CINÉTICA DE BRANQUEAMENTO E DE DEGRADAÇÃO DA CELULOSE NUM ESTÁGIO DE PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO PRESSURIZADO APLICADO A PASTAS KRAFT DE EUCALIPTO

Sofia M. F. Mota[1*], Licínio M.G.A. Ferreira[1], M. Graça V.S. Carvalho[1]

RESUMO

A optimização de um estágio de peróxido de hidrogénio pressurizado, aplicado a uma pasta *E. globulus* pré-deslenhificada com oxigénio, foi realizada através da alteração das variáveis processuais. Os melhores resultados em termos de ganho de brancura, redução do índice *kappa* e perda de viscosidade foram obtidos com as condições seguintes, para a consistência de 3,5%: 95-100°C, ~1,8 kgH_2O_2/100kg pasta, ~0,9 kg NaOH/100kg pasta, pressão de oxigénio de 6 bar e adição de 0,1% de DTPA e 0,025% de MgSO4.7H_2O. A mistura destes aditivos originou um efeito sinergético em relação ao seu uso individual. No estudo cinético, analisou-se, ao longo do tempo, a evolução da concentração de cromóforos (usando a teoria de Kubelka-Munk) e o número médio de cadeias de celulose (a partir da viscosidade). Os modelos desenvolvidos descrevem as duas fases cinéticas consecutivas observadas: uma rápida (primeiros 5 minutos) seguida de uma lenta. As energias de activação variaram entre 30 e 50 kJ/mol, sendo menores nas fases iniciais, como era expectável. A degradação da celulose foi fortemente afectada pela alcalinidade em ambas as fases (ordens de reacção próximas de 1) enquanto que a concentração do anião hidroperóxido afectou principalmente a remoção dos cromóforos na fase inicial.

ABSTRACT

The optimization of a pressurized hydrogen peroxide stage applied to an oxygen-delignified *E. globulus* pulp was performed by changing the operating conditions. The best results in terms of brightness gain, kappa reduction and viscosity loss were obtained with the following conditions, for the consistency of 3,5%: 95-100°C, ~1,8 kgH_2O_2/100kg pulp, ~0,9 kg NaOH/100kg pulp, oxygen pressure of 6 bar with the addition of 0,1% of DTPA and 0,025% of MgSO4.7H_2O. The mixture of these additives has led to a synergetic effect in comparison with their use alone. In the kinetic study, the evolution along time of both chromophores concentration (using the Kubelka-Munk theory) and mean number of cellulose chains (from viscosity) were analysed. The developed models describe the two observed consecutive kinetic phases: a rapid phase (first 5 minutes) followed by a slow one. Activation energies varied between 30 and 50 kJ/mol, being lower for the initial phases, as expected. Cellulose degradation was strongly affected by the alkalinity in both phases (order of reaction close to 1) while hydrogen peroxide anion concentration affected mainly the initial phase of the chromophores removal.

INTRODUÇÃO

As crescentes restrições legislativas referentes ao ambiente e a constante pressão exercida pela sociedade têm contribuído para minimizar o uso de reagentes químicos à base de cloro no processo de branqueamento de pastas destinadas à produção de papel e para implementar tecnologias que levem a efluente zero. Desta forma, tem crescido o interesse por reagentes químicos à base de oxigénio, entre eles, o peróxido de hidrogénio, H_2O_2. Em sequências ECF, uma utilização eficiente deste reagente tanto num estágio intermédio bem como no final da sequência permite reduções significativas nos consumos de dióxido de cloro e, portanto, vantagens a nível ambiental, não alterando significativamente os parâmetros de qualidade da

[1] CIEPQPF, Dep. Eng. Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, R. Sílvio Lima, Pólo II, 3030-790 Coimbra. mgc@eq.uc.pt.

pasta. Além disso, o H_2O_2 oxida certos grupos cromóforos, contribuindo para a estabilização da brancura da pasta. As maiores desvantagens da utilização deste reagente nas primeiras etapas de branqueamento são a sua cinética lenta, o que requer tempos de reacção longos, elevadas temperaturas e pH, bem como a sua instabilidade, devida à decomposição catalisada pela presença de metais de transição, tais como os iões manganês, ferro e cobre (Colodette *et al.* 1998; Dence, Reeve 1996). Consequentemente, os radicais formados, que são espécies muito reactivas, têm um efeito positivo na remoção dos cromóforos, mas, por outro lado, levam a um maior consumo deste reagente, à formação de novos grupos cromóforos e à despolimerização dos polissacarídeos, reduzinho as propriedades da pasta (Heikillä, Vuorinen 2000; Dence, Reeve 1996; Lachenal *et al.* 1980). Para diminuir estes efeitos negativos é necessário que a pasta sofra um pré-tratamento com agentes quelantes, os quais têm uma grande afinidade para com os metais de transição, tais como o EDTA ou o DTPA, e que este pré-tratamento seja efectuado a um pH ácido (4.5-5.5), ou então, que sejam adicionados agentes químicos estabilizadores, como o silicato de sódio e o sulfato de magnésio, directamente ao estágio de H_2O_2 (Lapierre *et al.* 1995). Embora sejam selectivos na remoção dos metais mais prejudiciais, os quelantes são caros, necessitam de ajuste de pH e contribuem para o efluente ácido. Em alternativa, os metais poderão ser removidos com um pré-tratamento ácido quente (pH<3) que tem a vantagem de remover parte dos ácidos hexenurónicos mas os inconvenientes de reduzir o rendimento, da remoção não ser selectiva e o de aumentar o efluente ácido.

As reacções de branqueamento com H_2O_2 são, geralmente, realizadas a pH alcalino (10.0 – 11.5) (Colodette *et al.* 1998; Stevens, Hsieh 1995). A dissociação do H_2O_2 em meio alcalino é feita de acordo com a equação seguinte:

$$H_2O_2 + HO^- \leftrightarrow HOO^- + H_2O \qquad (pKa=11,6) \qquad (1)$$

sendo o ião hidroperóxido, HOO^-, o agente activo no branqueamento da pasta, e por isso o maior responsável pela remoção dos grupos cromóforos. A formação deste anião pode ser controlada pela variação de pH e de temperatura. Os desenvolvimentos mais recentes na tecnologia de branqueamento de pastas com H_2O_2 utilizam um estágio de peróxido de hidrogénio pressurizado com oxigénio (PO). Neste tipo de estágio, é possível operar a temperaturas mais elevadas (100-120°C), durante menos tempo (1-2h), sendo a resposta do branqueamento similar, ou mesmo melhor, que a de um estágio de peróxido convencional, P (Boman *et al.* 1995). A pressurização é realizada aplicando uma pressão até 10bar, de forma a prevenir a formação de bolhas de gás quando a temperatura é elevada acima do ponto de ebulição do líquido. O uso de oxigénio permite aumentar a deslenhificação e a brancura até 2 unidades ISO (Boman *et al.* 1995).

Para melhorar a optimização e o controlo do estágio (PO) é necessário ter informação acerca da cinética, não existindo modelos cinéticos que descrevam este tipo de estágio. Os que foram encontrados, reportavam-se a estágios P e usavam pH e concentrações de H_2O_2 constantes, a consistências muito baixas, o que não traduz a realidade industrial. Além disso não apresentavam a cinética da degradação da celulose. Geralmente, o desenvolvimento de brancura num estágio P é caracterizado por duas fases cinéticas distintas. Na primeira, a evolução da brancura é extremamente rápida devido à presença de grupos cromóforos muito reactivos (C_k) com o H_2O_2, e, na segunda, as reacções são lentas tendendo a concentração de cromóforos para um nível assimptótico (C_{kf}), o que sugere a presença de estruturas não reactivas, designadas por "*floor-level*". Assim, num estágio P, a velocidade de eliminação dos cromóforos pode ser descrita por (Ni *et al.*, 1997; Dence e Reeve, 1996):

$$\frac{-dC_k}{dt} = k_0 \exp(-E_a / RT) \times [HOO^-]^a \times [C_k - C_{kf}]^b \qquad (2)$$

Os objectivos deste trabalho foram a optimização de um estágio (PO) e o desenvolvimento de um modelo cinético que descrevesse o efeito das diferentes variáveis processuais, partindo de uma pasta pré-deslenhificada com oxigénio de *Eucalyptus globulus* (Mota *et. al* 2007a; Mota *et. al* 2007b). Ao contrário de modelos semelhantes publicados, considerou-se a contínua variação da concentração dos reagentes ao longo do tempo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma pasta industrial de *Eucalyptus globulus* pré-deslenhificada com oxigénio e tratada com DTPA. Esta pasta tinha uma brancura inicial de 60,4% ISO, uma viscosidade intrinseca de 1099 dm^3/kg e um índice kappa de 8,7. Os ensaios com peróxido de hidrogénio foram efectuados num reactor Parr revestido a Teflon, com capacidade de 2 L. Ao longo dos ensaios experimentais foram estudadas diferentes condições processuais, como a temperatura (80 a 110°C), a carga de hidróxido de sódio (0,7 a 2 kg NaOH/100 kg pasta), a carga de peróxido de hidrogénio (0,5 a 3,5 kg H_2O_2/100 kg pasta), a pressão de oxigénio (0 a 10 bar), a consistência (1,5 a 4,5%) e o tempo de reacção (até 180 min). Foi também estudado o efeito dos aditivos, DTPA, sulfato de magnésio, silicato de sódio e a mistura de DTPA com $MgSO_4$. Todas as amostras de pasta e de licor obtidas foram analisadas para se poder proceder à determinação do consumo dos reagentes químicos e das propriedades físico-químicas da pasta, tais como a brancura e a reversão de brancura, o índice kappa e a viscosidade intrínseca.

CÁLCULOS CINÉTICOS

Neste estudo, seguiu-se uma estratégia de modelação baseada em equações cinéticas que descrevessem não só a remoção dos grupos cromóforos mas também a degradação da celulose. Para avaliar a concentração dos grupos cromóforos, o coeficiente de absorção, C_k, foi determinado a 457 nm, aplicando a teoria de *Kubelka-Munk*:

$$c_k = s \times \frac{(1-R_\infty)^2}{2 \times R_\infty} \quad (3) \qquad s = \frac{R_\infty}{w \times \left(1-R_\infty{}^2\right)} \times \ln \frac{R_\infty \times (1-R_0 \times R_\infty)}{R_\infty - R_0} \quad (4)$$

onde s é o coeficiente de dispersão da luz, R_0 e R_∞ são, respectivamente, o factor da reflectância de uma folha de papel contra um fundo negro e contra um macete de folhas suficientemente espesso para ser opaco e w é a gramagem da folha de ensaio. A constante de dissociação K_b, definida pela eq. 5, foi estimada a partir da correlação proposta por Teder e Tormund (1980) – eq. 6, onde T é a temperatura e $[Na^+]$ é a concentração do sódio –, tendo sido utilizada para determinar a concentração do anião HOO^-.

$$K_b = \frac{[OH^-] \times [H_2O_2]}{[HOO^-]} \quad (5) \qquad pK_b = \frac{1300}{T} - 2.13 + 0.15 \times \sqrt{Na^+} \quad (6)$$

A crescente degradação da celulose ao longo do processo de braqueamento foi expressa como o aumento do número de cadeias de celulose por tonelada de pasta, m_n, sendo este dependente da massa molecular de uma unidade de glucose anidra (Iribarne, Schroeder 1997) – eq. 7. O grau médio de polimerização determinado por viscosimetria, DP_v, foi determinado a partir da equação (8) (Suckling *et al.* 2001), onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca em dm^3/kg.

$$m_n = \frac{10^6}{162DP}, mol/ton \quad (7) \qquad DP_v{}^{0.90} = 1.65[\eta] \quad (8)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo de optimização do estágio PO, analisou-se o efeito das diferentes variáveis processuais. Na Figura 1 é visível o efeito da temperatura e da carga de H_2O_2 no desenvolvimento de brancura e no consumo de peróxido. Pela análise desta figura verifica-se que o desenvolvimento de brancura é significativamente melhorado com o aumento da temperatura na zona 80-100°C ou da carga (até 1,8%). A tendência para um patamar de brancura na zona 100-110°C e 2-3,5%, respectivamente, sugere a presença de grupos cromóforos não reactivos residuais. Assim, verifica-se que, em termos de ganhos de brancura, as condições ideais de operação seriam 100°C e 1,8%. Quanto ao consumo de H_2O_2 verifica-se o seu aumento para temperaturas mais elevadas, que provavelmente resulta da sua decomposição térmica em água e oxigénio, e o seu aumento contínuo com o aumento da carga.

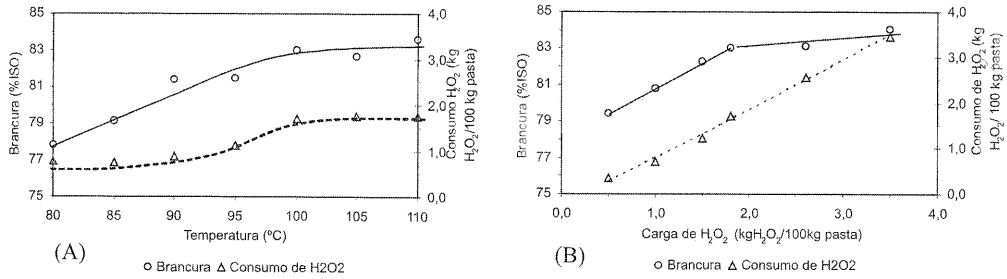

Figura 1 – Efeito (A) da temperatura e (B) da carga de H_2O_2, na brancura e no consumo de H_2O_2.

Foi ainda estudado o efeito de aditivos directamente no estágio (PO) nas condições de 100°C, 6 bar de oxigénio, 1,8% de carga de H_2O_2, carga de NaOH entre 0,9 e 1,2% e consistência de 3,5% - Tabela 1. Da análise desta tabela verifica-se que a adição de Mg e da mistura de Mg e DTPA aumentam a brancura e a viscosidade da pasta relativamente à situação de referência (sem adição de estabilizadores). Além disso, o uso de DTPA sozinho, ou misturado com Mg, permite reduções significativas no consumo de H_2O_2. Assim, verifica-se que a mistura de DTPA com Mg permite a obtenção dos melhores resultados ao nível da brancura, viscosidade e consumo de H_2O_2.

Tabela 1 – Resultados obtidos com a adição de estabilizadores

Aditivos	Brancura (%ISO)	IK	Viscosidade (dm^3/kg)	Consumo de H_2O_2 (kg H_2O_2/100 kg pasta)
Referência (sem aditivos)	83,0	6,9	974	1,7
DTPA (0,2%)	82,7	6,9	1048	0,8
$MgSO_4.7H_2O$ (0,5%)	83,5	6,8	1044	1,2
Na_3SiO (0,25%)	82,2	6,8	976	1,5
DTPA(0,1%)+$MgSO_4.7H_2O$(0,025%)	83,6	6,9	1080	0,8

Relativamente ao estudo cinético, é evidenciado nas Figuras 2 e 3 o efeito da temperatura e da carga de H_2O_2 no coeficiente de absorção, C_{k457nm}, e no número de cadeias de celulose, m_n. Como se pode verificar, o C_{k457nm} diminui com o aumento da temperatura, sendo esta diminuição muito mais acentuada na fase inicial, sugerindo a presença de grupos cromóforos muito reactivos, e mais lenta na fase final. Por outro lado, a maior degradação da celulose a temperaturas mais elevadas traduz-se num aumento de m_n (menor viscosidade). Por sua vez, o aumento da carga de H_2O_2, provoca uma maior remoção de grupos cromóforos, já que há uma maior quantidade do anião HOO^- disponível para o branqueamento. Tal como para o efeito da temperatura, verifica-se uma remoção de cromóforos mais rápida na fase inicial e uma remoção mais lenta na fase final. Não obstante, a degradação da celulose é também incrementada, verificando-se um aumento de m_n com o aumento da carga, que é mais acentuado nos primeiros minutos.

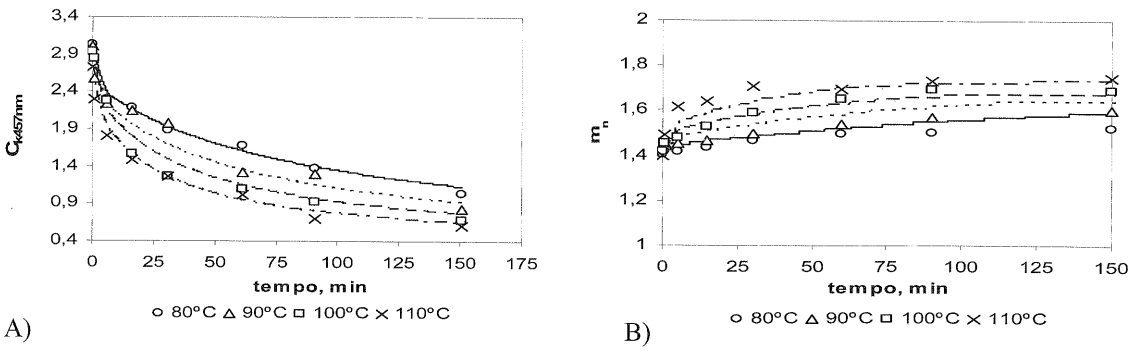

Figura 2 – Resultados experimentais e previsão do modelo cinético: efeito da temperatura na (A) remoção dos cromóforos ($C_{k\ 457\ nm}$) e no (B) número médio de cadeias de celulose (m_n)

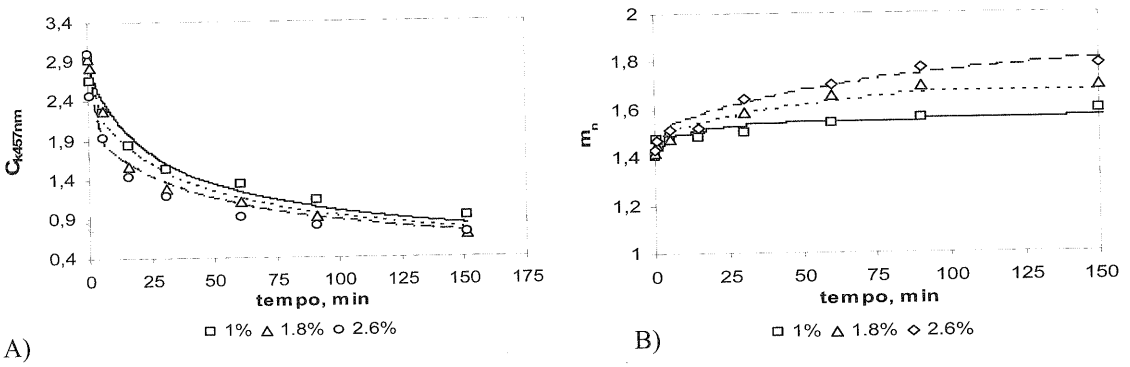

Figura 3 – Resultados experimentais e previsão do modelo cinético: efeito da carga de H_2O_2 na (A) remoção dos cromóforos ($C_{k\ 457\ nm}$) e no (B) número médio de cadeias de celulose (m_n)

Embora o efeito da pressão de oxigénio não seja mostrado, os resultados indicaram um impacto insignificante deste parâmetro em m_n, mas uma maior remoção de cromóforos a pressões superiores a 2 bar, justificado pela maior transferência de massa entre a fase líquida e sólida (fibras).

O modelo cinético foi obtido a partir de duas equações, uma para a descrição da velocidade da remoção dos grupos cromóforos e outra para a velocidade de degradação da celulose. Modelo de Branqueamento:

$$-\frac{dC_{k_i}}{dt} = k_{1i} \times \exp\left(\frac{-E_{1i}}{RT}\right) P_{O_2}{}^{xp1} [HOO^-]^{xc1} C_k{}^{xk1} [H(t) - H(t-5)] + k_{1f} \times \exp\left(\frac{-E_{1f}}{RT}\right) P_{O_2}{}^{xp2} [HOO^-]^{xc2} [C_k - C_{k\infty}]^{xk2} [H(t-5)] \quad (9)$$

Modelo de degradação da celulose:

$$\frac{dm_{n_i}}{dt} = k_{2i} \times \exp\left(\frac{-E_{2i}}{RT}\right) [HOO^-]^{xc3} [HO^-]^{xo1} m_n{}^{xm1} [H(t) - H(t-5)] + k_{2f} \times \exp\left(\frac{-E_{2f}}{RT}\right) [HOO^-]^{xc4} [HO^-]^{xo2} [m_{n\infty} - m_n]^{xm2} [H(t-5)] \quad (10)$$

H(t) é a função de heaviside que foi usada para indicar os primeiros 5 minutos de reacção, fase inicial rápida, onde o modelo cinético é descrito pela primeira parte das equações (9) e (10) e o restante tempo de reacção é descrito pela segunda parte das mesmas equações, fase final lenta. Ao contrário de outras metodologias experimentais publicadas, neste estudo foram usadas cargas de reagentes semelhantes às utilizadas em ambiente fabril, resultando numa variação da concentração destes ao longo do tempo. Assim, foi necessário determinar as equações estequiométricas da reacção dos componentes da pasta (cromóforos e celulose) com os aniões HOO^- e HO^-. Estas equações foram obtidas recorrendo ao software STATISTICA onde o melhor ajuste para os 72 pontos experimentais foi traduzido pelas eq. (11) e (12):

$$\Delta[HOO^-] = -2{,}51\times10^{-3} + 9{,}0\times10^{-3}\Delta m_n + 1{,}53\times10^{-1}\,[H_2O_2]_0 - 1{,}72\times10^{-2}\Delta m_n{}^2 + 3{,}4\times10^{-3}\Delta C_k\times\Delta m_n \quad (R = 0{,}9726,\ p<10^{-3},\ \sigma=4{,}6\times10^{-4}) \quad (11)$$

$$\Delta[HO^-] = 6{,}3\times10^{-4} + 7{,}68\times10^{-3}\times\Delta C_k\times\Delta m_n \quad (R = 0{,}9582,\ p<10^{-3},\ \sigma=5{,}6\times10^{-4}) \quad (12)$$

onde $\Delta[HOO^-]$ e $\Delta[HO^-]$ são, respectivamente, os consumos do anião hidroperóxido e do anião hidróxido em mol/L e $[H_2O_2]_0$ é a carga inicial de peróxido de hidrogénio em kg H_2O_2/100kg pasta. Estes consumos são expressos por uma relação não-linear com o decréscimo de coeficiente de absorção da luz e com o aumento do número de cadeias de celulose, mas não são afectados pela temperatura ou pela pressão.

Para determinar os parâmetros dos modelos cinéticos, quer de branqueamento quer de degradação da celulose, efectuou-se um ajuste do modelo aos resultados obtidos experimentalmente, utilizando um programa computacional escrito em FORTRAN 90, o qual utiliza duas subrotinas, a DDASAC (Stewart et al. 1994) e a GREG (Stewart et al. 1993). A primeira integra um sistema de equações diferenciais não lineares de valor inicial e equações algébricas e a segunda permite encontrar os valores óptimos dos parâmetros por recurso ao método dos mínimos quadrados. Como se pode verificar pela análise das figuras 2 e 3, o modelo cinético proposto ajusta razoavelmente bem os resultados experimentais, apresentando-se na tabela 2 os valores encontrados para a melhor estimação dos parâmetros das eq. (9) e (10). Analisando os parâmetros apresentados nesta tabela, pode-se concluir que a concentração do anião HOO^- afecta principalmente a fase inicial da remoção dos cromóforos (ordem de reacção = 0,77) enquanto que a fase final é afectada de forma quase insignificante (ordem de reacção = 0,026). A pressão de oxigénio tem influência no branqueamento, quer na fase inicial quer na fase final, embora as ordens de reacção sejam ambas inferiores a 0,5. Analisando a cinética da degradação da celulose, a correspondente fase inicial não é dependente da concentração do anião HOO^- enquanto que a fase lenta mostra uma pequena dependência (ordem de reacção = 0,3). Por outro lado, esta cinética é extremamente afectada pelo pH alcalino em ambas as fases (ordens de reacção ~1, no que respeita a OH^-). Para as duas reacções, a energia de activação correspondente à fase inicial é menor que a da fase lenta, como seria de esperar, e são comparáveis às obtidas para o branqueamento com oxigénio (Myers, Edwards 1989).

Tabela 2 – Parâmetros das equações 9 e 10 estimados pelo programa

	Fase Inicial (t<5 min)		**Fase Final (t>5 min)**	
	Parâmetro	Estimativa óptima	Parâmetro	Estimativa óptima
Branqueamento	k_{1i}	$3{,}17 \times 10^2$	k_{1f}	$1{,}53 \times 10^3$
	E_{1i} (J/mol)	35×10^3	E_{1f} (J/mol)	$4{,}7 \times 10^4$
	xp_1	0,41	xp_2	0,25
	xc_1	0,77	xc_2	0,026
	xk_1	3,00	xk_2	2,32
			$C_{k\infty}$ (m^2/kg)	0,166
Degradação da celulose	k_{2i}	$2{,}44 \times 10^4$	k_{2f}	$1{,}44 \times 10^6$
	E_{2i} (J/mol)	$3{,}0 \times 10^4$	E_{2f} (J/mol)	40×10^3
	xc_3	0	xc_4	0,30
	xo_1	0,98	xo_1	1,00
	xm_1	0	xm_2	1,00
			$m_{n\infty}$	2,295

Para verificar a validade do modelo apresentado, foi testada a carga de 3,5 kg H_2O_2/100 kg pasta nas equações que descrevem o branqueamento. Assim, como se pode verificar pela análise da figura 4, o modelo ajusta razoavelmente bem os resultados experimentais tanto na remoção de cromóforos como no número de cadeias de celulose.

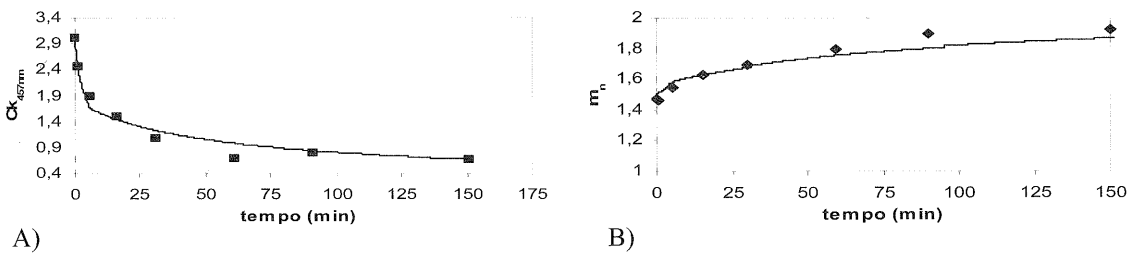

Figura 4 – Valores observados versus previsão do modelo para uma carga de H_2O_2 de 3,5 kg H_2O_2/100 kg pasta para A) remoção de grupos cromóforos ($C_{k\ 457\ nm}$) e B) número de cadeias de celulose (m_n)

Em contraste com a maioria dos estudos cinéticos encontrados na literatura, o modelo aqui proposto, é desenvolvido a partir de diferentes condições experimentais, onde é considerado uma contínua variação da concentração de reagentes ao longo do branqueamento. As cargas de H_2O_2 utilizadas para optimizar os parâmetros do modelo são semelhantes às usadas na indústria: 1,0; 1,8 e 2,6 kg H_2O_2/100 kg pasta. Contudo, por limitações do reactor utilizado, as experiências foram efectuadas a uma consistência de 3,5%. Será expectável que a resposta do modelo subestime o comportamento do braqueamento com H_2O_2 para a consistência usada a nível industrial (10%), uma vez que Mota et al. (2007a) verificaram um aumento da brancura com a consistência da pasta. Embora seja difícil simular as condições industriais em laboratório, o modelo desenvolvido permite analisar o efeito das variáveis processuais na brancura e na viscosidade da pasta contribuindo assim para a optimização das condições de branqueamento à escala industrial.

CONCLUSÕES

Para obter o modelo cinético de um estágio de branqueamento (PO) aplicado a uma pasta OQ de *Eucalyptus globulus*, foi estudado o efeito da temperatura (80-110°C), pressão de oxigénio (2-10bar) e carga de H_2O_2 (1,0 – 3,5 kg H_2O_2/100 kg pasta) na velocidade de remoção dos grupos cromóforos e na velocidade degradação da celulose. Ambas as reacções foram modeladas em duas fases consecutivas: uma inicial rápida (5 min) e uma fase final lenta. Nesta última verificou-se um comportamento assimptótico para as duas reacções. As velocidades dependem, de uma forma distinta, das condições operatórias: [HOO^-] afecta principalmente a remoção dos cromóforos na fase inicial, enquanto [HO^-] afecta de forma similar ambas as fases da degradação da celulose.

AGRADECIMENTOS

À FCT – projecto POCTI/39763/EQU/2001; à CELBI, o apoio concedido (o fornecimento da pasta, a utilização do ELREPHO, o apoio financeiro para a compra do reactor Parr).

REFERÊNCIAS

- Boman, R., Reeves, R., Nordgren, B. (1995). *Pulp & Paper*: 121-125.
- Colodette, J.L., Rothenberg, S., Dence, C.W. (1988). *J. Pulp Paper Sci.* **14**(6): J126-132.
- Dence, C.W., Reeve, D.W. (1996) «Pulp Bleaching - Principles and Practice». Tappi Press, Atlanta.
- Heikkilä, M., Vuorinen, T. (2000). Int.Pulp Bleaching Conf., Halifax: 155-160.
- Iribarne, J., Schroeder, L.R. (1997). *Tappi J.* **80**(10): 241-250.
- Lachenal, D., Choudens, C., Monzie, P. (1980). *Tappi J.* **63**(4): 119-122.
- Lapierre, L., Bouchard, J., Berry, R.M., Van Lierop, B. (1995). *J. Pulp Paper Sci.* **21**(8): J268-J273.
- Myers, Edwards. (1989). *Tappi J.*, **72** (9): 215-219.
- Mota, S..F., Paulo, J.G, Van Zeller, C.A., Ferreira, L.M.G, Carvalho, M.G.V.S. (2007a). *Nordic Pulp and Paper Res. J.* **22**(1): 17-22.
- Mota, S..F., Carvalho, M.G.V.S., Ferreira, L.M.G (2007b). *Nordic Pulp and Paper Res. J.* **22**(1): 23-27.
- Ni, Y., Dixon, C., Ooi, T. (1997). *The Can. J. of Chem. Eng.*, **75**: 48-52.
- Stevens, J.A., Hsieh, J.S. (1995). Proc. IPBC: 421-439.
- Stewart, W.E., Caracotsios, M., Sorensen, J.P. (1993). "Software documentation of GREG" (version of July, 1993). University of Wisconsin-Madison, Madison, WI.
- Stewart, W.E., Caracotsios, M., Sorensen, J.P. (1994) "Software documentation of DDASAC" (version of May, 1994). University of Wisconsin - Madison, Madison.
- Suckling, I.D., Allison, R.W., Campion, S.H., McGrouther, K.G., McDonald, A.G. (2001). *J. Pulp Paper Sci,* **27**(10): 336--341.
- Teder, A., Tormund D. (1980). *Svensk Papperst.*, **4**(83): 106-109.