

Modificações físico-químicas na estrutura de fibras por tratamentos oxidantes objetivando desenvolvimento de características diferenciadas em polpas de eucalipto

Physical and chemical modifications in fiber structure by oxidative treatments aiming special quality for Eucalyptus pulp applications

Autores: Carolina Marangon Jardim, Rubens Chaves de Oliveira, Larisse Aparecida Ribas Batalha, Jorge Luis Colodette.

Empresa: Universidade Federal de Viçosa, Vicoso, Minas Gerais, Brasil.

RESUMO:

O presente trabalho aborda o tratamento da polpa de celulose branqueada de eucalipto com um oxidante eletrofílico, o ozônio, sob diferentes condições de pH (2,5 e 6,2) e dosagens (0,2, 0,5 e 1,0%). Em relação ao parâmetro pH de reação verifica-se maior degradação dos carboidratos para as amostras oxidadas em pH 6,2, sendo portanto, o pH 2,5 mais conveniente à reação de oxidação, fato que também foi encontrado por outros autores. A reação de oxidação resultou em uma polpa com características peculiares, observando-se incremento em propriedades de hidrofilicidade da fibra de celulose, marcada pelo acréscimo no valor do índice de retenção de água, o que pode ser uma vantagem para aplicações de papéis tissues. A polpa oxidada apresentou, entretanto, elevada reversão de alvura, em função do acréscimo de grupos redutores na mesma. Percebeu-se que, como resultado da oxidação, foram acrescidos grupos redutores em detrimento a grupos carboxílicos. Adicionalmente, não foram observadas consideráveis melhorias nas propriedades físico-mecânicas das polpas oxidadas. A polpa oxidada apresentou elevada reversão de alvura, em função do acréscimo de grupos redutores na mesma. No entanto, foi observada economia de energia de refino apenas para os casos de oxidações mais intensas, porém com melhorias nas propriedades de índice de tração apenas para as polpas levemente oxidadas. Desta forma, a oxidação da polpa de celulose de eucalipto branqueada, utilizando o ozônio, parece não ser a melhor alternativa, especialmente quando se almeja elevada estabilidade de alvura. O incremento em propriedades mecânicas e redução de energia de refino devem ser observados caso a caso de acordo com os objetivos da aplicação comercial dos papéis.

ABSTRACT:

This work shows the treatment of a Eucalyptus bleached pulp with an electrophilic oxidizing, ozone under different pH (2.5 and 6.2) and dosages (0.2, 0.5 and 1.0%) conditions. Evaluating the pH reaction parameter there is high carbohydrate degradation in the samples oxidized at pH 6.2, therefore the convenient pH oxidation reaction is 2.5, as in agreement with the literature. The oxidation reaction resulted in a pulp with particular characteristics: as the increase in hydrophilicity properties of the fiber, marked by the increase in water retention value index. This characteristic may be an advantage for some commercial tissues application. However, the oxidized pulp showed several instability, due to the increase of reducing groups. As a result of oxidation, reducing groups were increased instead to carboxylic groups. Additionally, substantial physical-mechanical properties improvements were not observed in the oxidized pulps. Thus, the Eucalyptus bleached pulp oxidation, using ozone, does not seem to be the best alternative, especially when the target is a high brightness stability and high paper properties improvement. The improvement in mechanical properties and refining energy reduction may be applied only for specific cases according to the commercial application of the papers.

Palavras-chave: *Eucalyptus* fiber modification, ozone oxidation

1. INTRODUÇÃO

O segmento de polpas celulósicas destinadas à fabricação de papéis sanitários e de impressão & escrita representa a quase totalidade da produção nacional de polpa Kraft branqueada. Esse mercado cresceu significativamente nos últimos 10 anos, sendo muito favorável a sua perspectiva de crescimento nos próximos anos.

Atualmente, a celulose kraft branqueada de eucalipto tem sido comercializada como uma "commodity", principalmente para fabricação de papéis de impressão & escrita e papéis sanitários. Sendo uma "commodity", o preço da celulose depende das oscilações do mercado. Uma das alternativas para sair do instável mercado de "commodity" seria agregando valor à celulose, através de modificações físico-químicas da mesma, objetivando mercados de papéis alternativos. A modificação da celulose para a produção de derivados tais como nitrocelulose, acetato de celulose, viscose, etc., que são destinados à indústria química já é muito bem conhecido, mas a modificação química, para o fim específico de fabricar papéis diferenciados, de alto valor agregado, tem sido pouco estudada.

A modificação da fibra de celulose branqueada de eucalipto é uma alternativa bastante atrativa quando são requeridas melhorias de propriedades no papel produzido. De uma forma geral, tratamentos oxidativos, incluindo o ozônio, são capazes de introduzir carga iônica na superfície da fibra, melhorando sua hidrofilicidade. No processo de fabricação do papel, esses grupos melhoram interações entre frações solúveis e particuladas, auxiliam na retenção de agentes de colagem, minimizam o efeito de "hornification", incrementam propriedades de resistência, entre outros. Sendo assim, as modificações da fibra ostentam considerável influência no processo produtivo do papel, melhorando o desempenho das ligações fibra-fibra e fibra-água e contribuindo para a consolidação de propriedades do produto. Acrescenta-se, ainda, que a oxidação da fibra, quando aplicada à indústria papelreira, atentando às suas inerentes peculiaridades, pode gerar um produto de qualidade superior ao atualmente produzido.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Contextualização

A indústria de celulose e papel brasileira ostenta expressiva participação na economia nacional, fato este comprovado por dados da balança comercial do setor, Figura 1. Em 2007, as produções de celulose e papel atingiram 11.916 e 8.966 milhões de toneladas, respectivamente (Bracelpa, 2008).

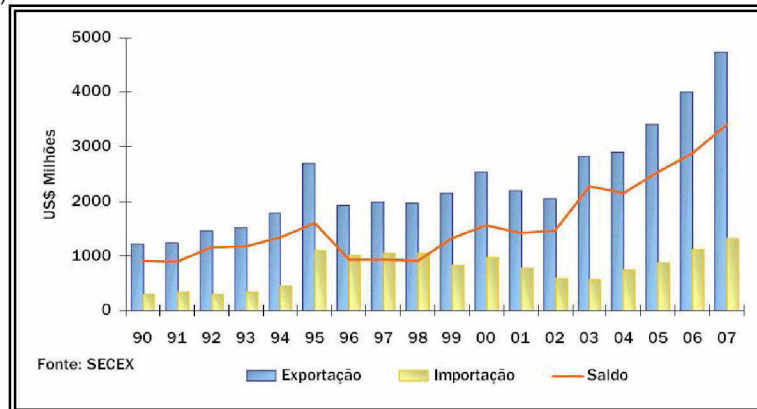


Figura 1 – Balança comercial do setor de celulose e papel no Brasil, nos anos de 1990 a 2007 (Bracelpa, 2008).

O papel é produzido a partir de fibras de celulose, com parâmetros, tais como, comprimento, largura e espessura de parede, estabelecidos pela árvore (madeira) e variações nas propriedades adquiridas durante os processos de polpação e branqueamento (Zhang *et al.*, 2006).

As fibras celulósicas branqueadas de eucalipto são comercializadas como uma "commodity", ou seja, independente de sua origem, similar qualidade é exigida. Sendo assim, o preço das mesmas depende de oscilações do mercado. Agregar valor, através de modificações, físico-químicas, das fibras pode ser uma alternativa ao término dessas oscilações.

Modificações das fibras para a produção de derivados, destinados à indústria química, é amplamente conhecida, entretanto, com o propósito específico de fabricar papéis, de alto valor agregado, ainda tem sido pouco explorada.

Fabricar papel é criar uma superfície. Diferentes tratamentos superficiais são empregados no processo, visando melhorias em suas propriedades (Fardim, 2002). Sendo assim, o presente trabalho

visa discorrer sobre modificações na natureza físico-química, estrutural e superficial, da fibra de celulose branqueada de eucalipto para a produção de papel, através de diferentes tratamentos. O raciocínio tange a geração de um produto de qualidade superior ao convencional. Será abordada a modificação da fibra por tratamento oxidativo, utilizando o oxidante eletrofilico ozônio.

2.2. Caracterização química e estrutural da polpa de celulose branqueada de eucalipto

A composição básica de uma polpa branqueada de eucalipto é celulose e hemiceluloses. A celulose é um polímero linear, formado exclusivamente de unidades β -D-anidroglicopiranosas unidas por ligação éter do tipo (1 \rightarrow 4), sendo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina. A Figura 2 apresenta uma estrutura parcial de uma cadeia de celulose.

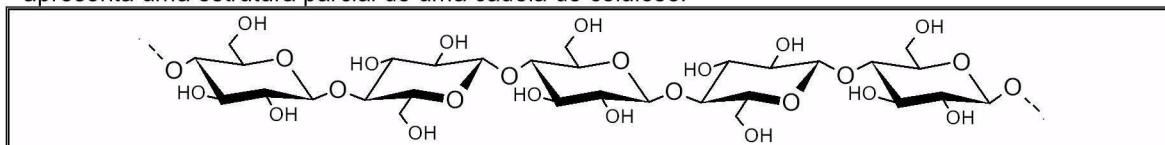


Figura 2 – Estrutura parcial de uma cadeia de celulose.

Na madeira de eucalipto a principal hemicelulose é a O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana (xilana). O esqueleto do polissacarídeo consiste de monômeros de β -D-xilopiranoses unidos por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4). Algumas unidades de xilose possuem uma cadeia lateral consistindo de um resíduo de ácido 4-O-metil- α -D-glicourônico (MeGlcA), ligado diretamente na posição 2 da xilose. Uma fórmula parcial de uma cadeia de xilana é representada na Figura 3. Ressalta-se, que no processo de obtenção da polpa branqueada de celulose, as xilanas sofrem desacetilação.

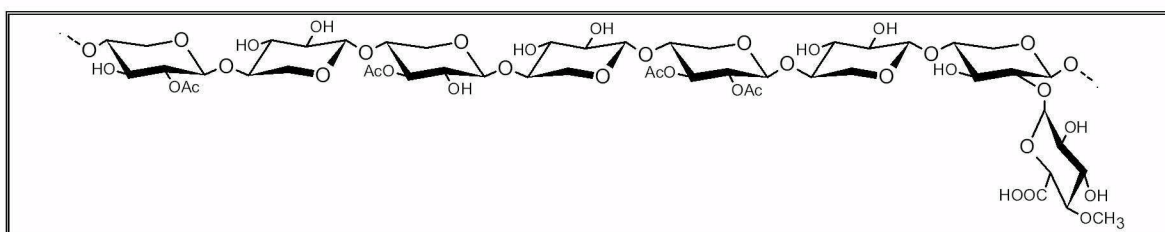


Figura 3 – Estrutura parcial da cadeia de O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana.

Durante o processo de polpação kraft, os grupos MeGlcA ligados à cadeia de xilana, sofrem dissolução juntamente com a dissolução/degradação da cadeia de xilana (Figura 4, Rota 1). Adicionalmente, parte dos MeGlcA, remanescentes na cadeia podem, em condições alcalinas, sofrer β -eliminação sendo convertidos à substituinte ácido 4-deoxi-4-hexenurônico (HexA) (Figura 4, Rota 2). Estes, por sua vez, podem sofrer degradação/dissolução alcalina, juntamente com a cadeia de xilana (Figura 4, Rota 3) (Simão *et al.*, 2005).

A frequência de grupos secundários, HexA e MeGlcA, nas cadeias de xilanas, é maior em camadas mais externas da fibra de celulose (Dahlman *et al.*, 2003).

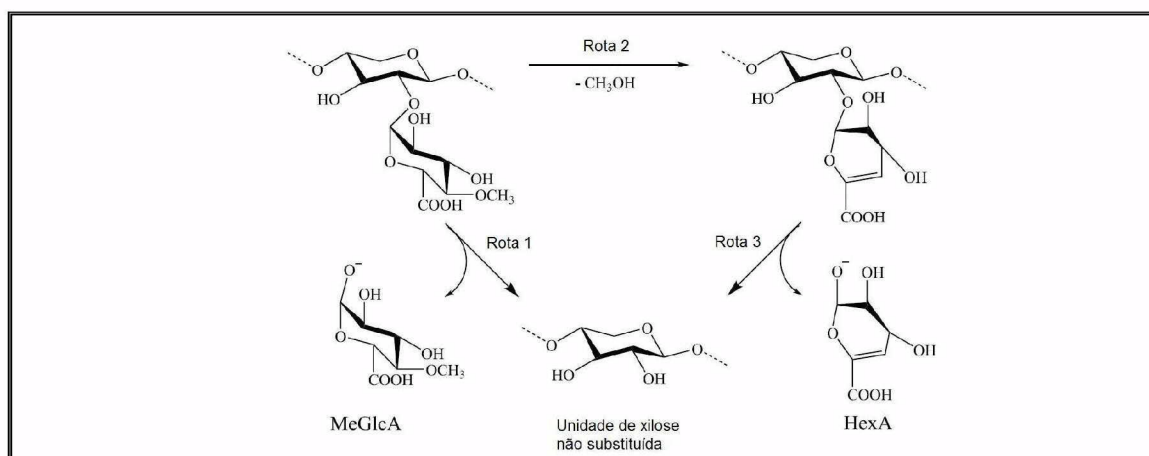


Figura 4 – Formação do substituinte ácido 4-deoxi-4-hexenurônico a partir do substituinte ácido 4-O-metilglucurônico e a dissolução de ambos.

A fibra de celulose de eucalipto

As paredes das fibras de madeira são constituídas pela parede primária (P), formada por ocasião da divisão da célula cambial, e pela parede secundária, constituída pelas camadas S1, S2 e S3, formadas durante o desenvolvimento da fibra, como ilustrado na Figura 5. Entre as fibras ocorre uma camada rica em lignina, denominada lamela média (ML). A parede secundária é formada por microfibrilas, que são aglomerados de cadeias químicas de celulose, imersa numa matriz de lignina e hemiceluloses.

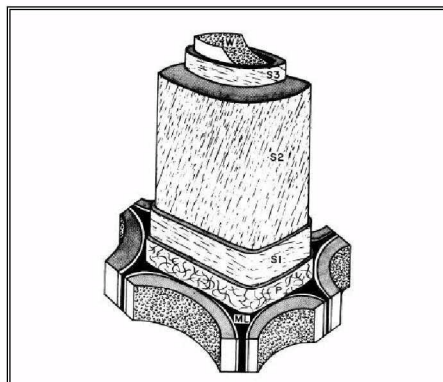


Figura 5 – Ultra-estrutura da parede da fibra.

Do ponto de vista químico, as fibras são formadas pelas interações entre as moléculas de celulose, mediadas pelas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos monômeros de glicose (Santos *et al.*, 2001).

2.3. Tratamentos oxidativos

No processo produtivo do papel, a oxidação da fibra de celulose pode ser utilizada para fornecer propriedades diferenciadas ao produto. Neste tópico será abordada oxidação, da fibra de celulose branqueada de eucalipto, com ozônio. Vale ressaltar que tecnologias de branqueamento de polpas ECF “*Elementally chlorine-free*” e TCF “*Totally chlorine-free*” comumente incluem etapas com agentes oxidantes, tais como o peróxido de hidrogênio e o ozônio.

Na reação de oxidação da fibra de celulose, geralmente, grupos hidroxílicos são convertidos a grupos aldeídos no C-6, a grupo ceto no C-2 e/ou C-3, ou a grupo carboxílico no C-6, nos monômeros de glicose da cadeia de celulose (Figura 2). A maioria das reações acontece com baixa seletividade, sendo esta atingida somente com intensiva proteção de grupos funcionais (Röhring *et al.*, 2002).

Os grupos oxidados, carboxílicos e carbonílicos, introduzidos na fibra, representam pontos cruciais ao longo da cadeia, indicando sítios de instabilidade, onde a clivagem, preferencialmente, incide. Na fibra, é bem conhecido que esses grupos implicam em determinados efeitos negativos, tais como a perda de resistência devido a reações de descascamento e β -eliminação, bem como diminuição de alvura, nos produtos celulósicos, induzida por reações de amarelecimento em decorrência de calor e luz. Na maioria das vezes, a oxidação da fibra, é marcada pelo decréscimo do grau de polimerização (DP) (Röhring *et al.*, 2002; Potthast *et al.*, 2005 e 2007).

Por outro lado, a presença de grupos carboxílicos é a principal razão da carga aniônica na superfície da fibra, influenciando no inchamento e interações iônicas da polpa celulósica (Sixta, 2006). No processo de fabricação do papel, a presença desses grupos nas fibras desempenha papel fundamental, melhorando interações entre frações solúveis e particuladas. Auxiliam na retenção de agentes de colagem, como por exemplo, o dímero de alquil ceteno (AKD). Contribuem para a distribuição e homogeneização das partículas na polpa (Isogai *et al.*, 1997; Duarte *et al.*, 2006). Podem, ainda, minimizar o efeito negativo do fenômeno de “*hornification*” das fibras, sendo este definido como um conjunto de alterações físico-químicas que ocorrem nas fibras durante o processo de remoção de água (Dang *et al.*, 2007b; Rebuzzi e Evtuguin, 2007).

2.3.1. O ozônio

O ozônio possui elevado potencial de oxidação, quando comparado a outros oxidantes aplicados no branqueamento da polpa de celulose. Reações de oxidação com o ozônio devem ser conduzidas em pH na faixa de 2,5 a 3. Alteração desse parâmetro exerce considerável efeito na eficiência do oxidante (Colodette *et al.*, 1993; Dence e Reeve, 1996; Roncero *et al.*, 2002; Sixta, 2006).

A reação do ozônio com os carboidratos pode ocorrer por mecanismo guiado pela inserção 1,3 dipolar, oxidando grupos aldeídos (Figura 6), álcoois e ligações acetais (Figura 7). As reações podem resultar na redução do DP e formação de grupos carbonílicos e carboxílicos.

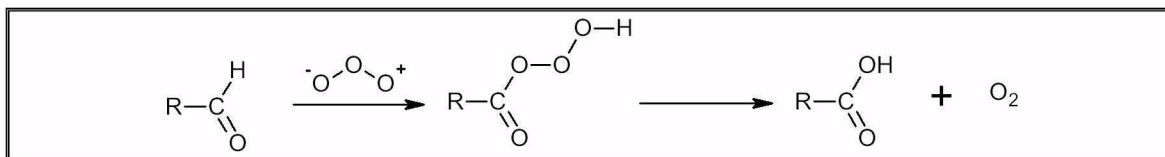


Figura 6 – Oxidação do grupo aldeído pelo ozônio através da inserção 1,3 dipolar (Dence e Reeve, 1996).

A Figura 6, quando aldeídos são oxidados a grupos carboxílicos, representa um mecanismo de extrema importância. Nesta reação acontece estabilização do grupo terminal redutor das cadeias de celulose, impedindo as reações de despolimerização terminal, em meio alcalino (Dence e Reeve, 1996; Sixta, 2006).

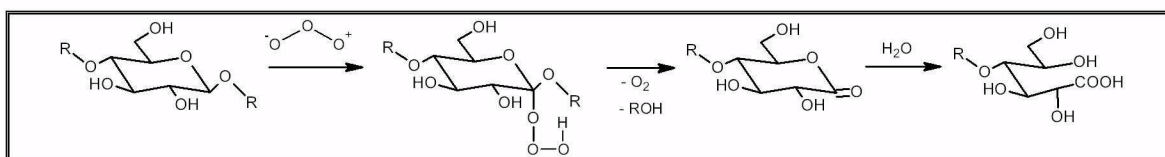


Figura 7 – Oxidação de ligações acetais em carboidratos pelo ozônio através de inserção 1,3 dipolar (Dence e Reeve, 1996).

O radical hidroxil ($\text{HO}\cdot$) é um importante radical formado a partir da decomposição do ozônio ou por reações intermediárias. Sua formação torna-se substancial em $\text{pH} \geq 3$ (Roncero *et al.*, 2002; Sixta, 2006). Nos carboidratos, o ataque de radicais hidroxil começa com a abstração de hidrogênio, seguida de uma oxigenação a um carbono central radical, que conduz a introdução de um grupo carbonila (Figura 8) (Sixta, 2006).

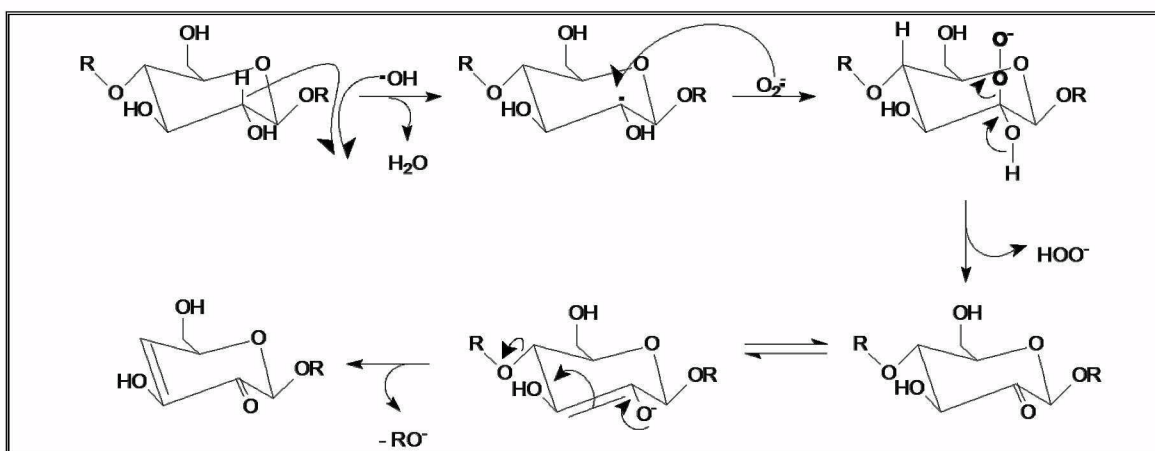


Figura 8 – Reação de um carboidrato hipotético com o radical hidroxil, que leva a quebra da cadeia, durante a ozonização (Sixta, 2006).

Resíduos de ácidos hexenurônicos (HexAs) são reduzidos, significativamente, pelo tratamento com ozônio. Maior remoção ocorre em camadas externas da fibra, uma vez que aproximadamente 80% dos HexA localizam-se na superfície externa. Adicionalmente, é conhecido que o ozônio reage rapidamente com resíduos de lignina localizados na parede externa da fibra, enquanto reação com fragmentos da camada interna é limitada pela penetração do ozônio no interior das fibras (Dahlman *et al.*, 2003).

A reação do ozônio com os HexAs, ocorre pelo ataque dos sítios de alta densidade eletrônica na estrutura dos HexAs. Para as reações com ozônio, existem dois diferentes mecanismos, que dão origem ao ácido oxálico, à dialdose e aos derivados de ácidos urônicos (Figura 9) (Vuorinen *et al.*, 1997).

Segundo Chirat e Lachenal (1997) pequenas dosagens de ozônio aumentam, significativamente, a alvura de polpas de celulose, quando aplicadas no estágio final do

branqueamento, apresentando pequena perda de viscosidade. Estudos revelaram aumento no teor de carbonilas nos carboidratos durante a ozonização. No entanto, a estabilidade de alvura não foi afetada. Desta forma, pequena dosagem de ozônio é suficiente para aumentar a alvura, sem que ocorra perda de estabilidade da mesma.

A ozonização da fibra de celulose é capaz de alterar suas características, podendo conduzir melhorias no processo de fabricação do papel. Chirat *et al.* (2007) relataram que o tratamento de uma polpa kraft de eucalipto, com 0,8% de ozônio, aumentou, significativamente, sua refinabilidade, ao passo que dosagens inferiores a 0,4% não proporcionaram tal melhoria. Diferenças morfológicas não foram observadas, nas fibras com incremento de refinabilidade, que poderiam elucidar o fato.

Verifica-se uma lacuna no estudo da ozonização da fibra branqueada de celulose. Sendo assim, muito ainda tem a ser explorado, especialmente no esclarecimento da sua atuação na consolidação de propriedades do papel produzido.

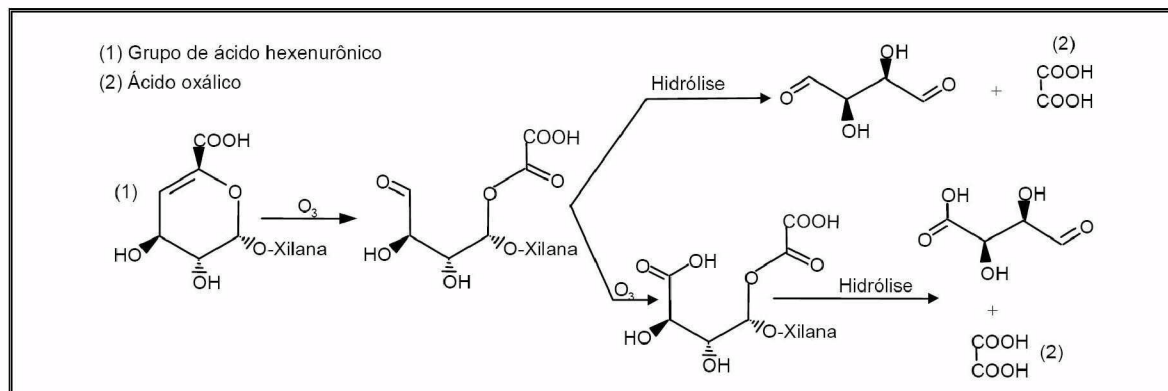


Figura 9 – Formação de ácido oxálico pela degradação de ácidos hexenurônicos com ozônio.

3. OBJETIVO

O principal objetivo desse estudo é modificar a natureza físico-química da fibra de celulose Kraft branqueada de eucalipto pelo uso de forte tratamento oxidante com ozônio, com o fim específico de fabricar papéis diferenciados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material

Foi utilizada uma polpa de celulose Kraft de eucalipto branqueada comercial, cedida pela indústria CENIBRA localizada no município de Belo Oriente-MG-Brasil.

4.2. Métodos

4.2.1. Tratamento oxidativo

A oxidação com ozônio foi realizada num reator rotativo de vidro acoplado a um gerador de ozônio, com amostras de 50 gramas de polpa absolutamente secas, nas seguintes condições: consistência de 10%; temperatura de 25°C; dosagens de O₃ de 0,2, 0,5 e 1,0% e pHs 2,5 e 6,2. A polpa, na condição de pH 2,5, foi acidificada com H₂SO₄ 4N. Cada amostra, após acertados os parâmetros pH e consistência, foi afogada e depositada no reator com capacidade para 3L. A dosagem preestabelecida de ozônio foi injetada, diretamente a partir do gerador, deixada reagir e, então, o sistema evacuado e o ozônio residual coletado em uma solução de KI 5%, sendo titulado por iodometria. O ozônio consumido pela polpa foi calculado pela diferença entre o aplicado e o residual de ozônio. Finalizada a reação, foi extraída amostra de licor para análise do pH final. A polpa foi lavada com 9m³ de água destilada. As etapas de oxidação foram efetuadas com 3 repetições.

4.3. Procedimentos analíticos

4.3.1. Avaliação das características tecnológicas das amostras oxidadas

As análises das polpas foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da Tappi, CPPA e SCAN, descritos no Quadro 1. As análises foram efetuadas em duplicata.

Quadro 1: Procedimentos para avaliação das características tecnológicas das polpas produzidas.

| | |
|--------------------|---|
| Viscosidade | TAPPI T230 om 82 |
| Alvura | TAPPI T525 om 86 |
| Reversão de alvura | TAPPI UM200 4h, 105 °C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada |

4.3.2. Avaliação das propriedades químicas

4.3.2.1. Determinação dos carboidratos

Esta técnica tem por objetivo analisar o teor de carboidratos (glicose, xilose, galactose, manose e arabinose) nas amostras de polpas por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

O procedimento analítico usado para esta determinação foi o HPLC – RID método, após hidrólise ácida de acordo com norma Tappi T 249.

4.3.2.2. Teor de grupos carboxílicos

Para determinar o teor de grupos carboxílicos foi utilizada a norma T237 om-93.

4.3.2.3. Teor de grupos carbonílicos

Para determinar o teor de grupos carbonílicos foi utilizada a norma T430 om-94.

4.3.2.4. Determinação do teor de ácidos hexenurônicos

O teor de ácidos hexenurônicos foi quantificado por espectroscopia no ultravioleta, utilizando o filtrado da hidrólise da amostra com ácido fórmico, de acordo com procedimento proposto por Vuorinem et al. (1996).

4.3.2.5. Determinação do teor de ácidos urônicos

Foram quantificados os teores de ácidos urônicos nas amostras por espectroscopia no ultravioleta, conforme metodologia desenvolvida por Englyst e Cummings (1984).

4.3.3. Avaliação da hidrofiliabilidade das amostras

A avaliação da hidrofiliabilidade das amostras, oxidadas e da amostra inicial, foi realizada por meio da análise do Índice de Retenção de Água (WRV), utilizando-se uma norma interna do Laboratório de Celulose e Papel como metodologia aplicada.

4.3.4. Metodologia para determinação das propriedades físico-mecânicas

As polpas, depois de hidratadas por quatro horas, foram refinadas em moinho PFI utilizando intervalos de revoluções do moinho de forma a permitir o desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas com a ação da refinação.

Para realização dos testes físico-mecânicos das polpas sem refino e as respectivas polpas refinadas foram formadas folhas laboratoriais, em formador do tipo Tappi, obedecendo à metodologia estabelecida pela Tappi. As folhas foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar de 50±2% e temperatura de 23±1°C.

Os testes foram realizados utilizando os seguintes equipamentos, conforme Quadro 2:

Quadro 2: Equipamentos utilizados na realização dos testes físico-mecânicos.

| Teste | Equipamento |
|------------------------------|-----------------------|
| Rasgo | Elmendorf |
| Arrebatamento | Mullen |
| Resistência à passagem de ar | Porosímetro de Gurley |
| Espessura de folhas | Micrômetro |
| Testes de tração | Instron-modelo 4204 |

As determinações relativas aos testes de tração, ou seja, índice de tração, alongamento, energia absorvida pelo corpo de prova em regime de tração (TEA) e módulo de elasticidade específico (MOE), ou seja, Índice de rigidez sob força de tração foi realizado em aparelho de testes do tipo Instron-modelo 4204, conforme norma Tappi T494 om-88, com as seguintes condições de teste: Velocidade de teste de 25 mm/mim; Capacidade da célula de carga de 1000N; Dimensões do corpo de prova de 160 x 15 mm e distância entre garras de 100 mm. A leitura dos valores das forças aplicadas procedeu-se através do uso de célula de carga e, a determinação das deformações foi feita através do deslocamento da barra de tracionamento do referido equipamento, ambos os quais são

conectados através de um sistema de aquisição de dados controlados por computador, o qual permite o controle automatizado do sistema responsável pela coleta de dados e derivação das propriedades.

As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos e metodologias padronizadas de acordo com normas técnicas da TAPPI, apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3: Testes físico-mecânicos realizados nas amostras de polpa de celulose.

| | |
|--|-------------|
| Refino em moinho tipo PFI | T 248 wd-97 |
| Formação de folhas laboratoriais de papéis | T 205 sp-95 |
| Gramatura de papéis | T 220 sp-96 |
| Testes físicos de papéis | T 220 sp-96 |
| Resistência ao arrebentamento | T 403 om-97 |
| Espessura de folhas de papéis | T 411 om-97 |
| Resistência ao rasgo (Elmendorf) | T 414 om-98 |
| Resistência a tração | T 494 om-96 |
| Resistência a passagem de ar | T 536 om-96 |
| Peso específico aparente | T 220 sp-96 |
| Volume específico aparente | T 220 sp-96 |

4.3.5. Avaliação das propriedades morfológicas

Foram preparadas amostras de suspensão em água do material fibroso na consistência de 0,001% para realização das análises após a hidratação. A preparação da suspensão foi feita utilizando balão volumétrico, água destilada e dispersante (2,0% base polpa). Após a hidratação do material fibroso, as análises de comprimento médio, do número de fibras por grama, "coarseness" e teor de finos das polpas foram determinados em equipamento Galai CIS-100.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da amostra inicial

A Tabela 1 apresenta dados da caracterização da amostra inicial, ou seja, da polpa de celulose Kraft branqueada de eucalipto.

Tabela 1 – Caracterização da amostra inicial da polpa de celulose branqueada de eucalipto.

| | |
|--|-------|
| Alvura, % ISSO | 90,3 |
| Reversão de Alvura, % ISSO | 87,7 |
| Delta de Reversão, % ISSO | 2,6 |
| Viscosidade, cP | 11,37 |
| Índice de Retenção de Água (WRV), % | 94,69 |
| Grupos Carboxílicos, meq/100 g de polpa | 7,24 |
| Número de Cobre, g de Cu/100 g de polpa | 0,403 |
| Ácidos hexenurônicos, mmol/kg de polpa | 9,52 |
| Análises Químicas, % | |
| Glicanas | 82,93 |
| Xilanas | 14,59 |
| Ácidos urônicos | 1,00 |
| Ácidos hexenurônicos | 0,15 |

5.2. Oxidação da polpa de celulose com ozônio

Os resultados das reações de oxidação com o oxidante eletrofílico, o ozônio, são apresentados na Tabela 2. A nomenclatura das amostras (P0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 e Z6) são equivalentes às seguintes condições:

P0 – polpa inicial, que não foi submetida a tratamento oxidativo

Z1 – polpa oxidada, dosagem de 0,2% de ozônio, pH 6,2;

Z2 – polpa oxidada, dosagem de 0,2% de ozônio, pH 2,5;

Z3 – polpa oxidada, dosagem de 0,5% de ozônio, pH 6,2;

Z4 – polpa oxidada, dosagem de 0,5% de ozônio, pH 2,5;

Z5 – polpa oxidada, dosagem de 1,0% de ozônio, pH 6,2;

Z6 – polpa oxidada, dosagem de 1,0% de ozônio, pH 2,5.

Tabela 2 – Resultados gerais da reação de oxidação com ozônio da polpa de celulose branqueada de eucalipto.

| | Amostras | | | | | |
|-------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Z1 | Z2 | Z3 | Z4 | Z5 | Z6 |
| pH inicial | 6,18 | 2,56 | 6,21 | 2,52 | 6,22 | 2,61 |
| pH final | 4,72 | 2,65 | 4,23 | 2,57 | 3,76 | 2,54 |
| Viscosidade, cP | 7,89 | 8,49 | 5,58 | 6,08 | 4,32 | 4,25 |
| Consumo de O ₃ , % | 77,14 | 70,54 | 76,71 | 70,50 | 86,25 | 85,43 |
| Alvura, % ISO | 91,3 | 92,2 | 92,4 | 93,1 | 93,6 | 93,5 |
| Reversão, % ISO | 78,1 | 79,8 | 79,2 | 80,2 | 79,9 | 80,6 |

Com relação ao parâmetro viscosidade, pode-se perceber que o mesmo decresce significativamente com o aumento da dosagem de ozônio, podendo representar perda de propriedades de resistência físico-mecânicas da polpa de celulose.

A alvura apresenta aumento para as polpas que foram oxidadas, entretanto, as mesmas exibem elevados valores de reversão de alvura. A reversão de alvura pode ter diferentes origens. Independente do número Kappa da polpa, sempre haverá traços de compostos aromáticos. Adicionalmente, grupos redutores podem ser gerados durante reações eletrofílicas (como é o caso da oxidação com ozônio). Ainda, traços de ácidos hexenurônicos sempre estarão presentes em polpas branqueadas, pois suas reações com oxidantes eletrofílicos acontecem vagarosamente. Acredita-se que o mecanismo envolvido na reversão de alvura, de polpas branqueadas de eucalipto, envolva grupos redutores, ácidos hexenurônicos e traços de compostos aromáticos (Eiras et al., 2008). A elevada reversão de alvura, demonstrada, pode ser limitante ao uso da reação de oxidação com o oxidante ozônio, e continuará sendo discutida posteriormente.

5.3. Caracterização das propriedades químicas

A Tabela 3 apresenta a caracterização química das amostras de polpa de celulose, inicial e oxidadas com ozônio.

Tabela 3 – Caracterização química das amostras inicial e oxidadas com ozônio.

| Caracterização química | Amostras | | | | | | |
|--------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | P0 | Z1 | Z2 | Z3 | Z4 | Z5 | Z6 |
| Glicanas, % | 82,93 | 83,90 | 83,93 | 84,15 | 83,75 | 84,65 | 84,00 |
| Xilanas, % | 14,59 | 14,33 | 14,50 | 14,29 | 14,56 | 13,90 | 14,65 |
| Ácidos hexenurônicos, % | 0,15 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Ácidos urônicos, % | 1,00 | 0,34 | 0,53 | 0,55 | 0,53 | 0,42 | 0,55 |
| Grupos carboxílicos, mmol/100g | 7,24 | 6,68 | 6,37 | 6,61 | 6,76 | 7,29 | 7,50 |
| Número de Cobre, g de Cu/100g | 0,40 | 0,74 | 0,83 | 1,46 | 1,48 | 2,23 | 2,34 |

Analisando o parâmetro carboidratos (xilanas e glicanas), verifica-se decréscimo no teor de xilanas para as amostras oxidadas com ozônio em condições de pH 6,2. Já para as amostras oxidadas sob condições de pH 2,5 não é percebida alteração no mesmo parâmetro, o que pode indicar que o pH 2,5 é mais efetivo e seletivo para a reação de oxidação, como reportado na literatura (Sixta, 2006). Havendo, portanto, menos degradação da polpa de celulose.

Como observado na Tabela 3, o oxidante eletrofílico promoveu redução nos teores de ácidos hexenurônicos e ácidos urônicos. Este fato era previsto, uma vez que o ozônio reage com os componentes supracitados, como reportado na literatura (Sixta, 2006).

Por outro lado, a oxidação resultou em marcante acréscimo no teor de grupos redutores, representada pela elevação nos valores do número de cobre. Esse aumento, do valor do número de cobre, é um dos responsáveis pelo alto índice de reversão de alvura das polpas oxidadas, como visto no item anterior. Inusitado acontecimento foi percebido para o perfil de grupos carboxílicos nas polpas, pois onde esperava-se aumento com a oxidação, nota-se pequena variação, não podendo impactar fortemente em propriedades da polpa de celulose.

Com esses resultados, da caracterização química das polpas oxidadas, pode-se perceber que o objetivo da oxidação com ozônio não foi alcançado, uma vez que foram acrescidos grupos redutores em detrimento a grupos carboxílicos.

5.4. Avaliação da hidrofiliidade

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da análise do índice de retenção de água (WRV), para as amostras, oxidadas com ozônio e sem oxidação.

Evidente acréscimo no valor do WRV pode ser observado para as amostras oxidadas. De acordo com os dados reportados não há correlação entre aumento no valor de WRV com o acréscimo da dosagem de ozônio. Entretanto, o incremento no valor de WRV é claro, chegando a 43% para a amostra Z1. O aumento na hidrofiliidade da fibra de celulose pode trazer benefícios ao processo produtivo de papel, podendo-se destacar melhorias nas propriedades de ligações interfibrilares.

Tabela 4 – Índice de retenção de água das amostras inicial e oxidadas com ozônio.

| Amostras | WRV, % |
|----------|--------|
| P0 | 94,69 |
| Z1 | 135,01 |
| Z2 | 128,29 |
| Z3 | 139,06 |
| Z4 | 128,14 |
| Z5 | 122,88 |
| Z6 | 129,48 |

5.5. Caracterização das propriedades físico-mecânicas

Os resultados, na íntegra, das propriedades físico-mecânicas, encontrados para cada amostra de polpa, oxidadas e não oxidadas, podem ser visualizados no Anexo 1. Neste item serão apresentadas apenas algumas dessas propriedades.

As Figuras 11, 12 e 13 representam gráficos do consumo energético, índice de rasgo e índice de tração das diferentes intensidades de refino para as amostras oxidadas e não oxidadas, respectivamente.

Analisando o gráfico da Figura 11, de forma generalizada, pode-se perceber que, ao longo da etapa de refino, apenas as polpas que foram oxidadas com maior dosagem de ozônio (1,0%), as amostras Z5 e Z6, gastaram menos energia que a polpa não oxidadas.

A resistência ao rasgo é, por definição, o trabalho necessário para rasgar um conjunto de folhas, executado por um pêndulo, após um corte inicial previamente realizado nas amostras. A força necessária para rasgar a amostra sob condição de teste é obtida da divisão do valor do trabalho executado pela distância total de rasgo na qual a força é aplicada. A resistência ao rasgo pode ser expressa na forma de índice de rasgo, o qual resulta da divisão da força média necessária para rasgar uma folha pela gramatura da amostra (Silva e Oliveira, 2000). Como já relatado por D'Almeida (1988), o comprimento de fibra é uma dimensão importante no desenvolvimento da resistência ao rasgo, já que fibras de maior comprimento possuem maior potencial de ligações interfibrilares, aumentando a área de ligações e, conseqüentemente, o número destas, favorecendo o índice de rasgo. Carvalho (1997) relata que a resistência intrínseca das fibras, relacionada à espessura de parede celular, se mostra influente no desenvolvimento da resistência ao rasgo, sendo estas características mais significativas em fibras longas.

Pelo gráfico da Figura 12, pode-se perceber que a maioria das amostras oxidadas, exceto a amostra Z2, e mesmo assim em apenas uma intensidade de refino, apresentaram valores de índice de rasgo inferiores ao da polpa não oxidadas. Como reportado em item anterior (5.2), as amostras oxidadas apresentam valores de viscosidade bem inferiores à amostra não oxidadas, o que pode ter contribuído para a perda de resistência da fibra e, conseqüentemente, perda de resistência ao rasgo.

A resistência à tração é expressa pelo índice de tração, calculado pela relação matemática entre a força máxima necessária para causar a ruptura do corpo-de-prova e a gramatura da amostra (Carvalho, 1997). D'Almeida (1988) relata que a resistência à tração é controlada por fatores como a resistência individual das fibras, o comprimento médio destas e a formação e estrutura da folha.

O índice de tração, Figura 13, para as amostras que foram oxidadas com ozônio na dosagem de 1,0%, Z5 e Z6, apresentou diminuição em relação à amostra que não sofreu oxidação. Para as demais amostras oxidadas os valores de índice de tração tiveram pequeno acréscimo, ou mantiveram-se similares, quando comparados aos valores da amostra não oxidadas.

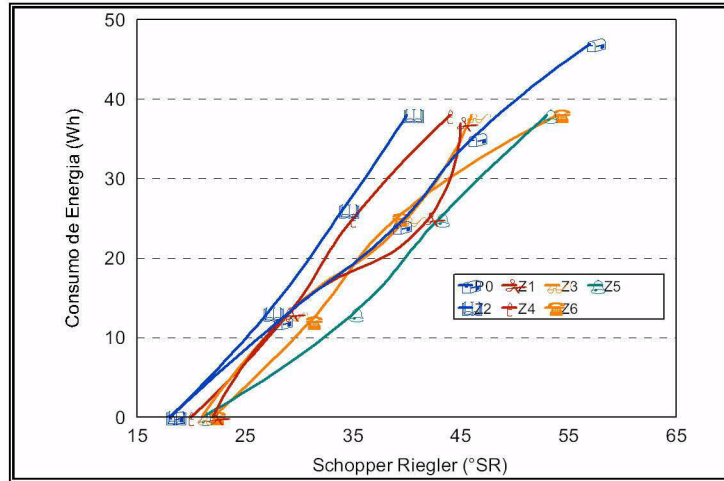


Figura 11 – Gráfico do consumo energético em função das diferentes intensidades de refino, para as amostras oxidadas e não oxidada.

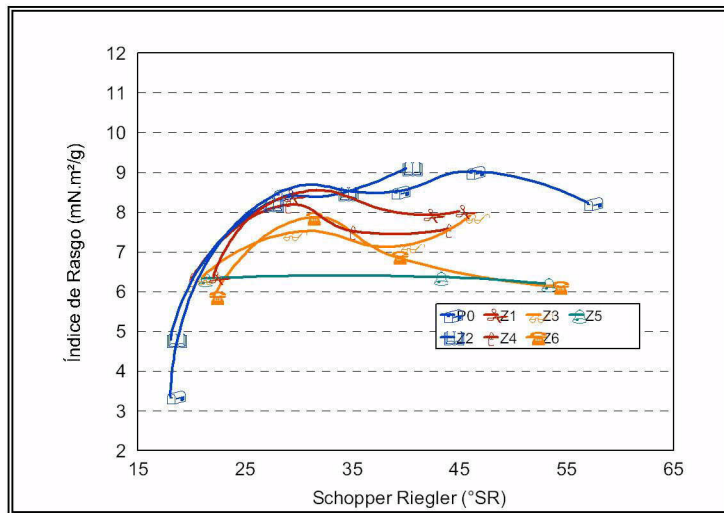


figura 12 – Gráfico do índice de rasgo em função das diferentes intensidades de refino, para as amostras oxidadas e não oxidada.

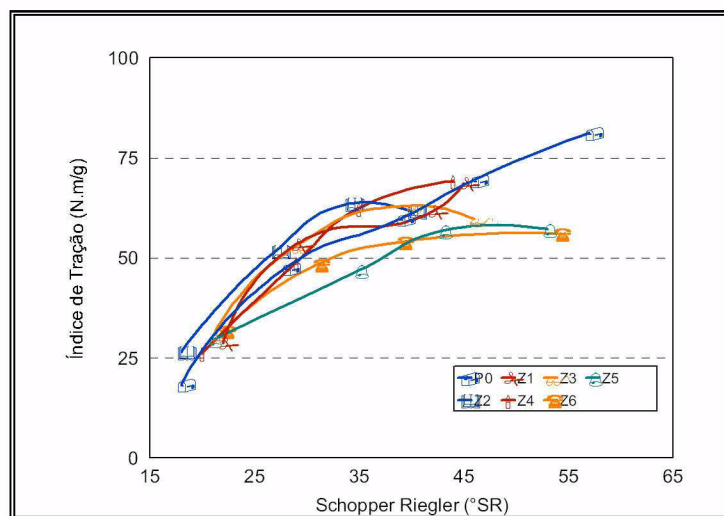


Figura 13 – Gráfico do índice de tração em função das diferentes intensidades de refino, para as amostras oxidadas e não oxidada.

5.6. Avaliação das propriedades morfológicas

A Tabela 5 apresenta dados morfológicos das amostras oxidadas e não oxidada. As propriedades do papel sofrem influência direta das características morfológicas das fibras, principalmente, "coarseness", comprimento e número de fibras por grama. Essas características são responsáveis pela flexibilidade e conformabilidade na formação do papel, influenciando na sua boa formação e resistência.

Como já esperado, o teor de finos das amostras oxidadas foi bem maior do que o teor da polpa não oxidada. Ao final da oxidação, as amostras estão mais degradadas, gerando mais finos. Resultado semelhante pode ser observado para a característica "coarseness", onde o valor para a amostra não oxidada foi maior do que os valores para as amostras oxidadas.

As fibras com maior "coarseness" ocasionam uma maior massa em um mesmo comprimento devido às paredes celulares mais espessas. As fibras com essa característica de parede apresentam maior dificuldade em dobrar-se umas sobre as outras, reduzindo os pontos de contato entre elas e refletindo nas propriedades físico-mecânicas do papel.

As características como comprimento e espessura de parede são as que mais contribuem para as interações interfibrilares. As fibras com baixo "coarseness" promovem resistência à tração e maior elasticidade, podendo repercutir no aumento da velocidade da máquina de papel, porém, promovem igualmente alta superfície específica entre as ligações, retendo mais água, prejudicando a drenagem e exigindo maior consumo de vapor durante a secagem. As amostras oxidadas apresentaram decréscimo, tanto em comprimento médio quanto em espessura de parede da fibra.

O número de fibras por grama pode ser afetado tanto pelo material de origem, quanto pelo processo de fabricação da polpa e do papel. Como as fibras sofrem diversas alterações durante o processo, espera-se que, com o decorrer do mesmo, o número de fibras aumente. Fato verificado com a oxidação da fibra de celulose. As amostras oxidadas apresentaram valor de número de fibra por grama superior ao valor da amostra não oxidada.

Tabela 5 – Análises morfológicas, por Galai, das amostras inicial e oxidadas com ozônio.

| Parâmetros | Amostras | | | | | | |
|-------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | P0 | Z1 | Z2 | Z3 | Z4 | Z5 | Z6 |
| Coarseness | 6,05 | 4,92 | 3,73 | 5,63 | 5,21 | 5,24 | 3,85 |
| No. de fibras por grama | 21,26 | 26,98 | 39,98 | 22,83 | 25,85 | 25,64 | 36,03 |
| Teor de finos, % | 13,28 | 14,17 | 14,64 | 14,24 | 15,31 | 17,46 | 16,48 |
| Comprimento médio, mm | 0,79 | 0,76 | 0,67 | 0,78 | 0,75 | 0,75 | 0,73 |
| Largura média, µm | 31,16 | 31,02 | 31,65 | 31,27 | 31,91 | 29,46 | 28,49 |

6. CONCLUSÃO

A reação da polpa de celulose branqueada de eucalipto com oxidante eletrofilico, o ozônio, resultou em uma polpa com características peculiares quando comparada à polpa de celulose branqueada não oxidada.

Observou-se incremento em propriedades de hidrofiliabilidade da fibra de celulose, marcada pelo acréscimo no valor do índice de retenção de água o que pode ser uma vantagem para aplicações em papéis tissues.

A polpa oxidada apresentou elevada reversão de alvura, em função do acréscimo de grupos redutores na mesma. No entanto, foi observada economia de energia de refino apenas para os casos de oxidações mais intensas (Z5 e Z6), porém com melhorias nas propriedades de índice de tração apenas para as polpas levemente oxidadas (Z1, Z2 e Z3).

Desta forma, a oxidação da polpa de celulose de eucalipto branqueada, utilizando o ozônio, parece não ser a melhor alternativa, especialmente quando se almeja elevada estabilidade de alvura. O incremento em propriedades mecânicas e redução de energia de refino devem ser observados caso a caso de acordo com os objetivos da aplicação comercial dos papéis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bracelpa. Números do Setor. Desempenho do Setor em 2007 e Projeções. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/index.html>. Acesso em: 11 jul. 2008.
- Carvalho, H.G. Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto. Viçosa: UFV, 1997. 104p.
- Chirat, C.; Lachenal, D. Other ways to use ozone in a bleaching sequence. *Tappi Journal*, v.80, n.9, p.209-214, 1997.

Chirat, C.; Lachenal, D.; Mishra, S.P.; Passas, R.; Ludovina, F.; Khelifi, B. Effect of ozone on papermaking properties and fibre morphology. In 12th African Pulp & Paper Week. ICC, Durban, South Africa, 25-28 June, 2007.

Colodette, J.L.; Singh, U.P.; Ghosh, A.K.; Singh, R.P. Ozone bleaching research focuses on reducing high cost, poor selectivity. *Pulp and Paper Journal*, v.67, n.6, p.139-147, 1993.

D'Almeida, M.L.O. Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica, v. 1. São Paulo: IPT/SENAI, 1988. 559p.

Dahlman, O.; Jacobs, A.; Sjöberg, J. Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. *Cellulose*, v.10, p.325-334, 2003.

Dang, Z.; Elder, T.; Hsieh, J.S.; Ragauskas, A.J. Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps. Part 2. Effect of increased fiber charge on refining, wet-end application, and hornification. *Holzforchung*, v.61, p.451-458, 2007b.

Dence, C.; Reeve, D.W. *Pulp Bleaching: Principles and Practice*. Ed. Atlanta: Tappi, 868p., 1996.

Duarte, A.N.; Martins, S.; Abrantes, C.; Ismael, M.I.; Simões, R.; Figueiredo, J.A. Improvement of bleached kraft pulp properties by cellulose oxidation. *O Papel*, Outubro, p.76-82, 2006.

Eiras, K.M.M.; Colodette, J.L.; Silva, V.L.; Barbosa, L.C.A. New Insights on Brightness Stability of Eucalyptus Kraft Pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23, 102-107, 2008.

Englyst, H.N.; Cummings, J.H. Simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharides by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetates. *Analyst*, v.109, p.937-942, 1984.

Fardim, P. Papel e química de superfície - Parte I – A superfície da fibra e a química da parte úmida. *O Papel*, Abril, p.97-107, 2002.

Potthast, A.; Kostic, M.; Schiehsler, S.; Kosma, P.; Rosenau, T. Studies on oxidative modifications of cellulose in the periodate system: Molecular weight distribution and carbonyl group profiles. *Holzforchung*, v.61, p.662-667, 2007.

Potthast, A.; Rosenau, T.; Kosma, P.; Saariaho, A.; Vuorinen, T. On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps. *Cellulose*, v.12, p.43-50, 2005.

Raven, P.H., Evert, R.F., Eichhorn, S.E. (2001) *Biologia Vegetal*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, Brasil.

Rebuzzi, F.; Evtuguin, D.V. About glucuronoxylan effect on the hornification of E. globulus bleached pulps. In: Proceedings of 3rd International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp, Belo Horizonte, Brazil, March 4-7, 2007.

Röhring, J.; Potthast, A.; Lange, T.; Rosenau, T.; Adorjan, I.; Hofinger, A.; Kosma, P. Synthesis of oxidized methyl 4-O-methyl-β-D-glucopyranoside and methyl-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranoside derivatives as substrates for fluorescence labeling reactions. *Carbohydr. Res.*, v.337, p.691-700, 2002.

Roncero, M.B.; Colom, J.F.; Vidal, T. Why oxalic acid protects cellulose during ozone treatments? *Carbohydrate Polymers*, v.52, p.411-422, 2003.

Santos, C.P.; Reis, I.N.; Moreira, J.E.B.; Brasileiro, L.B. Papel: como se fabrica? *Química Nova na Escola*, n.14, Novembro, p.3-7, 2001.

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

Simão, J.P.F.; Egas, A.P.V.; Baptista, C.M.S.G.; Carvalho, M.G.; Castro, J.A.A.M. Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of Eucalyptus globules pulp during kraft delignification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.44, p.2990-2996, 2005.

Sixta, H. *Handbook of Pulp*. Volume 2. Ed. H. Holik., 1352p., 2006.

Sjöström, E. (1993) *Wood chemistry: fundamentals and application*. London: Academic Press, 293 p.

Vuorinen, T.; Telemann, A.; Fagerstrom, P.; Bucher, J.; Tenkanen, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid and its application in ECF and TCF bleaching kraft pulps. In: International Pulp Bleaching Conference, Washington, USA, p.43-51, 1996.

Vuorinen, T., Fagerström, P., Räsänen, E., Vikkula, A., Henricson, K.; Telemann, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. In: *International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*, Montreal, June 9-12, 1997. p.1-4.

Zhang, D.C.; Pu, Y.; Courchene, C.E.; Chai, X.S.; Ragauskas, A.J. Total fibre charge of fully bleached SW kraft pulps: a comparative study. *Journal of Pulp and Paper Science*, v.32, n.4, p.231-237, 2006.

ANEXO 1

Tabela 1 – Testes físico-mecânicos das amostras, oxidadas com ozônio e não oxidada.

| Amostra | Revolução | °SR | Energia Wh | Espessura μm | Gramatura g/m^2 | RPA $\text{s}/100\text{cm}^3$ | Índice rasgo $\text{mN.m}^2/\text{g}$ | Índice Arrebatamento kPam^2/g | PEA kg/m^3 | VEA cm^3/g |
|----------------|------------------|------------|-------------------|---|--|---|---|---|---------------------------------------|--|
| P0 | 0 | 18 | 0 | 131 | 63,78 | 0,97 | 3,36 | 0,58 | 486,87 | 2,05 |
| | 1000 | 28 | 12 | 101 | 64,08 | 4,30 | 8,47 | 2,23 | 634,46 | 1,58 |
| | 2000 | 39 | 24 | 91 | 64,4 | 10,73 | 8,52 | 3,11 | 707,69 | 1,41 |
| | 3000 | 46 | 35 | 83 | 63,67 | 32,50 | 9,02 | 3,83 | 767,11 | 1,30 |
| | 4000 | 57 | 47 | 78 | 64,27 | 91,35 | 8,23 | 4,15 | 823,97 | 1,21 |
| Z1 | 0 | 22 | 0 | 113 | 62,46 | 1,84 | 6,37 | 1,16 | 552,74 | 1,81 |
| | 1000 | 29 | 13 | 96 | 62,21 | 5,79 | 8,42 | 2,48 | 648,02 | 1,54 |
| | 2000 | 42 | 25 | 87 | 62,26 | 13,76 | 7,93 | 3,08 | 715,63 | 1,40 |
| | 3000 | 45 | 37 | 84 | 62,26 | 33,22 | 8,03 | 3,48 | 741,19 | 1,35 |
| Z3 | 0 | 21 | 0 | 114 | 63,08 | 2,05 | 6,37 | 1,25 | 553,33 | 1,81 |
| | 1000 | 29 | 13 | 96 | 61,82 | 6,09 | 7,47 | 2,40 | 643,96 | 1,55 |
| | 2000 | 40 | 25 | 89 | 61,92 | 13,47 | 7,17 | 2,98 | 695,73 | 1,44 |
| | 3000 | 46 | 38 | 88 | 64,23 | 41,18 | 7,92 | 3,36 | 729,89 | 1,37 |
| Z5 | 0 | 21 | 0 | 112 | 63,16 | 2,06 | 6,33 | 1,34 | 563,93 | 1,77 |
| | 1000 | 35 | 13 | 109 | 61,82 | 3,16 | 11,92 | 2,18 | 567,16 | 1,76 |
| | 2000 | 43 | 25 | 94 | 62,96 | 15,41 | 6,37 | 2,72 | 669,79 | 1,49 |
| | 3000 | 53 | 38 | 83 | 62,39 | 50,90 | 6,20 | 2,75 | 751,69 | 1,33 |
| Z2 | 0 | 18 | 0 | 118 | 60,7 | 1,61 | 4,79 | 0,96 | 514,41 | 1,94 |
| | 1000 | 27 | 13 | 99 | 63,33 | 5,66 | 8,20 | 2,34 | 639,70 | 1,56 |
| | 2000 | 34 | 26 | 92 | 63,53 | 13,31 | 8,48 | 3,19 | 690,54 | 1,45 |
| | 3000 | 40 | 38 | 90 | 63,53 | 25,32 | 9,11 | 3,42 | 705,89 | 1,42 |
| Z4 | 0 | 20 | 0 | 113 | 62,04 | 1,92 | 6,33 | 1,11 | 549,03 | 1,82 |
| | 1000 | 29 | 13 | 107 | 59,08 | 4,23 | 8,19 | 2,29 | 552,15 | 1,81 |
| | 2000 | 35 | 25 | 94 | 62,14 | 10,57 | 7,53 | 2,95 | 661,06 | 1,51 |
| | 3000 | 44 | 38 | 86 | 62,39 | 28,25 | 7,58 | 3,45 | 725,47 | 1,38 |
| Z6 | 0 | 22 | 0 | 109 | 61,77 | 2,31 | 5,86 | 1,43 | 566,70 | 1,76 |
| | 1000 | 31 | 12 | 101 | 61,99 | 5,18 | 7,86 | 2,15 | 613,76 | 1,63 |
| | 2000 | 39 | 25 | 98 | 62,31 | 11,63 | 6,88 | 2,90 | 635,82 | 1,57 |
| | 3000 | 54 | 38 | 83 | 61,19 | 47,68 | 6,13 | 3,61 | 737,23 | 1,36 |

ANEXO 1

Continuação da Tabela 1

| Amostra | Revolução | Índice Tração Nm/g | TEA J/m² | MOE MNm/kg | Alongamento % | Lig. Interfibras J/m² | Brancura % | Opacidade % | Dispersão Luz m²/kg |
|----------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|---|-----------------------|------------------------|---|
| P0 | 0 | 18,33 | 10,41 | 3,15 | 0,31 | 13,55 | 82,53 | 80,29 | 47,34 |
| | 1000 | 47,58 | 52,13 | 5,35 | 0,41 | 32,57 | 81,30 | 77,74 | 41,11 |
| | 2000 | 59,85 | 85,04 | 5,76 | 0,43 | 87,80 | 80,46 | 74,83 | 35,83 |
| | 3000 | 69,55 | 99,22 | 6,36 | 0,44 | 147,70 | 78,68 | 73,21 | 33,40 |
| | 4000 | 81,29 | 143,07 | 6,73 | 0,46 | 146,20 | 77,85 | 70,78 | 29,75 |
| Z1 | 0 | 28,59 | 24,90 | 4,21 | 0,35 | 25,21 | 75,31 | 82,03 | 45,89 |
| | 1000 | 53,40 | 73,75 | 5,78 | 0,41 | 44,16 | 75,35 | 78,39 | 38,40 |
| | 2000 | 61,61 | 78,31 | 6,33 | 0,44 | 84,71 | 74,23 | 76,10 | 34,66 |
| | 3000 | 68,62 | 98,08 | 6,92 | 0,45 | 179,60 | 73,36 | 75,24 | 32,73 |
| Z3 | 0 | 30,37 | 29,76 | 4,38 | 0,34 | 26,99 | 77,56 | 81,95 | 46,06 |
| | 1000 | 53,04 | 65,73 | 6,09 | 0,40 | 46,16 | 76,62 | 78,74 | 39,45 |
| | 2000 | 63,06 | 90,50 | 6,40 | 0,44 | 79,53 | 75,23 | 76,68 | 35,48 |
| | 3000 | 59,66 | 84,96 | 6,41 | 0,44 | 250,10 | 73,19 | 76,62 | 33,29 |
| Z5 | 0 | 29,54 | 32,44 | 4,08 | 0,36 | 26,24 | 76,32 | 81,05 | 43,91 |
| | 1000 | 46,85 | 57,59 | 5,46 | 0,39 | 39,84 | 78,76 | 79,69 | 42,02 |
| | 2000 | 56,85 | 77,13 | 6,20 | 0,43 | 80,95 | 76,76 | 78,02 | 37,44 |
| | 3000 | 57,18 | 73,04 | 6,45 | 0,46 | 276,40 | 73,83 | 75,85 | 33,88 |
| Z2 | 0 | 26,47 | 18,77 | 4,14 | 0,45 | 23,58 | 77,30 | 81,67 | 47,41 |
| | 1000 | 51,67 | 66,29 | 5,87 | 0,41 | 40,27 | 76,39 | 79,38 | 40,12 |
| | 2000 | 63,53 | 84,83 | 6,69 | 0,42 | 65,01 | 74,73 | 77,22 | 35,92 |
| | 3000 | 61,61 | 91,49 | 6,35 | 0,44 | 151,50 | 72,05 | 77,53 | 35,13 |
| Z4 | 0 | 26,19 | 21,37 | 3,87 | 0,34 | 23,45 | 75,98 | 81,94 | 46,25 |
| | 1000 | 48,84 | 51,93 | 5,67 | 0,41 | 39,28 | 77,39 | 78,66 | 41,63 |
| | 2000 | 62,50 | 89,55 | 6,50 | 0,41 | 70,20 | 75,09 | 77,04 | 36,11 |
| | 3000 | 69,32 | 104,37 | 6,81 | 0,47 | 270,90 | 74,03 | 75,49 | 33,46 |
| Z6 | 0 | 31,63 | 35,63 | 4,39 | 0,33 | 28,05 | 76,07 | 81,66 | 45,77 |
| | 1000 | 48,42 | 64,04 | 5,49 | 0,38 | 41,88 | 75,00 | 79,97 | 40,07 |
| | 2000 | 53,98 | 73,71 | 5,84 | 0,41 | 82,71 | 77,62 | 78,22 | 38,46 |
| | 3000 | 56,02 | 71,81 | 6,24 | 0,40 | 297,70 | 74,45 | 73,97 | 32,11 |

P0 – polpa inicial, que não foi submetida a tratamento oxidativo; Z1 – polpa oxidada, 0,2% de ozônio e pH 6,2; Z2 – polpa oxidada, 0,2% de ozônio e pH 2,5; Z3 – polpa oxidada, 0,5% de ozônio e pH 6,2; Z4 – polpa oxidada, 0,5% de ozônio e pH 2,5; Z5 – polpa oxidada, 1,0% de ozônio e pH 6,2; Z6 – polpa oxidada, 1,0% de ozônio e pH 2,5.