

ESTUDO DAS CAUSAS DE REVERSÃO DE ALVURA DE POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO

Kátia M. M. Eiras¹, Jorge Luiz Colodette¹, Ana Márcia M. L. Carvalho¹

(recebido: 26 de novembro de 2004, aceito: 13 de setembro de 2005)

RESUMO: Polpas kraft branqueadas de eucalipto de alta alvura têm apresentado baixa estabilidade de alvura. Na maioria dos casos, as causas do problema não têm sido inteiramente determinadas, o que tem dificultado a implementação de soluções definitivas. Com este estudo, objetivou-se principalmente determinar o perfil de estabilidade de alvura, estágio por estágio, de polpas kraft de eucalipto branqueadas pelas seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD, OA/D(PO)DP, OAD(PO)DD e O(Ze)D(PO). Os testes de reversão induzidos por calor foram realizados em polpas de alvura 90±0,5% ISO pelo método TAPPI UM200. A reversão de alvura da polpa foi analisada após cada estágio e ao final da seqüência de branqueamento. Os resultados indicam que seqüências terminadas com um estágio de peroxidação produzem polpas de maior estabilidade de alvura em relação às terminadas com um estágio de dióxido de cloro. Polpas branqueadas com seqüências convencionais, iniciadas com estágio (DC), apresentam estabilidade de alvura similar àquelas ECF (Elementary chlorine free), iniciadas com estágio D₀. Seqüências ECF iniciadas com estágios a quente resultam em polpa de maior estabilidade de alvura que aquelas iniciadas com estágio D₀ convencional. O perfil de reversão de alvura da polpa nas seqüências de branqueamento indica uma tendência de decrescer nos estágios alcalinos contendo peróxido e crescer nos estágios ácidos contendo dióxido de cloro e/ou cloro.

Palavras-chave: Polpa Kraft branqueada de eucalipto, reversão de alvura, branqueamento ECF.

INVESTIGATION ON THE CAUSES OF EUCALYPTUS KRAFT PULP BRIGHTNESS REVERSION

ABSTRACT: Some high brightness eucalyptus Kraft pulps have shown poor brightness stability. In most cases, the causes have not been identified and permanent solutions have not been found. This work focused on evaluating the brightness stability profile of pulps bleached by in sequences such as O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD, OA/D(PO)DP, OAD(PO)DD and O(Ze)D(PO). Brightness stability tests induced by according to Tappi UM200 procedure on samples bleached to 90±0.5% ISO. Brightness stability was measured after each bleaching stage of the various sequences and expressed as brightness loss in % ISO. The results indicate that pulps bleached with sequences ending with a peroxide stage have higher brightness stability compared to those ending with a chlorine dioxide stage. Pulps bleached with a standard sequence, initiating with a (DC) stage, show brightness stability similar to that of pulp bleached by an ECF (Elementary chlorine free) sequence initiating with a regular D₀ stage. ECF sequences, initiated with hot stages produce pulps with higher brightness stability than sequences initiating with a regular D₀ stage. The profile across the bleaching sequences shows a tendency of increased brightness stability in alkaline stages containing peroxide and decreased stability in those stages containing chlorine and/or chlorine dioxide, paralleling pulp carbonyl group content.

Key words: brightness, eucalyptus kraft pulps, brightness instability, pulp bleached ECF.

1 INTRODUÇÃO

Algumas polpas de eucalipto de altas alvuras têm apresentado baixa estabilidade de alvura. Na maioria dos casos, as causas do problema não têm sido inteiramente determinadas, o que tem dificultado a implementação de soluções definitivas.

Para Forsskåhl et al. (2000), a indução ao amarelecimento da polpa está fundamentada em reações com a lignina residual e com os carboidratos. A contribuição dos cromóforos derivados de carboidratos deve ser investigada em conexão com

o amarelecimento de polpas químicas, enquanto que a contribuição da lignina está mais relacionada ao amarelecimento de polpas mecânicas.

A reversão de alvura de polpa branqueada é induzida pela luz e/ou calor. A intensidade da reversão depende de fatores ambientais e da natureza química da polpa, a qual é influenciada pela matéria-prima, processo de fabricação, etc. A importância dos seguintes fatores já foi relatada: (1) tipo de madeira (COLODETTE et al., 2003; FORSSKÅHL, 2000); (2) tipos de cozimento e de polpa (RAPSON & SPINNER, 1979; SMIT, 1993); (3) tipo de seqüência

¹ Departamento de Engenharia Florestal – Universidade Federal de Viçosa – Campus Universitário – 36.571-000 – Viçosa, MG – katia@vicosa.ufv.br; colodett@ufv.br; Ana.Marcia@ufv.br

de branqueamento e arranjo dos estágios (CHIRAT et al., 1997); (4) tipo e dosagem de reagente (SAVOIE & TESSIER, 2001); (5) teores de lignina (GIANQIANG-HUANG et al., 2001; MATEO et al., 2001) e de lignina precipitada (MATEO et al., 2003); (6) resinas (GULLICHSEN & SÖDERHJELM, 1984); (7) complexos lignina-carboidrato (COSTA & COLODETTE, 2001; GELLERSTEDT et al., 2003); (8) hemiceluloses e grupos urônicos (VUOURINEN et al., 1999); (9) grupos oxidados tipo carbonila (GELLERSTEDT et al., 2003; RAPSON & HAKIM, 1957; SJÖSTRÖM & ERIKSSON, 1968) e (10) metais (GELLERSTEDT et al., 1983, citado por MCLELLAN et al., 1990; RAPSON & SPINNER, 1979; SMIT, 1993). Por outro lado, a padronização do procedimento de reversão de alvura no qual, o tempo de exposição, pH, teor de matéria seca no material a ser testado e o número de repetições necessárias para uma amostra-teste foi recentemente estudado por Colodette et al. (2003).

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. O grupo terminal aldeídico e os grupos hidroxilas das cadeias de carboidratos são atacados em meio oxidativo, formando carboxilas e carbonilas, respectivamente. Os grupos carbonilas são considerados responsáveis pela reversão de alvura da polpa quando exposta ao calor ou à luz. Já os grupos carboxilas, em especial os localizados no C6, causam reversão quando expostos ao calor. Contudo, o efeito do grupo funcional específico, quer seja carbonila ou carboxila, na estabilidade de alvura ainda não é bem conhecido (CHIRAT et al., 1997).

Os processos de polpação e branqueamento levam a formação de pentoses, hexoses e ácidos hexenurônicos, e estes aos derivados de fenol, enol e furano. De acordo com Buchert et al. (1997), a reversão de alvura é proporcional ao conteúdo de ácidos hexenurônicos (AHex's) na polpa, que pode ser reduzido com um tratamento de hidrólise (HENRICSON, 1997). Theander (1987), citado por Forsskåhl (2000), mostrou que os derivados fenol, enol e furano podem ser precursores de cor, mas os ácidos glicourônico e redúctico e seus produtos de conversão apresentam potencial de amarelecimento ainda maior.

Mais recentemente, Gellerstedt et al. (2003)

citam que nem os ácidos hexenurônicos (AHex's) presentes nas xilanas, nem as estruturas oxidadas tipo não-ligninas (carboxilas e carbonilas na celulose) contribuem, na sua origem, para a cor da polpa. Mas, significativa mudança pode ser observada no conteúdo destes componentes durante o branqueamento, sendo essas mudanças talvez responsáveis pela reversão de alvura. Os autores citam que é no estágio de deslignificação com oxigênio que ocorre o aumento de estruturas oxidadas tipo não-ligninas, porém o conteúdo de AHex's permanece inalterado.

A reversão de alvura pode ocorrer durante o processo de branqueamento se os agentes de branqueamento forem consumidos antes da polpa ser resfriada e neutralizada (SAVOIE & TESSIER, 2001). De acordo com Smit (1993), seqüências contendo dióxido de cloro produzem polpas de boa estabilidade de alvura. O dióxido de cloro reage especificamente com a lignina, gerando pequenas quantidades de grupos oxidados, porém alguma reversão pode ocorrer em estágios C/D. Entretanto, Alfredsson et al. (1961), Sjöström (1975) e Timel (1961), citados por Fengel & Wegener (1984), afirmam que grupos de ácidos urônicos e de ácidos glicourônicos são formados durante a deslignificação com dióxido de cloro.

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

Objetivou-se com este estudo determinar as causas e o perfil da instabilidade de alvura, estágio por estágio do branqueamento, de polpas kraft de eucalipto produzidas pelas seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD, OA/D(PO)DP, OAD(PO)DD e O(Ze)D(PO).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada polpa kraft industrial de eucalipto com as seguintes características: número kappa 14,0, viscosidade 1081 dm³/kg, alvura 32,4% ISO e conteúdo de AHex's 60 mmol/kg.

Os estágios de pré-deslignificação com oxigênio (O), de extração oxidativa (PO) e de hidrólise ácida (A) foram realizados em reator/misturador Quantum - modelo Mark V (reator de teflon). O branqueamento com cloro, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacos de polietileno. O branqueamento com ozônio foi realizado em alta consistência (40%) num reator de vidro acoplado ao ozonizador Sumitomo SG-01A e, posteriormente, a polpa foi submetida a um estágio de extração de curta duração com NaOH. Em todos os estágios, o licor de branqueamento foi adicionado à polpa em temperatura ambiente, misturado à polpa, sendo o material resultante mantido durante o tempo desejado na temperatura previamente estabelecida conforme descrito na Tabela 1. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de oxidante. A lavagem da polpa após todos os estágios de branqueamento foi efetuada simulando-se um

filtro a vácuo operando com fator de diluição 2, com consistência de entrada de 2% e de saída de 12,5%. Todos os estágios de branqueamento foram efetuados em duplicata.

Ao final do branqueamento, a consistência da polpa foi reduzida para 0,3% e o pH ajustado para 5,5-6 com $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ou SO_2/NaOH . Foram confeccionadas manualmente 10 folhas para cada estágio de branqueamento, que foram condicionadas em sala climatizada ($50 \pm 2\%$ UR e 23 ± 1 °C) por 12 horas. Após climatização, as folhas feitas manualmente apresentavam teor de umidade de 9-10%. Os testes de reversão foram realizados nas 10 folhas feitas a mão, seguindo norma TAPPI UM 200 (4 h, 105 ± 3 °C, 0% UR). As análises da polpa foram realizadas pelas normas TAPPI (TAPPI um 245 – número KAPPA, TAPPI T 230 om 82 – viscosidade e TAPPI T525 om 86 – alvura) enquanto que as análises dos licores residuais de branqueamento seguiram o procedimento de Kraft (1967).

Tabela 1 – Condições gerais de branqueamento.

Table 1 – General bleaching conditions.

Condições	Pré-O ₂	1º Estágio de Branqueamento							Estágio (PÓ)	Estágio D ₁	Último Estágio de Branqueamento		
	O	(DC)	D ₀	D _{HT}	A/D	A	D ₀	(Ze)	(PO)	D ₁	D ₂	P	(PO)
Consistência, %	10	4	10	10	10/10	10	10	40/10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	50	50	95	95/95	95	50	50/70	85	70	70	70	95
Tempo, min.	120	30	60	120	120/120	120	60	1/15	60	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4								3				3
Fator Kappa		0,2	0,2	0,2	0,2		0,2						
ClO ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂		5,9	19,5	19,5	19,5		19,5			5	1-3		
Cl ₂ , kg/t.a.s.como Cl ₂		13,7											
O ₂ , kg/t.a.s.	20								6				4
O ₃ , kg/t.a.s.								4					
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.									6			2-8	15
MgSO ₄ , kg/t.a.s como Mg ⁺²									0,15				
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.			3,5	2,0	11	11		16			3		
NaOH, kg/t.a.s.	15				1		2	12	13	2		4	9

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Processo de Branqueamento versus Estabilidade de Alvura

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados médios de reversão de alvura das polpas branqueadas pelas 10 seqüências, medidas pela redução da alvura (DR_{457}), pelo número de cor posterior (NCP) e pelo aumento da coordenada de cor b^* (Db^*). Nota-se que os parâmetros DR_{457} e NCP apresentam relação direta entre si, o que seria esperado tendo em vista que as alvuras finais das polpas branqueadas são similares. A relação entre DR_{457} e NCP se modifica quando se comparam polpas com alvuras iniciais diferentes; o parâmetro (Db^*) não apresentou boa relação com DR_{457} e NCP. Em geral, os valores de Db^* foram maiores para as polpas branqueadas com seqüências contendo estágio final de peroxidação, contrariamente ao observado em relação aos valores de DR_{457} e NCP.

Nota-se, na Tabela 2, que as seqüências terminadas com estágio final de peroxidação apresentaram maior estabilidade de alvura. Este fato é reconhecido e, geralmente, explicado com base na

solubilização de certas substâncias que causam a reversão, pelo álcali presente na etapa de branqueamento com peróxido (FORSSKÅHL, 2000).

Tais substâncias não seriam solúveis nas condições ácidas do estágio de dioxidação. Outros autores têm postulado que o peróxido de hidrogênio é capaz de reagir com grupos carbonilas da polpa, assim minimizando a reversão (ANDERSON & AMINI, 1996; LACHENAL & NGUYEN-THI, 1993).

Para as polpas branqueadas com seqüências terminando com estágio final de dioxidação, maiores níveis de reversão foram observados naquelas iniciadas com estágio (DC) e D_0 , seguidas daquelas iniciadas com estágio AD, A/D e D_{HT} . O fato desses estágios realizados em pH ácido e a quente terem minimizado os níveis de reversão encontra amplo respaldo na literatura e, é explicado pelo efeito positivo das suas condições operacionais (pH ácido, alta temperatura e longo tempo de reação) na eliminação de ácidos hexenurônicos da polpa (BUCHERT et al., 1997; EIRAS & COLODETTE, 2003; RAGNAR & DAHLLOF, 2002).

Tabela 2 – Valores de alvura final da polpa e de reversão de alvura medida pelo NCP, Δb^* e ΔR_{457} .

Table 2 – Final pulp brightness and reversion values measured by NCP, Δb^* e ΔR_{457} .

Seqüência	Alvura, % ISO	NCP ¹	Δb^* ²	ΔR_{457} , % ISO
O(DC)(PO)DD	90,0	0,54	1,10	3,8
O(DC)(PO)DP	90,3	0,17	1,69	1,4
OD(PO)DD	90,2	0,52	1,69	3,7
OD(PO)DP	90,3	0,18	1,75	1,5
OD _{HT} (PO)DD	90,3	0,37	0,85	2,8
OD _{HT} (PO)DP	90,5	0,22	0,92	1,8
AO/D(PO)DD	90,4	0,27	0,83	2,2
AO/D(PO)DP	90,0	0,22	1,65	1,7
OAD(PO)DD	90,4	0,27	0,82	2,2
O(Ze)D(PO)	90,2	0,06	0,44	0,5

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

² variação da coordenada de cor b^* .

Deve ser mencionado que a prática industrial sugere que seqüências iniciadas com estágio (DC) produzem polpas com menores níveis de reversão que aquelas iniciadas com estágio D_0 . Nesse estudo, essa tendência não foi observada, o que pode ser explicado pelo baixo fator kappa empregado (0,20), em se tratando de polpa de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio, e pelo baixo nível de substituição de dióxido por cloro (30%).

No caso das seqüências terminando com estágio final de peroxidação foi observado maior nível de reversão nas seqüências iniciadas com estágios a quente A/D e D_{HT} em relação àquelas iniciadas com os estágios (DC) e D_0 . Esta tendência, apesar de real carece de uma explicação adequada para o fenômeno.

Pode-se observar que a seqüência O(Ze)D(PO) foi a que apresentou o nível mais baixo de reversão dentre todas, fenômeno que pode ser explicado pela presença do ozônio na seqüência ou pelo forte estágio de peroxidação utilizado como último estágio de branqueamento.

3.2 Causas da Reversão de Alvura

3.2.1 Requerimento de oxidantes para branqueamento

Os consumos totais de oxidantes, em

quilograma de cloro ativo por tonelada de polpa absolutamente seca, necessários para branquear a polpa até 90-90,5% ISO de alvura, estão também apresentados na Tabela 3. Os resultados mostram que a demanda total de cloro ativo variou de 36-47,6 kg/tas de polpa para as várias seqüências, sendo o menor valor para a seqüência $OD_{HT}(PO)DD$ e o maior para a seqüência O(Ze)D(PO). Independente de se terminar com estágios finais de dioxidação ou peroxidação, a seqüência com o estágio inicial D_{HT} consumiu cerca de 7% menos cloro ativo que aquela com o estágio inicial D_0 , o que está de acordo com a literatura (EIRAS & COLODETTE, 2003; RAGNAR & DAHLLOF, 2002). Por outro lado, a seqüência O(DC)(PO)DP apresentou consumo total de cloro ativo cerca de 5% inferior ao da OD(PO)DP, embora essas seqüências tivessem apresentado consumos similares, quando terminadas com estágio D final. As seqüências iniciadas com estágio de hidrólise ácida AD e A/D e, terminadas com dioxidação apresentaram consumos de reagentes similares aos das seqüências com estágio D_0 inicial, sendo que a seqüência iniciada com A/D e finalizada em P apresentou consumo 5% maior que a referência.

Tabela 3 – Requerimento de reagentes químicos para atingir alvura 90-90,5% ISO e viscosidade da polpa branqueada com as várias seqüências.

Table 3 – Chemical requirement to bleach the pulp to 90-90,5% ISO with various sequences and final pulp viscosities .

Seqüência	Cl ₂ ou O ₃ , kt/tas	ClO ₂ c/Cl ₂ , kg/tas	H ₂ O ₂ , kg/tas	Cl ₂ ativo Total*, kg/tas	Viscosidade dm ³ /kg	ΔR ₄₅₇ , % ISSO
O(DC)(PO)DD	13,7	12,9	6,0	39,1	897	3,8
O(DC)(PO)DP	13,7	10,9	7,0	39,2	893	1,4
OD(PO)DD	-	26,5	6,0	39,0	907	3,7
OD(PO)DP	-	24,5	8,0	41,2	899	1,5
OD _{HT} (PO)DD	-	23,5	6,0	36,0	805	2,8
OD _{HT} (PO)DP	-	21,5	8,0	38,2	799	1,8
OA/D(PO)DD	-	26,5	6,0	39,0	833	2,2
OA/D(PO)DP	-	24,5	8,0	41,2	852	1,7
OAD(PO)DD	-	26,5	6,0	39,0	825	2,2
O(Ze)D(PO)	4,0	6,3	15,0	47,6	625	0,5

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

Para se atingir a alvura 90-90,5% ISO, com a seqüência ECF-light, O(Ze)D(PO), foi necessária a aplicação de alta carga de peróxido de hidrogênio no estágio final de peroxidação, sendo esta a seqüência que apresentou a maior demanda de oxidantes. Nota-se que as dosagens de peróxido de hidrogênio e de ozônio foram convertidas em cloro ativo total, utilizando-se dos fatores 2,09 e 2,5, respectivamente.

Embora tenha ocorrido diferenças nos consumos de reagentes entre as várias seqüências, elas não são suficientemente grandes para explicar as significativas diferenças na estabilidade de alvura das polpas por elas branqueadas. De fato, a seqüência que apresentou o maior consumo de cloro ativo total foi a que resultou em polpa branqueada de maior estabilidade, contrariamente ao esperado, já que o excesso de oxidantes, em princípio, gera fontes de instabilidade de alvura. Portanto, o aspecto consumo de reagentes não pode ser considerado na interpretação dos resultados de reversão de alvura.

3.2.2 Viscosidade da polpa branqueada

Verifica-se na Tabela 3 que, exceto a seqüência iniciada com o ozônio, não houve diferenças significativas entre as viscosidades finais das polpas branqueadas, indicando que os níveis de degradação dos carboidratos foram aproximadamente os mesmos. Degradação excessiva dos carboidratos pode causar

reversão de alvura devido à oxidação dos carboidratos (oxicelulose). Entretanto, em nenhum dos casos foi observado degradação excessiva dos carboidratos, exceto talvez no caso da polpa branqueada com ozônio inicial, a qual apresentou a maior estabilidade de alvura. Por outro lado, as polpas de maior viscosidade, branqueadas por seqüências iniciadas com estágios (DC) e D_0 foram as que apresentaram menor estabilidade de alvura. Entretanto, essa tendência de maior viscosidade/menor estabilidade de alvura não se verifica no caso da seqüência iniciada com o estágio D_{HT} a qual resultou em viscosidade relativamente baixa e reversão de alvura superior às das seqüências iniciadas com estágios AD e A/D, que resultaram em maiores viscosidades. Portanto, a viscosidade da polpa por si só não é capaz de explicar o fenômeno da reversão de alvura.

3.2.3 Conteúdo de metais da polpa

Na Tabela 4, estão apresentados os teores de metais das polpas marrons e branqueadas nas várias seqüências. Em comparação ao conteúdo de metais presente na polpa original (marrom), as polpas branqueadas por seqüências com estágios D finais apresentaram alta remoção de metais, principalmente manganês e cálcio. Essas seqüências também foram eficientes na eliminação do ferro, sendo que a seqüência que menos atuou na remoção deste

Tabela 4 – Conteúdo de metais na polpa branqueada nas várias seqüências em mg/kg.

Table 4 – Metal ion contents of pulps bleached with various sequences in mg/kg.

Seqüência	Fe	Cu	Ca	Mg	Mn	ΔR_{457} , % ISO
O(DC)(PO)DD	7,8	0,3	11	9,0	0,19	3,8
O(DC)(PO)DP	10	0,8	208	104	0,89	1,4
OD(PO)DD	10	0,6	77	14	0,55	3,7
OD(PO)DP	15	0,3	239	79	1,8	1,5
OD _{HT} (PO)DD	8,8	0,6	94	20	0,76	2,8
OD _{HT} (PO)DP	11	1,0	310	118	1,4	1,8
OA/D(PO)DD	7,8	0,2	82	26	0,68	2,2
OA/D(PO)DP	8,5	0,7	196	72	1,1	1,7
OAD(PO)DD	8,0	0,9	64	23	1,0	2,2
O(Ze)D(PO)	12	0,8	215	19	1,0	0,5
Polpa Original	19	0,6	1167	96	8,4	-

elemento e, dos demais metais foi a OD(PO)DP. A seqüência que melhor removeu metais foi a O(DC)(PO)DD, exceto para o cobre, o que é explicado pela condição fortemente ácida do estágio (DC). Contrariamente ao que foi mostrado em outro estudo (DEVENYNS & CHAUVEHEID, 1997), os estágios ácidos a quente AD, A/D e D_{HT} não se mostraram grandemente efetivos na remoção de metais da polpa investigada, em relação ao estágio D. Note-se que o aumento do teor de magnésio durante o branqueamento é explicado pelo uso de sulfato de magnésio no estágio (PO).

Ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺) e cobre tem sido considerados os metais mais maléficos à estabilidade de alvura de polpas branqueadas, especialmente aquelas produzidas por processos mecânicos (JANSON & FORSSKÅHL, 1989). Entretanto, os resultados apresentados na Tabela 4 não mostram nenhuma relação entre teor de ferro e cobre e reversão de alvura. De fato, aparentemente, não foi observado relação entre o conteúdo dos metais e reversão de alvura. A ausência dessa relação pode ser explicada considerando-se que uma fração muito significativa dos metais da polpa kraft é removida durante os estágios ácidos de branqueamento, sendo a fração remanescente de

importância limitada.

3.2.4 Química Fina da Polpa Branqueada

Como análises químicas finas subentendem-se o número de permanganato (NP) e os teores de lignina solúvel (LS), carbonilas, carboxilas, ácidos hexenurônicos (AHex's), xilanas e alógenos orgânicos (OX) da polpa branqueada. Observa-se na Tabela 5 que os valores de NP e LS apresentam uma certa tendência de relação direta, não sendo perfeita tendo em vista que os AHex's são também quantificados no teste de NP. De qualquer forma, é importante notar que não se verificou uma boa relação entre NP, LS ou AHex's com a reversão de alvura. Por exemplo, a polpa branqueada pela seqüência O(DC)(PO)DD apresentou baixíssimos níveis de NP, LS e AHex's e alto nível de reversão. Exatamente o oposto foi observado para a seqüência OD(PO)DP.

A maior remoção de AHex's deu-se nas seqüências O(DC)(PO)DD (0,08 mmol/kg) seguida de OAD(PO)DD (1,1 mmol/kg), porém pode-se observar que a reversão de alvura da polpa branqueada pela última seqüência é maior que da seqüência OA/D(PO)DD, na qual um estágio de lavagem foi suprimido.

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

Table 5 – Fundamental chemistry of pulps bleached to 90-90,5% ISO with various sequences.

Seqüências	AHex's mmol/kg	C=O ¹ g Cu ₂ O/100g	COOH ² meq/100g	NP ³	LS ⁴ , %	Xilanas, %	OX, mg/kg	ΔR ₄₅₇ , % ISO
O(DC)(PO)DD	0,08	0,36	5,5	0,2	0,07	13,6	310	3,8
O(DC)(PO)DP	0,42	0,24	5,9	0,5	0,12	13,0	284	1,4
OD(PO)DD	5,10	0,28	5,1	1,0	0,13	13,0	182	3,7
OD(PO)DP	15,9	0,16	7,0	1,9	0,16	12,9	136	1,5
OD _{HT} (PO)DD	2,76	0,28	5,5	0,5	0,11	12,8	165	2,8
OD _{HT} (PO)DP	12,2	0,20	6,1	1,4	0,14	12,7	81	1,8
OA/D(PO)DD	6,40	0,26	5,3	1,1	0,16	13,2	139	2,2
OA/D(PO)DP	15,4	0,19	6,6	1,8	0,20	13,2	86	1,7
OAD(PO)DD	1,10	0,26	5,5	0,4	0,14	13,2	119	2,2
O(Ze)D(PO)	7,60	0,46	7,0	1,1	0,10	13,6	22	0,5

¹ grupos carbonilas; ² grupos carboxilas; ³ número de permanganato e ⁴ lignina solúvel.

Para a seqüência (Ze)D(PO) foram identificados baixos valores de NP e LS e maiores valores de AHex's comparativamente à seqüência OD(PO)DD, no entanto essa seqüência apresentou a menor reversão de alvura dentre todas. Note que as polpas branqueadas por seqüências terminadas com P final apresentaram maiores teores de AHex's que aquelas terminando em D final, indicando que o dióxido funciona ativamente na remoção destes ácidos no final do branqueamento e, que eles não são fatores preponderantes na estabilidade de alvura da polpa.

Os resultados discutidos anteriormente, sugerem que os parâmetros NP, LS ou AHex's, isoladamente, não explicam o fenômeno da reversão de alvura. Por outro lado, a variação no conteúdo de xilanas das polpas branqueadas pelas várias seqüências foi pouco significativa, o que não permite fazer inferências sobre estas variáveis.

O teor de grupos carbonila também não apresentou boa correlação com a reversão de alvura, se comparado dentro de seqüências terminadas com D final ou P final. Por exemplo, as polpas branqueadas pelas seqüências O(DC)(PO)DD e OD(PO)DD apresentaram reversões da alvura similares, embora a segunda possuísse um teor de grupos carbonilas 38% menor. Vale ressaltar, no entanto, que a polpa branqueada pela seqüência OD(PO)DD possuía um teor de AHex's 98% superior ao da seqüência O(DC)(PO)DD. Portanto, o impacto na reversão causado pelo menor teor de carbonilas pode ter sido mascarado pelo maior teor de AHex's. Essa hipótese parece ser confirmada no caso da polpa branqueada pela seqüência OD_{HT}(PO)DD que apresentou menor reversão de alvura que as outras duas previamente discutidas e, incidentemente, apresentou teor de carbonilas similar ao da seqüência OD(OP)DD, mas um teor de AHex's 46% inferior. Tais resultados indicam que a reversão pode ser um fenômeno causado pela combinação de carbonilas e AHex's presentes na polpa branqueada.

No caso das seqüências terminando com um estágio de peroxidação, também não há uma forte relação entre teor de carbonilas e reversão de alvura, pois a polpa branqueada pela seqüência com maior teor de carbonilas, O(Ze)D(PO), foi a que apresentou a menor reversão da alvura. Deve ser notado que a polpa branqueada por essa seqüência tinha ainda um teor razoável de AHex's.

Um fato que aponta na direção dos grupos carbonilas como principais causadores da reversão de alvura é que as seqüências terminadas com P final produziram, sistematicamente, polpas com menor reversão e menor conteúdo de grupos carbonilas, em relação às seqüências terminadas com D final. Como o peróxido de hidrogênio é reconhecido como um destruidor de grupos carbonila (ANDERSON & AMINI, 1996; LACHENAL & NGUYEN-THI, 1993), parece consistente essa tendência observada. O fato do peróxido de hidrogênio reagir com as carbonilas pode ser comprovado de duas formas na Tabela 5: (1) pela redução do conteúdo destas e (2) pelo aumento do conteúdo de grupos carboxila. Sistematicamente, o teor de grupos carboxila aumentou nas seqüências contendo P final. Ademais, o impacto negativo das carbonilas na reversão foram observados por outros autores (LACHENAL & NGUYEN-THI, 1993; RAPSON & HAKIN, 1957; RAPSON & SPINNER, 1979; RAPSON et al., 1989; SJÖSTRÖM & ERIKSSON, 1968; TRAN, 2002).

Entretanto, a teoria da carbonila como causa principal da reversão é destruída no caso da seqüência O(Ze)D(PO) que produziu polpa com máxima estabilidade de alvura e ao mesmo tempo com o mais alto teor de grupos carbonilas.

O conteúdo de grupos carboxilas da polpa não apresentou forte relação com a reversão de alvura. Dentre as seqüências terminadas com D final, as que se iniciaram com (DC) e D_{HT} apresentaram teores iguais de ácidos carboxílicos e reversão de alvura diferentes. Note que os teores de AHex's são contabilizados dentro dos grupos carboxilas, e os valores destes foram maiores para a seqüência iniciada com D_{HT}, e A/D e (Ze) em relação às iniciadas com (DC). Para as seqüências terminadas com estágio de peroxidação, os teores de grupos carboxilas foram, em geral, mais altos que no caso anterior, mas também não apresentaram tendência clara em relação à reversão. Nesse caso, as polpas com maiores teores e grupos carboxilas tinham também os maiores teores de AHex's.

Os teores de halogêneos orgânicos também não apresentaram relação com a reversão de alvura, se forem comparadas às seqüências terminadas com estágio de peroxidação. Por exemplo, a polpa branqueada pela seqüência O(DC)(PO)DP apresentou reversão similar a da seqüência

OD_{HT}(PO)DP, embora esta última apresentasse teor de OX cerca de 3 vezes menor. No caso das seqüências terminadas com estágio de dioxidação, houve relação indireta entre OX e reversão, mas isto se deve, provavelmente, a uma coincidência. Certamente, os valores de OX sofrem influência do cloro ativo total aplicado no branqueamento como haveria de se esperar. Em geral, as polpas branqueadas pelas seqüências com estágio de peroxidação apresentaram menores teores OX, sendo este fato explicado pela extração dessas substâncias em condições alcalinas.

3.3 Estudo da reversão de alvura estágio por estágio do branqueamento

Os comportamentos, estágio por estágio de branqueamento, da reversão de alvura e da química fina das polpas branqueadas pelas seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD, OA/D(PO)DP, OAD(PO)DD e (Ze)D(PO), estão apresentados nas Figuras 1 a 10.

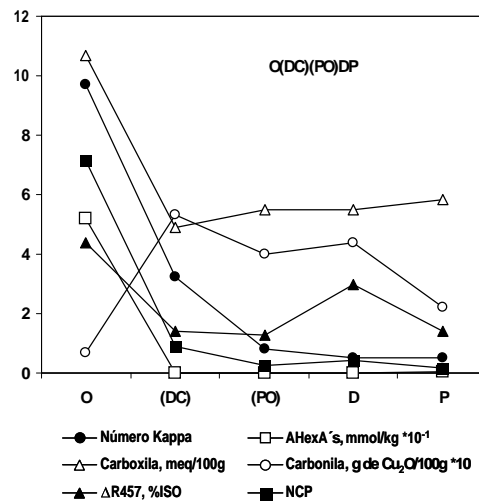


Figura 2 – Seqüência O(DC)(PO)DP.

Figure 2 – Sequence O(DC)(PO)DP.

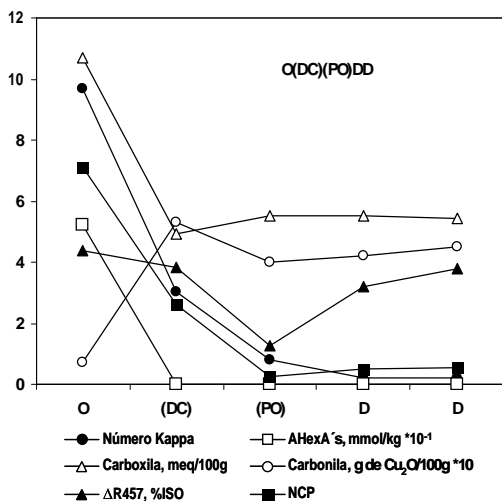


Figura 1 – Seqüência O(DC)(PO)DD.

Figure 1 – Sequence O(DC)(PO)DD.

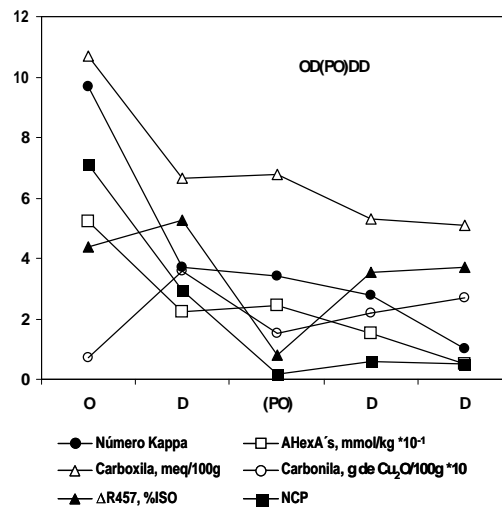


Figura 3 – Seqüência OD(PO)DD.

Figure 3 – Sequence OD(PO)DD.

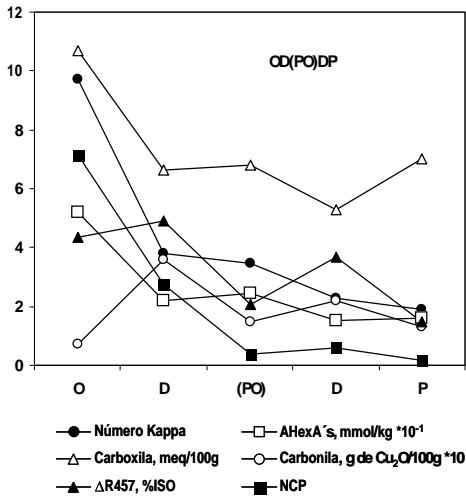


Figura 4 – Sequência OD(PO)DP.
 Figure 4 – Sequence OD(PO)DP.

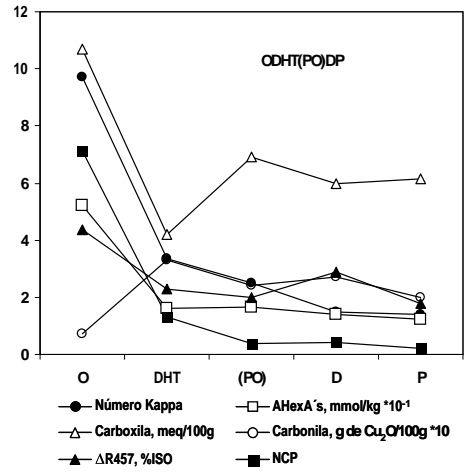


Figura 6 – Sequência OD_{HT}(PO)DP.
 Figure 6 – Sequence OD_{HT}(PO)DP.

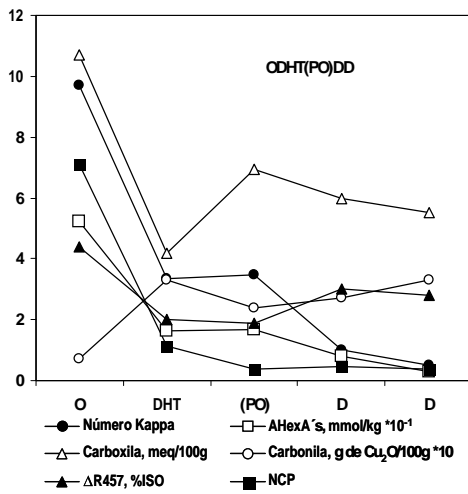


Figura 5 – Sequência OD_{HT}(PO)DD.
 Figure 5 – Sequence OD_{HT}(PO)DD.

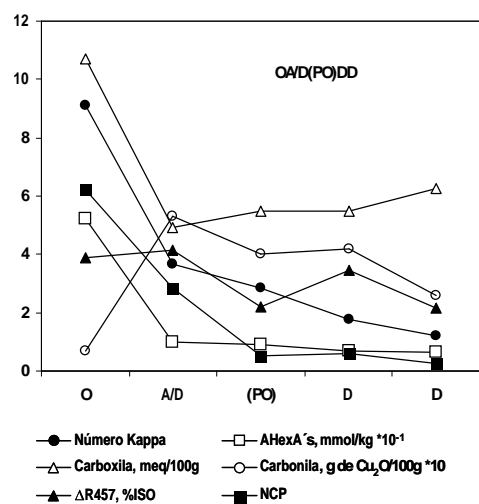


Figura 7 – Sequência OA/D(PO)DD.
 Figure 7 – Sequence OA/D(PO)DD.

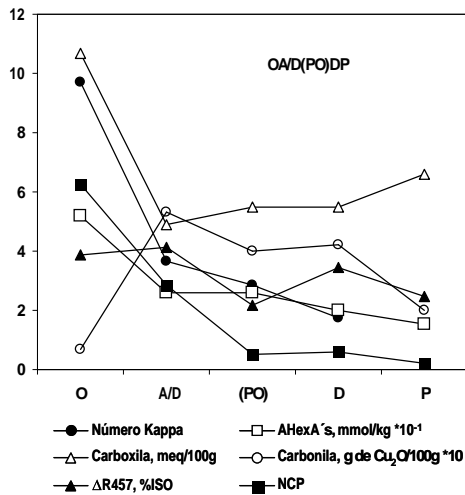


Figura 8 – Seqüência OA/D(PO)DP.

Figure 8 – Sequence OA/D(PO)DP.

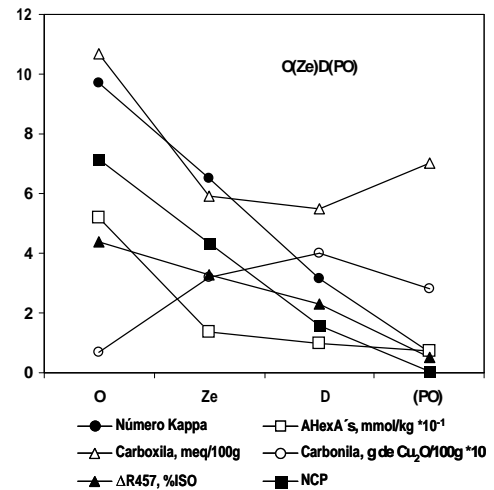


Figura 10 – Seqüência O(Ze)D(PO).

Figure 10 – Sequence O(Ze)D(PO).

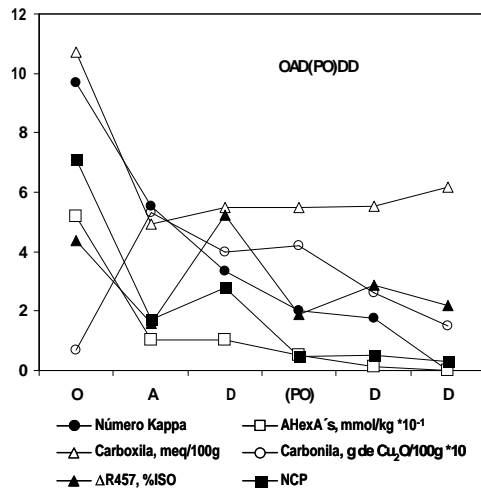


Figura 9 – Seqüência OAD(PO)DD.

Figure 9 – Sequence OAD(PO)DD.

Observa-se em todas as figuras, independentemente da seqüência de branqueamento, que a reversão de alvura, medida pelo valor de DR_{457} , é máxima após o estágio de deslignificação com oxigênio, decresce moderadamente após o primeiro estágio de branqueamento (DC, D ou D_{HT}), decresce significativamente após o segundo estágio (PO), cresce significativamente após o terceiro estágio (D_1), cresce ainda mais após o quarto estágio se este for ácido (D_2), mas decresce significativamente após o quarto estágio se ele for alcalino (P).

A polpa após a etapa de deslignificação com oxigênio (kappa 9,7) contém ainda certa quantidade de lignina que é, reconhecidamente, um grande causador de reversão de alvura e, por isso ela reverte muito. De fato, o número de cor posterior da polpa deslignificada com oxigênio é da ordem de 7,0, indicando extrema instabilidade de alvura. Lembrando que o NCP leva em conta a alvura inicial da polpa, para fazer o cálculo da reversão, sendo esta a forma mais correta de expressar a reversão quando comparado polpas de alvuras iniciais diferentes.

Note também que a polpa após a deslignificação com oxigênio contém a quase totalidade dos AHex's originalmente presentes na polpa marrom, baixíssimo teor de carbonilas e elevado teor de grupos carboxila. Os grupos carboxila estão presentes nos AHex's e na lignina residual que foi oxidada durante a deslignificação com oxigênio - unidades terminais contendo ésteres de ácidos mucônicos e de outros ácidos dicarboxílicos.

Quando é realizado o primeiro estágio de branqueamento (DC, D, A/D, AD, D_{HT} ou Ze), uma fração substancial da lignina e dos AHex's é removida (kappa 3-4) e com ela também os ácidos carboxílicos, sendo o kappa resultante composto de uma pequena fração de lignina, AHex's, grupos carbonila etc. Por isso, a reversão de alvura cai substancialmente nesta etapa, o que é observado pelo valor de R₄₅₇ e muito mais precisamente pelo valor do NCP.

No segundo estágio de branqueamento (PO) ocorre uma redução drástica da reversão da alvura, o que é explicado pela remoção não somente da pequena fração de lignina remanescente, mas também de grupos carbonilas da polpa. A evidência da remoção de grupos carbonilas no estágio (PO) é a diminuição do seu conteúdo e o aumento do conteúdo de grupos carboxila da polpa nesta etapa.

No terceiro estágio de branqueamento (D₁) ocorre significativo aumento da reversão da alvura, o que é de certa forma surpreendente, já que a fração residual de lignina e de ácidos hexenurônicos da polpa foi decrescida ainda mais nesta etapa. Aparentemente, a explicação para o fenômeno está no aumento do teor de grupos carbonila da polpa nesta etapa, com conseqüente aumento do teor de grupos carboxila em quase todos os casos.

No último estágio de branqueamento, quando este foi efetuado com dióxido de cloro (D₂), ocorreu ligeiro aumento da reversão ou esta permaneceu estável (Figuras 1, 3, 5 e 7). Igualmente esse resultado é, aparentemente, contraditório, visto que à medida que se prossegue na seqüência de branqueamento, mais lignina e ácidos hexenurônicos são removidos e, portanto, a reversão deveria diminuir. Entretanto, avaliando-se os resultados de carbonila, verifica-se ligeiro aumento também após o estágio D₂.

Quando o último estágio foi realizado com peróxido, houve decréscimo significativo da reversão da alvura em todos os casos (Figuras 2, 4, 6 e 8). O

decrécimo da reversão coincide com uma significativa destruição de grupos carbonila da polpa nesta etapa e aumento do conteúdo de grupos carboxila. Tais resultados conduzem ao pensamento de que grupos carbonila contribuem efetivamente ao processo de reversão de alvura de polpas de eucalipto e, que grupos carboxilas gerados a partir das carbonilas, têm efeitos menos significativos que as primeiras. Entretanto, toda a teoria descrita mostra-se sem fundamento ao observarmos o comportamento da seqüência O(Ze)D(PO). Para este caso os resultados indicaram que apesar do alto teor de carbonila gerado no estágio de ozônio, a reversão de alvura decresce nesta etapa, e decresce ainda mais no estágio subsequente de branqueamento com peróxido de hidrogênio, resultando numa polpa de alta estabilidade de alvura, apesar de conter um alto conteúdo de carbonilas no final.

Na Tabela 6, são agrupadas as principais causas da reversão da alvura para as várias seqüências observadas neste estudo, tendo como referência a seqüência ECF convencional, iniciada e finalizada com estágio D, OD(PO)DD, e designada referência. Essa seqüência produziu polpa de alta reversão (!) e os seus conteúdos de carbonila, carboxilas, AHex's e NP serviram de referência para avaliar as outras seqüências. Em relação à referência, a seqüência convencional, iniciada com estágio (DC) produziu polpa com maiores teores de grupos carbonilas e carboxilas e menores valores de NP e AHex's, no entanto apresentou reversão igualmente alta. As seqüências iniciando com estágio de hidrólise ácida a quente, A/D, AD e D_{HT}, resultaram em polpas com teores de carbonila e carboxilas similares aos da referência e mais baixos valores de HexA's e NP, e reversão de alvura ligeiramente menores. Por outro lado, a seqüência iniciada com um estágio de ozonólise produziu polpa com valores mais altos de carboxilas, carbonilas e HexA's e similar valor de NP em relação à referência, e apresentou baixíssima reversão de alvura.

Por outro lado, o estágio final de peroxidação resulta em polpa branqueada de alta estabilidade de alvura, mas aumenta os teores de carboxilas, AHex's e NP da polpa. O único parâmetro que o estágio P final decresce é o teor de carbonilas, o que levaria a crer que tal grupo funcional seria o principal causador da reversão. No entanto, para complicar os fatos, a polpa tratada com ozônio apresenta a menor reversão e o maior teor de grupos carbonilas.

Tabela 6 – Principais causas da reversão de alvura avaliadas nas dez seqüências estudadas, tendo como referência a seqüência OD(PO)DD.

Table 6 – Main causes of the brightness reversion evaluated in the ten sequences studied, taking the sequence OD(PO)DD as reference.

Seqüências	Causas da Reversão de Alvura				Reversão
	C=O	COOH	AHex's	NP	
D (Referência)	→	→	→	→	↑
(DC)	↑	↑	↓	↓	↑
D _{HT} , A/D e AD	→	→	↓	↓	→
(Ze)	↑	↑	↑	→	↓
Estágio Final com Peróxido	↓	↑	↑	↑	↓

Lê-se: → similar, ↑ alto, e ↓ baixo, em relação à seqüência referência D(PO)DD.

Tais resultados indicam que os quatro parâmetros apresentados no Quadro 6 não têm qualquer relação com a reversão da alvura se apreciados isoladamente. É possível que exista um balanço delicado entre os valores destes parâmetros que em conjunto disparam o processo de reversão, mas esse balanço parece estar muito além da nossa compreensão. Na verdade, é possível que a reversão de alvura não seja influenciada por nenhum desses parâmetros e os verdadeiros causadores não foram identificados nesse estudo.

4 CONCLUSÕES

A principal causa da reversão de alvura de polpas branqueadas de eucalipto não foi ainda identificada. Estágios (DC) inicial e D final reduzem o teor de AHex's e NP da polpa, mas não favorecem a estabilidade de alvura. O conteúdo de grupos carbonilas tem, aparentemente, a maior ligação com a reversão, mas sozinhos não explicam completamente o fenômeno, pois a polpa branqueada pela seqüência O(Ze)D(PO) apresentou a menor reversão e o maior conteúdo de carbonilas. O estágio final de peroxidação previne a reversão de alvura por um mecanismo ainda desconhecido, sendo que a redução do conteúdo de carbonilas nesse estágio não explicou o fenômeno. Dentre as alternativas práticas para minimizar a reversão de alvura de polpas de eucalipto, destacam-se o branqueamento com estágio final de peroxidação, o uso de um estágio inicial de ozonólise e/ou de hidrólise ácida a quente por período prolongado, sendo a combinação ozônio no início e peróxido ao final a melhor alternativa.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, J. R.; AMINI, B. **Pulp bleaching: principle and practices**. Atlanta: Tappi, 1996. 442 p.
- BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VILKARI, L.; EK, M. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 80, n. 6, p. 165-171, 1997.
- CHIRAT, C.; CHAPELLE, V. de la; GARNIER, N.; MARY, G. Yellowing of bleached chemical pulps. In: CTP FORUM. ASSOCIATE MEMBERS, 2., 1997, Grenoble. **Proceedings...** Grenoble: [s.n.], 1997. p. 11-12.
- COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M.; OLIVEIRA, R.; VENTORIM, G. The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. In: EUCEPA CONFERENCE. SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28., 2003, Lisboa. **Proceedings...** Tomar: Tecnicalpa, 2003. p. 65-73.
- COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Branqueamento da pasta celulósica. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. p. 1-17.
- DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E. Uronic acids and metals. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal. **Proceedings...** Montreal: CPPA, 1997. p. M5-1-M5-4.

- EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. **Journal Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 29, n. 2, p. 1, 2003.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood-chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984.
- FORSSKÅHL, I. **Papermaking science and technology**. Atlanta: Tappi, 2000. 350 p.
- FORSSKÅHL, I.; TYLLI, H.; OLKKONEN, C. Participation of carbohydrate: derived chromophores in the yellowing of high-yield and TCF pulps. **Journal Pulp Paper Science**, Montreal, v. 26, n. 7, p. 245-249, 2000.
- GELLERSTEDT, G.; LI, J.; SVASTYANOVA, O. The distribution of oxidizable structure in unbleached and bleached kraft pulps. In: EUCEPA CONFERENCE. SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28., 2003, Lisboa. **Proceedings...** Tomar: Tecnicelpa, 2003. p. 58-64.
- GIANQIANG-HUANG; ZENG-ZHANG; JIAKUI-LIU. Relationship between pulp bleachability and residual lignin structure. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11., 2001, Nice. **Proceedings...** Nice: CPPA, 2001. p. 413-416.
- GULLICHSEN, J.; SÖDERHELM, L. On the color reversion of bleached pulp. **Paperi ja Puu**, Helsinki, v. 1, p. 34-37, 1984.
- HENRICSON, K. AHL(TM) stage: improved pulp bleachability by mild acid treatment. **Paperi ja Puu**, Helsinki, v. 79, n. 8, p. 546-550, 1997.
- JANSON, J.; FORSSKAHL, I. Color changes in lignin-rich pulps on irradiation by light. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 197, 1989.
- KRAFT, P. Titulação de soluções e residuais de branqueamento. In: MCDONALD, R. G. (Ed.). **Pulp & paper manufacture**. New York: McGraw-Hill Book, 1967. v. 1, p. 628-725.
- LACHENAL, D.; NGUYEN-THI, N. B. "Which sequence to choose?": In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1993, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: Tappi, 1993. p. 799-804.
- MATEO, C.; AÏT-OUARET, R.; CHIRAT, C.; JEUNET, A.; LACHENAL, D. Nature and removal of the last colored chromophores in kraft. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11., 2001, Nice. **Proceedings...** Nice: CPPA, 2001. p. 453-457.
- MATEO, C.; ROUSSEAU, C.; CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Influence of precipitated lignin on pulp bleachability. In: EUCEPA CONFERENCE. SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28., 2003, Lisboa. **Proceedings...** Tomar: Tecnicelpa, 2003. p. 41-45.
- MCLELLAN, F.; COLODETTE, J. L.; FAIRBANK, M. G.; WHITING, P. Factors affecting ambient thermal reversion of high-yield pulps. **Journal Pulp Paper Science**, Montreal, v. 16, n. 6, p. J173-J179, 1990.
- RAGNAR, M.; DAHLLOF, H. ECF bleaching of Eucalypt kraft pulp: bleaching chemical needs and yellowing characteristics of different sequences. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, [S.l.], v. 17, n. 3, p. 228-233, 2002.
- RAPSON, W. H.; HAKIN, K. A. Carbonyl groups in cellulose and colour reversion. **Pulp & Paper Mag. Canadian**, [S.l.], v. 58, n. 8, p. 151-156, 1957.
- RAPSON, W. H.; SPINNER, I. H. **The bleaching of Pulp**. Atlanta: Tappi, 1979. p. 357-391.
- SAVOIE, M.; TESSIER, P. Brightness reversion during bleaching and its impact on bleach plant control. **Pulp and Paper Canadian**, [S.l.], v. 102, n. 10, p. 33-36, 2001.
- SJÖSTRÖM, E.; ERIKSSON, E. The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of bleached pulps. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 511, p. 16-19, 1968.
- SMIT, D. Brightness reversion. **Paper Southern Africa**, [S.l.], v. 8, p. 34-39, 1993.

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

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