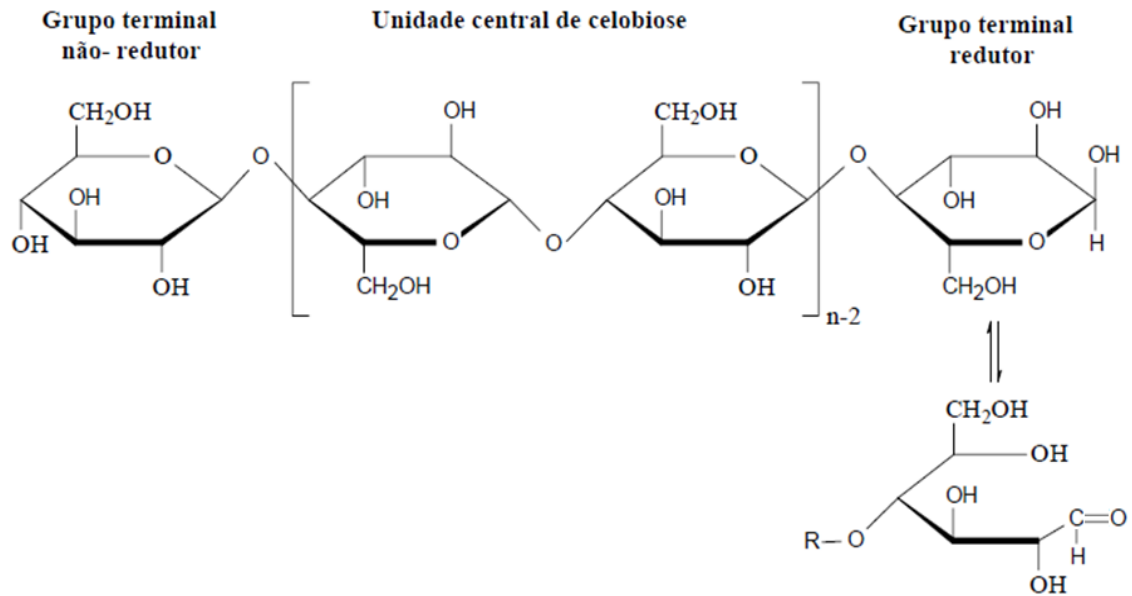
A reversão de alvura em polpas ECF tem sido associada principalmente aos grupos carbonilas (aldeídos e cetonas) e grupos carboxilas formados pela oxidação de átomos de carbono no monômero de celulose (C1, C2, C3 e C6) durante o cozimento e branqueamento (DENCE & REEVE, 1996; CADENA et al., 2010). Em polpas TCF, o conteúdo dos grupos carbonilas apresenta uma baixa contribuição para a reversão de alvura (DENCE & REEVE, 1996).

Os carboidratos da polpa sofrem reações típicas de oxidação e de hidrólise em condições extremas de pH e temperatura, na presença de reagentes de branqueamento (CHIRAT et al., 1997). Na figura 1 está representando o ataque em meio oxidativo das cadeiras de carboidratos formando as carbonilas.

O teor de grupos carbonilas e carboxilas variam com os reagentes e condições utilizadas no processo de branqueamento. Segundo Oliveira (2004), o uso de reagentes pouco seletivos e as condições inadequadas, aliados à imperfeita remoção de ácidos hexenurônicos da polpa durante o branqueamento, resulta em um produto que contém excesso de grupos carbonilas e carboxilas.

Sequências de branqueamento que possuem um estágio final com peróxido de hidrogênio (P) alcalino produzem polpas de reversão mais baixa que aquelas que

terminam com um estágio de dióxido de cloro (D). O motivo para esse comportamento está no fato de que o estágio P final remove os grupos carbonilas e conseqüentemente, remove parte dos cromóforos que podem gerar cor na polpa devido as condições alcalinas desse estágio (COLODETTE et al., 2006, DENCE & REEVE, 1996; EIRAS & COLODETTE, 2005).

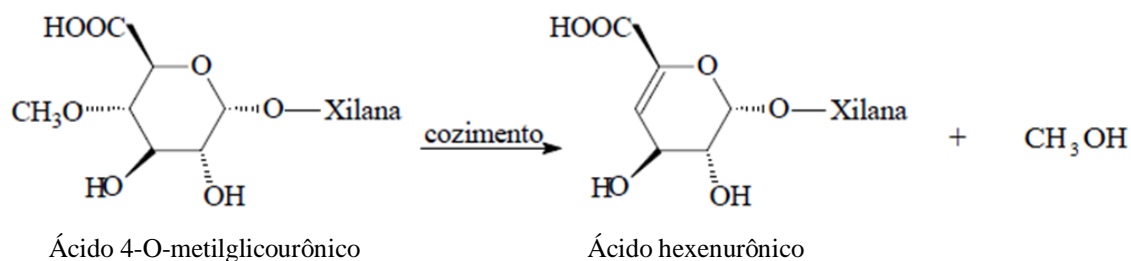


Fonte: Cazal, 2006

Figura 1 – Formação das carbonilas via ataque a grupos hidroxilas nas estruturas da celulose.

### 3.5.2. Efeito dos ácidos hexenurônicos

As hemiceluloses são polissacarídeos de baixo grau de polimerização, constituídos por diferentes açúcares (D-glicose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, L-raminose, L-fucose) e ácidos (acético, 4-O-metilglucourônico, D-galactourônicos e D-glicourônico), com estrutura ramificada e amorfa. Durante o processo de polpação kraft, o grupo ácido 4-O-metil-glucurônico presentes nas cadeias das xilanas são convertidos em ácidos hexenurônicos, como mostrado na Figura 2. (BUCHERT et al., 2001, LAINE et al., 1996).



Fonte: Cazal, 2006

Figura 2 – Conversão do ácido 4-O-metilglicourônico em ácido hexenurônico.

Os ácidos hexenurônicos são conhecidos por contribuírem para o número kappa, o que exclui uma influência maior da lignina residual na reversão de alvura em polpas TCF, sendo a reversão de alvura em polpas TCF causada principalmente por grupos ácidos, especialmente ácidos hexenurônicos, que possuem ligações duplas instáveis ao efeito do calor e da umidade.

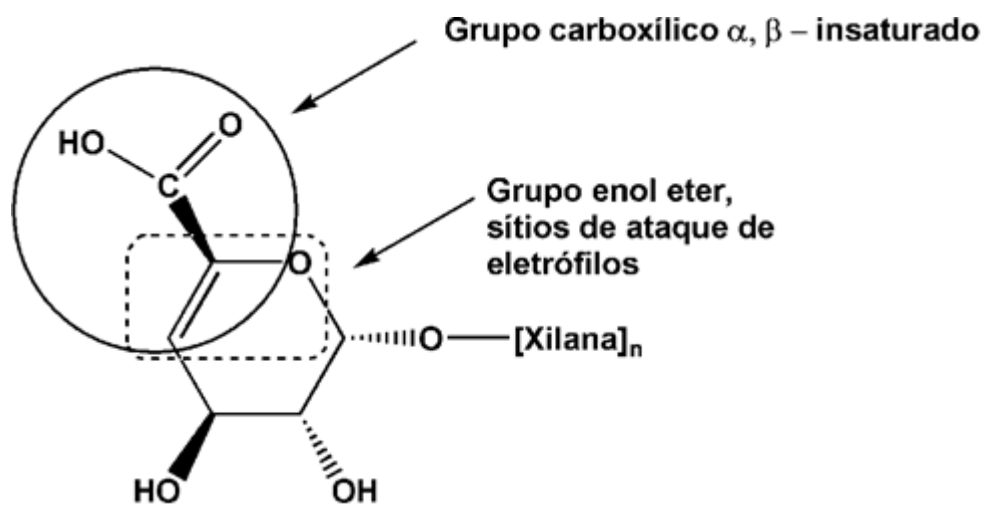
Por causa de sua ligação dupla, os ácidos hexenurônicos reagem com os agentes eletrofílicos do branqueamento, como o dióxido de cloro, o cloro, o ozônio e os perácidos, resultando em maior consumo de reagentes. Entretanto, estes ácidos não reagem com o oxigênio e nem com peróxido de hidrogênio em condições alcalinas (VUORINEN et al., 1996; EIRAS, 2005). JIANG et al. (2000) relataram que o consumo de dióxido de cloro pelos ácidos hexenurônicos é bastante representativo.

O conteúdo destes ácidos na polpa depende do tipo de madeira e das condições de cozimento, como concentração do álcali, temperatura e tempo de cozimento. As madeiras de folhosas apresentam maior teor de xilanas que as coníferas, portanto, quando submetidas ao cozimento kraft, resultam em polpas com maiores teores de ácidos hexenurônicos (GELLERSTEDT & JIEBING, 1996).

Costa e Colodette (2001) mencionaram que os ácidos hexenurônicos podem formar ligações covalentes com a lignina, consumir cerca de 50% dos reagentes eletrofílicos de branqueamento, reter metais na polpa e favorecer o processo de reversão de alvura, e quando oxidados durante o processo de branqueamento resultam na formação do ácido oxálico, que juntamente com o  $\text{Ca}^{2+}$ , é o principal precursor das incrustações de oxalato de cálcio no processo.

Os ácidos hexenurônicos contêm grupos funcionais de enol-éter ou grupos ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados (Figura 3), que influenciam sua estabilidade e reatividade (JIANG et al., 2000). Os HexA's podem servir de sítios de ligação para íons

metálicos, formando complexos e originando grupamentos cromóforos na polpa. (EIRAS, 2005).

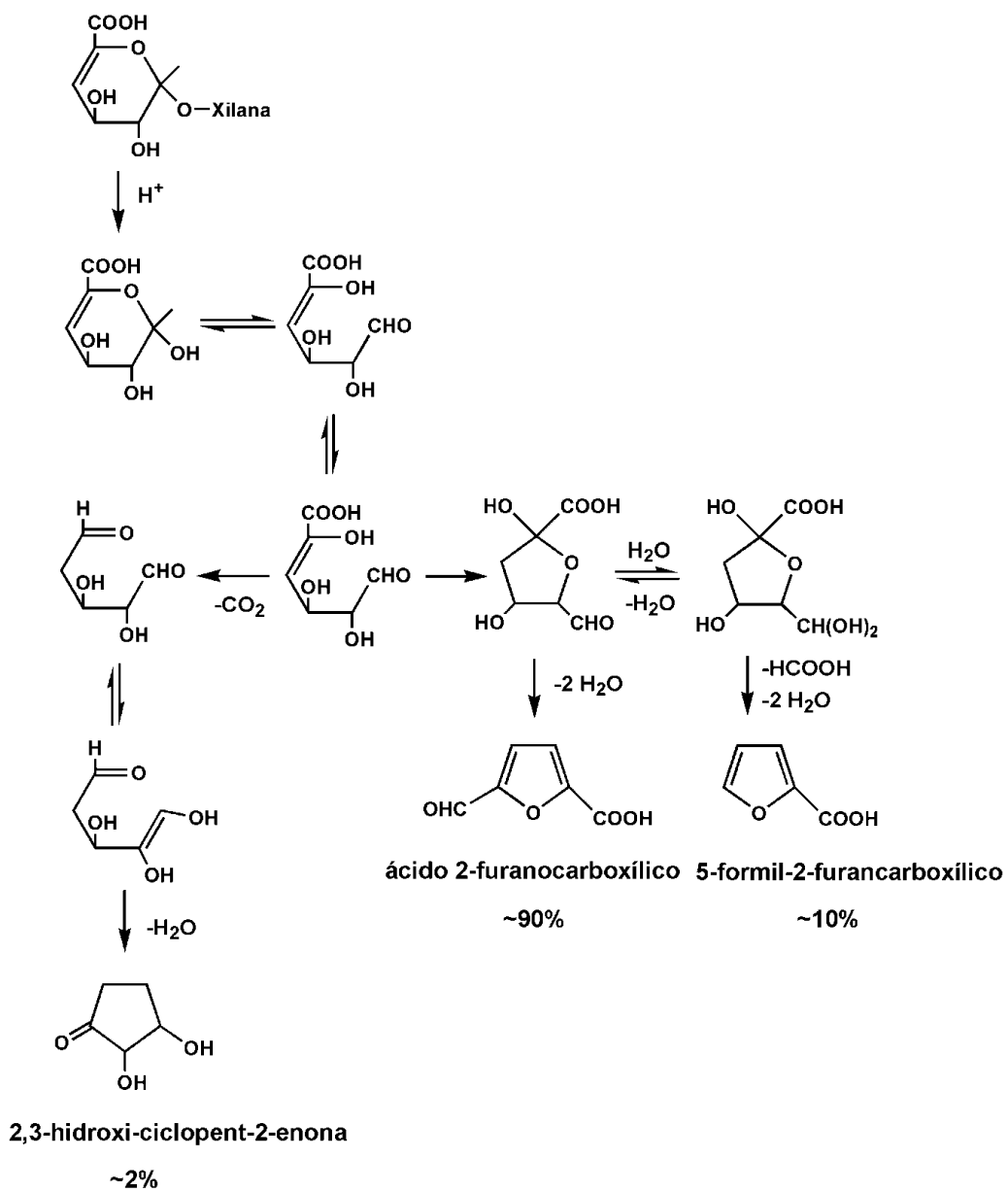


Fonte: Jiang et al., 2000

Figura 3 – Grupos funcionais presentes no ácido hexenurônico ligado à xilana

Os HexA's são problemáticos para a reversão somente se eles estiverem presentes em quantidades suficiente na celulose (COLODETTE et al., 2006). Em condições muito ácidas, os grupos de enol-éter, na estrutura do HexA, sofrem hidrólise rápida, o que resulta na formação de aldeído ou cetona e álcool. Os ácidos hexenurônicos, em meio ácido, são hidrolisados mais rápido que as demais estruturas de carboidratos e são convertidos em compostos como: ácido 2-furanocarboxílico, ácido fórmico, ácido 5-formil-2-furancarboxílico, ácido redúctico 2,3-dihidroxi-2-ciclopentona (Figura 4). Sendo este último proveniente da degradação do D-galacturônico em soluções ácidas em alta temperatura (EIRAS, 2005).

Segundo Cadena et al. (2010) os ácidos hexenurônicos contribuem com até 69% da reversão de alvura em polpas TCF, no entanto, se as polpas forem previamente tratadas para a remoção de HexA's, consegue-se alta estabilidade de alvura. A remoção dos ácidos hexenurônicos pode ser feita pela hidrólise seletiva, com acetato de mercúrio, por exemplo, ou usando um procedimento biotecnológico baseado no uso de enzimas: xilanases ou lacases.



Fonte: Eiras & Colodette (2005)

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

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Para a realização deste estudo utilizou-se uma polpa celulósica Kraft industrial de eucalipto fornecida por uma empresa brasileira do setor de Celulose e Papel. A amostra foi coletada após o último lavador da etapa de deslignificação com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>) e sua caracterização se encontra na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização da polpa pré-O<sub>2</sub> de eucalipto

Parâmetros	Resultados
Alvura, % ISO	48,9
Número Kappa	10,8
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	965

### 4.2. Métodos

A polpa foi branqueada por duas diferentes sequências com intuito de obter amostras com composições químicas distintas no que diz respeito aos conteúdos de

ácidos hexenurônicos e carbonilas, os quais são atribuídos como causadores da instabilidade da alvura em polpas celulósicas branqueadas.

Para obtenção de polpas com composições químicas distintas, foi realizada entre as duas sequências de branqueamento avaliadas neste estudo o uso de diferentes condições de operação do estágio de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ). Na sequência  $\text{D}^*(\text{EP})\text{D}_1\text{H}$ , foi adotado um estágio com dióxido de cloro a alta temperatura ( $95\text{ }^\circ\text{C}$ ) e por um tempo prolongado (150 minutos). Já na sequência  $\text{D}_0(\text{EP})\text{D}_1\text{H}$ , foi adotado um estágio com dióxido de cloro à temperatura mais baixa ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) e menor tempo de reação (30 minutos). Em ambas foi adotada no estágio inicial uma consistência de 10%, pH final da reação igual a 3,0 e fator kappa de 0,20 (8,2 kg/tas de  $\text{ClO}_2$ ).

Para o estágio EP, as condições foram as mesmas para as duas sequências, sendo, consistência de 10%, pH final igual a 11,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  e 90 minutos, com 5 kg/tas de peróxido de hidrogênio.

O segundo estágio com dióxido de cloro ( $\text{D}_1$ ), foi realizado a 9% de consistência, pH final da reação igual a 5,5,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  e 200 minutos. A dosagem de dióxido de cloro foi de 4,0 kg/tas para a sequência  $\text{D}^*(\text{EP})\text{D}_1\text{H}$  e 9,0 kg/tas para a  $\text{D}_0(\text{EP})\text{D}_1\text{H}$ .

No último estágio (H), em ambas as polpas foi aplicado uma dosagem de 2 kg/tas de hipoclorito de sódio, a uma consistência de 10%,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , 120 minutos e o pH final da reação foi variável (5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11). Os ajustes de pH foram realizados com NaOH e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Após cada estágio de branqueamento as polpas foram lavadas com  $9\text{m}^3$  de água destilada.

As análises da polpa e dos licores residuais do branqueamento foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da TAPPI e normas internas do Laboratório de Celulose e Papel UFV (LCP/UFV) conforme descrito na Tabela 2. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 2 – Procedimentos analíticos utilizados para análise da polpa e dos licores residuais do branqueamento.

<b>Parâmetros</b>	<b>Metodologia</b>
Número kappa	TAPPI T236 om-06
Viscosidade	TAPPI T230 om-08
Alvura	TAPPI T452 om-08
Reversão de alvura	TAPPI UM200 – (4h, 105 ± 3°C, 0% UR)
Ácidos hexenurônicos	VUORINEN et al., 1996
Número de cobre	TAPPI 430 om-94
pH da polpa celulósica	TAPPI 252 om-98

#### 4.2.1. Instabilidade de alvura

A instabilidade de alvura foi expressa pela reversão de alvura e pelo número de cor posterior (NCP). A reversão de alvura foi determinada pela diferença entre a alvura final medida após o branqueamento e a alvura envelhecida conforme procedimento descrito na Tabela 2. O NCP foi obtido comparando-se as relações entre os coeficientes de absorção e de dispersão da luz, antes e após a reversão da alvura (Equação 1), calculado conforme Tappi TIS 017-10.

$$NCP = \left[ \left( \frac{K}{S} \right)_{DEPOIS} - \left( \frac{K}{S} \right)_{ANTES} \right] * 100 \quad (1)$$

Onde,

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

R = Alvura;

K = Coeficiente de absorção de luz; e

S = Coeficiente de dispersão de luz



#### 4.2.2. Consumo de cloro ativo total

O consumo de cloro ativo total (CAT) representa a soma de todos os compostos que promovem a oxidação da polpa celulósica, sendo expressa de acordo com a Equação 2. O cálculo foi realizado com os reagentes necessários para alcançar a alvura de 90% ISO da polpa.

$$CAT = [2,63 \times \text{ClO}_2(\text{kg/tas})] + [2,09 \times \text{H}_2\text{O}_2(\text{kg/tas})] \quad (2)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Branqueamento

A polpa pré-O<sub>2</sub> foi submetida a duas sequências de branqueamento distintas, sendo D\*(EP)D<sub>1</sub>H e D<sub>0</sub>(EP)D<sub>1</sub>H. Nas Tabelas 3 e 4 estão apresentados os resultados de ambos os branqueamentos. Foi adotado o branqueamento convencional ECF (*Elemental Chlorine Free*), onde utiliza o dióxido de cloro em substituição ao cloro elementar. Segundo Mokfienski (2004), além das vantagens ambientais, o dióxido de cloro é o agente alvejante mais indicado para ataque à lignina residual, pois reage muito lentamente com carboidratos.

A sequência na qual foi submetida ao estágio inicial com dióxido de cloro a alta temperatura (D\*) apresentou um menor consumo de reagentes, sendo no total, 12,2 kg/tas de dióxido de cloro, comparado a 17,2 kg/tas consumido pela sequência D<sub>0</sub>(EP)D<sub>1</sub>H. Além de reduzir os custos de reagentes no branqueamento, a redução do uso de dióxido de cloro é importante para diminuir a contaminação ambiental ocasionada pelos compostos organoclorados oriundos no branqueamento com dióxido de cloro (VENTORIM et al, 2009).

Pode-se observar o consumo de cloro ativo total necessário para atingir a alvura de 90% ISO foi menor na sequência  $D^*(EP)D_1$ , onde foi de 42,5 kg/tas. Já a sequência submetida a o estágio inicial com dióxido de cloro a baixa temperatura ( $D_0$ ) observou-se um maior CAT, sendo esse de 51,0 kg/tas (Figura 5). Dessa forma, a polpa submetida à sequência  $D^*(EP)D_1$  apresentou uma melhor branqueabilidade.

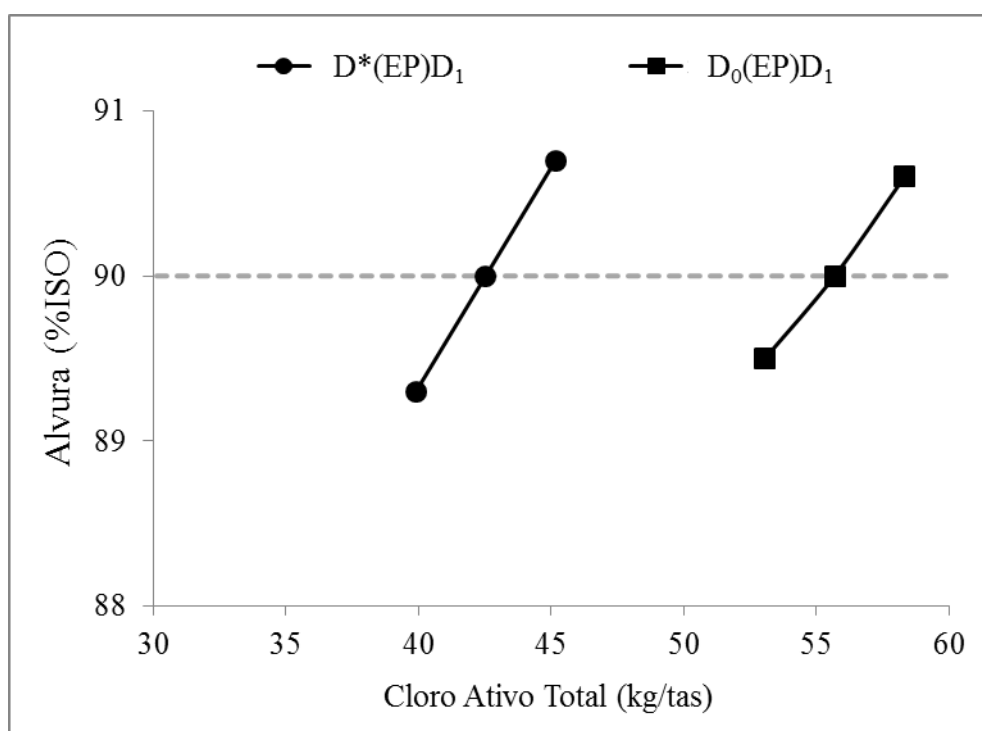


Figura 5 – Consumo de cloro ativo total para atingir alvura de 90% ISO para as sequências de branqueamento  $D^*(EP)D_1$  e  $D_0(EP)D_1$ .

A alvura após o estágio inicial com dióxido de cloro ficou maior na sequência  $D_0(EP)D_1H$ , onde o D foi operado em temperatura mais amena e um menor tempo de reação. Segundo Lachenal et al (1998), a alvura da polpa após um estágio de dioxidação tende a ser negativamente influenciado pela temperatura. Porém, após o estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio, as alvuras de ambas as polpas praticamente se igualaram (83,6 para a sequência  $D^*(EP)D_1H$  e 83,8 para  $D_0(EP)D_1H$ ).

Tabela 3 – Resultados de cada estágio de branqueamento da sequência D\*(EP)D<sub>1</sub>H.

Resultados	D*	EP	D <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>
ClO <sub>2</sub> , kg/tas	8,2	-	3	4	5	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaClO como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	2	2	2	2	2	2	2
pH final	3,0	10,7	5,4	5,5	5,4	5,1	6,0	7,2	8,1	9,0	10,0	11,1
Alvura	66,5	83,6	89,6	90,2	90,7	90,6	92,4	92,6	92,1	92,3	92,4	92,2
Kappa	-	2,0	-	0,8	-	0,39	0,31	0,35	0,29	0,35	0,33	0,35
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	780	-	750	-	626	638	670	683	702	680	700

Tabela 4 – Resultados de cada estágio de branqueamento da sequência D<sub>0</sub>(EP)D<sub>1</sub>H.

Resultados	D <sub>0</sub>	EP	D <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>
ClO <sub>2</sub> , kg/tas	8,2	-	8	9	10	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaClO como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	2	2	2	2	2	2	2
pH final	2,9	11,0	5,4	5,5	5,5	5,0	6,1	7,2	8,0	9,1	10,0	11,1
Alvura	71,4	83,8	89,5	90,0	90,6	91,2	91,5	91,4	91,4	91,7	91,8	90,6
Kappa	-	4,2	-	1,3	-	0,81	0,89	0,81	0,87	0,86	0,85	0,89
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	902	-	741	-	664	685	696	698	694	657	667

Apesar do hipoclorito de sódio ser razoavelmente efetivo como agente de branqueamento, ele é considerado um agente não específico, atacando tanto as cadeias de celulose quanto a lignina residual (REEVE, 1983). Assim, com ataque as cadeias de celulose, durante o branqueamento com hipoclorito, observa-se um decréscimo gradual na viscosidade da polpa, fato que pode ser observado em ambas às sequências estudadas.

## 5.2. Efeito do conteúdo de ácidos hexenurônicos na estabilidade de alvura

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da caracterização química e físico-química da amostra de polpa celulósica kraft de eucalipto coletada após estágio de deslignificação com oxigênio e das polpas branqueadas pelas sequências D\*(EP)D<sub>1</sub> e D<sub>0</sub>(EP)D<sub>1</sub> para alvura de 90% ISO.

Tabela 5 - Resultados após deslignificação com oxigênio e do branqueamento para alvura 90%, ISO

Parâmetros	Pré-O <sub>2</sub>	D*(EP)D <sub>1</sub>	D <sub>0</sub> (EP)D <sub>1</sub>
Numero Kappa	10,8	0,8	1,3
Viscosidade, m <sup>3</sup> /kg	965	750	741
Alvura, % ISO	48,9	90,2	90,0
Reversão de alvura, % ISO	-	1,1	2,3
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	57,3	2,3	8,7

Por meio do uso de diferentes sequências de branqueamento, composições químicas distintas foram obtidas entre as polpas no que diz respeito aos teores de ácidos hexenurônicos. Esses ácidos são formados na polpa durante o processo de polpação kraft, onde os ácidos urônicos presentes nas cadeias laterais das xilanas são convertidos em ácidos hexenurônicos, via eliminação do metanol (BUCHERT et al., 2001; GELLERSTEDT & JIEBING, 1996; LAINE et al., 1996).

Na polpa que foi submetida ao estágio inicial com dióxido de cloro a alta temperatura (D\*) observou-se um menor conteúdo de HexA's comparando com a sequência com dióxido de cloro a baixa temperatura (D<sub>0</sub>). A remoção dos HexA's nos estágios de dioxidação pode ser atribuído a hidrólise dos grupos de ácidos hexenurônicos em meio ácido (pH do estágio D na faixa de 2,8-3,0). Aliada ao fato de ser operado em meio ácido, o estágio D\* ainda utiliza elevada temperatura, o que contribui para a eliminação dos HexA's, que são responsáveis pelo consumo de reagentes no branqueamento e instabilidade de alvura (SANTOS & MANFREDI, 2000). No entanto, a hidrólise em meio ácido, mesmo intensificada (60 minutos, 110 °C e pH na faixa de 3,0-3,5), não resulta em completa degradação dos ácidos hexenurônicos em polpas kraft (VENTORIM et al., 2009).

O estágio D\* fundamenta-se no princípio de que a taxa de reação do dióxido de cloro com a lignina é muito mais rápida do que com os HexA's e que a maior parte desse reagente é consumida em reações com a lignina nos primeiros minutos de reação. Os HexA's são eliminados posteriormente, durante a retenção prolongada da polpa em meio ácido e em altas temperaturas devido a hidrólise ácida na qual é submetida (EIRAS, 2002).

A remoção dos HexA's durante o branqueamento é fundamental, uma vez que, esses compostos contribuem para aumentar a reversão de alvura. Buchert et al. (1997) relataram que a tendência de aumento da instabilidade da alvura da polpa é proporcional ao conteúdo de ácidos hexenurônicos presentes na mesma. Na Figura 6 são apresentados os valores de instabilidade da alvura representados pelo número de cor posterior para as polpas branqueadas a alvuras de 90% ISO e o conteúdo de ácidos hexenurônicos. A polpa que foi submetida ao estágio D\*, que apresentou menor conteúdo de HexA's (2,3 mmol/kg), apresentou um menor número de cor posterior (0,134), o que indica uma maior estabilidade de alvura, se comparado a polpa que se utilizou o estágio D convencional, o qual apresentou o teor de ácidos hexenurônicos igual a 8,7 mmol/kg e NCP igual a 0,307. Segundo Cadena et al., (2010), polpas que são previamente tratadas para a remoção de HexA's, consegue-se alta estabilidade de alvura.

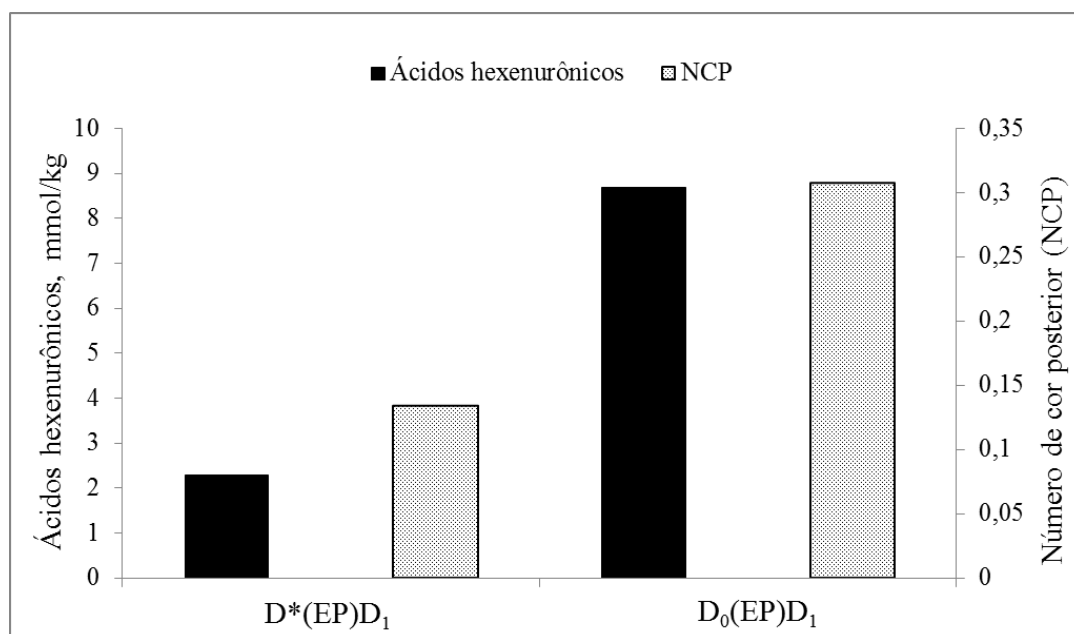


Figura 6 – Relação do conteúdo de ácidos hexenurônicos e a instabilidade de alvura medida através do número de cor posterior.

### 5.3. Efeito do pH no estágio com hipoclorito de sódio no conteúdo de carbonilas e estabilidade de alvura

Os resultados do conteúdo de carbonilas de acordo com o pH no estágio de hipoclorito de sódio (H) são apresentados na Tabela 6 para ambas as sequências de branqueamento: D\*(EP)D<sub>1</sub>H e D<sub>0</sub>(EPD<sub>1</sub>H).

Tabela 6 – Resultados do conteúdo de carbonilas (meq/100g de polpa celulósica) de acordo com o pH no estágio H.

	pH						
	5	6	7	8	9	10	11
<b>D*(EP)D<sub>1</sub>H</b>	8,04	6,72	4,10	2,62	1,31	1,31	0,98
<b>D<sub>0</sub>(EP)D<sub>1</sub>H</b>	3,77	2,78	2,62	0,98	0,65	0,65	0,49

As carbonilas são formadas na polpa através do ataque em meio oxidativo a grupos hidroxilas das cadeias de celulose. Esses carboidratos da polpa celulósica sofrem reações típicas de oxidação e de hidrólise em condições extremas de pH e temperatura, na presença de reagentes de branqueamento (CHIRAT et al., 1997).

Nas duas sequências observou-se variações nos teores de carbonila em função do pH no estágio H, sendo, em pH mais baixos, um maior conteúdo de carbonilas. Segundo Dantas (2012) a dissociação do hipoclorito de sódio depende do pH do meio, o que interfere na formação de grupos carbonilas e grupos carboxílicos no branqueamento com hipoclorito. Pode-se observar que o conteúdo de carbonila (meq/100 gramas de polpa celulósica) foi menor na polpa que foi submetida à sequência D<sub>0</sub>(EPD<sub>1</sub>H para toda faixa de pH estudada.

Segundo Navarro (2004), se uma alcalinidade suficiente for usada, a maior parte do cloro ativo estará presente como hipoclorito e os grupos oxidados formados serão principalmente grupos carboxílicos (pH acima de 9,0). Se o pH cair a valores entre 6,5 a 8,5, o ácido hipocloroso se torna o agente ativo oxidante e grupos carbonila instáveis serão formados, conduzindo a uma degradação excessiva e reversão de alvura. O pH a valores bastantes baixos (abaixo de 1,0) tem-se o cloro como agente ativo oxidante.

A correlação entre o pH e a instabilidade de alvura representados pelo número de cor posterior (NCP) está apresentada na Figura 7. Foi observado que quanto menor o

pH, maior foi o valor de número de cor posterior, o que representa uma maior instabilidade de alvura. Essa instabilidade pode ser atribuída ao fato que, em menores faixas de pH, houve uma maior formação de grupos carbonilas, compostos que favorecem a reversão de alvura.

Pereira & Neves (1997) relataram que as carbonilas, quando expostas ao calor ou à luz, contribuem significativamente para o processo de reversão de alvura, e sugeriram que a interação entre alguns grupos funcionais da polpa com os fatores ambientais promove o aparecimento de precursores que dão origem a grupamentos cromóforos responsáveis pela cor na polpa.

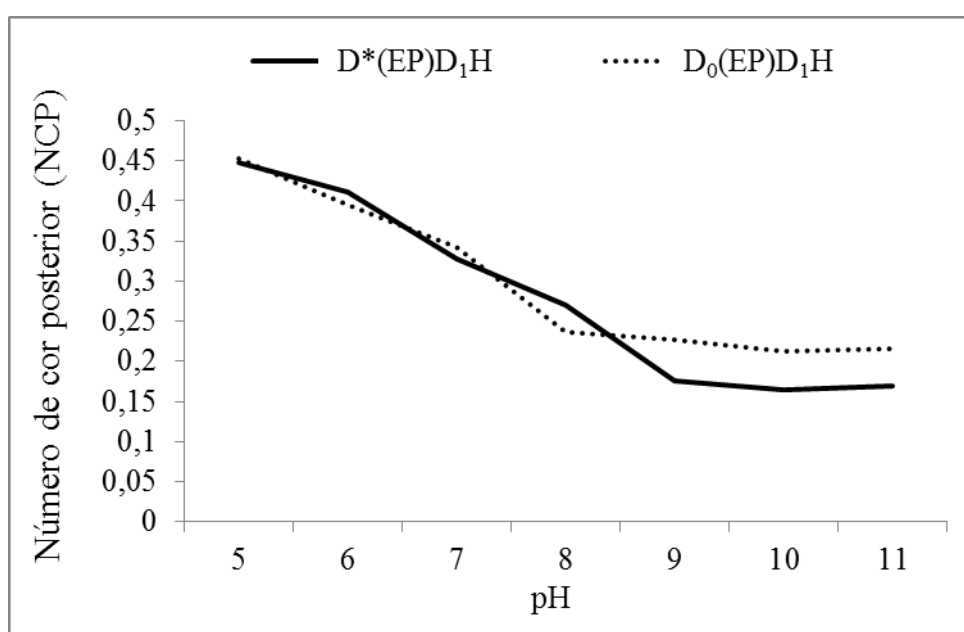


Figura 7 – Efeito do pH na variação do número de cor posterior de polpas branqueadas



## 6. CONCLUSÕES

- Operar o estágio com hipoclorito de sódio em pH mais elevado desfavorecem a formação dos grupos carbonilas, proporcionando assim, uma maior estabilidade de alvura para a polpa celulósica;
- Operar o estágio de dióxido de cloro em altas temperaturas favorece a remoção dos ácidos hexenurônicos e, com isso, proporciona uma maior estabilidade de alvura da polpa;
- A sequência  $D^*(EP)D_1H$  teve a sua estabilidade de alvura menos influenciada pelo teor de carbonilas geradas no estágio de hipoclorito de sódio, enquanto na sequência  $D_0(EP)D_1H$ , o teor de ácidos hexenurônicos foi o que mais influenciou para uma menor estabilidade de alvura (maior NCP em  $D_1$ ).

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel – **Relatório estatístico** 2012/2013. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/re12012.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2014
2. BOUCHARD, J. et al. Brightness reversion and brightness loss in fully bleached kraft pulp: a case study. **Pulp and Paper Canada**, v.101, n.8, p.232-236, 2000.
3. BUCHERT, J.; TENKANEM, M.; TAMMINEN, T. Characterization of carboxylic acids during kraft and super batch pulping. **Tappi Journal**. v.84, n.4, p.1-9, 2001.
4. BUCHERT, J. et al. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. **Tappi Journal**, v. 80, n. 6, p. 165-170, 1997.
5. CADENA, E. M., VIDAL, T., TORRES, A.L. Influence of the hexenuronic acid content on refining and ageing in eucalyptus TCF pulp. **Bioresource Technology**. v.101, p.355-356, 2010.
6. CAZAL, C.M. **Métodos de quantificação de grupos carboxílicos e carbonílicos em polpa de celulose kraft branqueada**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Viçosa, MG: UFV, 2006, 121p.
7. CHIRAT, C. et al. **Yellowing of bleached chemical pulps**. Basic aspects. In: 2<sup>th</sup> CTP Forum, Grenoble, 1997.

8. COLODETTE, J.L. et al. Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos. **O Papel**, v.4, n.18, p.88-111, 2006
  
9. COSTA, M. M. ; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A.; FILHO, C. L. **Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas Kraft branqueada de *Eucalyptus spp.*** In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, VIÇOSA, MG, 2003.
  
10. COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa kraft-O<sub>2</sub> na sua branqueabilidade. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34, São Paulo, 2001. **Anais...** São Paulo, ABTCP, Sessão Técnica II, 2001.
  
11. DANTAS, M. R. **Prospecção das tecnologias para produção de fibra secundária branqueada de celulose por processamento de papel recuperado de pós-consumo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). São Caetano do Sul, SP: Escola de Engenharia Mauá, 2012.
  
12. DENCE, W.C., REEVE, W.D. **Pulp Bleaching Principles and Practice.** Tappi Press,Atlanta, USA, 1996.
  
13. EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J. L.; SILVA, V.L.The role of bound chlorine in the brightness reversion of bleached hardwood kraft pulp. **Quimica Nova**, v.32, n.1, p.51-55, 2009.
  
14. EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J.L. **Investigation of eucalyptus Kraft pulp brightness stability.** Journal pulp and paper science, Canadá,v. 31,n.1, p. 11-13. 2005.
  
15. EIRAS, K.M.M.; **Estudo das causas e da prevenção da reversão térmica de alvura de polpas Kraft de eucalipto.** Tese (Doutorado em Ciência Florestal). Viçosa, MG: UFV, 2005. 190p.
  
16. EIRAS, K.M.M.; **Otimização do estágio de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura.** Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Viçosa, MG: UFV, 2002. 106p.
  
17. FORSSKÄHL, I.; GULLICHSEN; J.; PAULAPURO, H. Brightness reversion. **In: Papermaking science and technology.** (Ed). Atlanta: Tappi Press, p. 277-350, 2000.

18. FORSSKÄHL, I.; TYLLI, H.; OLKKONEN, C. Participation of carbohydrate: derived chromophores in the yellowing of high-yield and TCF pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.26, n.7, p.245-249, 2000.
19. GELLERSTEDT, G.; DAHLMAN, O. **Recent hypotheses for brightness reversion of hardwood pulps**. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, Viçosa, MG, 2003.
20. GELLERSTEDT, G.; JIEBING, L. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, v. 294, p. 41-51, 1996.
21. GUPTA, V. N. Effect of metal ions on brightness, bleachability and colour reversion of groundwood. **Pulp and Paper Magazine of Canadian**, v. 71, n. 18, p. 69-77, 1970.
22. HOLMBOM, B.; GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H; STENIUS, P. Paper and board grades. In: **Papermaking science and technology series**. (Ed). Atlanta: Tappi Press, p.107-169, 2000.
23. JIANG, Z.; LIEROP, B.V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, Atlanta, v.83, n1, 0, 167-175, 2000.
24. LACHENAL, D.; CHIRAT, C.; VIARDIN, M. High temperature chlorine dioxide delignification. A breakthrough in ECF bleaching of hardwood kraft pulps. In: Forum associate members, 3, Grenoble, 1998. **Anais...** Grenoble, CTP, 1998
25. LAINE, B. J.; LÖVGREN, L.; STENIUS, P.; STAFFAN, S. Potentiometric titration of unbleached kraft cellulose fibre surfaces. **Colloids Surf.** v.88, p.277-287, 1996.
26. LAWOKO, M.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. **Biomacromolecules**, v.6, n.34, p. 67-73, 2005.
27. LAWOKO, M.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. **Holzforschung**, v. 57, p.69-74, 2003.
28. LI, J., SEVASTYANOVA, O., GELLERSTEDT, G., The distribution of oxidizable structures in ECF- and TCF-bleached kraft pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.17, n.4, p.415–419, 2002
29. MALTHA, C. R. A. , BARBOSA, L. C. A. , AZEVEDO, M. A. B. AND COLODETTE, J. L. Behavior of Eucalyptus Kraft Pulp Extractives Components

across ECF Bleaching and Their Impact on Brightness Reversion. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.31, n.2, p.103 -120, 2011.

30. MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft.** Tese (Doutorado em Ciência Florestal). Viçosa, MG: UFV, 2004. 136p.
31. NAVARRO, R. M. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Campinas, SP: UNICAMP, 2004. 98p.
32. OLIVEIRA, R. L.; COLODETTE, J.L.; EIRAS, K. M. M.; VENTORIM, G.. The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. **Revista Árvore**, v.30, n.3, p.439-450, 2006.
33. OLIVEIRA, R.L. **Influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas Kraft de eucalipto.** Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Viçosa, MG: UFV, 2004. 87p.
34. PEREIRA, R. S.; NEVES, J. M. Um método simples para determinação de envelhecimento fotoquímico de papéis. **O Papel**, São Paulo, v. 58, n. 8, p. 77-83, 1997.
35. REEVE, D. W. Deslignification Process Variables. In: KOCUREK, M. J. STEVENS, C. F. B. (Ed.) **Pulp and Paper Manufacture**. Montreal, 1983.
36. SANTOS, C.A., MANFREDI, V. Avaliação de Sequências de Branqueamento ECF e TCF com ozônio e Peróxido de Hidrogênio na Bahia Sul Celulose. **O Papel**, v.32, n.4, p. 71-81, 2000.
37. SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: Fundamentals and applications.** (Ed) San Diego: Academic Press, p.185-186, 1993.
38. TANG, W.; LI, X.; ZHAO, J.; YUE, J.; YUE, H., YUNBO, Q.; Effect of microbial treatment on brightness and heat-induced brightness reversion of high-yield pulps. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84 p.1631–1641, 2009
39. TAPPI - Technical association of the pulp and paper industry. **Standard methods of technical association of the pulp and paper industry.** Atlanta, 2002.

40. TRAN, A.V. Thermal yellowing of hardwood Kraft pulp bleached with chlorine species based sequence. **Journal of pulp and paper science**, v.28, n.4, p.115, 2002.
41. VENTORIM, G.; CARASCHI, J.C.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Química Nova**, v.32, n.2, p. 34-38, 2009
42. VENTORIM, G.; COLODETTE, J.L.; EIRAS, K.M. O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas. **O Papel**, v.70, n.8, p.39-50, 2009
43. VENTORIM, M.; COLODETTE, J.; COSTA, M.; BRITO, A.C. Branqueamento ECF e TCF de celulose de fibras secundárias. **Ciência Florestal**, v.9, n.2, p.41-54, 1999
44. VUORINEN, T. et al. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington. **Anais...** Washington, Tappi, 1996, p. 43-51, 1996