

MARCELA RIBEIRO COURA

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA PARA O BRANQUEAMENTO
DE POLPA DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C858e
2016 Coura, Marcela Ribeiro, 1987-
Estudo da oxidação catalítica para branqueamento de polpa
de eucalipto / Marcela Ribeiro Coura. – Viçosa, MG, 2016.
viii, 83f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Branqueamento. 2. Polpa de madeira. 3. Eucalipto.
4. Oxidação. 5. Água sanitária . I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação
em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 634.986

MARCELA RIBEIRO COURA

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA PARA BRANQUEAMENTO DE
POLPA DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 31 de outubro de 2016.

Fernando José Borges Gomes

Antônio Jacinto Demuner

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo em minha vida.

Aos meus pais, Antônio e Nilce, e aos meus irmãos, Matheus e Roberta, pela ajuda e pelo apoio incondicional durante todos os momentos da minha vida.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela orientação e amizade no decorrer deste trabalho e pela oportunidade única de crescimento profissional e acadêmico.

Ao pesquisador e amigo Fernando Gomes, pela constante paciência, pela orientação e pelos conselhos durante a pós-graduação.

Ao professor Antônio Jacinto Demuner, pelo auxílio na elaboração do projeto e por ser sempre solícito quando precisei de apoio.

Ao meu namorado, André, pelo amor, incentivo, paciência e por estar sempre ao meu lado.

Aos funcionários, estagiários e alunos do Laboratório de Celulose e Papel – DEF/ UFV, pelos ensinamentos e pela convivência durante o período de pós-graduação.

Aos demais amigos e a todos que, direta ou indiretamente, deram-me apoio e incentivo. Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| RESUMO | v |
| ABSTRACT | vii |
| INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 2 |
| CAPÍTULO 1 | 5 |
| APERFEIÇOAMENTO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA E SUA APLICAÇÃO EM POLPA KRAFT DE EUCALIPTO | 5 |
| 1. INTRODUÇÃO | 5 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS | 7 |
| 2.1. Material | 7 |
| 2.2. Métodos | 7 |
| 2.2.1. Aperfeiçoamento do estágio H _C : tempo e temperatura..... | 7 |
| 2.2.2. Aperfeiçoamento do estágio H _C : pH, carga de Dabco e carga de NaOCl | 8 |
| 2.2.3. Branqueamento da sequência H _C (EOP)DP..... | 8 |
| 2.2.4. Branqueamento das sequências A(EOP)DP e A/D(EOP)DP | 9 |
| 2.2.5. Procedimentos analíticos | 10 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 10 |
| 3.1. Caracterização das Polpas | 10 |
| 3.2. Aperfeiçoamento do estágio H _C : tempo e temperatura | 11 |
| 3.3. Aperfeiçoamento do estágio H _C : pH, carga de Dabco e carga de NaOCl..... | 13 |
| 3.4. Branqueamento da sequência H _C (EOP)DP | 21 |
| 3.5. Branqueamento da sequência A(EOP)DP e A/D(EOP)DP | 24 |
| 4. CONCLUSÃO | 29 |
| 5. REFERÊNCIAS | 30 |
| CAPÍTULO 2 | 34 |
| APLICAÇÃO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM POLPA KRAFT PARA DISSOLUÇÃO | 34 |
| 1. INTRODUÇÃO | 34 |
| 2. MATERIAL E MÉTODO..... | 35 |
| 2.2. Métodos | 36 |
| 2.2.1. Preparações da matéria-prima e análises físico-químicas..... | 36 |
| 2.2.2. Pré-hidrólise..... | 36 |
| 2.2.3. Cozimento..... | 36 |

| | |
|--|----|
| 2.2.4. Branqueamento | 37 |
| 2.2.5. Procedimentos analíticos | 37 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 38 |
| 3.1. Caracterização da Polpa Solúvel | 38 |
| 3.2. Branqueamento Polpa Solúvel | 39 |
| 3.2.1. Deslignificação com oxigênio | 39 |
| 3.2.1. Branqueamento da polpa solúvel..... | 40 |
| 4. CONCLUSÃO | 44 |
| 5. REFERÊNCIAS | 45 |
| CONCLUSÕES GERAIS | 47 |
| APÊNDICE B | 72 |

RESUMO

COURA, Marcela Ribeiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro, 2016. **Estudo da oxidação catalítica para branqueamento de polpa de eucalipto.** Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Atualmente, uma das principais fontes de matéria-prima para a produção de polpa celulósica é o eucalipto. A demanda por celulósica de eucalipto está em pleno crescimento. No ano 2015, o setor alcançou uma produção da ordem de 17,4 milhões de toneladas e estima-se que, em 2020, alcance o valor de 22 milhões de toneladas. A busca para conciliar o processo industrial, visando à redução de custos operacionais ao menor impacto ambiental possível e preservando a alta qualidade do produto final, tem inspirado pesquisadores que se dedicam a investigar oportunidades do setor de celulose e papel a desenvolver linhas de pesquisas em relação ao tipo e a quantidade de oxidantes utilizados no processo de branqueamento de polpa de celulósica. A chamada branqueabilidade da polpa celulósica, que afeta o seu custo de processamento, é grandemente influenciada pelas tecnologias de preparação da mesma. Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi o de potencializar a oxidação catalítica da polpa celulósica kraft de eucalipto com vistas a proporcionar melhorias no tempo de reação e na seletividade do oxidante. Nesse estudo foi avaliado o uso da amina terciária, Dabco, no estágio com hipoclorito de sódio (NaOCl) e posteriormente seu efeito nos demais estágios de uma sequência de branqueamento $\text{OH}_C(\text{EPO})\text{DP}$ de polpa kraft e uma sequência de $\text{OH}_C(\text{EP})\text{DP}$ para branqueamento de polpa solúvel. Certas aminas terciárias reagem rapidamente com o ácido hipocloroso (HOCl), sendo capazes de ativar cataliticamente a oxidação de polpas kraft, tendo como espécie reativa o cátion de cloroamônio quaternário, o qual é um eletrófilo mais forte que o HOCl e não apresenta caráter nucleófilo. As variáveis avaliadas nesse trabalho foram: pH, tempo de residência, temperatura de reação, dosagens de catalisador e NaOCl. Os resultados demonstraram o potencial positivo do Dabco empregado no branqueamento de polpa celulósica, proporcionando remoção de até 85% do teor de ácidos hexenurônicos (HexA) da polpa, os quais são responsáveis pela instabilidade de alvura da polpa em meio ácidos, bem como pela redução da lignina em 32,5%, com baixa quantidade de oxidante, em pouco tempo, em condições suaves e na faixa de pH de 8,5-10,5. O uso do estágio H_C na sequência de branqueamento $\text{OH}_C(\text{EOP})\text{DP}$ reduziu em 16,3% e 48,3% a demanda de cloro ativo para a produção de polpa com 90% ISO de alvura, se comparado

com as sequências OA/D(EOP)DP e A(EOP)DP, respectivamente. O estágio de branqueamento de oxidação catalítica utilizando o hipoclorito de sódio (NaOCl) com uma amina terciária como catalisador mostra-se bastante efetivo para a remoção de ácidos hexenurônicos de polpas deslignificadas com oxigênio, e assim reduzir o consumo de reagentes químicos. No entanto o uso do estágio HC na sequência de branqueamento OHC(EP)DP para polpas solúvel apresentou demanda de cloro ativo semelhante para a produção de polpa com 90%ISO de alvura, se comparado com as sequências OD(EP)DP, OHCD(EP)DP, OHD(EP)DP. A nova tecnologia necessitou de 27,8 kg/tas de CAT, apresentou a melhor branqueabilidade (0,10 unidades de Kappa/kg de CAT), e a maior remoção de ácidos hexenurônicos. No entanto, não se diferenciou de sequencias já usadas no branqueamento de polpa solúvel, devido à característica desta polpa, de baixo teor de HexA.

ABSTRACT

COURA, Marcela Ribeiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, october, 2016. **Study of the catalytic oxidation for eucalyptus pulp bleaching.** Adviser: Jorge Luiz Colodette.

Currently, a major source of raw material for the production of pulp is eucalyptus. The demand for eucalyptus cellulose is in full growth, in 2015 the sector achieved a production of about 17.4 million tons and it is estimated that in 2020 reach the amount of 22 million tons. The quest to reconcile the industrial process, in order to reduce operating costs at the lowest possible environmental impact, preserving the high quality of the final product, has inspired researchers who are dedicated to investigate opportunities in the pulp and paper industry to develop lines of research in relation the type and amount of oxidant used in cellulosic pulp bleaching process. The call bleachability of the pulp, which affects its processing cost is greatly influenced by the preparation of the same technologies. In this context, the aim of this study was to enhance the catalytic oxidation of cellulosic eucalyptus kraft pulp in order to provide improvements in reaction time and the oxidant selectivity. In this study we evaluated the use of tertiary amine, Dabco, in the stage with sodium hypochlorite (NaOCl) and then its effect on other stages of a bleaching sequence $\text{OH}_C(\text{EOP})\text{DP}$ kraft pulp is a sequence of $\text{OH}_C(\text{EP})\text{DP}$ to soluble pulp bleaching. Certain tertiary amines readily react with hypochlorous acid (HOCl), being able to catalytically activate the oxidation kraft pulp, having as the reactive species quaternary ammonium chloride cation, which is a strong electrophile that HOCl and has no nucleophilic character. The variables evaluated in this study were: pH, residence time, reaction temperature, catalyst dosage and NaOCl. The results demonstrated the positive potential of Dabco used in the bleaching of pulp, providing removal of up to 85% of the pulp hexenuronic acid content (HexA) , which are responsible for instability pulp brightness amid acids, as well as the reduction lignin 32.5%, with low amount of oxidant in a short time under mild conditions and in the range of pH 8.5-10.5. O H_C stage use in sequence bleaching $\text{OH}_C(\text{EOP})\text{DP}$ reduced in and 16.3% to 48.3% active chlorine demand for the production of

pulp with 90% ISO brightness, as compared with the sequences OA/D(EOP)DP and OA(EOP)DP respectively. The catalytic oxidation stage bleaching using sodium hypochlorite (NaOCl) with a tertiary amine as catalyst proves very effective in the removal of hexenuronic acids from pulp delignified with oxygen, and thus reduce the consumption of chemicals. However HC stage use in the bleaching sequence OH_C(EP)DP for soluble pulps made active chlorine demand similarly to pulping with 90% brightness ISO, compared to the sequences. The new technology needed 27.8 kg / odt TAC, presented the best bleachability (0.10 units Kappa / kg TAC), and increased removal hexenuronic acid. However not different sequences already used in the bleaching of soluble pulp, because the feature of this pulp, low-HexA.

INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, uma das principais fontes de matéria-prima para a produção de polpa celulósica é o eucalipto. A demanda por polpa celulósica está em pleno crescimento. No ano de 2015, considerando-se processo químico – fibra curta (eucalipto) e longa (pinus) – e pasta de alto rendimento o setor alcançou uma produção da ordem de 17,4 milhões de toneladas e estima-se que, em 2020, alcance o valor de 22 milhões de toneladas (IBÁ, 2016; ZANÃO, 2016). O processo de conversão da madeira em polpa celulósica predominante, bem como o modelo a ser instalado nos novos projetos previsto é o Kraft (GOMIDE & GOMES, 2015), o qual possui uma cor característica marrom, sendo necessário que a mesma seja submetida a uma etapa denominada de branqueamento a fim de se atingir valor de alvura desejado de acordo com as necessidades de mercado.

Atualmente, as tecnologias de branqueamento da polpa celulósica são bastante difundidas. As sequências de branqueamento livres de cloro elementar, conhecidas como ECF (*Elemental Chlorine Free*), são as predominantes. Contudo, nas últimas décadas, a indústria de polpa celulósica vem modificando e aperfeiçoando os seus processos fabris, com o objetivo de melhorar a capacidade de produção, a qualidade dos produtos e o desempenho ambiental (ANDRADE, 2010; OLIVEIRA, 2014).

Independentemente do processo de fabricação utilizado, os efluentes da indústria de celulose são misturas complexas, constituídas de vários compostos químicos derivados de materiais extraídos da polpa celulósica e dos reagentes utilizados no processo (NOLASCO, 1997).

No que tange ao consumo de reagentes químicos no processo de branqueamento, a indústria de polpa celulósica tem modificado o seu processo, visando reduzir dosagens bem como mitigar o impacto negativo desses nos seus efluentes. Nesse sentido, muitos esforços têm sido empregados para reduzir o consumo de dióxido de cloro durante o branqueamento ECF, devido ao alto custo deste reagente frente aos demais químicos geralmente utilizados bem como às novas legislações ambientais mais rígidas (GOMES, 2006).

Em relação ao consumo do dióxido de cloro, sabe-se que não somente a lignina, como também os ácidos hexenurônicos (HexA's) são responsáveis pelo consumo de reagentes químicos durante o branqueamento de polpa kraft de fibra curta (VUORINEN et al., 1996; LI & GELLERSTEDT, 1996; JIANG et al., 2000). O grande problema

causado pela presença de HexA é que eles reagem com compostos eletrofílicos, como o ozônio e o dióxido de cloro (BUCHERT et al., 1995; SUESS, 2010).

Os ácidos hexenurônicos são formados durante o cozimento kraft pela conversão parcial dos grupos de ácidos 4-O-metil- α -D-glucourônicos, ligados covalentemente às xilanas da madeira, em grupos de ácido 4-deoxihex-4-enurônicos (HexA) via β -eliminação de metanol (TELEMAN et al., 1995; LI & GELLERSTEDT, 1996; BUCHERT et al., 1997). Portanto, a remoção destes da polpa resulta em uma redução do consumo de reagentes eletrofílicos durante o branqueamento (VUORINEN et al., 1996).

Normalmente, sequências de branqueamento começando com etapas de tratamento ácido (A) - que hidrolisam seletivamente o HexA - ou com uma etapa de dióxido de cloro a alta temperatura, por exemplo, A(EOP)DP ou A/D(EOP)DP, respectivamente, são, na sua maioria, aplicadas em fábricas de celulose kraft de eucalipto. Estes tratamentos, no entanto, requerem um tempo de retenção longo (≈ 2 h) a uma temperatura elevada (85-100°C) (LACHENAL & CHIRAT, 1998; VUORINEN et al., 1999; AFSABI et al., 2015).

Atualmente surgiu um novo conceito de branqueamento com hipoclorito de sódio, o qual busca reforçar o caráter eletrofílico do HClO a fim de aumentar sua seletividade catalítica frente à oxidação da lignina e HexA, por meio do catalisador 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO) (CHENNA et al., 2013). Este estudo abre portas para um novo conceito de branqueamento utilizando hipoclorito de sódio (OH_C(EOP)DP).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M. F. Estudo comparativo de branqueabilidade de polpas kraft de *Pinus radiata* e de uma mistura de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 122p. 2010.

AFSAHI, G., CHENNA, N. K., VUORINEN, T. Intensified and short catalytic bleaching of eucalyptus kraft pulp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 8417-8421. 2015.

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

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. 65-171, 1997.

CHENNA, N. K., JAASKELAINEN, A. –S., VUORINEN, T. Rapid and selective catalytic oxidation of hexenuronic acid and lignin in cellulosic fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 17744. 2013.

GOMES, C.M. Tratabilidade dos efluentes de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com tecnologias de hidrólise ácida/dióxido de cloro à quente. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2006. p. 170.

GOMIDE, J.L.; GOMES, F.J.B. Polpas químicas para papel. In Colodette, J. L., Gomes, F. J. B. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Editora UFV. Viçosa, MG. 2015. p. 59-115.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/booklet-br.pdf>. Acesso em: 20 de outubro de 2016.

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

LACHENAL, D.; CHIRAT, C. High temperature ClO₂ bleaching of kraft pulp. International Pulp Bleaching Conference, Helsinki, Finland, June 15, Proceedings, Book 1, Oral Presentations, 95-98. 1998.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. *Carbohydr. Res.* v. 302, p. 213-218. 1996.

NOLASCO, M.A. Tratamento biológico de efluentes da indústria de celulose e papel por aeração estendida modificada. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., 1997, São Paulo. Anais. São Paulo: ABTCP, 1997, p. 465-474.

OLIVEIRA, E. A. Estudo comparativo das sequências A/D(EP)DP e D(EP)DP para branqueamento de polpa de eucalipto. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 55 p. 2014.

SUESS, H.U. Em *Pulp Bleaching Today*; Suess. H. U., ed.; Editora De Gruyter: Berlin, cap. 4. 2010.

TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; TENKANEN, M. BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T.; VUORINEN, T. Characterization of 4-deoxy-β-L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquore by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* v. 272, n. 55-71, 1995.

VUORINEN, T.; BURCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, D. C. Proceedings...Washington, D. C.: Tappi, 1996. P; 43-51.

VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *J. Pulp Paper Sci.* 25: 155-162. 1999.

ZANAO, M. Avaliação de polissulfetos na polpação kraft de misturas de madeiras de *Eucalyptus* ssp. E *Pinus* spp. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2016. 64 p.

CAPÍTULO 1

APERFEIÇOAMENTO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA E SUA APLICAÇÃO EM POLPA KRAFT DE EUCALIPTO

RESUMO

A busca para conciliar o processo industrial, visando à redução de custos operacionais ao menor impacto ambiental possível e preservando a alta qualidade do produto final, tem inspirado pesquisadores que se dedicam a investigar oportunidades do setor de celulose e papel a desenvolver linhas de pesquisas em relação ao tipo e a quantidade de oxidantes utilizados no processo de branqueamento de polpa de celulósica. A chamada branqueabilidade da polpa celulósica, que afeta o seu custo de processamento, é grandemente influenciada pelas tecnologias de preparação da mesma. Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi o de potencializar a oxidação catalítica da polpa celulósica kraft de eucalipto com vistas a proporcionar melhorias no tempo de reação e na seletividade do oxidante. Nesse estudo foi avaliado o uso da amina terciária, Dabco, no estágio com hipoclorito de sódio (NaOCl) e posteriormente seu efeito nos demais estágios de uma sequência de branqueamento $\text{OH}_C(\text{EPO})\text{DP}$. Certas aminas terciárias reagem rapidamente com o ácido hipocloroso (HOCl), sendo capazes de ativar cataliticamente a oxidação de polpas kraft, tendo como espécie reativa o cátion de cloroamônio quaternário, o qual é um eletrófilo mais forte que o HOCl e não apresenta caráter nucleófilo. As variáveis avaliadas nesse trabalho foram: pH, tempo de residência, temperatura de reação, dosagens de catalisador e NaOCl. Os resultados demonstraram o potencial positivo do Dabco empregado no branqueamento de polpa celulósica, proporcionando remoção de até 85% do teor de ácidos hexenurônicos (HexA) da polpa, os quais são responsáveis pela instabilidade de alvura da polpa em meio ácidos, bem como pela redução da lignina em 32,5%, com baixa quantidade de oxidante, em pouco tempo, em condições suaves e na faixa de pH de 8,5-10,5. O uso do estágio H_C na sequência de branqueamento $\text{OH}_C(\text{EOP})\text{DP}$ reduziu em 16,3% e 48,3% a demanda de cloro ativo para a produção de polpa com 90%ISO de alvura, se comparado com as sequências $\text{OA/D}(\text{EOP})\text{DP}$ e $\text{A}(\text{EOP})\text{DP}$, respectivamente.

Palavras-chave: Hipoclorito de sódio, Oxidação catalítica, Ácidos Hexenurônicos.

1. INTRODUÇÃO

A busca para conciliar o processo industrial, visando à redução de custos operacionais ao menor impacto ambiental possível e preservando a alta qualidade do produto final, tem inspirado pesquisadores que se dedicam a investigar oportunidades

do setor de celulose e papel a desenvolver linhas de pesquisas em relação ao tipo e a quantidade de oxidantes utilizados no processo de branqueamento de polpa celulósica.

A chamada branqueabilidade, que mensura a demanda de agentes químicos durante o branqueamento da polpa celulósica para uma dada alvura, é um dos processos chave na indústria de celulose, pois afeta o seu custo de processamento, e é grandemente influenciada pelas tecnologias de preparação da mesma.

O aumento da alvura e da sua estabilidade através da remoção de ácidos Hexenurônicos (HexA) e lignina são os principais objetivos do branqueamento de polpa celulósica (AFSAHI et al., 2015). No entanto, o maior problema presente neste processo é a seletividade de agentes oxidantes com componentes branqueáveis levando a reações secundárias com celulose e hemiceluloses e a uma possível degradação da polpa.

O branqueamento da polpa celulósica baseia-se na oxidação química dos compostos cromóforos que conferem a cor escura à polpa. O processo é considerado seletivo quando o oxidante reage com os elementos removíveis da polpa, especialmente HexA e lignina. O consumo de oxidantes no branqueamento de celulose kraft pode ser minimizado através da aplicação de uma fase de pré-tratamento ácido (A) que seletivamente hidrolisa HexA a pH 3-4, em sequências como, por exemplo, A/D(EOP)DP ou A(EOP)DP. No entanto, a fase A requer um tempo de retenção longo (pelo menos 2 horas) a uma elevada temperatura (85 – 100°C) (LEHTIMAA et al., 2010).

Uma solução seria utilizar aditivos no branqueamento com o intuito de melhorar a capacidade de reação com ácidos Hexenurônicos (HexA) e lignina. Por exemplo, durante o branqueamento com dióxido de cloro, quantidades estequiométricas de ácido hipocloroso (HClO) são formadas. Esse ácido oxida a lignina residual e HexA. Entretanto, parte significativa do HClO é consumida na cloração da lignina (AOX), na superoxidação do HexA e na formação do clorato em reação com clorito, diminuindo sua seletividade, que se dá devido à natureza nucleofílica de OCl^- (OLIVEIRA et al., 2015).

Atualmente surgiu um novo conceito de branqueamento com hipoclorito de sódio, o qual propõe reforçar o caráter eletrofílico do HClO a fim de aumentar sua seletividade catalítica frente à oxidação da lignina e HexA, por meio do catalisador 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO). Sabe-se que certas aminas terciárias reagem rapidamente com o ácido hipocloroso (HOCl), sendo capazes de ativar cataliticamente a oxidação de polpas kraft, tendo como espécie reativa o cátion de cloroamônio

quaternário, que é um eletrófilo mais forte que o HOCl e não apresenta caráter nucleófilo (PRÜTZ, 1998; CHENNA et al., 2013).

Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi potencializar a oxidação catalítica da polpa celulósica kraft de eucalipto com vistas a proporcionar melhorias no tempo de reação e na seletividade do oxidante, avaliando o uso da amina terciária, Dabco, no estágio com hipoclorito de sódio (NaOCl). E posteriormente avaliar a nova tecnologia aplicando o estágio na sequência de branqueamento H_C(EOP)DP, comparando com as sequências referências A(EOP)DP e A/D(EOP)DP.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Foram utilizadas polpas celulósicas kraft industriais de eucalipto, as amostras foram coletadas após o digestor (polpa marrom) e após a etapa de deslignificação com oxigênio (Deslignificada com O₂).

2.2. Métodos

A polpa industrial deslignificada com oxigênio (Pré-O₂) foi submetida ao branqueamento com hipoclorito de sódio catalisado (H_C). O catalisador utilizado neste trabalho foi uma amina terciária comumente denominada Dabco (1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano), que é utilizada industrialmente principalmente na produção de espuma de poliuretano.

A fim de obter a melhor condição do estágio, foram avaliadas alterações nas variáveis: temperatura de reação, tempo de retenção, pH, dosagem de oxidante e catalisador.

2.2.1. Aperfeiçoamento do estágio H_C: tempo e temperatura

O tempo de retenção (10, 20 e 30 minutos) e a temperatura de reação (25, 50 e 75°C) foram as variáveis avaliadas em um primeiro momento, utilizando as condições fixas de 3% de consistência, 1,0 kg/tas catalisador, 10,0 kg/tas de NaOCl e pH 8,5.

O estágio foi conduzido em sacos de polietileno e mantido em banho termostatizado. A solução de NaOCl e a suspensão de polpa com Dabco teve o pH inicial ajustado para o valor desejado com doses necessárias de ácido (H₂SO₄) ou de

base (NaOH). Após cada estágio de branqueamento, o licor residual foi armazenado para posterior análise e a polpa foi lavada com o equivalente a 9,0m³ de água destilada gelada por tonelada absolutamente seca, com o intuito de cessar a reação.

2.2.2. Aperfeiçoamento do estágio H_C: pH, carga de Dabco e carga de NaOCl

Com os parâmetros tempo e temperatura definidos, as demais variáveis foram otimizadas, incluindo: pH (6,5; 7,5; 8,5; 9,5 e 10,5), dosagem de Dabco (sem dabco, 1,0 e 2,0 kg/tas) e dosagem de NaOCl (5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 kg/tas).

O estágio foi conduzido em sacos de polietileno e mantido em banho termostático. A solução de NaOCl e a suspensão de polpa com Dabco teve o pH inicial ajustado para o valor desejado com doses necessárias de ácido (H₂SO₄) ou de base (NaOH). Após cada estágio de branqueamento, o licor residual foi armazenado para posterior análise e a polpa foi lavada com o equivalente a 9,0m³ de água destilada por tonelada absolutamente seca.

2.2.3. Branqueamento da sequência H_C(EOP)DP

A branqueabilidade mensura a demanda de agentes químicos durante o branqueamento da polpa celulósica para uma dada alvura. É um dos parâmetros de grande relevância na indústria de celulose, pois afeta o seu custo de processamento, e é grandemente influenciada pelas tecnologias de preparação da polpa bem como pela condução do processo de branqueamento.

Com o intuito de avaliar a oxidação catalítica, aplicou-se o estágio catalítico na polpa marrom e deslignificada com oxigênio, em três níveis de pH (8,5, 9,5 e 10,5), seguindo a sequência H_C(EOP)DP, objetivando a alvura 90%ISO e avaliando-se a sua branqueabilidade.

As condições operacionais estabelecidas para o branqueamento são apresentadas na Tabela 1 e nos Quadros 1 – 6 do Apêndice A.

Tabela 1. Condições estabelecidas para os estágios do branqueamento.

| <i>Parâmetro</i> | <i>Polpa Marrom</i> | | | | <i>Polpa Deslignificada com O₂</i> | | | |
|--|----------------------|------------|----------|----------|---|------------|----------|----------|
| | <i>H_C</i> | <i>EOP</i> | <i>D</i> | <i>P</i> | <i>H_C</i> | <i>EOP</i> | <i>D</i> | <i>P</i> |
| Consistência, % | 3,0 | 12 | 10 | 12 | 3,0 | 12 | 10 | 12 |
| Temperatura, °C | 25 | 85 | 80 | 80 | 25 | 85 | 80 | 80 |
| Tempo, min | 20 | 90 | 90 | 90 | 20 | 90 | 90 | 90 |
| pH inicial | * | - | - | - | * | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | 4,0 | - | - | - | 4,0 | - | - |
| ClO ₂ c/ tal, kg/tas | - | - | ** | - | - | - | ** | - |
| NaClO c/ Cl ₂ , kg/tas | 15 | - | - | - | 15 | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | 15 | - | 5,0 | - | 4,0 | - | 2,0 |
| Pressão, kPa | - | 300 | - | - | - | 300 | - | - |

*o pH inicial variou em 8,5; 9,5 e 10,5.

**a carga de ClO₂ variou para cada valor de pH com o objetivo de obter alvura final de 90,0%ISO

O estágio de extração alcalina com oxigênio e peróxido pressurizado (EOP) foi realizado em um reator rotativo (Regmed) e os demais estágios foram realizados em sacos de polietileno e mantidos em banho termostático. Depois de cada estágio, o licor residual foi recolhido e adequadamente armazenado para análise posterior e a polpa lavada com 9,0 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

2.2.4. Branqueamento das sequências A(EOP)DP e A/D(EOP)DP

As polpas industriais marrons e deslignificadas com oxigênio foram submetidas ao branqueamento ECF, utilizando as sequências A(EOP)DP e A/D(EOP)DP, a fim de obter alvura 90%ISO. As condições estabelecidas no branqueamento são apresentadas nos Quadros 17 – 20 do Apêndice A.

O estágio de extração alcalina com oxigênio e peróxido pressurizado (EOP) foi realizado em um reator rotativo (Regmed). Os demais estágios foram realizados em sacos de polietileno e mantidos em banho termostático. Depois de cada estágio, o licor residual foi recolhido e adequadamente armazenado para análise posterior e a polpa lavada com 9,0 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

2.2.5. Procedimentos analíticos

As polpas e os licores residuais do branqueamento foram analisados seguindo os procedimentos analíticos conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Procedimentos utilizados nas polpas e licor residual.

| <i>Parâmetro</i> | <i>Procedimento</i> |
|--|---|
| Alvura | TAPPI T 452 om-99 |
| Teor de Ácidos Hexenurônicos | Vuorinen et al. (1999) |
| Número kappa | TAPPI T 236 cm-85 |
| Reversão de alvura | TAPPI UM200 (4h, 105°C, 0% UR) |
| Viscosidade | TAPPI T 230 om-08 |
| Titulação de soluções e residuais de 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 |

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização das Polpas

A polpa celulósica kraft possui coloração marrom em virtude da formação dos grupos cromóforos presentes predominantemente na lignina durante o cozimento (JARDIM & COLODETTE, 2015).

Segundo Smook et al. (1988), grupo cromóforo pode ser definido como uma substância que contém elétrons capazes de absorver energia ou luz visível e se excitar para emitir diversas cores.

A remoção da lignina (cromóforo) e dos ácidos hexenurônicos (leuco cromóforo) são os principais objetivos do branqueamento de polpa celulósica, que pode ser definido como um processo químico que tem como finalidade melhorar a alvura promovendo a limpeza da polpa (AFSAHI et al., 2015; COLODETTE & SANTOS, 2015).

A deslignificação com oxigênio é uma tecnologia para remoção da lignina residual da polpa celulósica. A fração de lignina removida corresponde a 25-65% do

número kappa originalmente presente na polpa marrom (COLODETTE & MARTINO, 2015).

Ao analisar as características da polpa deslignificada com oxigênio (Tabela 3), oriunda da polpa marrom, podemos observar que houve uma eficiência de deslignificação (redução do número Kappa) de 34,5%. Resultado considerado baixo, porém dentro do limite esperado na produção de celulose de eucalipto devido ao alto teor de ácidos hexenurônicos (HexA). Estes afetam negativamente a eficiência do estágio pelo fato do oxigênio não reagir com esse grupo, e o mesmo ser contabilizado na medição do número Kappa (COLODETTE et al., 2007).

Tabela 3. Caracterização da polpa marrom e deslignificada com oxigênio.

| <i>Polpa</i> | <i>Viscosidade (dm³/kg)</i> | <i>Kappa</i> | <i>Hexa (mmol/kg)</i> | <i>Alvura (%ISO)</i> |
|-----------------------------------|--|--------------|-----------------------|--------------------------|
| Marrom | 1083 | 13,9 | 51,4 | 38,2 |
| Deslignificada com O ₂ | 861 | 9,1 | 49,3 | 55,8 |

Outro resultado esperado é a queda de viscosidade (redução 222 dm³/kg), já que a deslignificação com oxigênio apresenta baixa seletividade se comparada com outros estágios do branqueamento, e ganho de alvura (17,6 % ISO). Alvura é uma propriedade ótica da polpa celulósica, sendo uma medida da refletância da luz visível azul, no comprimento de onda 457nm. As polpas com maiores teores de lignina, que são os compostos cromóforos que absorvem luz na análise de alvura, apresentam assim menores alvuras, portanto já é esperado um ganho de alvura após a etapa de deslignificação com o oxigênio, já que esta etapa visa remoção da lignina. Já os HexA não são considerados compostos cromóforos, logo não interferem na análise de alvura.

3.2. Aperfeiçoamento do estágio H_C: tempo e temperatura

A polpa deslignificada com oxigênio foi utilizada no estudo para definir as melhores condições do estágio H_C, no primeiro instante, em relação ao tempo e à temperatura. Os resultados mostram (Figura 1 e Tabela 4) que houve queda de 5,2 – 5,8 no número kappa e redução de 37,8 – 41,9 mmol/kg no teor de HexA. Já em relação à alvura, houve um ganho de 11,3-14,0 %ISO.

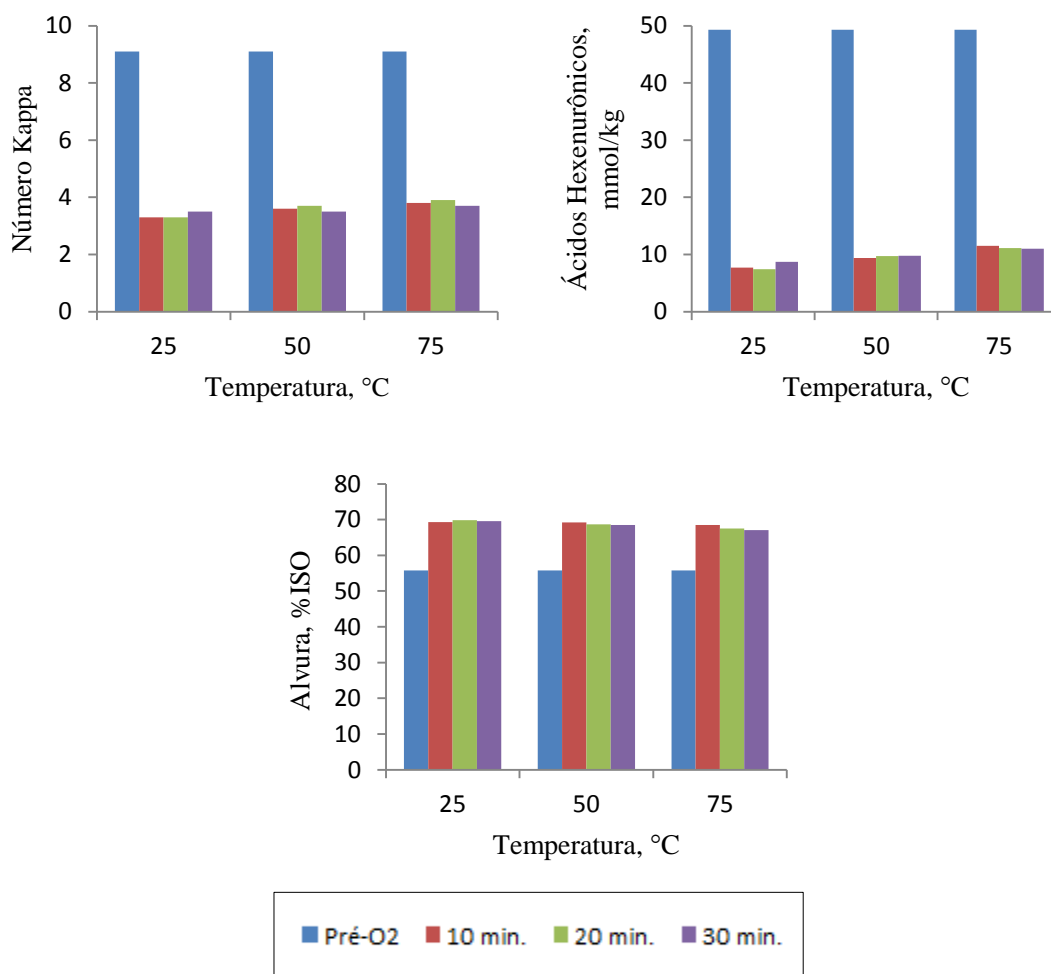


Figura 1. Número Kappa, ácidos Hexenurônicos e alvura em função da temperatura de reação.

O estágio H_C mostrou-se eficiente em todas as temperaturas e tempos testados, obtendo uma redução do teor de HexA (até 85%) e conseqüentemente do número Kappa, já que a sua unidade pode ser convertida em número Kappa pelo uso de fatores de conversão, que variam na faixa de 9,6 mmoles de HexA/ kg de polpa por unidade de Kappa, de acordo com o método usado para a quantificação (TENKANEN et al., 1999).

Além da remoção da maioria dos HexA, parte significativa da lignina residual (até 32,5%) foi removida muito rapidamente com uma pequena quantidade do oxidante em condições suaves, resultado semelhante ao encontrado por Afsahi et al (2015) de 36% na redução de lignina.

Tabela 4. Resultados da aplicação do estágio H_C na polpa pré-O₂ variando o tempo de retenção e a temperatura de reação.

| <i>Estágio</i> | <i>T (°C)</i> | <i>T (min)</i> | <i>K*</i> | <i>Hexa (mmol/kg)</i> | <i>Alvura (%ISO)</i> | <i>Residual de CAT (kg/tas)</i> | <i>Lignina (%)</i> |
|----------------|---------------|----------------|-----------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Ref. | - | - | 9,1 | 49,3 | 55,8 | - | 100 |
| H _C | 25 | 10 | 3,3 | 7,7 | 69,3 | 0,3 | 62,5 |
| H _C | 25 | 20 | 3,3 | 7,4 | 69,8 | 0,3 | 62,5 |
| H _C | 25 | 30 | 3,5 | 8,7 | 69,6 | 0,3 | 65 |
| H _C | 50 | 10 | 3,6 | 9,4 | 69,2 | 0,3 | 65 |
| H _C | 50 | 20 | 3,7 | 9,7 | 68,7 | 0,3 | 67,5 |
| H _C | 50 | 30 | 3,5 | 9,8 | 68,5 | 0,1 | 62,5 |
| H _C | 75 | 10 | 3,8 | 11,5 | 68,5 | 0,1 | 65 |
| H _C | 75 | 20 | 3,9 | 11,1 | 67,5 | 0,0 | 67,5 |
| H _C | 75 | 30 | 3,7 | 11,0 | 67,1 | 0,0 | 65 |

Consistência: 3%; Dabco: 1,0 kg/tas; NaOCl: 10,0 kg/tas e pH: 8,5.

*K = Kappa

Quanto ao efeito da temperatura e do tempo, não foi observada nenhuma tendência sobre o seu efeito no processo, indicando que menores faixas de temperaturas podem ser utilizadas, alcançando o melhor resultado no tempo de 20 minutos a 25°C.

3.3. Aperfeiçoamento do estágio H_C: pH, carga de Dabco e carga de NaOCl

De acordo com os resultados discutidos acima, o estágio H_C foi conduzido à temperatura de 25°C por 20 minutos. O estágio H_C foi otimizado para se obter a condição ideal de uma polpa com menor número kappa e teor de HexA e máxima alvura, através da avaliação do pH e das doses de catalisador (Dabco) e oxidante (NaOCl).

O pH é uma das variáveis mais importantes no branqueamento com hipoclorito (HISTED et al., 1996). Apesar de a espécie ativa desse estágio ser o cátion de cloroamônio quaternário, proveniente da reação do catalisador (amina terciária) com o hipoclorito de sódio, é ideal atentar-se para a faixa de pH onde o hipoclorito estará presente em maior escala. A Figura 2 exemplifica a forma em que as espécies de cloro estão presentes no sistema em função do pH do meio.

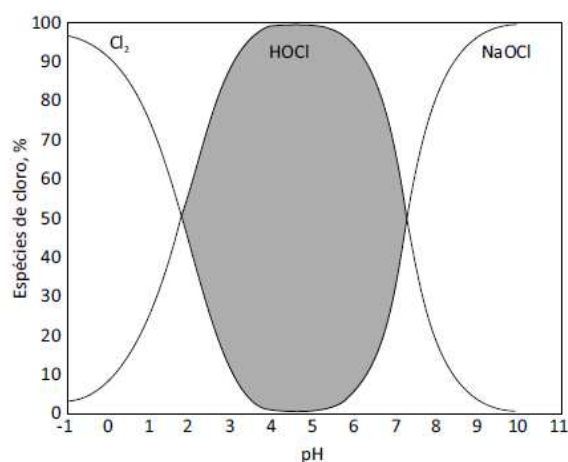


Figura 2. Espécies de cloro presente em solução saturada com cloro (0,05M Cl₂) a 25°C. Fonte: CARVALHO, et al, 2015.

Segundo Carvalho et al (2015), abaixo de pH 1, tem-se principalmente o cloro elementar; na faixa de pH 1-3, encontram-se misturas de cloro elementar e ácido hipocloroso; em pH 3,5-6, tem-se, principalmente, o ácido hipocloroso; em pH 6,5-8,5, tem-se ácido hipocloroso e hipoclorito; e, acima de pH 9,0, tem-se principalmente o hipoclorito.

Portanto, a faixa de pH escolhida para o estudo concentra-se entre 6,5-10,5 por estar presente nesta faixa a espécie hipoclorito.

A Figura 3 e a Tabela 1A (Apêndice A) mostram a oxidação catalisada e não catalisada da polpa para o estágio de branqueamento utilizando-se o NaOCl à temperatura ambiente, deixando evidente a tendência de redução do número Kappa com o aumento da dosagem de oxidante em todas as faixas de pH estudados.

O tratamento catalítico diminuiu o número kappa em até 82,4% e possibilitou uma significativa diminuição do conteúdo de Hexa e lignina em um curto tempo de retenção, com pequena quantidade de oxidante em condições suaves. Outros trabalhos relataram mudanças similares na pasta sob condições semelhantes (CHENNA et al., 2013, AFSAHI et al., 2015).

Contudo, o aumento de dosagem do catalisador não promoveu maior remoção, indicando que, em dosagem de 0,1%, ou, até mesmo, em valores inferiores, o Dabco foi efetivo.

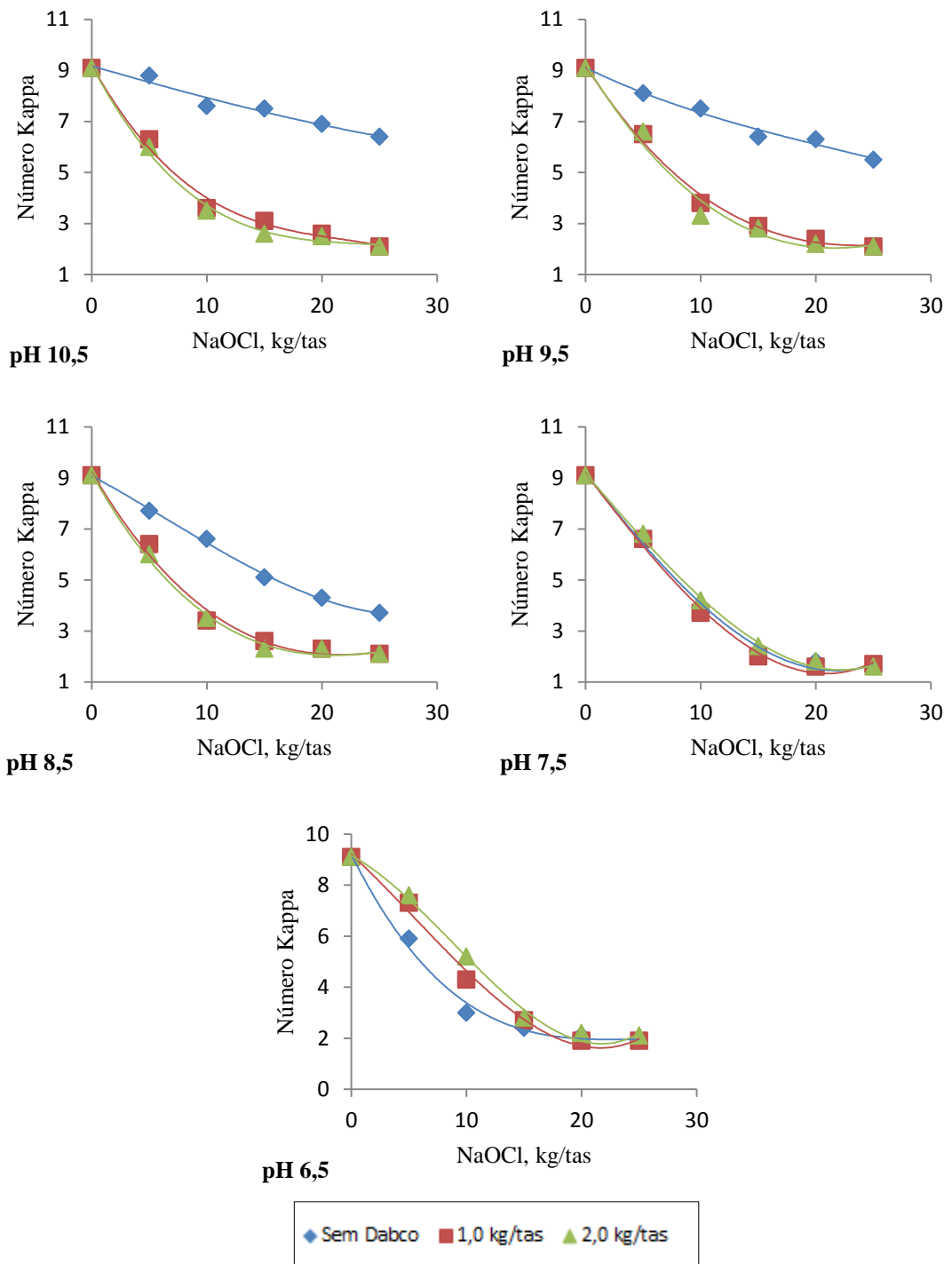


Figura 3. Número Kappa em função da dose aplicada de oxidante (NaOCl) para o estágio efetuado sem a adição de Dabco, e, com as dosagens de 1,0 e 2,0 kg/tas de Dabco nos cinco pH estudados.

O catalisador mostrou ter seu efeito dependente do pH reacional, sendo mais efetivo em pH mais alcalino. Para esse estudo, observou-se que, para os valores de pH 9,5-10,5, e, em menor proporção pH 8,5, houve um efeito do catalisador na remoção do

HexA. Para valores de pH inferiores a 8,5, a adição de Dabco não surtiu impacto na remoção de HexA se comparados com o branqueamento apenas com o oxidante nas mesmas condições.

O HexA é formado durante o processo de polpação kraft, quando o grupo ácido 4-O-metil-glucurônico (um dos ácidos provenientes das hemiceluloses), presente nas cadeias das xilanas, sofre β -eliminação de metanol da sua estrutura sendo convertido em ácido Hexenurônico, como mostrado na Figura 4 (LAINE et al., 1996; BUCHERT et al., 2001; GOMES & COLODETTE, 2016).

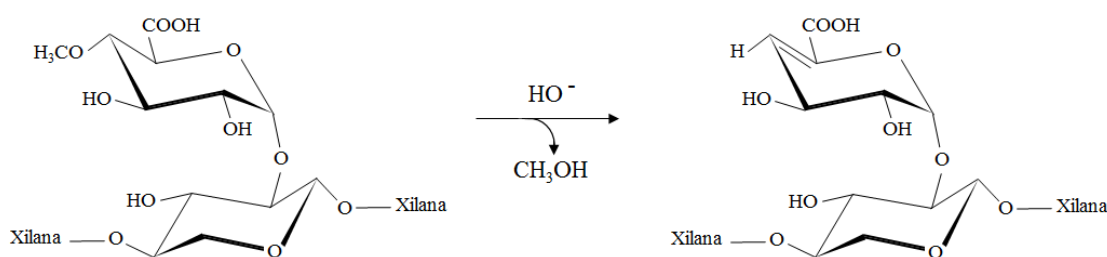


Figura 4. Conversão do ácido 4-O-metilglicourônico em ácido hexenurônicos. Fonte: Gomes & Colodette, 2016.

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 oxidantes nucleofílicos, como oxigênio e peróxido de hidrogênio em condições alcalinas (VUORINEN et al., 1996; EIRAS, 2005).

Sabe-se que certas aminas terciárias reagem rapidamente com o ácido hipocloroso (HOCl), sendo capazes de ativar cataliticamente a oxidação de polpas kraft, tendo como espécie reativa o cátion de cloroamônio quaternário. Este é um eletrófilo mais forte que o HOCl e não apresenta caráter nucleófilo (PRÜTZ, 1998). Este caráter provoca diminuição da seletividade do HOCl, promovendo a cloração da lignina (AOX), a superoxidação do HexA e a formação do clorato em reação com clorito e não somente o seu consumo na oxidação da lignina residual e HexA (OLIVEIRA et al., 2015).

O consumo do oxidante nos diferentes pH sem e com a presença do catalisador, é apresentado na Figura 5. Na ausência do catalisador, obtém-se maior residual no pH 10,5 diminuindo a quantidade de residual, à medida que diminui o valor de pH, para

todas as dosagens de oxidante. Comportamento oposto apresentado na presença do catalisador.

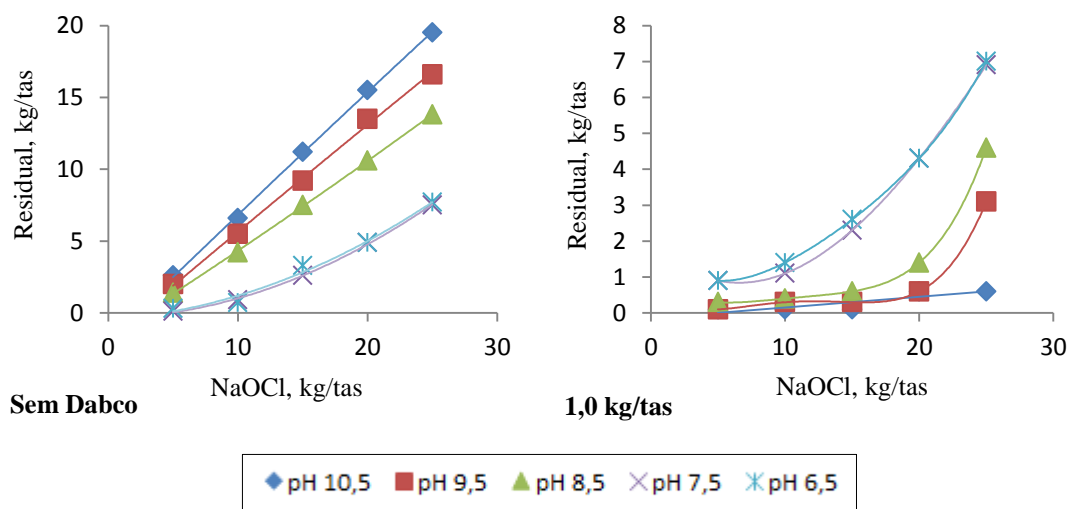


Figura 5. Residual (kg/tas) em função da carga de oxidante, na ausência e na presença do catalisador em todos os pH estudados.

Na Figura 6, pode-se perceber, de forma mais evidente, o comportamento do estágio H_C quando se trabalha no pH onde predomina a espécie hipoclorito (pH 10,5) e na presença de hipoclorito com predominância de ácido hipocloroso (pH 6,5). No pH 10,5, só ocorre consumo significativo do oxidante na presença do catalisador, já em pH 6,5, o consumo é o mesmo.

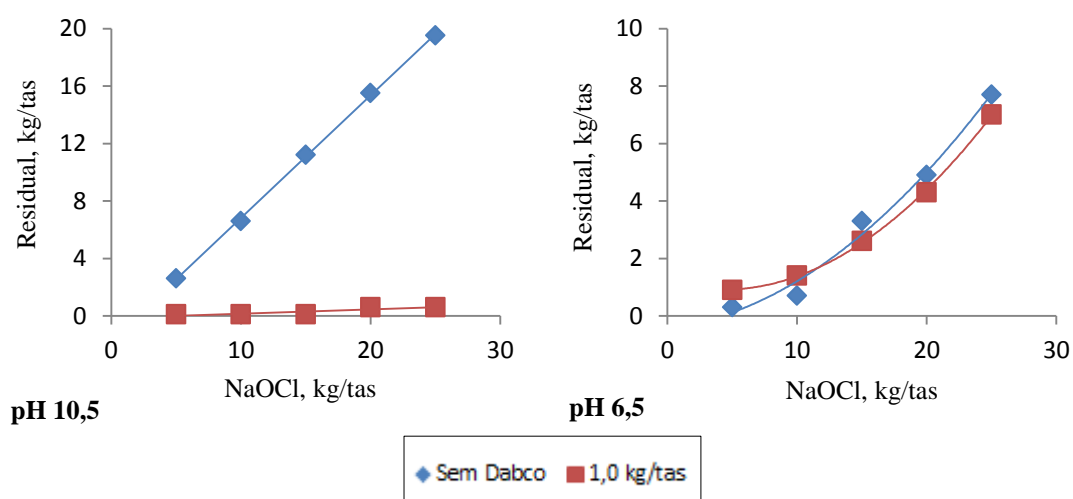


Figura 6. Residual (kg/tas) em função da carga de oxidante, na ausência e na presença do catalisador no pH 10,5 e 6,5.

O branqueamento com hipoclorito tem a oxidação como principal mecanismo de reação, promove a extração da lignina por trabalhar em meio básico (9,5-10,5), mas apresenta como principal função a despolimerização da lignina (CARVALHO et al., 2015).

Logo, o estágio na ausência de Dabco nas faixas de pH 9,5-10,5, que coincidem com a faixa de pH ótimo do processo de branqueamento empregando o hipoclorito, tem uma insignificante redução do kappa devido à oxidação da lignina, que prossegue rapidamente no início, mas desacelera antes que toda lignina tenha reagido, necessitando que o tratamento continue por tempo suficiente até que toda lignina da fibra seja atacada, o que não foi possível no tempo de 20 minutos (HANSEN et al., 1975). Já na presença de Dabco, ocorre redução não só do teor de lignina residual, como uma significativa redução do teor de HexA.

Na faixa de pH 6,5-8,5, ocorre redução do conteúdo de HexA, mesmo com a ausência do Dabco, o que pode ser atribuído à presença de ácido hipocloroso no meio (BIERMANN, 1996; HISTED et al., 1996).

O ácido hipocloroso tem efeito significativo no branqueamento da polpa celulósica. Dependendo do pH do meio reacional, contribui para a remoção de ácidos Hexenurônicos (HexA) (BIERMANN, 1996; HISTED et al., 1996; TÖRNGREN & GELLERSTEDT, 1997; JUUTILAINEN et al., 1999;). No entanto, é um reagente pouco estável, e sua ação mais marcante é na degradação dos carboidratos, por isso, sua formação deve ser evitada no branqueamento de polpa para papel e incrementada no branqueamento de polpa solúvel (TÖRNGREN & GELLERSTEDT, 1997; JUUTILAINEN et al., 1999). Como aspecto negativo da presença do ácido hipocloroso, pode-se ter a redução da viscosidade da polpa celulósica, devido à oxidação da celulose (ANDRADE & COLODETTE, 2010).

Todos os resultados acima mostram que o HOCl pode ser catalisado com o Dabco para reagir com componentes branqueáveis da polpa celulósica de forma eficiente, com baixa quantidade de oxidante em pouco tempo, porém, na faixa de pH de 8,5-10,5, a eficiência é menos pronunciada no pH 8,5.

No que diz respeito à dosagem de NaOCl, foi observado que, para todos os valores de pH avaliados, houve uma tendência de decréscimo do teor de HexA, à medida que aumenta a dosagem de NaOCl. Porém, tanto o teor de Hexa quanto o número kappa estabilizaram-se na dosagem de 15 kg/tas de oxidante. A partir de então, manteve-se praticamente inalterado, mesmo com o aumento de cloro ativo para todos os

valores de pH estudados. Comportamento semelhante observado por Chenna et al. (2013). (Figura 7).

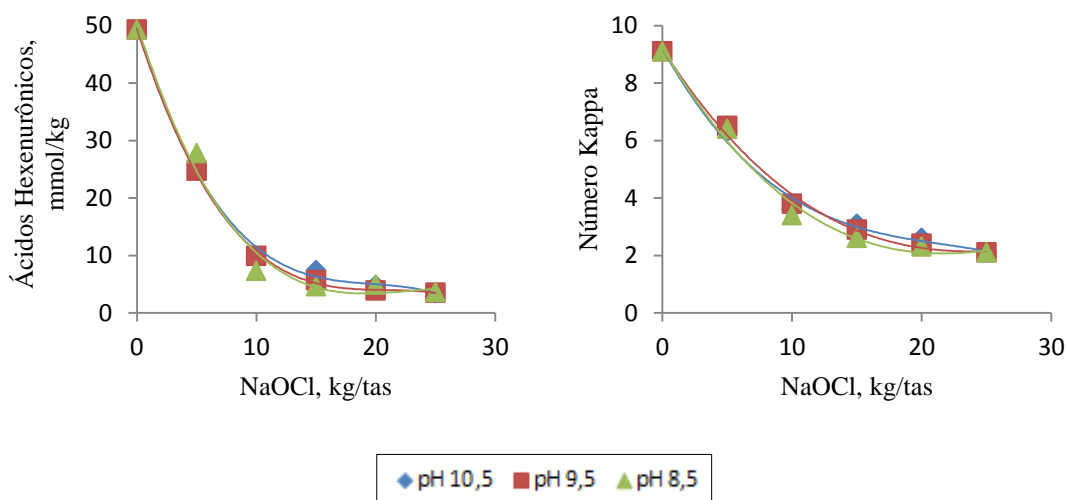


Figura 7. Teor de Ácidos hexenurônicos e número Kappa em função das dosagens de oxidante, na presença do catalisador no pH de 8,5-10,5.

A viscosidade é um parâmetro de qualidade determinado na polpa celulósica e está associada ao grau médio de polimerização e do correspondente peso molecular dos polímeros de celulose e hemiceluloses (BASSA, 2006; ZANÃO, 2016). Almeida (2003) afirma que maior valor de viscosidade indica maior preservação dos carboidratos.

A análise da viscosidade em relação à carga de oxidante mostra uma clara tendência de queda desse parâmetro em função do aumento da carga de NaOCl, independente da presença ou da ausência do catalisador (Figura 8 e Tabela 5).

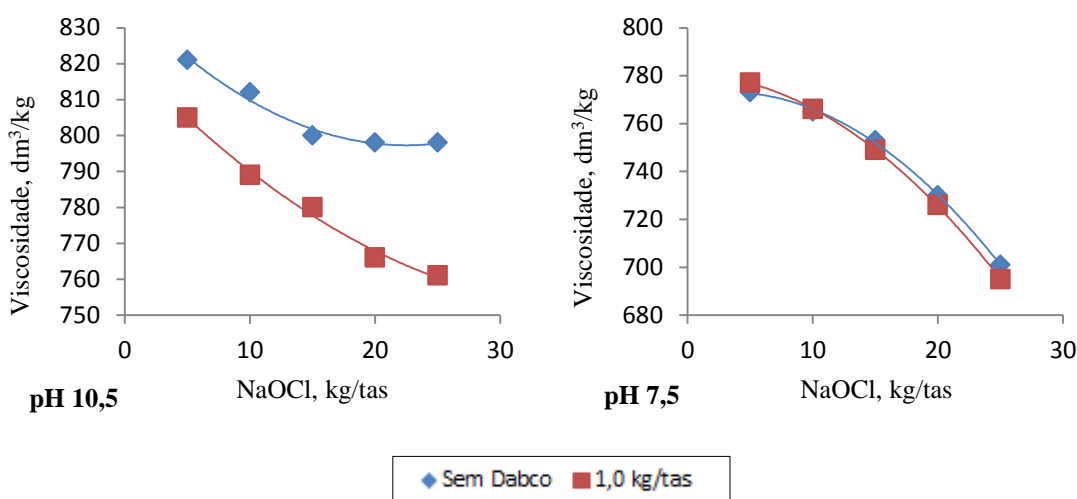


Figura 8. Viscosidade em função da carga de oxidante do estágio hipoclorito de sódio na presença e na ausência do catalisador no pH 10,5 e 7,5.

Tabela 5. Resultado da viscosidade e seletividade do branqueamento de oxidação catalítica em pH 10,5 e 7,5.

| <i>Estágio</i> | <i>Dabco</i> (kg/tas) | <i>NaOCl*</i> (kg/tas) | <i>pH</i> | <i>Kappa</i> | ΔK | <i>Viscosidade</i> (dm ³ /kg) | ΔV | <i>Seletividade</i> |
|----------------|--------------------------|---------------------------|-----------|--------------|------------|---|------------|---------------------|
| Ref. | - | - | - | 9,1 | - | 861 | - | - |
| H | 0,0 | 5,0 | 10,5 | 8,8 | 0,3 | 821 | 40 | 0,007 |
| H | 0,0 | 10,0 | 10,5 | 7,6 | 1,5 | 812 | 49 | 0,031 |
| H | 0,0 | 15,0 | 10,5 | 7,5 | 1,6 | 800 | 61 | 0,026 |
| H | 0,0 | 20,0 | 10,5 | 6,9 | 2,2 | 798 | 63 | 0,035 |
| H | 0,0 | 25,0 | 10,5 | 6,4 | 2,7 | 798 | 63 | 0,043 |
| H _C | 1,0 | 5,0 | 10,5 | 6,3 | 2,8 | 805 | 56 | 0,050 |
| H _C | 1,0 | 10,0 | 10,5 | 3,6 | 5,5 | 789 | 72 | 0,076 |
| H _C | 1,0 | 15,0 | 10,5 | 3,1 | 6,0 | 780 | 81 | 0,074 |
| H _C | 1,0 | 20,0 | 10,5 | 2,6 | 6,5 | 766 | 95 | 0,068 |
| H _C | 1,0 | 25,0 | 10,5 | 2,1 | 7,0 | 761 | 100 | 0,070 |
| H | 0,0 | 5,0 | 7,5 | 6,7 | 2,4 | 773 | 88 | 0,027 |
| H | 0,0 | 10,0 | 7,5 | 3,9 | 5,2 | 765 | 96 | 0,054 |
| H | 0,0 | 15,0 | 7,5 | 2,2 | 6,9 | 753 | 108 | 0,064 |
| H | 0,0 | 20,0 | 7,5 | 1,8 | 7,3 | 730 | 131 | 0,056 |
| H | 0,0 | 25,0 | 7,5 | 1,6 | 7,5 | 701 | 160 | 0,047 |
| H _C | 1,0 | 5,0 | 7,5 | 6,6 | 2,5 | 777 | 84 | 0,030 |
| H _C | 1,0 | 10,0 | 7,5 | 3,7 | 5,4 | 766 | 95 | 0,057 |
| H _C | 1,0 | 15,0 | 7,5 | 2,0 | 7,1 | 749 | 112 | 0,063 |
| H _C | 1,0 | 20,0 | 7,5 | 1,6 | 7,5 | 726 | 135 | 0,056 |
| H _C | 1,0 | 25,0 | 7,5 | 1,7 | 7,4 | 695 | 166 | 0,045 |

Consistência: 3%; Tempo: 20 minutos e Temperatura: 25 °C.

* NaOCl como Cl₂

A seletividade do branqueamento determina a degradação dos carboidratos por unidade de Kappa removido, que por sua vez representa o conteúdo de compostos cromóforos e/ou leuco-cromóforos presentes na polpa. Os valores de seletividade foram determinados através da Equação (1).

$$S = \frac{\Delta K}{\Delta V} \quad (1)$$

Onde: S = seletividade; ΔK = unidades removidas do número Kappa e ΔV = unidades removidas da viscosidade.

Os resultados mostram que o estágio de oxidação catalítica conduzido a pH 7,5 é menos seletivo em comparação com o pH 10,5. Resultado já esperado devido à presença do ácido hipocloroso.

Quando se compara o estágio na presença e na ausência do catalisador, no mesmo pH, confirma-se a teoria que em pH 7,5 não ocorre ação do catalisador e, sim, branqueamento com o ácido hipocloroso. Em ambos os casos, houve mesma queda de viscosidade e seletividade.

Já em pH 10,5, apesar da viscosidade do branqueamento sem catalisador ter apresentado viscosidade maior, quando se calcula a seletividade, vemos que o branqueamento de oxidação catalítica mostra-se mais seletivo que o branqueamento usual com hipoclorito de sódio. Chenna et al (2013) também reportou efeito positivo nesse parâmetro do uso do catalisador no estágio de hipoclorito de sódio.

A partir da análise da alvura (Tabela 1A), é possível observar que o decréscimo do teor de HexA não proporciona ganho de alvura. Esse fato pode ser explicado pelo fato de que os ácidos hexenurônicos não são considerados compostos cromóforos, logo não interferem na análise de alvura.

3.4. Branqueamento da sequência H_C(EOP)DP

A polpa marrom e pré-deslignificada com oxigênio foram branqueadas por uma sequência livre de cloro elementar (*Elemental Chlorine Free* - ECF), H_C(EOP)DP. Os resultados mostram uma maior dificuldade em branquear a polpa marrom em comparação com a polpa deslignificada com oxigênio, necessitando maior demanda de oxidante para obter a alvura de 90 %ISO (Tabela 6).

Tabela 6. Resultados do branqueamento das polpas marrom e pré-O₂ pela sequência H_C(EOP)DP

| <i>Sequência</i> | <i>pH</i> | <i>CAT*</i> (kg/tas) | <i>K</i> | <i>B**</i> | <i>Hexa</i> (mmol/kg) | <i>Viscosidade</i> (dm ³ /kg) | <i>Reversão,</i> (%ISO) |
|--------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|--------------------------|---|----------------------------|
| Polpa Pré-O ₂ | - | - | 9,1 | - | 49,3 | 861 | - |
| OH _C (EOP)DP | 10,5 | 35,4 | 0,7 | 0,24 | 3,0 | 647 | 1,2 |
| OH _C (EOP)DP | 9,5 | 41,7 | 0,5 | 0,21 | 2,1 | 611 | 2,0 |
| OH _C (EOP)DP | 8,5 | 44,4 | 0,7 | 0,19 | 3,5 | 633 | 1,9 |
| Polpa Marrom | - | - | 13,9 | - | 51,4 | 1083 | - |
| H _C (EOP)DP | 10,5 | 104,1 | 0,5 | 0,08 | 2,1 | 565 | 1,2 |
| H _C (EOP)DP | 9,5 | 101,8 | 0,5 | 0,08 | 2,0 | 589 | 1,4 |
| H _C (EOP)DP | 8,5 | 100,7 | 0,5 | 0,09 | 2,3 | 583 | 2,4 |

Consistência: 3%; Dabco: 1,0 kg/tas; NaOCl: 15,0 kg/tas; Tempo: 20 minutos e Temperatura: 25 °C.

*CAT (Cloro ativo total) kg/tas = 2,63 ClO₂ kg/tas + 2,09xH₂O₂ kg/tas

** B: Branqueabilidade

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.

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

A Figura 9 mostra que, enquanto a polpa marrom necessitou de 100,7 – 104,1 kg/tas de cloro ativo total (CAT), a polpa pré-deslignificada com oxigênio teve um consumo de 35,4 – 44,4 kg/tas. Este resultado já era esperado, pois, apesar da baixa seletividade relacionada à viscosidade da polpa, o uso da pré-deslignificação com oxigênio proporciona melhoria da qualidade do efluente do branqueamento e redução dos custos com reagentes químicos. Isso ocorre devido à redução do número Kappa de entrada no branqueamento, minimizando a demanda por agentes oxidantes como Cl₂, ClO₂ e O₃ (GIERER, 1980; GIERER, 1985; AGARWAL et al., 1999; McDONOUGH, 1996).

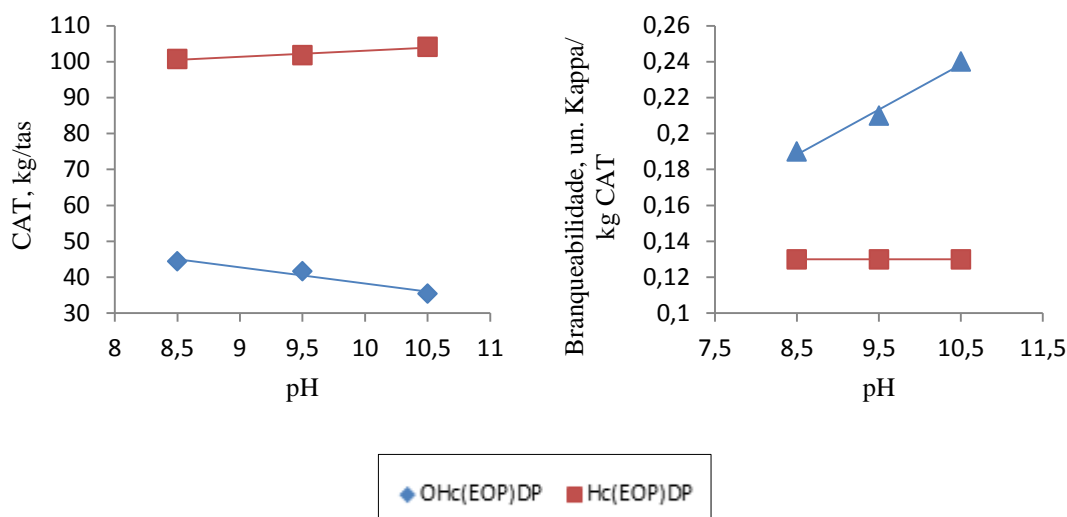


Figura 9. Consumo de cloro ativo total e Branqueabilidade das sequências de branqueamento com o estágio de oxidação catalítica em três valores de pH (8,5; 9,5 e 10,5).

Desta forma, os resultados obtidos indicam queda na branqueabilidade da polpa marrom em comparação com a polpa deslignificada com oxigênio (Figura 9). Fato que pode ser atribuído ao maior conteúdo de lignina na polpa, pois, ao contrário da lignina, os HexA's não são removidos eficientemente na deslignificação com oxigênio. Já que ambos são os principais elementos contabilizados na determinação do Kappa, podemos deduzir que a polpa com maior Kappa na entrada do branqueamento apresenta mais lignina (VUORINEN et al., 1999)

Enquanto os tratamentos com a polpa marrom obtiveram consumo semelhante de CAT, para a polpa pré-O₂, a sequência que executa o estágio de oxidação catalítica em pH 10,5 apresenta redução significativa para esse parâmetro, diferença de 6,3 a 9,0 kg/tas se comparada com o estágio o pH 9,5 e 8,5 respectivamente.

É possível concluir que não houve tendências claras de impactos para a viscosidade, número kappa e teor de ácidos hexenurônicos quando se comparam os tratamentos com polpa marrom e com polpa pré-O₂ nos diferentes pH (Figura 10).

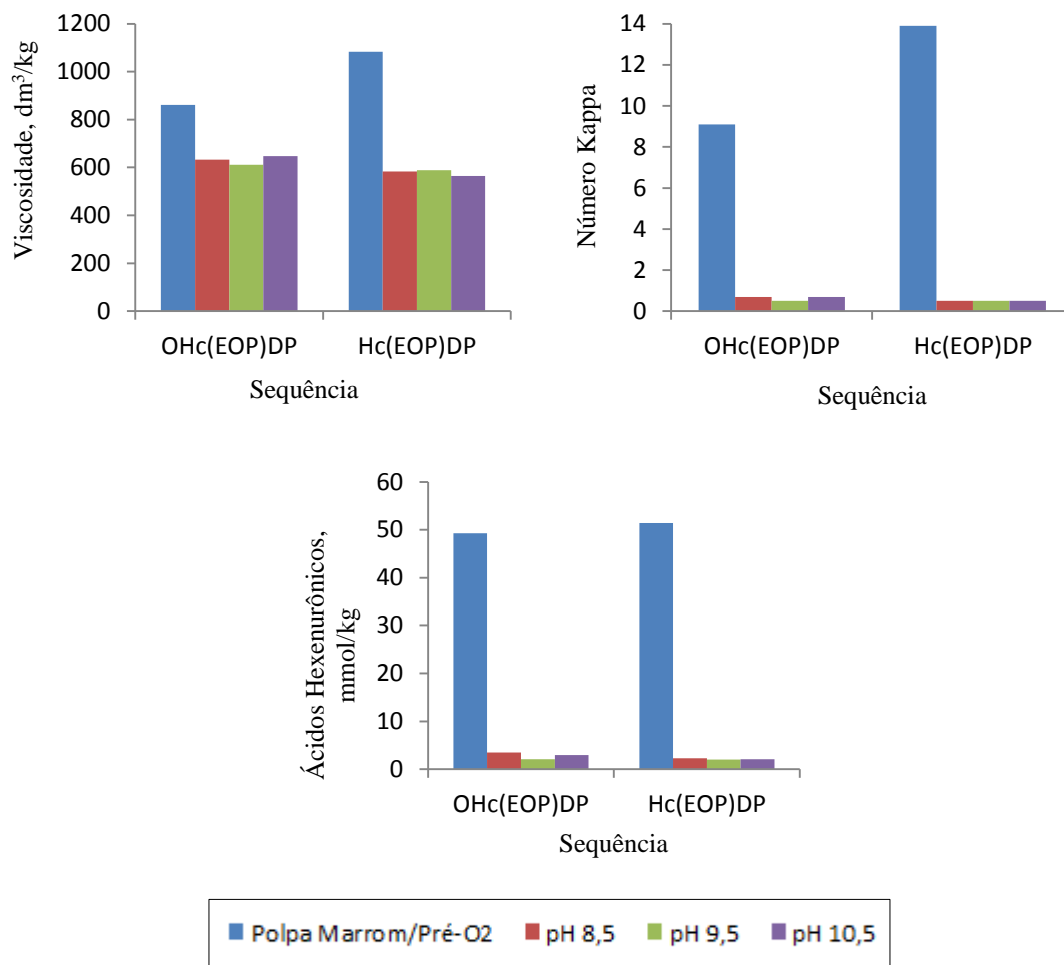


Figura 10. Viscosidade, Número Kappa e teor de Ácidos Hexenurônicos das sequências de branqueamento com o estágio de oxidação catalítica em três valores de pH (8,5; 9,5 e 10,5).

3.5. Branqueamento da sequência A(EOP)DP e A/D(EOP)DP

Com a identificação dos ácidos hexenurônicos por Teleman et al. (1995), foram propostos métodos para removê-los da polpa, usando o chamado tratamento por hidrólise ácida a quente ou uma combinação do estágio ácido com o branqueamento com dióxido de cloro (A/D). Essas tecnologias permitem uma remoção quase completa de HexA ou remoção da lignina seguida pela remoção de HexA, respectivamente.

Os resultados experimentais dos branqueamentos de polpa kraft são apresentados nos Quadros 17 – 20 A (Apêndice A).

Para o branqueamento das polpas, foram utilizadas duas sequências referências, uma com pré-tratamento ácido (A(EOP)DP), e outra bem representativa no cenário brasileiro (A/D(EOP)DP), partindo de polpa marrom e deslignificada com oxigênio, objetivando alvura 90% ISO. Esse teto de alvura foi alcançado pela otimização da carga

de ClO₂ aplicada no último estágio de dioxidação das várias sequências, determinando a demanda exata de cloro ativo por interpolação.

Para efeito comparativo, estabeleceu-se a dosagem de dióxido de cloro como sendo equivalente a mesma usada como carga ideal no estágio de oxidação catalítica.

Na Tabela 7, são apresentados os resultados e os consumos de reagente químico das duas sequências referências e da melhor sequência com oxidação catalítica (H_C(EOP)DP) para efeito comparativo.

Tabela 7. Resultados do branqueamento das polpas marrom e pré-O₂

| <i>Sequência</i> | <i>CAT*</i> (kg/tas) | <i>K***</i> | <i>ΔK</i> | <i>B**</i> | <i>Hexa</i> (mmol/kg) | <i>Viscosidade</i> (dm ³ /kg) | <i>Reversão</i> (%ISO) |
|--------------------------|-------------------------|-------------|-----------|------------|--------------------------|---|---------------------------|
| Polpa Pré-O ₂ | - | 9,1 | - | - | 49,3 | 861 | - |
| OA(EOP)DP | 68,5 | 0,6 | 8,5 | 0,12 | 1,5 | 579 | 1,4 |
| OA/D(EOP)DP | 42,3 | 0,8 | 8,3 | 0,20 | 5,4 | 659 | 2,0 |
| OH _C (EOP)DP | 35,4 | 0,7 | 8,4 | 0,24 | 3,0 | 647 | 1,2 |
| Polpa Marrom | - | 13,9 | - | - | 51,4 | 1083 | - |
| A(EOP)DP | 147,0 | 0,2 | 13,7 | 0,09 | 2,1 | 613 | 1,9 |
| A/D(EOP)DP | 127,0 | 0,6 | 13,3 | 0,10 | 1,9 | 581 | 1,8 |
| H _C (EOP)DP | 101,8 | 0,5 | 13,4 | 0,13 | 2,0 | 589 | 1,4 |

*CAT (Cloro ativo total) kg/tas = 2,63 ClO₂ kg/tas + 2,09xH₂O₂ kg/tas

** B: Branqueabilidade *** K = Kappa

A carga de cloro ativo total (CAT) variou de 35,4-68,5 e 101,8-147,0 kg/tas para as sequências com e sem a deslignificação com oxigênio, respectivamente (Figura 11). Isso ocorre devido à redução do número Kappa de entrada no branqueamento, minimizando a demanda por agentes oxidantes como Cl₂, ClO₂ e O₃ (GIERER, 1980; GIERER, 1985; AGARWAL et al., 1999; McDONOUGH, 1996).

Pois, a deslignificação com oxigênio (Pré-O) é uma tecnologia para remoção da lignina residual da polpa celulósica, a fração de lignina removida corresponde a 25-65% do número kappa originalmente presente na polpa marrom (COLODETTE & MARTINO, 2015).

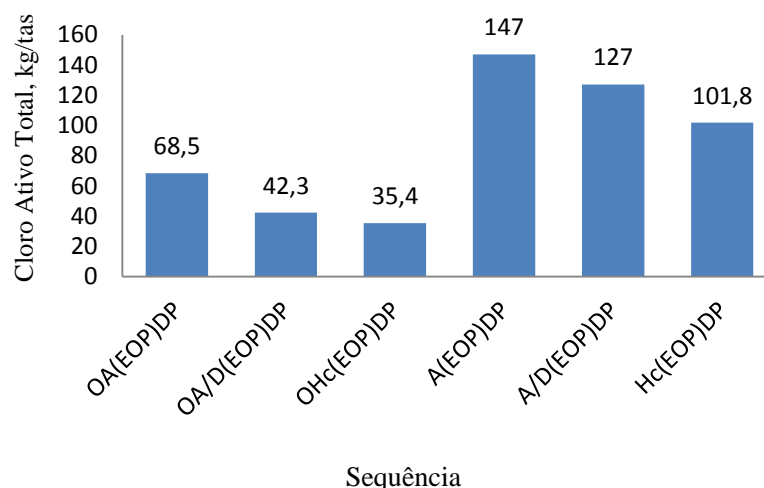


Figura 11. Cloro Ativo total (kg/tas) das Sequências de branqueamento.

Comparando-se as sequências iniciadas com A, A/D e H_C, observa-se que a aplicação do estágio de oxidação catalítica resulta em redução no CAT utilizado para se atingir a alvura desejada. Esta redução foi de 16,3% e 48,3% para polpa deslignificada com oxigênio, se comparada com a sequência referência com A/D e com hidrólise ácida (A), respectivamente.

Tal resultado é explicado pela eficiente remoção de elementos branqueáveis (lignina e HexA), com baixa carga de cloro ativo, tempo de retenção e temperatura de reação do estágio de oxidação catalítica com hipoclorito de sódio.

Desta forma, os resultados obtidos indicam queda na branqueabilidade das sequências A(EOP)DP, A/D(EOP)DP e H_C(EOP)DP em comparação com as sequências OA(EOP)DP, OA/D(EOP)DP e OH_C(EOP)DP (Figura 12). E, entre as polpas deslignificadas com oxigênio, a sequência que necessitou menos cloro ativo obteve uma maior branqueabilidade, já que a variação do Kappa apresentou resultado semelhante entre as sequências (Figura 13).

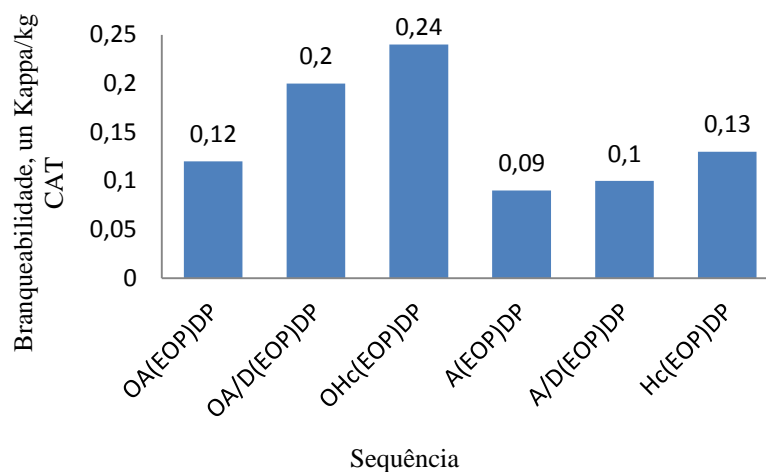


Figura 12. Branqueabilidade (unidade Kappa/kg de CAT) das sequências de branqueamento para uma alvura de 90% ISO.

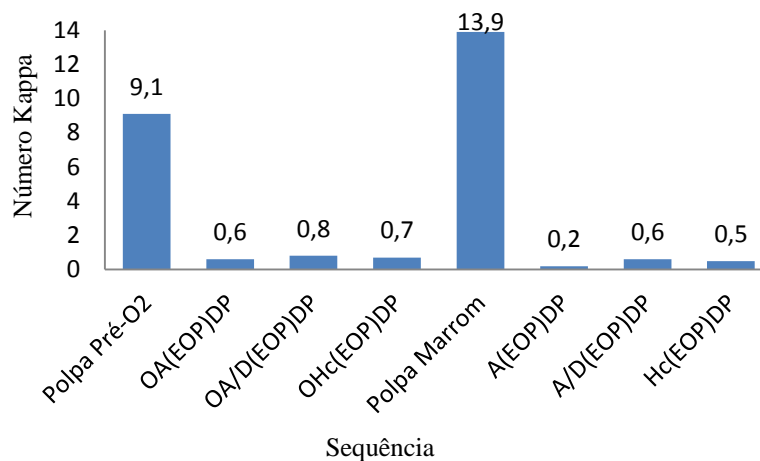


Figura 13. Número Kappa das sequências de branqueamento.

A lignina residual e os HexA são quantificados na análise do número Kappa, não tendo havido, porém, uma boa correlação entre o número kappa e o teor de HexA da polpa. Em geral, as diferentes tecnologias de branqueamento não tiveram efeito substancial no Kappa final.

Os conteúdos de HexA das polpas branqueadas pelas sequências iniciadas com a hidrólise ácida e a oxidação catalítica foram menores que os da referência com A/D, para a polpa pré-O₂. Já, para a polpa marrom, o teor de HexA final não obteve diferença significativa (Figura 14).

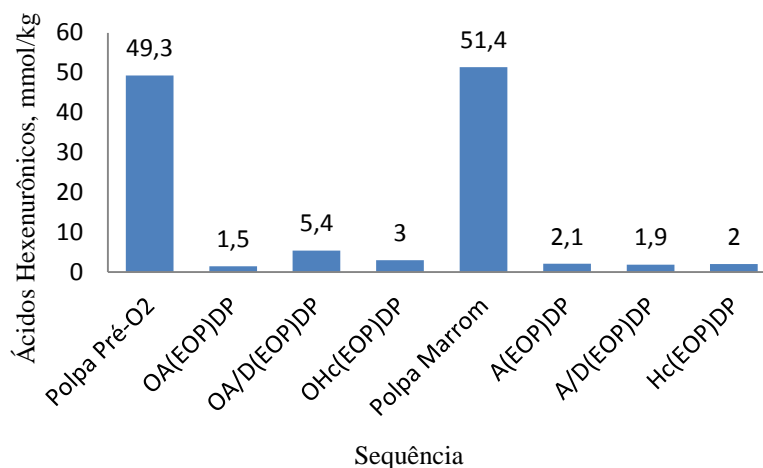


Figura 14. Teor de Ácidos Hexenurônicos (mmol/kg) das sequências de branqueamento.

A qualidade da polpa branqueada é indicada pela continuidade da alvura da polpa celulósica ao longo do tempo. A sua instabilidade leva a um decréscimo no valor da alvura após o branqueamento (DEMUNER, 2014).

Uma das fontes responsáveis da instabilidade de alvura em polpas branqueadas é a lignina residual. Porém, em tecnologias de branqueamento ECF, nos estágios finais, a lignina está praticamente toda removida, deixando de ser a causa de reversão (COLODETTE et al., 2006; EIRAS et al., 2009, VENTORIM et al., 1999). Neste caso, acredita-se que o processo de reversão é acelerado pela presença de carboidratos oxidados, extrativos, íons metálicos e HexA's (BOUCHARD et al. 2000; HOLMBOM et al, 2000; COSTA et al., 2003).

A estabilidade de alvura foi determinada pela reversão de alvura. Nota-se que a polpa com e sem deslignificação com oxigênio obtiveram níveis de reversão semelhantes, entre 1,2-2,0 %ISO (Figura 15). No entanto, não houve correlação entre a reversão de alvura e o teor de HexA final na polpa.

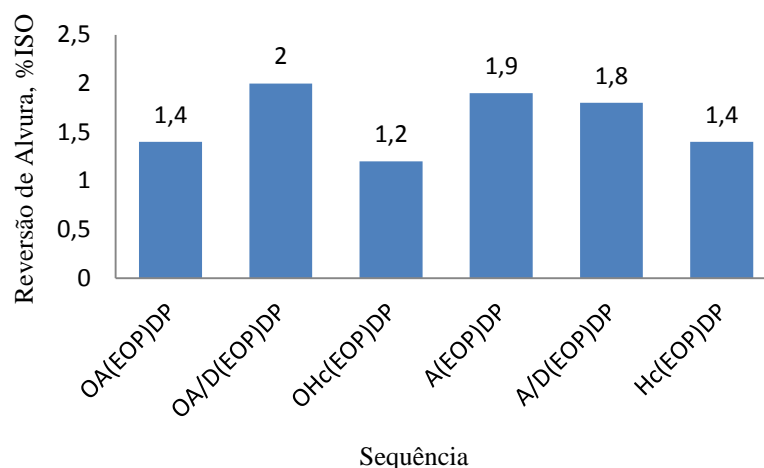


Figura 15. Reversão de Alvura (%ISO) das sequências de branqueamento.

As maiores reduções de viscosidade foram causadas pela elevada carga de CAT exigida para o branqueamento desta polpa até a alvura desejada (Figura 16).

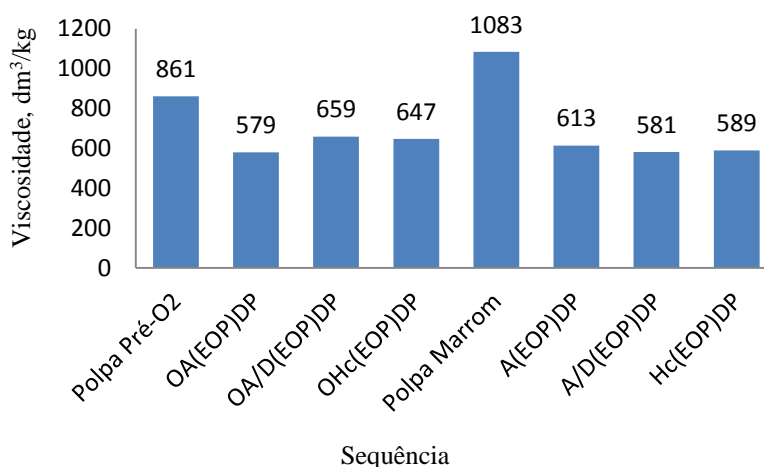


Figura 16. Viscosidade (dm³/kg) das sequências de branqueamento.

4. CONCLUSÃO

O estágio de branqueamento de oxidação catalítica utilizando o hipoclorito de sódio (NaOCl) com uma amina terciária como catalisador foi efetivo para reduzir o teor de ácidos hexenurônicos (HexA), remoção de até 85% e 32,5% de lignina, de polpas deslignificadas com oxigênio.

Os resultados mostraram que o NaOCl pode ser catalisado com o Dabco para reagir com componentes branqueáveis da polpa celulósica de forma eficiente, com baixa quantidade de oxidante, em pouco tempo, em condições suaves e na faixa de pH de 8,5-

10,5, sendo a eficiência menos pronunciada no pH 8,5. Abaixo desse pH, não houve ação do catalisador devido à presença do ácido hipocloroso.

O uso do estágio H_C, na sequência de branqueamento OH_C(EOP)DP, reduziu em 16,3% e 48,3% a demanda de cloro ativo para a produção de polpa com 90%ISO de alvura, se comparado com as sequências OA/D(EOP)DP e A(EOP)DP, respectivamente. A nova tecnologia necessitou de 35,4 kg/tas de CAT e apresentou a melhor branqueabilidade (0,24 unidades de Kappa/kg de CAT). No entanto, não foi efetivo no branqueamento com sequências sem a etapa de pré-deslignificação com oxigênio.

A nova sequência de branqueamento aqui apresentada tem um elevado potencial para ser aplicado como tecnologia de branqueamento de eucalipto industrial. Os principais benefícios poderiam ser: redução de custos de investimento, devido à redução de consumo de reagentes químicos; tempo de retenção e a opção de realizar o branqueamento sem aquecimento. No entanto, apresenta como desvantagem a execução do estágio em 3% de consistência e o custo com o catalisador.

5. REFERÊNCIAS

AFSAHI, G., CHENNA, N. K., VUORINEN, T. Intensified and short catalytic bleaching of eucalyptus kraft pulp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 8417-8421. 2015.

AGARWAL, S.B.; GENCO, J.M.; COLE, B.J.W. E MILLER, W. Kinetics of oxygen delignification. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25, 10: 361-366. 1999.

ALMEIDA, F. S. Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-solids para madeiras de eucalipto. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 115p. Piracicaba, 2003.

ANDRADE, M.F.; COLODETTE, J.L. Influência do último estágio de branqueamento ECF, na branqueabilidade, no refino e nas propriedades da polpa. *Sci. For.*, v. 38, n. 86, p.135-146, 2010.

BASSA, A.G.M.C. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus*, e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo L-Solids. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 169p. Piracicaba, 2006.

BIERMANN, C.J. Pulp bleaching. In BIERMANN, C.J. (Ed.). *Handbook of pulping and papermaking*. San Diego, USA: Elsevier Science & Technology Books, 1996. p. 123 – 136.

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.

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.

CARVALHO, D. M.; COLODETTE, J. L.; JARDIM, C. M. Capítulo 4: Branqueamento com Hipoclorito e Ácido Hipocloroso. In: Branqueamento de Polpa Celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado. COLODETTE, J. L. e GOMES, F. J. B. (Eds). 1ed. Viçosa: UFV, 2015, v. 1, p. 463-478.

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

COLODETTE, J.L; GOMIDE, J.L.; LONGUE JUNIOR, D.; PEDRAZZI, C. Effect of pulp delignification degree on fiber line performance and bleaching effluent load. *Bioresources*, v.2, n.2, p. 223-234. 2007.

COLODETTE, J.L; MARTINO, D.C. Deslignificação com oxigênio. In Colodette, J. L., Gomes, F. J. B. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Editora UFV. Viçosa, MG. 2015. p. 267-312.

COLODETTE, J.L; SANTOS, V.L.S. Princípios gerais do branqueamento. In Colodette, J. L., Gomes, F. J. B. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Editora UFV. Viçosa, MG. 2015. p. 173-202.

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.

CHENNA, N. K., JAASKELAINEN, A. –S., VUORINEN, T. Rapid and selective catalytic oxidation of hexenuronic acid and lignin in cellulosic fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 17744. 2013.

DEMUNER, I. F. Influência da sequência de branqueamento na reversão de alvura de polpa kraft de eucalipto. Monografia. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 38 p. 2014.

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.

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.

GIERER, J. Chemical aspects of Kraft pulping. *Wood Science and Technology*, 14, 241- 266. 1980.

GIERER, J. Chemistry of Delignification. (1). General concept and reactions during pulping. *Wood Science and Technology*, 19, 4: 289-312. 1985.

GOMES, V.J.; COLODETTE, J.L. Um novo conceito de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com ozônio em média consistência. Aceito pela Química Nova. 6 p. 2016.

HANSEN, G.D.; VARNEY, E.G.; DAVIS, P.S. Method of enhancing the hypochlorite bleaching of pulp. 1975.

HISTED, J.; MCCUUBBIN, N.; GLEADOW, P. L. Water reuse and recycle. In: DENCE, C. W.; REEVE, D.W. Pulp bleaching: principles and practice. Atlanta, GA: Tappi Press, 1996

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.

JARDIM, C.M.; COLODETTE, J.L. Grupos cromóforos da polpa. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. 2015. p. 205-215.

JUUTILAINEN, S.; VOURINEN, T.; VILPPONEN, A.; HENRICSON, K.; PIKKA, O. Combining chlorine dioxide bleaching of birch kraft pulp with an A-stage at high temperatures. In: TAPPI PULPING CONF., 1999, Orlando. Anais...Orlando, 1999. P. 645-651.

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.

LEHTIMAA, T., TARVO, V., KUITUNEN, S., JAASKELAINEN, A.S., VUORINEN, T. The effect of process variables in chlorine dioxide prebleaching of birch kraft pulp. Part 1. Inorganic Chlorine Compounds, Kappa Number, Lignin, and Hexenuronic Acid Content. J. Wood Chem. Technol. 30,1. 2010.

MCDONOUGH, T.J. Oxygen delignification. In: Dence, C.W. e Reeve, D.W. (eds). Pulp Bleaching: Principles and Practices. Tappi Press, Atlanta, GA, USA, p.213-239. 1996.

OLIVEIRA, F. N., RIBEIRO, R. A., COLODETTE, J. L., MOUNTEER, A. H. Uso de Aditivos aos estágios de branqueamento de polpa celulósica. In Colodette, J. L., Gomes, F. J. B. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Editora UFV. Viçosa, MG. 2015. p. 531-564.

PRUTZ, W.A. reactions of Hypochlorous Acid with Biological Substrates Are Activated Catalytically by Tertiary Amines. Archives of biochemistry and biophysics. v. 357, n. 2. p. 265-273. 1998.

SMOOK, B.D.; LOWE, R.D.; BAESSO, M.L. Photothermal spectro,etry for membrane and interfacial studies. Analyst, Cambridge, v.123, p. 587-593, 1998.

TAPPI - Technical association of the pulp and paper industry. Standard methods of technical association of the pulp and paper industry. Atlanta, 2002.

TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; TENKANEN, M. BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T.; VUORINEN, T. Characterization of 4-deoxy- β -L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquoe by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Carbohydr. Rez. v. 272, n. 55-71, 1995.

TENKANEN, M.; GELLERSTEDT, G.; VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; PERTTULA, M.; LI, J.; BUCHERT, J. Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods. J. Pulp Paper Sci., v. 25, n. 9, p. 306-3011. 1999.

TORNGREN, A.; GELLERSTEDT, G. The nature of organic bound chlorine from ECF – bleaching found in kraft pulp. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD AND PULPING CHEMISTRY (ISWPC), 9., Montreal. Anais...Montreal, Canada: 1997. V.2. 901 p.

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

VUORINEN, T.; BURCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, D. C. Proceedings...Washington, D. C.: Tappi, 1996. P; 43-51.

VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. J. Pulp Paper Sci. 25: 155-162. 1999.

ZANAO, M. Avaliação de polissulfetos na polpação kraft de misturas de madeiras de *Eucalyptus* ssp. E *Pinus* spp. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2016. 64 p.

CAPÍTULO 2

APLICAÇÃO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM POLPA KRAFT PARA DISSOLUÇÃO

RESUMO

No Brasil, o eucalipto é a matéria-prima mais utilizada para a produção de polpa celulósica tanto para produção de produtos tradicionais, como papéis sanitários (*tissue*), de imprimir e de escrever, quanto para produção de polpas para dissolução (polpa solúvel). As polpas para dissolução são polpas especiais no que diz respeito à sua composição química, como o alto teor de celulose pura (alfa-celulose) e os mínimos teores de celulose degradada, hemiceluloses, lignina, extrativos e de compostos inorgânicos. O objetivo desse estudo foi avaliar o impacto do estágio de oxidação catalítica na qualidade da polpa e o consumo de reagentes químicos no branqueamento de polpas para dissolução de eucalipto. O estágio de branqueamento de oxidação catalítica utilizando o hipoclorito de sódio (NaOCl) com uma amina terciária como catalisador mostra-se bastante efetivo para remover ácidos hexenurônicos de polpas deslignificadas com oxigênio, e assim reduzir o consumo de reagentes químicos. No entanto, o uso do estágio H_C na sequência de branqueamento OHC(EP)DP para polpas solúveis apresentou demanda de cloro ativo semelhante para a produção de polpa com 90%ISO de alvura, se comparado com as sequências OD(EP)DP, OHCD(EP)DP, OHD(EP)DP. A nova tecnologia necessitou de 27,8 kg/tas de CAT, apresentou a melhor branqueabilidade (0,10 unidades de Kappa/kg de CAT), e a maior remoção de ácido Hexenurônico. No entanto, não se diferenciou de sequências já usadas no branqueamento de polpa solúvel, devido à característica desta polpa, de baixo teor de HexA.

Palavras-chave: Oxidação catalítica. Polpa Solúvel. Hipoclorito de Sódio.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o eucalipto é a matéria-prima mais utilizada para a produção de polpa celulósica tanto para produção de produtos tradicionais, como papéis sanitários (*tissue*) de imprimir e de escrever, quanto para produção de polpas para dissolução (polpa solúvel).

A produção de polpa para dissolução representa cerca de cinco por cento da produção total de polpa celulósica, normalmente é produzida pelos processos sulfito e pré-hidrólise kraft, que visam à obtenção de polpas com alto teor de α -celulose (JUNIOR et al., 2015).

Apesar de representar uma pequena parcela da produção de celulose são amplamente utilizadas na fabricação dos mais diversos derivados de celulose, os quais são largamente utilizados mundialmente (GOMES, 2011).

As polpas para dissolução são polpas que apresentam uma composição química especial, como o alto teor de celulose pura (α -celulose) e os mínimos teores de celulose degradada, hemiceluloses, lignina, extrativos e de compostos inorgânicos (GOMES, 2011). Essas polpas são utilizadas para a fabricação de derivados de celulose, mediante modificações químicas, como, por exemplo, viscose, celuloses ésteres (por exemplo, acetatos, nitratos), e éteres de celulose (por exemplo, carboximetilcelulose) (SIXTA, 2006; IBARRA et al., 2010; GOMES, 2011).

Polpas para dissolução são geralmente produzidas pelos processos sulfito ácido e pré-hidrólise kraft (método de cozimento predominante no mundo). A produção de polpas solúveis pelo processo de cozimento Kraft tornou possível devido o tratamento de pré-hidrólise dos cavacos que consiste em tratar a madeira com temperaturas elevadas, utilizando água ou um ácido mineral diluído (ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou solução aquosa de dióxido de enxofre) com o objetivo de remoção e fragmentação das hemiceluloses e um teor de α -celulose de 94-96% (RICHTER, 1955). A severidade da pré-hidrólise determinará o grau de remoção das hemiceluloses.

O objetivo desse estudo foi avaliar o impacto do estágio de oxidação catalítica na qualidade da polpa e o consumo de reagentes químicos no branqueamento de polpas para dissolução de eucalipto.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. Material

No estudo foram utilizados cavacos de eucalipto cedidos por uma fábrica brasileira de polpa celulósica.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparações da matéria-prima e análises físico-químicas

Os cavacos foram utilizados para a produção de polpa solúvel no Laboratório de Celulose e Papel da UFV. A polpa foi analisada seguindo os procedimentos analíticos conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Procedimentos da caracterização da polpa solúvel.

| <i>Parâmetro</i> | <i>Procedimento</i> |
|------------------------------|------------------------|
| Alvura | TAPPI T 452 om-99 |
| Teor de Ácidos Hexenurônicos | Vuorinen et al. (1999) |
| Número kappa | TAPPI T 236 cm-85 |
| Viscosidade | TAPPI T 230 om-08 |
| R10/R18/ α -celulose | TAPPI 245 cm-98 |
| Carboidratos | SCAN – CM 71:09 |
| Extrativos Totais | TAPPI T 264 cm-97 |
| Metais | SCAN CM 38:96 |
| Sílica | TAPPI T 245 cm-98 |
| Cinzas | TAPPI T 245 cm-98 |

2.2.2. Pré-hidrólise

Cerca de 2800g de cavacos e a quantidade de água necessária para atingir a proporção de 4:1 (licor/madeira) foram carregados para um reator de Parr (18L). O experimento de pré-hidrólise foi realizado à temperatura de 170°C, necessitando de 60 minutos para alcançar essa temperatura, e permanecendo a 170°C pelo tempo de reação de 15 minutos.

2.2.3. Cozimento

Os ensaios de cozimento Kraft foram realizados logo após a pré-hidrólise no mesmo reator de Parr (18 L), utilizando as seguintes condições: razão de licor / madeira de 4: 1 (v / w), temperatura 165 ° C, 40 min para elevação da temperatura; tempo de

reação de 45 minutos à temperatura, sulfidez e carga de álcali efetivo de 29,5% e 25%, respectivamente. Após o cozimento, o licor negro foi coletado e a polpa lavada. Posteriormente desagregou a polpa em um "hidrapulper".

2.2.4. Branqueamento

A polpa solúvel foi branqueada nas sequências OD(EP)DP, OH_CD(EP)DP, OHD(EP)DP, OH_C(EP)DP e OH(EP)DP. O branqueamento foi efetuado de acordo com as condições relatadas nos Quadros 1 – 5 do apêndice B. A etapa de pré-deslignificação com oxigênio (O) foi realizada em um reator/misturador Mark V (Quantum Technologies Inc.). Os demais estágios foram realizados em sacos de polietileno e mantidos em banho termostaticado quando necessário. Depois de cada etapa, o licor residual foi recolhido e adequadamente armazenado para análise posterior e a polpa lavada com 9,0 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

2.2.5. Procedimentos analíticos

As polpas e os licores residuais do branqueamento foram analisados seguindo os procedimentos analíticos conforme descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Procedimentos utilizados nas polpas e licor residual.

| <i>Parâmetro</i> | <i>Procedimento</i> |
|--|---|
| Alvura | TAPPI T 452 om-99 |
| Teor de Ácidos Hexenurônicos | Vuorinen et al. (1999) |
| Número kappa | TAPPI T 236 cm-85 |
| Reversão de alvura | TAPPI UM200 (4h, 105°C, 0%UR) |
| Viscosidade | TAPPI T 230 om-08 |
| Titulação de soluções e residuais de 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 |

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da Polpa Solúvel

Foi produzida polpa solúvel, a partir de cavacos de eucalipto, pelo método de polpação kraft com pré-hidrólise. Os valores médios do número Kappa, viscosidade, alvura e teor de ácidos Hexenurônicos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Caracterização da polpa solúvel

| <i>Polpa</i> | <i>Viscosidade</i> <i>(dm³/kg)</i> | <i>k</i> | <i>Hexa (mmol/kg)</i> | <i>Alvura</i> <i>(%ISO)</i> |
|--------------|--|----------|-----------------------|--------------------------------|
| Solúvel | 860 | 7,9 | 13,7 | 42,7 |

Os processos de produção de derivados de celulose são influenciados pela composição química da polpa (Tabela 4). A presença de hemiceluloses pode precipitar durante os processos de conversão (GOMES, 2011). Portanto, tanto as hemiceluloses, como a lignina, os minerais e os extrativos são considerados contaminantes da polpa solúvel, devendo ser removidos (THORP & RAYMOND, 2004; VAN HEININGEN, 2006; PATRICK, 2011).

Tabela 4. Composição química quantitativa da polpa solúvel de eucalipto.

| <i>Caracterização</i> | <i>Glicanas,</i> <i>%</i> | <i>Xilanas,</i> <i>%</i> | <i>Galactose,</i> <i>%</i> | <i>Arabinose,</i> <i>%</i> | <i>Mananas,</i> <i>%</i> | |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Polpa Solúvel | 95,4 | 4,4 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | |
| <i>Caracterização</i> | <i>α-celulose, %</i> | <i>Extrativos, %</i> | <i>R10, %</i> | <i>R18, %</i> | | |
| Polpa Solúvel | 94,4 | 0,20 | 93,7 | 95,1 | | |
| <i>Caracterização</i> | <i>Cinzas,</i> <i>mg/kg</i> | <i>Sílica,</i> <i>mg/kg</i> | <i>Ca,</i> <i>mg/kg</i> | <i>Fe,</i> <i>mg/kg</i> | <i>Mn,</i> <i>mg/kg</i> | <i>Mg,</i> <i>mg/kg</i> |
| Polpa Solúvel | 3026,0 | 563,0 | 265,4 | 15,3 | 1,7 | 219,9 |

A solubilidade em álcali é outra característica importante das polpas solúveis, usualmente expressas em S18 e S10, sendo as hemiceluloses solúveis em solução de hidróxido de sódio 18% e a hemicelulose e a celulose de baixo peso molecular solúveis em solução de 10% (CHRISTORFFERSSON, 2005). Através desse parâmetro, são

calculadas as resistências da polpa ao álcali, designados R18 e R10, obtidos pela diferença de 100 menos os valores da solubilidade, respectivamente.

Por suas características especiais (elevada pureza e baixo teor de contaminantes inorgânicos), a polpa solúvel pode ser convertida nas mais diversas classes de produtos, incluindo xantatos de celulose, ésteres de celulose, éteres de celulose, celulose microcristalina etc. (RISI, 2013).

3.2. Branqueamento Polpa Solúvel

3.2.1. Deslignificação com oxigênio

A polpa celulósica kraft possui coloração marrom em virtude da formação dos grupos cromóforos, durante o cozimento, presentes predominantemente na lignina (JARDIM & COLODETTE, 2015). A remoção da lignina é o principal objetivo do branqueamento de polpa solúvel, já que o teor de ácidos Hexenurônicos é reduzido devido à remoção de hemiceluloses na pré-hidrólise (AFSAHI et al., 2015; COLODETTE & SANTOS, 2015).

Portanto, a tecnologia para remoção da lignina residual da polpa celulósica é a deslignificação com oxigênio, na qual a fração de lignina removida corresponde a 25-65% do número kappa originalmente presente na polpa marrom (COLODETTE & MARTINO, 2015).

Ao analisar as características da polpa deslignificada com oxigênio (Tabela 5), oriunda da polpa marrom, podemos observar que houve uma eficiência de deslignificação (redução do número Kappa) de 58,2%. Resultado considerado alto, como esperado na produção de polpa solúvel devido ao baixo teor de ácidos hexenurônicos (HexA) presentes na polpa. Logo o número Kappa contabiliza em sua maioria lignina.

Tabela 5. Caracterização da polpa solúvel deslignificada com oxigênio

| <i>Polpa</i> | <i>Viscosidade (dm³/kg)</i> | <i>Kappa</i> | <i>Hexa (mmol/kg)</i> | <i>Alvura (%ISO)</i> |
|--|--|--------------|-----------------------|--------------------------|
| Solúvel deslignificada com oxigênio | 754 | 3,3 | 12,5 | 60,7 |

Outro resultado esperado é queda de viscosidade (redução 106 dm³/kg), já que a deslignificação com oxigênio apresenta baixa seletividade, se comparado a outros estágios do branqueamento, e ganho de alvura (18,0 % ISO).

3.2.1. Branqueamento da polpa solúvel

O processo de branqueamento é uma etapa necessária na produção de polpa solúvel. O uso de oxidantes nesta etapa atua não somente no aumento da alvura, como também no controle do grau de polimerização das cadeias de celulose. Por isso, o hipoclorito tem sido muito usado na produção desta polpa (HISTED et al., 1996; JUNIOR et al., 2015).

Os resultados experimentais dos branqueamentos são apresentados nos Quadros 6 – 10 B (Apêndice B).

Para o branqueamento das polpas, foram utilizadas cinco sequências, OD(EP)DP, OH_CD(EP)DP, OHD(EP)DP, OH_C(EP)DP e OH(EP)DP, objetivando alvura 90% ISO. Esse teto de alvura foi alcançado pela otimização da carga de ClO₂ aplicado no último estágio de dioxidação das várias sequências, determinando a demanda exata de cloro ativo por interpolação.

Para efeito comparativo, estabeleceu-se a dosagem dos estágios D, H_CD, HD, H_C e H como sendo equivalente à mesma usada como carga ideal no estágio de oxidação catalítica.

Na Tabela 6, são apresentados os resultados e os consumos de reagente químico das sequências.

Tabela 6. Resultados dos branqueamentos da polpa solúvel.

| <i>Sequência</i> | <i>CAT*</i> (kg/tas) | <i>K***</i> | <i>ΔK</i> | <i>B**</i> | <i>Hexa</i> (mmol/kg) | <i>Viscosidade</i> (dm ³ /kg) | <i>Alvura</i> (%ISO) | <i>Reversão</i> (%ISO) |
|--------------------------|-------------------------|-------------|-----------|------------|--------------------------|---|-------------------------|---------------------------|
| Polpa Pré-O ₂ | - | 3,3 | - | - | 13,7 | 754 | 60,7 | - |
| OD(EP)DP | 27,7 | 0,7 | 2,6 | 0,09 | 4,3 | 548 | 90,0 | 1,4 |
| OH _C D(EP)DP | 27,7 | 0,5 | 2,8 | 0,10 | 0,7 | 482 | 90,0 | 1,2 |
| OHD(EP)DP | 27,7 | 0,8 | 2,5 | 0,09 | 2,5 | 501 | 90,0 | 1,8 |
| OH _C (EP)DP | 27,8 | 0,4 | 2,9 | 0,10 | 0,6 | 560 | 90,0 | 1,5 |
| OH(EP)DP | 32,5 | 0,6 | 2,7 | 0,08 | 1,9 | 530 | 90,0 | 1,1 |

*CAT (Cloro ativo total) kg/tas = 2,63 ClO₂ kg/tas + 2,09xH₂O₂ kg/tas

** B: Branqueabilidade *** K = Kappa

A carga de cloro ativo total (CAT) variou de 27,7-32,5 kg/tas para as sequências, sendo a maior carga de CAT utilizada na sequência OH(EP)DP (Figura 1). Este aumento foi de 17,3% se comparado com as demais sequências que obtiveram resultados semelhantes.

Tal resultado é explicado pela eficiente remoção de elementos branqueáveis (lignina e HexA), com baixa carga de cloro ativo, tempo de retenção e temperatura de reação do estágio de oxidação catalítica com hipoclorito de sódio (H_C).

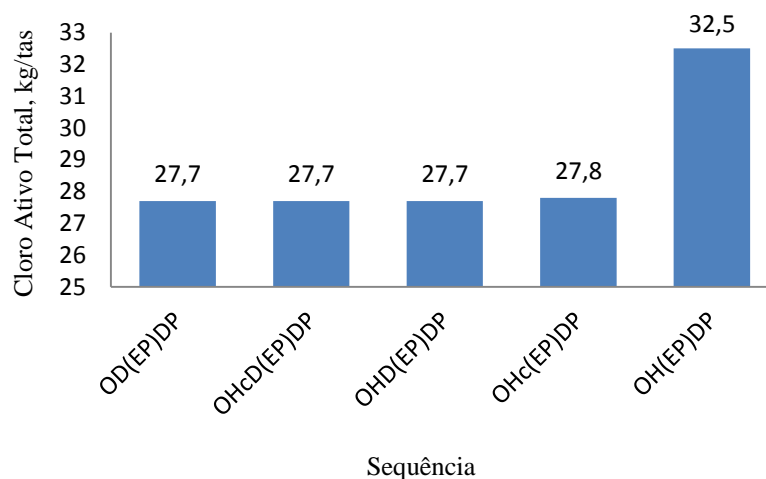


Figura 1. Cloro Ativo total (kg/tas) das Sequências de branqueamento.

Em geral as sequências obtiveram uma branqueabilidade semelhante (Figura 2), já que a variação do Kappa e o consumo do CAT apresentaram resultado semelhante entre as sequências (Figura 13). A sequência que necessitou mais CAT obteve a menor branqueabilidade. E as sequências que têm presente o estágio H_C, as maiores branqueabilidade.

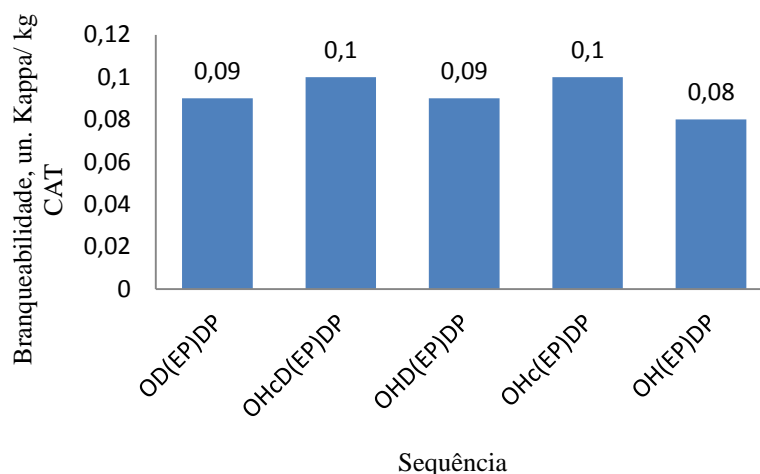


Figura 2. Branqueabilidade (unidade Kappa/kg CAT) das Sequências de branqueamento.

A lignina residual e os HexA são quantificados na análise do número Kappa, tendo apresentado uma boa correlação entre o número Kappa e o teor de HexA da polpa. Em geral, as diferentes tecnologias de branqueamento não tiveram efeito substancial no Kappa final, obtendo menores valores para as sequências com o estágio H_c (Figura 3).

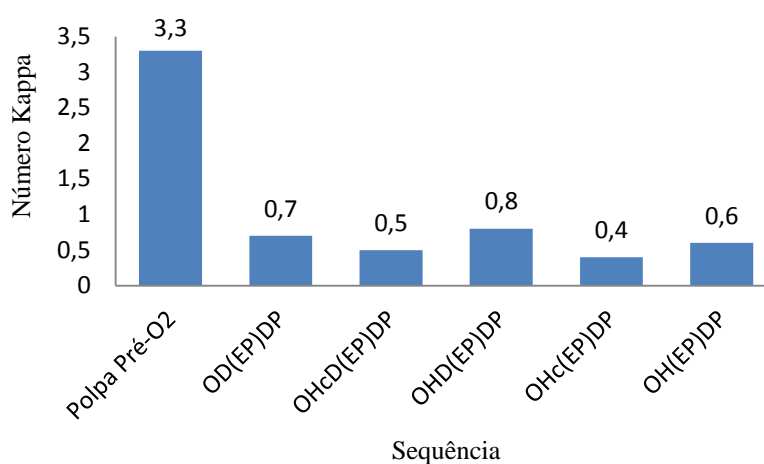


Figura 3. Número Kappa das sequências de branqueamento.

Os conteúdos de HexA das polpas branqueadas pelas sequências com estágio H_c foram menores que as demais sequências (Figura 4). Resultado esperado, já que a tecnologia de oxidação catalítica mostra-se eficiente na remoção de Hexa, diferentemente do branqueamento com hipoclorito de sódio que promove a extração da

lignina por trabalhar em meio básico (9,5-10,5), mas apresenta como principal função a despolimerização da lignina (CARVALHO et al., 2015).

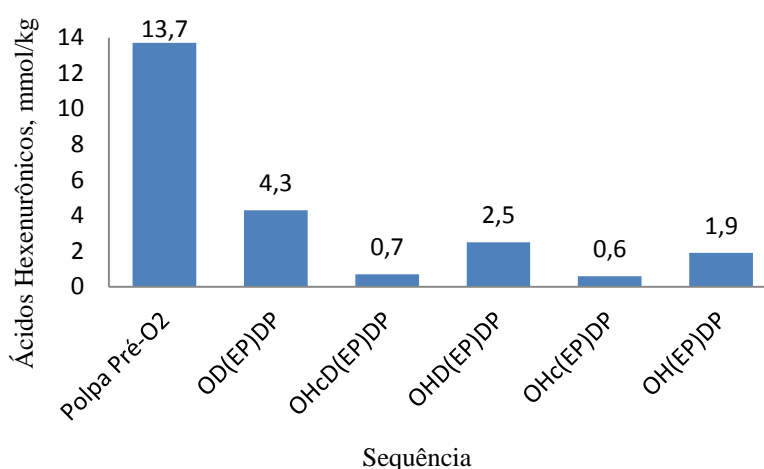


Figura 4. Ácidos Hexenurônicos (mmol/kg) das sequências de branqueamento.

A qualidade da polpa branqueada é indicada pela continuidade da alvura da polpa celulósica ao longo do tempo. A sua instabilidade leva a um decréscimo no valor da alvura após o branqueamento (DEMUNER, 2014).

Uma das fontes responsáveis da instabilidade de alvura em polpas branqueadas é a lignina residual. Porém, em tecnologias de branqueamento ECF, nos estágios finais, a lignina está praticamente toda removida, deixando de ser a causa de reversão (COLODETTE et al., 2006; EIRAS et al., 2009, VENTORIM et al., 1999). Neste caso, acredita-se que o processo de reversão é acelerado pela presença de carboidratos oxidados, extrativos, íons metálicos e HexA's (BOUCHARD et al. 2000; HOLMBOM et al, 2000; COSTA et al., 2003).

A estabilidade de alvura foi determinada pela reversão de alvura. Nota-se que as sequências obtiveram níveis de reversão entre 1,1-1,8 %ISO (Figura 5). No entanto, não houve correlação entre a reversão de alvura e o teor de HexA final na polpa.

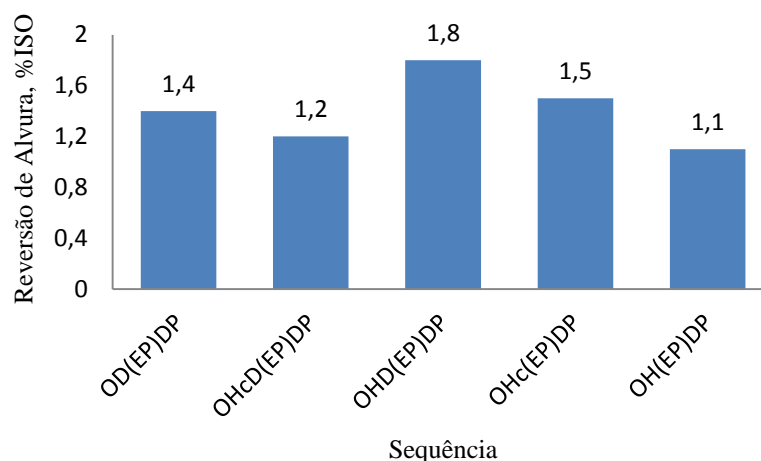


Figura 5. Reversão de Alvura (%ISO) das sequências de branqueamento.

A viscosidade é um parâmetro de qualidade determinado na polpa celulósica e está associada ao grau médio de polimerização e do correspondente peso molecular dos polímeros de celulose e hemiceluloses (BASSA, 2006; ZANÃO, 2016). Almeida (2003) afirma que maior valor de viscosidade indica maior preservação dos carboidratos (Figura 6).

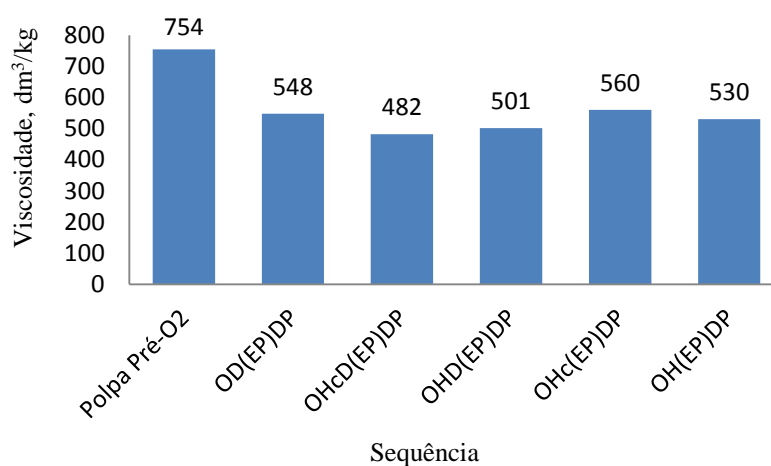


Figura 6. Viscosidade das sequências de branqueamento.

4. CONCLUSÃO

O estágio de branqueamento de oxidação catalítica utilizando o hipoclorito de sódio (NaOCl) com uma amina terciária como catalisador mostra-se bastante efetivo para remover ácidos hexenurônicos de polpas deslignificadas com oxigênio, e assim reduzir o consumo de reagentes químicos.

No entanto, o uso do estágio H_C, na sequência de branqueamento OH_C(EP)DP para polpas solúveis, apresentou demanda de cloro ativo semelhante para a produção de polpa com 90%ISO de alvura, se comparado com as sequências OD(EP)DP, OH_CD(EP)DP, OHD(EP)DP. A nova tecnologia necessitou de 27,8 kg/tas de CAT, apresentou a melhor branqueabilidade (0,10 unidades de Kappa/kg de CAT), e a maior remoção de ácido Hexenurônico. No entanto, não se diferenciou de sequências já usadas no branqueamento de polpa solúvel, devido à característica desta polpa, de baixo teor de HexA.

A nova sequência de branqueamento aqui apresentada tem um elevado potencial para ser aplicado como tecnologia de branqueamento de eucalipto industrial. Os principais benefícios poderiam ser: redução de custos de investimento, devido à redução de consumo de reagentes químicos; tempo de retenção e a opção de realizar o branqueamento sem aquecimento. No entanto, apresenta como desvantagem a execução do estágio em 3% de consistência e o custo com o catalisador.

5. REFERÊNCIAS

AFSAHI, G., CHENNA, N. K., VUORINEN, T. Intensified and short catalytic bleaching of eucalyptus kraft pulp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 8417-8421. 2015.

ALMEIDA, F. S. Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-solids para madeiras de eucalipto. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 115p. Piracicaba, 2003.

BASSA, A.G.M.C. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus*, e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo L-Solids. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 169p. Piracicaba, 2006.

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.

CARVALHO, D. M.; COLODETTE, J. L.; JARDIM, C. M.. Capítulo 4: Branqueamento com Hipoclorito e Ácido Hipocloroso. In: Branqueamento de Polpa Celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado. COLODETTE, J. L. e GOMES, F. J. B. (Eds). 1ed. Viçosa: UFV, 2015, v. 1, p. 463-478.

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

COLODETTE, J.L.; MARTINO, D.C. Deslignificação com oxigênio. In Colodette, J. L., Gomes, F. J. B. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Editora UFV. Viçosa, MG. 2015. p. 267-312.

COLODETTE, J.L.; SANTOS, V.L.S. Princípios gerais do branqueamento. In Colodette, J. L., Gomes, F. J. B. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Editora UFV. Viçosa, MG. 2015. p. 173-202.

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.

CHRISTORFFERSSON, K.E. Dissolving pulp: multivariate characterization and analysis of reactivity and spectroscopic properties. 2005. 60f. Tese (Doutorado em Química) – Umea University, Sweden, 2005.

DEMUNER, I. F. Influência da sequência de branqueamento na reversão de alvura de polpa kraft de eucalipto. Monografia. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 38 p. 2014.

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.

GOMES, V.J. Aperfeiçoamento de processos de produção de polpas de eucalipto para dissolução e papel tissue. Dissertação (mestrado). Universidade federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2011. p. 147.

HISTED, J.; MCCUUBBIN, N.; GLEADOW, P. L. Water reuse and recycle. In: DENCE, C. W.; REEVE, D.W. Pulp bleaching: principles and practice. Atlanta, GA: Tappi Press, 1996

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.

IBARRA, D.; KOPCKE, V.; EK, M. Behavior of diferente monocomponent endoglucanases on the accessibility and reactivity of dissolving-grade pulps for viscose process. *Enzyme and Microbial Technology*, 47(7), 335-362. 2010.

JARDIM, C.M.; COLODETTE, J.L. Grupos cromóforos da polpa. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. 2015. p. 205-215.

JUNIOR, D.L.; COLODETTE, J.L.; MARTINO, D.C. Polpas químicas para dissolução. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. 2015. p. 116-133.

PATRICK, K. Dissolving pulp gold rush in high gear. *Paper 360° Tappi*, 6, p. 8-12, 2011.

RICHTER, G.A. Production of high alpha-cellulose wood pulps and their properties. *Tappi Journal*, v.3, p. 129-150, 1955.

RISI. The leading information provider for the global forest products industry: world dissolving pulp demand recovers to 1990 pre-crisis levels. Disponível em www.risiinfo.com. Acesso em: 13 de out de 2013.

SIXTA, H. Handbook of Pulp. Handbook of Pulp (Vol. 1). KgaA, Weinheim: Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. 2006.

TAPPI - Technical association of the pulp and paper industry. Standard methods of technical association of the pulp and paper industry. Atlanta, 2002.

THORP, B.; RAYMOND, D. Forest biorefinery could be open door to bright future for P&D industry. Paper Age. v. 120, p. 16-18, 2004.

VAN HEININGEN, A. Converting a kraft pulp mill into a integrated biorefinery. Pulp and Paper Canada, v. 6, p. T141-146, 2006.

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

VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. J. Pulp Paper Sci. 25: 155-162. 1999.

ZANAO, M. Avaliação de polissulfetos na polpação kraft de misturas de madeiras de *Eucalyptus* ssp. E *Pinus* spp. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2016. 64 p.

CONCLUSÕES GERAIS

O estágio de branqueamento de oxidação catalítica utilizando o hipoclorito de sódio (NaOCl) com uma amina terciária como catalisador mostra-se bastante efetivo para remover ácidos hexenurônicos de polpas deslignificadas com oxigênio, e assim reduzir o consumo de reagentes químicos.

Os resultados mostraram que o NaOCl pode ser catalisado com o Dabco para reagir com componentes branqueáveis da polpa celulósica de forma eficiente, com baixa quantidade de oxidante, em pouco tempo, em condições suaves e na faixa de pH de 8,5-10,5, sendo a eficiência menos pronunciada no pH 8,5. Abaixo desse pH, não houve ação do catalisador devido à presença do ácido hipocloroso.

A nova sequência de branqueamento, OH_C(EOP)DP, tem um elevado potencial para ser aplicado como tecnologia de branqueamento de eucalipto industrial. Os principais benefícios poderiam ser: redução de custos de investimento, devido à redução de consumo de reagentes químicos; tempo de retenção e a opção de realizar o

branqueamento sem aquecimento. No entanto, apresenta como desvantagem a execução do estágio em 3% de consistência e o custo com o catalisador.

APÊNDICE A

Tabela 1A. Condições e resultados experimentais da otimização do estágio H_C nas condições carga de NaOCl, carga de Dabco e pH.

| <i>Estágio</i> | <i>Dabco</i> (kg/tas) | <i>NaOCl*</i> (kg/tas) | <i>pH</i> | <i>K***</i> | <i>Hexa</i> (mmol/kg) | <i>Lignina</i> (%) | <i>B**</i> | <i>Alvura</i> (%ISO) | <i>Residual</i> (kg/tas) |
|----------------|--------------------------|---------------------------|-----------|-------------|--------------------------|-----------------------|------------|-------------------------|-----------------------------|
| Ref. | - | - | - | 9,1 | 49,3 | 100 | - | 55,8 | - |
| H | 0,0 | 5,0 | 10,5 | 8,8 | 47,0 | 97,6 | 0,06 | 63,3 | 2,6 |
| H | 0,0 | 10,0 | 10,5 | 7,6 | 36,1 | 96,0 | 0,15 | 67,0 | 6,6 |
| H | 0,0 | 15,0 | 10,5 | 7,5 | 34,7 | 97,1 | 0,11 | 67,0 | 11,2 |
| H | 0,0 | 20,0 | 10,5 | 6,9 | 35,4 | 80,3 | 0,13 | 68,8 | 15,5 |
| H | 0,0 | 25,0 | 10,5 | 6,4 | 33,5 | 72,8 | 0,11 | 69,9 | 19,5 |
| H _C | 1,0 | 5,0 | 10,5 | 6,3 | 25,7 | 90,6 | 0,56 | 65,0 | 0,1 |
| H _C | 1,0 | 10,0 | 10,5 | 3,6 | 9,7 | 64,7 | 0,55 | 70,4 | 0,1 |
| H _C | 1,0 | 15,0 | 10,5 | 3,1 | 7,4 | 58,2 | 0,4 | 71,9 | 0,1 |
| H _C | 1,0 | 20,0 | 10,5 | 2,6 | 4,8 | 52,5 | 0,33 | 73,3 | 0,6 |
| H _C | 1,0 | 25,0 | 10,5 | 2,1 | 3,4 | 43,6 | 0,28 | 74,7 | 0,6 |
| H _C | 2,0 | 5,0 | 10,5 | 6,0 | 22,6 | 91,1 | 0,62 | 64,8 | 0,1 |
| H _C | 2,0 | 10,0 | 10,5 | 3,5 | 9,0 | 64,1 | 0,56 | 69,6 | 0,1 |
| H _C | 2,0 | 15,0 | 10,5 | 2,6 | 5,3 | 51,2 | 0,43 | 72,1 | 0,3 |
| H _C | 2,0 | 20,0 | 10,5 | 2,5 | 4,8 | 50,0 | 0,33 | 73,4 | 2,0 |
| H _C | 2,0 | 25,0 | 10,5 | 2,1 | 3,3 | 43,9 | 0,28 | 74,8 | 1,4 |
| H | 0,0 | 5,0 | 9,5 | 8,1 | 40,6 | 96,8 | 0,2 | 63,8 | 2,0 |
| H | 0,0 | 10,0 | 9,5 | 7,5 | 37,4 | 90,0 | 0,16 | 66,6 | 5,5 |
| H | 0,0 | 15,0 | 9,5 | 6,4 | 28,2 | 86,6 | 0,18 | 68,6 | 9,2 |
| H | 0,0 | 20,0 | 9,5 | 6,3 | 27,6 | 85,6 | 0,14 | 69,7 | 13,5 |
| H | 0,0 | 25,0 | 9,5 | 5,5 | 26,3 | 69,0 | 0,14 | 70,4 | 16,6 |
| H _C | 1,0 | 5,0 | 9,5 | 6,5 | 24,7 | 98,2 | 0,52 | 62,8 | 0,1 |
| H _C | 1,0 | 10,0 | 9,5 | 3,8 | 9,9 | 69,2 | 0,53 | 68,8 | 0,3 |
| H _C | 1,0 | 15,0 | 9,5 | 2,9 | 5,7 | 57,7 | 0,41 | 71,2 | 0,3 |
| H _C | 1,0 | 20,0 | 9,5 | 2,4 | 3,9 | 49,8 | 0,33 | 73,6 | 0,6 |
| H _C | 1,0 | 25,0 | 9,5 | 2,1 | 3,5 | 43,4 | 0,28 | 74,5 | 3,1 |

Consistência: 3%; Tempo: 20 minutos e Temperatura: 25 °C.

* NaOCl como Cl₂

** Branqueabilidade = unidade de Kappa removido/ kg de CAT

*** K = Kappa

Continuação Tabela 1A. Condições e resultados experimentais da otimização do estágio H_C nas condições carga de NaOCl, carga de Dabco e pH.

| <i>Estágio</i> | <i>Dabco</i> (kg/tas) | <i>NaOCl*</i> (kg/tas) | <i>pH</i> | <i>K***</i> | <i>Hexa</i> (mmol/kg) | <i>Lignina</i> (%) | <i>B**</i> | <i>Alvura</i> (%ISO) | <i>Residual</i> (kg/tas) |
|----------------|--------------------------|---------------------------|-----------|-------------|--------------------------|-----------------------|------------|-------------------------|-----------------------------|
| H _C | 2,0 | 5,0 | 9,5 | 6,6 | 28,4 | 91,0 | 0,5 | 63,4 | 0,3 |
| H _C | 2,0 | 10,0 | 9,5 | 3,3 | 8,5 | 60,4 | 0,58 | 68,7 | 0,3 |
| H _C | 2,0 | 15,0 | 9,5 | 2,8 | 5,0 | 57,0 | 0,42 | 70,7 | 0,4 |
| H _C | 2,0 | 20,0 | 9,5 | 2,2 | 3,6 | 45,6 | 0,35 | 73,9 | 0,9 |
| H _C | 2,0 | 25,0 | 9,5 | 2,1 | 7,1 | 34,0 | 0,28 | 74,7 | 1,7 |
| H | 0,0 | 5,0 | 8,5 | 7,7 | 39,5 | 89,6 | 0,28 | 64,4 | 1,4 |
| H | 0,0 | 10,0 | 8,5 | 6,6 | 29,8 | 87,6 | 0,25 | 68,3 | 4,2 |
| H | 0,0 | 15,0 | 8,5 | 5,1 | 16,8 | 83,8 | 0,27 | 70,4 | 7,5 |
| H | 0,0 | 20,0 | 8,5 | 4,3 | 19,7 | 56,2 | 0,24 | 71,2 | 10,6 |
| H | 0,0 | 25,0 | 8,5 | 3,7 | 15,1 | 53,2 | 0,22 | 72,1 | 13,8 |
| H _C | 1,0 | 5,0 | 8,5 | 6,4 | 27,8 | 87,6 | 0,54 | 61,9 | 0,3 |
| H _C | 1,0 | 10,0 | 8,5 | 3,4 | 7,3 | 66,0 | 0,57 | 68,5 | 0,4 |
| H _C | 1,0 | 15,0 | 8,5 | 2,6 | 4,6 | 53,0 | 0,43 | 71,8 | 0,6 |
| H _C | 1,0 | 20,0 | 8,5 | 2,3 | 4,9 | 44,7 | 0,34 | 73,8 | 1,4 |
| H _C | 1,0 | 25,0 | 8,5 | 2,1 | 3,6 | 43,1 | 0,28 | 74,8 | 4,6 |
| H _C | 2,0 | 5,0 | 8,5 | 6,0 | 25,0 | 84,9 | 0,62 | 60,9 | 0,3 |
| H _C | 2,0 | 10,0 | 8,5 | 3,5 | 7,7 | 67,4 | 0,56 | 67,4 | 0,6 |
| H _C | 2,0 | 15,0 | 8,5 | 2,3 | 3,7 | 47,9 | 0,45 | 70,5 | 0,9 |
| H _C | 2,0 | 20,0 | 8,5 | 2,3 | 4,3 | 46,3 | 0,34 | 73,8 | 1,3 |
| H _C | 2,0 | 25,0 | 8,5 | 2,1 | 4,5 | 40,8 | 0,28 | 74,9 | 3,6 |
| H | 0,0 | 5,0 | 7,5 | 6,7 | 27,8 | 95,1 | 0,48 | 63,6 | 0,1 |
| H | 0,0 | 10,0 | 7,5 | 3,9 | 9,8 | 72,0 | 0,52 | 67,0 | 0,9 |
| H | 0,0 | 15,0 | 7,5 | 2,2 | 3,5 | 45,9 | 0,46 | 69,9 | 2,6 |
| H | 0,0 | 20,0 | 7,5 | 1,8 | 4,5 | 33,3 | 0,37 | 71,9 | 4,9 |
| H | 0,0 | 25,0 | 7,5 | 1,6 | 4,8 | 27,5 | 0,3 | 73,4 | 7,5 |
| H _C | 1,0 | 5,0 | 7,5 | 6,6 | 27,6 | 93,1 | 0,5 | 60,4 | 0,9 |
| H _C | 1,0 | 10,0 | 7,5 | 3,7 | 9,3 | 68,3 | 0,54 | 64,0 | 1,1 |
| H _C | 1,0 | 15,0 | 7,5 | 2,0 | 3,3 | 41,4 | 0,47 | 69,7 | 2,3 |
| H _C | 1,0 | 20,0 | 7,5 | 1,6 | 4,6 | 28,0 | 0,37 | 71,3 | 4,3 |
| H _C | 1,0 | 25,0 | 7,5 | 1,7 | 3,3 | 33,9 | 0,30 | 73,4 | 6,9 |

Consistência: 3%; Tempo: 20 minutos e Temperatura: 25 °C.

* NaOCl como Cl₂; *** K = Kappa

** Branqueabilidade = unidade de Kappa removido/ kg de CAT

Continuação Tabela 1A. Condições e resultados experimentais da otimização do estágio H_C nas condições carga de NaOCl, carga de Dabco e pH.

| <i>Estágio</i> | <i>Dabco</i> (kg/tas) | <i>NaOCl*</i> (kg/tas) | <i>pH</i> | <i>K***</i> | <i>Hexa</i> (mmol/kg) | <i>Lignina</i> (%) | <i>B**</i> | <i>Alvura</i> (%ISO) | <i>Residual</i> (kg/tas) |
|----------------|--------------------------|---------------------------|-----------|-------------|--------------------------|-----------------------|------------|-------------------------|-----------------------------|
| H _C | 2,0 | 5,0 | 7,5 | 6,8 | 28,2 | 96,6 | 0,46 | 60,7 | 0,9 |
| H _C | 2,0 | 10,0 | 7,5 | 4,2 | 11,7 | 74,5 | 0,49 | 62,7 | 2,0 |
| H _C | 2,0 | 15,0 | 7,5 | 2,4 | 3,3 | 51,4 | 0,45 | 69,0 | 3,1 |
| H _C | 2,0 | 20,0 | 7,5 | 1,8 | 3,6 | 35,6 | 0,37 | 70,2 | 4,0 |
| H _C | 2,0 | 25,0 | 7,5 | 1,6 | 3,7 | 30,4 | 0,3 | 72,1 | 6,6 |
| H | 0,0 | 5,0 | 6,5 | 5,9 | 20,7 | 93,6 | 0,64 | 63,1 | 0,3 |
| H | 0,0 | 10,0 | 6,5 | 3,0 | 10,1 | 48,7 | 0,61 | 65,1 | 0,7 |
| H | 0,0 | 15,0 | 6,5 | 2,4 | 9,1 | 36,3 | 0,45 | 67,8 | 3,3 |
| H | 0,0 | 20,0 | 6,5 | 2,1 | 4,7 | 40,3 | 0,35 | 70,9 | 4,9 |
| H | 0,0 | 25,0 | 6,5 | 1,9 | 5,2 | 34,0 | 0,29 | 72,4 | 7,7 |
| H _C | 1,0 | 5,0 | 6,5 | 7,3 | 34,6 | 92,4 | 0,36 | 61,2 | 0,9 |
| H _C | 1,0 | 10,0 | 6,5 | 4,3 | 15,2 | 67,9 | 0,48 | 63,3 | 1,4 |
| H _C | 1,0 | 15,0 | 6,5 | 2,7 | 10,4 | 40,4 | 0,43 | 66,7 | 2,6 |
| H _C | 1,0 | 20,0 | 6,5 | 1,9 | 5,3 | 33,7 | 0,36 | 70,1 | 4,3 |
| H _C | 1,0 | 25,0 | 6,5 | 1,9 | 5,2 | 34,0 | 0,29 | 72,0 | 7,0 |
| H _C | 2,0 | 5,0 | 6,5 | 7,6 | 36,5 | 94,9 | 0,3 | 61,1 | 0,9 |
| H _C | 2,0 | 10,0 | 6,5 | 5,2 | 21,1 | 75,1 | 0,39 | 62,7 | 2,1 |
| H _C | 2,0 | 15,0 | 6,5 | 2,8 | 11,9 | 39,0 | 0,42 | 65,0 | 2,7 |
| H _C | 2,0 | 20,0 | 6,5 | 2,2 | 5,9 | 39,6 | 0,35 | 69,1 | 3,7 |
| H _C | 2,0 | 25,0 | 6,5 | 2,1 | 5,8 | 37,4 | 0,28 | 70,8 | 8,6 |

Consistência: 3%; Tempo: 20 minutos e Temperatura: 25 °C.

* NaOCl como Cl₂

** Branqueabilidade = unidade de Kappa removido/ kg de CAT

*** K = Kappa

Quadro 1A. Condições experimentais do branqueamento da amostra OH_C(EOP)DP com H_C em pH 8,5.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C (EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|---|------|---|---|----------------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|----|
| | | MARROM | O | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | - | 3 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | - | 25 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | - | 20 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | - | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | - | 3 | 5 | 7 | 6,4 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | - | 0,08 | 9 | - | - | - | - | 5 | 5 | 5 | 5 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | 0,8 | - | 2,0 | 1,0 | - | - | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | 8,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 2A. Condições experimentais do branqueamento da amostra OH_C(EOP)DP com H_C em pH 9,5.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C (EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|---|------|---|---|----------------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|
| | | MARROM | O | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | - | 3 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | - | 25 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | - | 20 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | - | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | - | 4 | 5 | 6 | 5,4 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | - | - | 9 | - | - | - | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | 0,8 | - | 1,6 | 1,3 | 0,3 | 0,3 | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | 9,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 3A. Condições experimentais do branqueamento da amostra OH_C(EOP)DP com H_C em pH 10,5.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C (EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|---|------|---|---|----------------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|
| | | MARROM | O | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | - | 3 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | - | 25 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | - | 20 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | - | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | - | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 3,0 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | - | - | 9 | - | - | - | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | - | - | 3,0 | 2,3 | 1,6 | 2,3 | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | 10,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 4A. Condições experimentais do branqueamento da amostra H_C(EOP)DP em pH 8,5.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA H _C (EOP)DP | | | | | | | | | | |
|---|------|--|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| | | MARROM | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 3 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 25 | 90 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 20 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | 16 | 18 | 20 | 16,7 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | 15 | - | - | - | - | 5 | 5 | 5 | 5 |
| NaOH, kg/tas | - | - | 0,08 | 32 | 5,0 | 5,0 | 6,5 | 4,5 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | 0,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | 8,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 5A. Condições experimentais do branqueamento da amostra H_C(EOP)DP com H_C em pH 9,5.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA H _C (EOP)DP | | | | | | | | | | |
|---|------|--|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| | | MARROM | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 3 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 25 | 90 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 20 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | 16 | 18 | 20 | 17,1 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | 15 | - | - | - | - | 5 | 5 | 5 | 5 |
| NaOH, kg/tas | - | - | - | 32 | 5 | 5 | 6,5 | 4,5 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | 0,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | 9,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 6A. Condições experimentais do branqueamento da amostra H_C(EOP)DP com H_C em pH 10,5.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA H _C (EOP)DP | | | | | | | | | | |
|---|------|--|----------------|-------|------|------|------|----|------|------|------|----|
| | | MARROM | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 3 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 25 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 20 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | 16 | 18 | 20 | 18 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | 15 | - | - | - | - | 5 | 5 | 5 | 5 |
| NaOH, kg/tas | - | - | - | 32 | 5 | 5 | 6,5 | 5 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | 10,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 7A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OH_C(EOP)DP com H_C em pH 8,5.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C (EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|---|------|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | - | 10,7 | 12,1 | 5,2 | 5,1 | 4,1 | 5,1 | 11,2 | 11,4 | 10,8 | 11,5 |
| | B | - | - | 11,0 | 12,0 | 5,2 | 5,1 | 4,1 | 5,1 | 11,2 | 11,4 | 10,8 | 11,5 |
| | Média | - | - | 10,9 | 12,1 | 5,2 | 5,1 | 4,1 | 5,1 | 11,2 | 11,4 | 10,8 | 11,5 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 86,6 | 99,6 | 100 | 100 | 98,3 | 100 | 90,6 | 90,6 | 90,6 | 98,4 |
| | B | - | - | 86,6 | 99,6 | 100 | 100 | 98,3 | 100 | 90,6 | 90,6 | 90,6 | 98,4 |
| | Média | - | - | 86,6 | 99,6 | 100 | 100 | 98,3 | 100 | 90,6 | 90,6 | 90,6 | 98,4 |
| Número kappa | A | 14,0 | 9,2 | 4,0 | 3,4 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | B | 13,9 | 9,0 | 3,8 | 3,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |
| | Média | 13,9 | 9,1 | 3,9 | 3,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 55,7 | 69,9 | 78,6 | 84,2 | 87,1 | 87,7 | 86,5 | 87,3 | 88,2 | 90,7 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 56,2 | 70,1 | 78,2 | 84,5 | 87,1 | 88,2 | 86,3 | 87,3 | 88,6 | 90,5 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 55,9 | 70,0 | 78,4 | 84,3 | 87,1 | 87,9 | 86,4 | 87,3 | 88,4 | 90,6 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,9 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,9 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,9 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | 864 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 641 |
| | B | 1069 | 857 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 626 |
| | Média | 1083 | 861 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 633 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 49,3 | 7,9 | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,4 |
| | B | 51,7 | 49,2 | 8,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,6 |
| | Média | 51,4 | 49,3 | 8,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,5 |

Quadro 8A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OH_C(EOP)DP com H_C em pH 9,5.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C (EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|---|------|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | - | 11,2 | 11,8 | 4,3 | 4,2 | 4,1 | 5,4 | 11,6 | 11,6 | 11,7 | 11,4 |
| | B | - | - | 11,3 | 11,7 | 4,3 | 4,2 | 4,1 | 5,4 | 11,6 | 11,6 | 11,7 | 11,4 |
| | Média | - | - | 11,3 | 11,7 | 4,3 | 4,2 | 4,1 | 5,4 | 11,6 | 11,6 | 11,7 | 11,4 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 94,3 | 99,2 | 100 | 100 | 98,0 | 98,9 | 93,8 | 93,8 | 93,8 | 99,2 |
| | B | - | - | 94,3 | 99,2 | 100 | 100 | 98,0 | 98,9 | 93,8 | 93,8 | 93,8 | 99,2 |
| | Média | - | - | 94,3 | 99,2 | 100 | 100 | 98,0 | 98,9 | 93,8 | 93,8 | 93,8 | 99,2 |
| Número kappa | A | 14,0 | 9,2 | 2,9 | 2,4 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| | B | 13,9 | 9,0 | 2,8 | 2,6 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| | Média | 13,9 | 9,1 | 2,9 | 2,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 55,9 | 71,2 | 80,1 | 86,9 | 88,3 | 88,6 | 87,0 | 88,3 | 89,2 | 91,2 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 55,9 | 71,2 | 80,1 | 86,8 | 88,1 | 88,6 | 87,4 | 88,5 | 89,2 | 91,2 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 55,9 | 71,2 | 80,1 | 86,9 | 88,2 | 88,6 | 87,2 | 88,4 | 89,2 | 91,2 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,0 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,0 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,0 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | 864 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 616 |
| | B | 1069 | 857 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 607 |
| | Média | 1083 | 861 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 611 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 49,3 | 5,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,0 |
| | B | 51,7 | 49,2 | 5,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,1 |
| | Média | 51,4 | 49,3 | 5,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,1 |

Quadro 9A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OH_C(EOP)DP com H_C em pH 10,5.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C (EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|---|------|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | - | 11,3 | 11,9 | 4,0 | 4,3 | 4,4 | 5,1 | 11,1 | 11,5 | 11,6 | 11,7 |
| | B | - | - | 11,3 | 11,9 | 4,0 | 4,3 | 4,4 | 5,0 | 11,1 | 11,5 | 11,6 | 11,6 |
| | Média | - | - | 11,3 | 11,9 | 4,0 | 4,3 | 4,4 | 5,1 | 11,1 | 11,5 | 11,6 | 11,7 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 98,1 | 99,6 | 100 | 100 | 100 | 100 | 93,8 | 93,8 | 93,8 | 99,2 |
| | B | - | - | 98,1 | 99,6 | 100 | 100 | 100 | 100 | 93,8 | 93,8 | 93,8 | 99,2 |
| | Média | - | - | 98,1 | 99,6 | 100 | 100 | 100 | 100 | 93,8 | 93,8 | 93,8 | 99,2 |
| Número kappa | A | 14,0 | 9,2 | 3,2 | 2,1 | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |
| | B | 13,9 | 9,0 | 3,0 | 2,1 | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |
| | Média | 13,9 | 9,1 | 3,1 | 2,1 | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 55,9 | 71,4 | 79,6 | 86,7 | 87,1 | 87,7 | 87,2 | 89,3 | 90,0 | 90,2 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 55,9 | 71,4 | 79,7 | 86,7 | 87,1 | 87,5 | 87,2 | 89,3 | 90,0 | 90,5 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 55,9 | 71,4 | 79,7 | 86,7 | 87,1 | 87,6 | 87,2 | 89,3 | 90,0 | 90,3 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,2 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,2 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,2 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | 864 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 649 |
| | B | 1069 | 857 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 646 |
| | Média | 1083 | 861 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 647 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 49,3 | 7,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,7 |
| | B | 51,7 | 49,2 | 7,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,3 |
| | Média | 51,4 | 49,3 | 7,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,0 |

Quadro 10A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra H_C(EOP)DP com H_C em pH 8,5.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA H _C (EOP)DP | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|--|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 10,7 | 12,4 | 5,4 | 4,3 | 5,1 | 4,7 | 12,1 | 12,0 | 12,1 | 12,2 |
| | B | - | 10,6 | 12,4 | 5,4 | 4,3 | 5,1 | 4,7 | 12,1 | 12,0 | 12,1 | 12,3 |
| | Média | - | 10,7 | 12,4 | 5,4 | 4,3 | 5,1 | 4,7 | 12,1 | 12,0 | 12,1 | 12,3 |
| Reagente consumido, % | A | - | 92,3 | 99,9 | 99,2 | 99,7 | 99,4 | 98,2 | 97,5 | 85,0 | 97,5 | 98,7 |
| | B | - | 96,2 | 99,9 | 99,2 | 99,7 | 99,4 | 98,2 | 97,5 | 85,0 | 97,5 | 98,7 |
| | Média | - | 94,3 | 99,9 | 99,2 | 99,7 | 99,4 | 98,2 | 97,5 | 85,0 | 97,5 | 98,7 |
| Número kappa | A | 14,0 | 7,0 | 4,9 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| | B | 13,9 | 6,9 | 4,9 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| | Média | 13,9 | 7,0 | 4,9 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 48,6 | 65,9 | 85,4 | 87,5 | 88,2 | 88,1 | 89,4 | 91,0 | 91,7 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 48,5 | 65,8 | 85,5 | 87,9 | 88,2 | 88,0 | 89,4 | 91,0 | 91,6 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 48,5 | 65,9 | 85,5 | 87,7 | 88,2 | 88,1 | 89,4 | 91,0 | 91,7 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,5 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,3 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,4 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 585 |
| | B | 1069 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 582 |
| | Média | 1083 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 583 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 20,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,8 |
| | B | 51,7 | 20,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,9 |
| | Média | 51,4 | 20,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,3 |

Quadro 11A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra H_C(EOP)DP com H_C em pH 9,5.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA H _C (EOP)DP | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|--|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 10,9 | 12,6 | 5,0 | 4,4 | 4,8 | 4,6 | 12,2 | 12,2 | 11,9 | 12,3 |
| | B | - | 10,9 | 12,6 | 5,0 | 4,4 | 4,8 | 4,6 | 12,2 | 12,2 | 11,9 | 12,3 |
| | Média | - | 10,9 | 12,6 | 5,0 | 4,4 | 4,8 | 4,6 | 12,2 | 12,2 | 11,9 | 12,3 |
| Reagente consumido, % | A | - | 96,2 | 99,9 | 99,2 | 99,7 | 99,4 | 98,3 | 97,5 | 88,8 | 97,5 | 97,5 |
| | B | - | 96,2 | 99,9 | 99,2 | 99,7 | 99,4 | 98,3 | 97,5 | 88,8 | 97,5 | 97,5 |
| | Média | - | 96,2 | 99,9 | 99,2 | 99,7 | 99,4 | 98,3 | 97,5 | 88,8 | 97,5 | 97,5 |
| Número kappa | A | 14,0 | 6,9 | 4,3 | - | - | - | - | - | - | - | 0,4 |
| | B | 13,9 | 6,9 | 4,2 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| | Média | 13,9 | 6,9 | 4,3 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 48,8 | 62,8 | 87,2 | 87,1 | 87,3 | 87,6 | 89,4 | 90,4 | 90,6 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 48,9 | 62,8 | 86,8 | 87,0 | 87,5 | 87,6 | 89,5 | 90,4 | 90,6 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 48,9 | 62,8 | 87,0 | 87,1 | 87,4 | 87,6 | 89,5 | 90,4 | 90,6 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 589 |
| | B | 1069 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 588 |
| | Média | 1083 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 589 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 19,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,9 |
| | B | 51,7 | 19,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,1 |
| | Média | 51,4 | 19,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,0 |

Quadro 12A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra H_C(EOP)DP com H_C em pH 10,5.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA H _C (EOP)DP | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|--|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | H _C | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 11,1 | 12,6 | 5,2 | 4,8 | 5,2 | 4,8 | 12,1 | 12,2 | 11,9 | 12,3 |
| | B | - | 11,0 | 12,6 | 5,2 | 4,8 | 5,2 | 4,7 | 12,1 | 12,2 | 11,9 | 12,4 |
| | Média | - | 11,1 | 12,6 | 5,2 | 4,8 | 5,2 | 4,8 | 12,1 | 12,2 | 11,9 | 12,4 |
| Reagente consumido, % | A | - | 98,1 | 99,9 | 99,2 | 99,7 | 99,1 | 98,8 | 97,5 | 85,0 | 97,5 | 99,7 |
| | B | - | 98,1 | 99,9 | 99,2 | 99,7 | 99,1 | 98,8 | 97,5 | 85,0 | 97,5 | 99,7 |
| | Média | - | 98,1 | 99,9 | 99,2 | 99,7 | 99,1 | 98,8 | 97,5 | 85,0 | 97,5 | 99,7 |
| Número kappa | A | 14,0 | 6,9 | 5,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| | B | 13,9 | 6,7 | 5,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| | Média | 13,9 | 6,8 | 5,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 49,7 | 63,0 | 85,2 | 85,5 | 86,0 | 86,1 | 89,4 | 90,0 | 90,5 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 49,5 | 63,0 | 85,2 | 85,4 | 86,0 | 86,0 | 89,4 | 90,0 | 90,4 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 49,6 | 63,0 | 85,2 | 85,5 | 86,0 | 86,1 | 89,4 | 90,0 | 90,5 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,2 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,2 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,2 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 567 |
| | B | 1069 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 564 |
| | Média | 1083 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 565 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 27,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,1 |
| | B | 51,7 | 25,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,1 |
| | Média | 51,4 | 26,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,1 |

Quadro 13A. Condições experimentais do branqueamento da amostra OA(EOP)DP.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OA(EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|---|------|-------------------------------|---|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | | MARROM | O | A | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | - | 12 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | - | 90 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | - | 120 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | - | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | - | 20 | 22 | 24 | 21,3 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | - | - | 9 | 6,3 | 7,5 | 8,0 | 7,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 14A. Condições experimentais do branqueamento da amostra OA/D(EOP)DP.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OA/D(EPO)DP | | | | | | | | | | | | |
|---|------|---------------------------------|---|-----|-----|-------|------|------|------|-----|------|------|------|----|
| | | MARROM | O | A | D | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | - | 12 | | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | - | 90 | 85 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | - | 120 | 10 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | - | | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | 5,7 | - | 4 | 5 | 6 | 5,6 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | - | - | | 9 | - | - | - | - | 5 | 5 | 5 | 5 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | 6,5 | - | - | 1,5 | 1,0 | 0,3 | 0,3 | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 15A. Condições experimentais do branqueamento da amostra A(EOP)DP.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA A(EOP)DP | | | | | | | | | | |
|---|------|------------------------------|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| | | MARROM | A | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 12 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 90 | 90 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 120 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | 37 | 40 | 43 | 40 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | 15 | - | - | - | - | 5 | 5 | 5 | 5 |
| NaOH, kg/tas | - | - | - | 32 | 18,0 | 17,5 | 20,0 | 17,0 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 16A. Condições experimentais do branqueamento da amostra A/D(EOP)DP.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA A/D(EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|---|------|--------------------------------|-----|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| | | MARROM | A | D | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 12 | | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 90 | 85 | 90 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 120 | 10 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | | 300 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | 5,7 | - | 26 | 28 | 30 | 26,7 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | | 15 | - | - | - | - | 5 | 5 | 5 | 5 |
| NaOH, kg/tas | - | - | - | | 32 | 7,6 | 12 | 14 | 9,0 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | 6,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | - | | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 17A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OA(EOP)DP.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OA(EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | A | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | - | 3,4 | 11,7 | 4,1 | 4,1 | 3,6 | 3,8 | 11,9 | 11,8 | 10,0 | 10,4 |
| | B | - | - | 3,3 | 11,7 | 4,1 | 4,1 | 3,6 | 3,7 | 11,9 | 11,8 | 10,0 | 10,4 |
| | Média | - | - | 3,4 | 11,7 | 4,1 | 4,1 | 3,6 | 3,7 | 11,9 | 11,8 | 10,0 | 10,4 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | - | 98,8 | 99,7 | 99,7 | 99,5 | 99,9 | 87,5 | 90,6 | 87,5 | 93,8 |
| | B | - | - | - | 98,8 | 99,7 | 99,7 | 99,5 | 99,9 | 87,5 | 90,6 | 87,5 | 93,8 |
| | Média | - | - | - | 98,8 | 99,7 | 99,7 | 99,5 | 99,9 | 87,5 | 90,6 | 87,5 | 93,8 |
| Número kappa | A | 14,0 | 9,2 | 7,2 | 6,2 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | B | 13,9 | 9,0 | 6,8 | 6,2 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | Média | 13,9 | 9,1 | 7,0 | 6,2 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 55,9 | 58,6 | 65,7 | 86,0 | 87,4 | 87,7 | 89,1 | 89,3 | 90,4 | 90,5 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 55,9 | 58,6 | 65,8 | 86,1 | 87,4 | 87,6 | 89,0 | 89,3 | 90,4 | 90,4 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 55,9 | 58,6 | 65,7 | 86,1 | 87,4 | 87,7 | 89,1 | 89,3 | 90,4 | 90,5 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | 864 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 582 |
| | B | 1069 | 857 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 576 |
| | Média | 1083 | 861 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 579 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 49,3 | 32,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| | B | 51,7 | 49,2 | 32,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,3 |
| | Média | 51,4 | 49,3 | 32,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,5 |

Quadro 18A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OA/D(EOP)DP.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OA/D(EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|---------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | A | D | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) |
| pH final | A | - | - | 3,4 | 11,0 | 4,5 | 4,8 | 3,9 | 5,0 | 11,0 | 11,1 | 10,8 | 11,4 |
| | B | - | - | 3,4 | 10,9 | 4,5 | 4,8 | 3,9 | 5,0 | 11,0 | 11,1 | 10,8 | 11,3 |
| | Média | - | - | 3,4 | 10,9 | 4,5 | 4,8 | 3,9 | 5,0 | 11,0 | 11,1 | 10,8 | 11,3 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 100 | 99,2 | 100 | 100 | 98,0 | 100 | 93,8 | 93,8 | 84,4 | 96,9 |
| | B | - | - | 100 | 99,2 | 100 | 100 | 98,0 | 100 | 93,8 | 93,8 | 84,4 | 96,9 |
| | Média | - | - | 100 | 99,2 | 100 | 100 | 98,0 | 100 | 93,8 | 93,8 | 84,4 | 96,9 |
| Número kappa | A | 14,0 | 9,2 | 4,0 | 3,6 | - | - | - | - | - | - | - | 0,9 |
| | B | 13,9 | 9,0 | 4,1 | 3,7 | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |
| | Média | 13,9 | 9,1 | 4,1 | 3,7 | - | - | - | - | - | - | - | 0,8 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 55,8 | 72,0 | 81,2 | 87,2 | 87,9 | 88,2 | 87,0 | 89,0 | 89,4 | 90,4 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 55,9 | 71,9 | 81,2 | 87,2 | 87,8 | 88,2 | 87,0 | 89,0 | 89,4 | 90,4 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 55,9 | 71,9 | 81,2 | 87,2 | 87,9 | 88,2 | 87,0 | 89,0 | 89,4 | 90,4 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,0 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,0 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,0 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | 864 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 661 |
| | B | 1069 | 857 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 657 |
| | Média | 1083 | 861 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 659 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 49,3 | 26,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | 5,6 |
| | B | 51,7 | 49,2 | 26,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | 5,2 |
| | Média | 51,4 | 49,3 | 26,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | 5,4 |

Quadro 19A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra A(EOP)DP.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA A(EOP)DP | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|------------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | A | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 3,4 | 12,3 | 5,5 | 4,1 | 5,0 | 4,8 | 12,0 | 11,5 | 11,9 | 11,3 |
| | B | - | 3,2 | 12,4 | 5,5 | 4,1 | 5,0 | 4,8 | 12,0 | 11,5 | 11,9 | 11,3 |
| | Média | - | 3,3 | 12,3 | 5,5 | 4,1 | 5,0 | 4,8 | 12,0 | 11,5 | 11,9 | 11,3 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 99,4 | 98,6 | 99,9 | 99,5 | 98,0 | 93,8 | 93,8 | 93,8 | 95,9 |
| | B | - | - | 99,4 | 98,6 | 99,9 | 99,5 | 98,0 | 93,8 | 93,8 | 93,8 | 95,9 |
| | Média | - | - | 99,4 | 98,6 | 99,9 | 99,5 | 98,0 | 93,8 | 93,8 | 93,8 | 95,9 |
| Número kappa | A | 14,0 | 11,7 | 8,4 | - | - | - | - | - | - | - | 0,2 |
| | B | 13,9 | 11,8 | 8,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,2 |
| | Média | 13,9 | 11,8 | 8,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,2 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 40,8 | 52,9 | 86,6 | 87,9 | 88,4 | 87,4 | 89,3 | 90,0 | 90,7 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 40,7 | 52,9 | 86,6 | 87,8 | 88,4 | 87,4 | 89,2 | 90,0 | 90,7 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 40,7 | 52,9 | 86,6 | 87,9 | 88,4 | 87,4 | 89,3 | 90,0 | 90,7 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,9 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,9 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 614 |
| | B | 1069 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 612 |
| | Média | 1083 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 613 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 36,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| | B | 51,7 | 37,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,3 |
| | Média | 51,4 | 36,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,1 |

Quadro 20A. Resultados experimentais do branqueamento da amostra A/D(EOP)DP.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA A/D(EOP)DP | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|--------------------------------|------|---|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | A | D | (EOP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 3,4 | | 12,3 | 4,2 | 5,3 | 5,5 | 4,6 | 11,9 | 11,9 | 12,1 | 12,2 |
| | B | - | 3,4 | | 12,3 | 4,2 | 5,3 | 5,5 | 4,6 | 11,9 | 11,9 | 12,1 | 12,2 |
| | Média | - | 3,4 | | 12,3 | 4,2 | 5,3 | 5,5 | 4,6 | 11,9 | 11,9 | 12,1 | 12,2 |
| Reagente consumido, % | A | - | 100 | | 99,4 | 99,8 | 99,1 | 97,8 | 98,1 | 90,0 | 97,5 | 97,5 | 96,8 |
| | B | - | 100 | | 99,4 | 99,8 | 99,1 | 97,8 | 98,1 | 90,0 | 97,5 | 97,5 | 96,8 |
| | Média | - | 100 | | 99,4 | 99,8 | 99,1 | 97,8 | 98,1 | 90,0 | 97,5 | 97,5 | 96,8 |
| Número kappa | A | 14,0 | 8,8 | | 5,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | B | 13,9 | 8,8 | | 5,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | Média | 13,9 | 8,8 | | 5,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| Alvura, %ISO | A | 38,3 | 47,6 | | 68,0 | 86,2 | 88,2 | 88,6 | 88,3 | 89,8 | 90,2 | 90,9 | 90,0 |
| | B | 38,5 | 47,7 | | 68,1 | 86,2 | 88,2 | 88,6 | 88,2 | 89,9 | 90,2 | 90,8 | 90,0 |
| | Média | 38,4 | 47,6 | | 68,1 | 86,2 | 88,2 | 88,6 | 88,3 | 89,9 | 90,2 | 90,9 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| | B | - | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| | Média | - | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 1096 | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | 581 |
| | B | 1069 | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | 582 |
| | Média | 1083 | - | | - | - | - | - | - | - | - | - | 581 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 51,1 | 36,7 | | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,1 |
| | B | 51,7 | 37,5 | | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| | Média | 51,4 | 37,1 | | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,9 |

APÊNDICE B

Tabela 1B. Caracterização da Polpa Solúvel.

| Amostra | Repetição | Cinzas (mg/Kg) | Sílica (mg/Kg) | Ca (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Mg (mg/Kg) | Extrativos (%) | | |
|---------------|--------------|-------------------|-------------------|-----------------|---------------|----------------|---------------|---------------------------|------------|------------|
| Polpa Solúvel | A | 2818,5 | 659,6 | 275,9 | 14,9 | 1,6 | 214,4 | 0,21 | | |
| | B | 3233,5 | 466,3 | 255,0 | 15,6 | 1,8 | 225,4 | 0,19 | | |
| | Média | 3026,0 | 563,0 | 265,4 | 15,3 | 1,7 | 219,9 | 0,20 | | |
| Amostra | Repetição | Arabinose (%) | Galactose (%) | Glicanas (%) | Xilnas (%) | Mananas (%) | Total (%) | α -celulose (%) | R10 (%) | R18 (%) |
| Polpa Solúvel | A | 0,0 | 0,0 | 95,5 | 4,4 | 0,1 | 100,0 | 93,68 | 6,39 | 4,89 |
| | B | 0,0 | 0,0 | 95,4 | 4,4 | 0,2 | 100,0 | 95,11 | 6,26 | 4,89 |
| | Média | 0,0 | 0,0 | 95,4 | 4,4 | 0,2 | 100,0 | 94,4 | 6,3 | 4,9 |

Quadro 1B. Condições experimentais do branqueamento da amostra OD(EP)DP.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OD(EP)DP | | | | | | | | | | | |
|---|------|------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | | MARROM | O | D | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 12 | 12 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 100 | 70 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 90 | 60 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | 600 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | 5,7 | - | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,06 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | 15 | - | 9 | - | - | - | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | 7,5 | - | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 2B. Condições experimentais do branqueamento da amostra OH_CD(EP)DP.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C D(EP)DP | | | | | | | | | | | | |
|---|------|---|-----|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | | MARROM | O | H _C | D | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 12 | 3 | 12 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 100 | 25 | 70 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 90 | 20 | 60 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | 600 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | 2,85 | - | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,08 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | 7,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | 15 | - | - | 9 | - | - | - | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | 0,8 | 12 | - | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,2 | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | 10,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 3B. Condições experimentais do branqueamento da amostra OHD(EP)DP.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OHD(EP)DP | | | | | | | | | | | | |
|---|------|-------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | | MARROM | O | H | D | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 12 | 3 | 12 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 100 | 25 | 70 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 90 | 20 | 60 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | 2,85 | - | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,08 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | 7,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | 15 | - | - | 9 | - | - | - | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | 0,8 | 12 | - | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,0 | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | 10,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 4B. Condições experimentais do branqueamento da amostra OH_C(EP)DP.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C (EP)DP | | | | | | | | | | | |
|---|------|--|-----|----------------|------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|
| | | MARROM | O | H _C | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 12 | 3 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 100 | 25 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 90 | 20 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como tal, kg/tas | - | - | - | - | - | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,1 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | 15 | - | 9 | - | - | - | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | 0,8 | - | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,0 | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | 10,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 5B. Condições experimentais do branqueamento da amostra OH(EP)DP.

| CONDIÇÕES | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH(EP)DP | | | | | | | | | | | |
|--|------|------------------------------|-----|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|
| | | MARROM | O | H | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| Consistência, % | - | - | 12 | 3 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Temperatura, °C | - | - | 100 | 25 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Tempo, min | - | - | 90 | 20 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Pressão, kPa | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ClO ₂ como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | - | - | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 1,9 | - | - | - | - |
| NaOCl como Cl ₂ , kg/tas | - | - | - | 5,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dabco, kg/tas | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | - | - | - | - | 4 | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NaOH, kg/tas | - | - | 15 | - | 9 | - | - | - | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| H ₂ SO ₄ , kg/tas | - | - | - | 0,8 | - | 1,8 | 2,0 | 1,5 | 2,0 | - | - | - | - |
| O ₂ , kg/tas | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH inicial | - | - | - | 10,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Quadro 6B. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OD(EP)DP.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OD(EP)DP | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|------------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | D | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 12,0 | 3,3 | 11,9 | 4,3 | 4,4 | 4,1 | 5,0 | 11,7 | 11,0 | 11,2 | 12,0 |
| | B | - | 12,2 | 3,2 | 11,9 | 4,3 | 4,4 | 4,1 | 4,8 | 11,7 | 11,0 | 11,2 | 12,0 |
| | Média | - | 12,1 | 3,3 | 11,9 | 4,3 | 4,4 | 4,1 | 4,9 | 11,7 | 11,0 | 11,2 | 12,0 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 98,7 | 81,30 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90,6 | 90,6 | 90,6 | 93,8 |
| | B | - | - | 98,7 | 81,30 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90,6 | 90,6 | 90,6 | 93,8 |
| | Média | - | - | 98,7 | 81,30 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90,6 | 90,6 | 90,6 | 93,8 |
| Número kappa | A | 7,8 | 3,3 | 1,3 | 0,8 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | B | 8,0 | 3,4 | 1,2 | 0,8 | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |
| | Média | 7,9 | 3,3 | 1,3 | 0,8 | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |
| Alvura, % ISO | A | 42,6 | 60,8 | 81,0 | 88,4 | 88,6 | 89,3 | 89,5 | 89,2 | 89,9 | 90,5 | 90,7 | 90,0 |
| | B | 42,8 | 60,7 | 81,0 | 88,5 | 88,7 | 89,3 | 89,4 | 89,2 | 89,8 | 90,5 | 90,7 | 90,0 |
| | Média | 42,7 | 60,7 | 81,0 | 88,5 | 88,7 | 89,3 | 89,5 | 89,2 | 89,9 | 90,5 | 90,7 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, % ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 548 |
| | B | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 548 |
| | Média | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 548 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 13,6 | 11,9 | 4,9 | - | - | - | - | - | - | - | - | 4,8 |
| | B | 13,8 | 13,1 | 5,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,8 |
| | Média | 13,7 | 12,5 | 5,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | 4,3 |

Quadro 7B. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OH_CD(EP)DP.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C D(EP)DP | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|---|-------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | H _C | D | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 12,0 | 10,7 | 3,1 | 11,9 | 4,1 | 4,0 | 4,0 | 4,9 | 11,6 | 10,9 | 10,8 | 12,0 |
| | B | - | 12,2 | 10,6 | 3,1 | 11,9 | 4,1 | 4,0 | 4,0 | 4,9 | 11,6 | 10,9 | 10,8 | 12,1 |
| | Média | - | 12,1 | 10,7 | 3,1 | 11,9 | 4,1 | 4,0 | 4,0 | 4,9 | 11,6 | 10,9 | 10,8 | 12,1 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 88,5 | 88,7 | 92,2 | 100 | 100 | 100 | 100 | 87,5 | 87,5 | 87,5 | 95,0 |
| | B | - | - | 88,5 | 89,6 | 92,2 | 100 | 100 | 100 | 100 | 87,5 | 87,5 | 87,5 | 95,0 |
| | Média | - | - | 88,5 | 89,1 | 92,2 | 100 | 100 | 100 | 100 | 87,5 | 87,5 | 87,5 | 95,0 |
| Número kappa | A | 7,8 | 3,3 | 1,4 | 1,0 | 0,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| | B | 8,0 | 3,4 | 1,4 | 1,0 | 0,4 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| | Média | 7,9 | 3,3 | 1,4 | 1,0 | 0,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| Alvura, %ISO | A | 42,65 | 60,77 | 77,3 | 82,9 | 88,3 | 88,0 | 89,7 | 89,8 | 87,4 | 89,4 | 90,4 | 90,6 | 90,0 |
| | B | 42,83 | 60,70 | 77,2 | 83,5 | 88,2 | 88,0 | 89,6 | 89,8 | 87,4 | 89,5 | 90,4 | 90,6 | 90,0 |
| | Média | 42,74 | 60,74 | 77,2 | 83,2 | 88,2 | 88,0 | 89,7 | 89,8 | 87,4 | 89,5 | 90,4 | 90,6 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,2 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,2 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,2 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 480 |
| | B | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 484 |
| | Média | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 482 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 13,6 | 11,9 | 2,1 | 1,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | B | 13,8 | 13,1 | 1,9 | 1,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |
| | Média | 13,7 | 12,5 | 2,0 | 1,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 |

Quadro 8B. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OHD(EP)DP.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OHD(EP)DP | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | H | D | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 12,0 | 9,8 | 3,1 | 12,1 | 4,0 | 4,2 | 4,2 | 5,2 | 11,6 | 11,0 | 10,6 | 12,0 |
| | B | - | 12,2 | 9,8 | 3,1 | 12,1 | 4,0 | 4,2 | 4,2 | 5,1 | 11,6 | 11,0 | 10,6 | 12,0 |
| | Média | - | 12,1 | 9,8 | 3,1 | 12,1 | 4,0 | 4,2 | 4,2 | 5,1 | 11,6 | 11,0 | 10,6 | 12,0 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 46,4 | 96,5 | 91,0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 87,5 | 87,5 | 87,5 | 96,3 |
| | B | - | - | 46,4 | 96,1 | 90,7 | 100 | 100 | 100 | 100 | 87,5 | 87,5 | 87,5 | 96,3 |
| | Média | - | - | 46,4 | 96,3 | 90,9 | 100 | 100 | 100 | 100 | 87,5 | 87,5 | 87,5 | 96,3 |
| Número kappa | A | 7,8 | 3,3 | 2,3 | 1,1 | 0,8 | - | - | - | - | - | - | - | 0,8 |
| | B | 8,0 | 3,4 | 2,3 | 1,1 | 0,8 | - | - | - | - | - | - | - | 0,8 |
| | Média | 7,9 | 3,3 | 2,3 | 1,1 | 0,8 | - | - | - | - | - | - | - | 0,8 |
| Alvura, %ISO | A | 42,6 | 60,8 | 73,5 | 82,1 | 87,9 | 89,0 | 89,0 | 89,4 | 88,8 | 89,9 | 90,1 | 90,3 | 90,0 |
| | B | 42,8 | 60,7 | 73,6 | 82,1 | 87,7 | 89,0 | 89,0 | 89,4 | 88,8 | 89,9 | 90,1 | 90,3 | 90,0 |
| | Média | 42,7 | 60,7 | 73,5 | 82,1 | 87,8 | 89,0 | 89,0 | 89,4 | 88,8 | 89,9 | 90,1 | 90,1 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 497 |
| | B | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 505 |
| | Média | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 501 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 13,6 | 11,9 | 8,4 | 4,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,4 |
| | B | 13,8 | 13,1 | 8,6 | 4,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,5 |
| | Média | 13,7 | 12,5 | 8,5 | 4,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,5 |

Quadro 9B. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OH_C(EP)DP.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH _C (EP)DP | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|--|-------|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | H _C | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 12,0 | 10,8 | 12,1 | 4,0 | 4,5 | 4,4 | 6,0 | 11,6 | 10,6 | 11,2 | 12,1 |
| | B | - | 12,2 | 10,7 | 12,1 | 4,0 | 4,5 | 4,4 | 6,1 | 11,6 | 10,6 | 11,2 | 12,1 |
| | Média | - | 12,1 | 10,7 | 12,1 | 4,0 | 4,5 | 4,4 | 6,1 | 11,6 | 10,6 | 11,2 | 12,1 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 54,1 | 98,4 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90,6 | 90,6 | 90,6 | 93,8 |
| | B | - | - | 54,1 | 97,7 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90,6 | 90,6 | 90,6 | 93,8 |
| | Média | - | - | 54,1 | 98,1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90,6 | 90,6 | 90,6 | 93,8 |
| Número kappa | A | 7,8 | 3,3 | 1,3 | 1,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,4 |
| | B | 8,0 | 3,4 | 1,3 | 1,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,4 |
| | Média | 7,9 | 3,3 | 1,3 | 1,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,4 |
| Alvura, %ISO | A | 42,65 | 60,77 | 79,61 | 86,82 | 87,5 | 87,6 | 87,7 | 88,1 | 89,7 | 90,0 | 90,3 | 90,0 |
| | B | 42,83 | 60,70 | 79,73 | 86,80 | 87,5 | 87,6 | 87,7 | 88,1 | 89,7 | 90,0 | 90,3 | 90,0 |
| | Média | 42,74 | 60,74 | 79,67 | 86,81 | 87,5 | 87,6 | 87,7 | 88,1 | 89,7 | 90,0 | 90,3 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,5 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,5 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,5 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 563 |
| | B | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 557 |
| | Média | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 560 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 13,6 | 11,9 | 2,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | B | 13,8 | 13,1 | 2,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | Média | 13,7 | 12,5 | 2,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |

Quadro 10B. Resultados experimentais do branqueamento da amostra OH(EP)DP.

| RESULTADOS | Reps | AMOSTRA – SEQUENCIA OH(EP)DP | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | MARROM | O | H | (EP) | D(a) | D(b) | D(c) | D | P(a) | P(b) | P(c) | P |
| pH final | A | - | 12,0 | 9,9 | 12,2 | 4,2 | 4,8 | 4,3 | 5,5 | 11,7 | 11,2 | 11,0 | 12,1 |
| | B | - | 12,2 | 9,9 | 12,1 | 4,2 | 4,8 | 4,3 | 5,5 | 11,7 | 11,2 | 11,0 | 12,1 |
| | Média | - | 12,1 | 9,9 | 12,1 | 4,2 | 4,8 | 4,3 | 5,5 | 11,7 | 11,2 | 11,0 | 12,1 |
| Reagente consumido, % | A | - | - | 31,1 | 99,2 | 100 | 100 | 98,0 | 100 | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 99,7 |
| | B | - | - | 31,1 | 99,2 | 100 | 100 | 98,0 | 100 | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 99,7 |
| | Média | - | - | 31,1 | 99,2 | 100 | 100 | 98,0 | 100 | 97,5 | 97,5 | 97,5 | 99,7 |
| Número kappa | A | 7,8 | 3,3 | 2,0 | 1,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | B | 8,0 | 3,4 | 2,0 | 1,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| | Média | 7,9 | 3,3 | 2,0 | 1,5 | - | - | - | - | - | - | - | 0,6 |
| Alvura, %ISO | A | 42,7 | 60,8 | 75,9 | 83,9 | 87,2 | 87,7 | 88,0 | 87,9 | 89,2 | 90,1 | 90,8 | 90,0 |
| | B | 42,8 | 60,7 | 75,7 | 83,6 | 87,2 | 87,7 | 88,0 | 87,9 | 89,3 | 90,1 | 90,8 | 90,0 |
| | Média | 42,7 | 60,7 | 75,8 | 83,7 | 87,2 | 87,7 | 88,0 | 87,9 | 89,3 | 90,1 | 90,8 | 90,0 |
| Reversão de Alvura, %ISO | A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,1 |
| | B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,1 |
| | Média | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,1 |
| Viscosidade, dm ³ /kg | A | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 528 |
| | B | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 532 |
| | Média | 860 | 754 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 530 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | A | 13,6 | 11,9 | 6,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,7 |
| | B | 13,8 | 13,1 | 6,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,0 |
| | Média | 13,7 | 12,5 | 6,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,9 |

