

CTMP de Pinus taeda: branqueamento com peróxido

MFN -0409

N CHAMADA:

TITULO: CTMP de Pinus taeda: branqueamento com peróxido

AUTOR(ES): NEVES, J.M.OUTSUKI, H.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO: 02.4. pastas de alto rendimento

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual de Celulose e Papel, 22

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 20-24.11.1989

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1989, ABTCP

PAG/VOLUME: p.563-587,

FONTE: Congresso Anual de Celulose e Papel, 22, 1989, São Paulo, p.563-587

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR: Pinus taeda, pastas quimitemomecânicas, peróxido de hidrogênio, branqueamento, delineamento estatístico

RESUMO: O processo de branqueamento por peróxido, aplicado à pasta CTMP de P.taeda, foi analisado pela técnica de estudo de superfícies de resposta, quando se procurou elucidar os efeitos dos seguintes fatores: teores de peróxido, de hidróxido, de silicato e de EDTA, aplicados à pasta, mais o tempo e a temperatura de procesamento, sobre as seguintes variáveis: alvura, reversão, teores de peróxido e de hidróxido consumidos e, mais, o coeficiente específico de espalhamento de luz, que equivale à opacidade

CTMP DE *Pinus taeda* : BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO

Autores : NEVES, J.M. e OTSUKI, H.
IPI/CTCP - Centro Técnico em Celulose e Papel

Resumo :

O processo de branqueamento por peróxido, aplicado à pasta CTMP de *P. taeda*, foi analisado pela de técnica de estudo de superfícies de resposta, quando se procurou elucidar os efeitos dos seguintes fatores : teores de peróxido, de hidróxido, de silicato e de EDTA, aplicados à pasta, mais o tempo e a temperatura de processamento, sobre as seguintes variáveis : alvura, reversão, teores de peróxido e de hidróxido consumidos e , mais, o coeficiente específico de espalhamento de luz, que equivale à opacidade.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos cinco anos, tanto na Europa como na América do Norte, aumentou bastante o uso das pastas quimitermomecânicas, CTMP, nas formulações de uma gama muito ampla de produtos, tais como: pasta fôfa (fluff); papéis e produtos sanitários; cartões, incluindo aqueles para embalagens de líquidos; e, ganharam uma importância cada vez maior na fabricação de papéis para impressão.

Segundo JACKSON e AKERLUND (1), isto se deve principalmente às melhorias conseguidas nas características de qualidade destas pastas, aliadas ao rápido desenvolvimento ocorrido nas técnicas de branqueamento, principalmente naquelas que usam como reagente o peróxido de hidrogênio.

Essa tendência mundial de se usar cada vez mais pastas CTMP já faz parte de nossa realidade, sendo entre nós usadas ainda somente na fabricação de papéis sanitários e em algumas formulações de cartões, devendo, nos próximos anos, ganhar rapidamente uma expressão bem maior.

Entretanto, deve-se lembrar que os resultados que estão sendo conseguidos, tanto na Europa como na América do Norte, são na maior parte das vezes obtidos com pastas CTMP provenientes de madeira de abeto (*Picea abies*), espécie de fibras longas, cujo alburno, é bastante claro e possui poucos extrativos, sendo relativamente fácil sua transformação em pasta CTMP com alvuras próximas daquelas exigidas para os produtos de mercado.

É conhecido que as espécies de *Pinus*, o que inclui aquelas aqui aclimatadas, apresentam o alburno mais escuro que o do

"Trabalho apresentado no 22º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 20 a 24 de novembro de 1989 "

abeto, o que contribue bastante para fornecerem pastas de alto rendimento com alvuras menores, além do fato de que estas pastas respondem relativamente mal nos processos de branqueamento só com peróxido ou deste seguido pelo tratamento com ditionito.

Esse baixo potencial de branqueabilidade das espécies de *Pinus*, por alguns (2) está relacionada à sua quantidade alta de extrativos e por outros (3), aos precursores da lignina presentes nestas madeiras.

Isto não quer dizer que com as espécies de *Pinus* aqui aclimatadas que, como foi dito, são madeiras mais escuras que o abeto, apresentando teores bem mais altos de extrativos, mesmo quando comparadas com espécies plantadas em outras regiões, e, ainda, sendo relativamente mais difíceis de serem transformadas em pasta pelo processo quimitemomecânico, não se possa fabricar pastas CTMP com qualidade de mercado.

Precisa-se estudar e procurar conhecer melhor as potencialidades tanto dessas madeiras como dos processos, na produção da pasta e no seu branqueamento.

Dentro desta ótica, procurou-se realizar estes experimentos branqueando com peróxido pastas quimitemomecânicas CTMP obtidas a partir de madeira de *P. taeda*.

Nos processos de branqueamento de pastas de alto rendimento, procura-se somente alterar seus grupos cromóforos, sem removê-los, podendo, para isto, usar reagentes oxidantes, como os peróxidos de hidrogênio ou de sódio, ou reagentes redutores, como ditionitos de sódio ou de zinco, ou, ainda, aplicando um oxidante seguido por um redutor.

Nos processos que usam peróxido como agente branqueador, vários fatores influem, destacando-se os seguintes (2,4,5): a)

- b) o tipo de madeira da qual a pasta se originou;
- c) o tipo de pasta ou processo usado em sua preparação;
- d) a quantidade de peróxido aplicada à pasta;
- e) o pH do processo ou a alcalinidade total, expressa pelo hidróxido aplicado à pasta mais a quantidade deste proveniente do silicato de sódio, estimada em 11% deste último;
- f) a relação entre o peróxido aplicado e a alcalinidade total
- g) a consistência da pasta;
- h) a temperatura e o tempo de retenção no processo;
- i) estabilidade do peróxido, na maior parte das vezes, corrigida pela adição de silicato de sódio;
- j) a contaminação da pasta por íons metálicos, corrigida pela aplicação de agentes quelantes, como, por exemplo, EDTA ou DTPA.

A quantidade de peróxido de hidrogênio (100%) aplicada sobre pasta seca na maior parte das vezes fica entre 0,5 e 2% (2,6), embora se chegue a utilizar 3% ou mais (7), quando se branqueia pastas CTMP de coníferas.

A alvura final da pasta é tanto maior quanto maior for a consistência da pasta (4), preferindo-se trabalhar em média (10-15%) e em alta (20%) consistência.

A alcalinidade, a temperatura e o tempo de retenção são interdependentes e podem ser ajustados de modo a se compensar seus efeitos (2), sendo as condições usuais de branqueamento de pastas mecânicas as seguintes (4): a) pH entre 10 e 10,5; b) temperatura entre 50 e 70 °C e c) 2 a 3 horas de tempo de retenção.

Para estabilizar o licor branqueador geralmente aplica-se entre 3 e 5% de silicato de sódio (38° Bé) sobre a pasta seca (4) e para tornar inativos os íons metálicos, é comum adições entre 0,2 e 0,5% de agentes quelantes. Os agentes mais usados são os ácidos etilenodiaminotetraacético (EDTA) e dietilenodiaminopentaacético (DTPA), sendo este último mais eficiente.

Aplicando sobre pastas CTMP de *P. taeda*, com drenabilidade-CSF de 700 mL e 59% de alvura-ISO, quantidades de peróxido (100%) que variaram entre 1 e 5% (base seca), GAMDEDA e SANTOS (50) observaram que para cada pasta existe uma relação entre o peróxido aplicado e a alcalinidade total cujo valor deve ser determinado experimentalmente.

Com a aplicação de 2% de H_2O_2 sobre a pasta, à consistência de 10%, à temperatura de 60°C e 120 minutos de tempo de retenção, observaram que a partir do valor de 0,8 para a relação entre H_2O_2 e a alcalinidade total, a alvura da pasta começa decrescer com o aumento do consumo de peróxido.

Para um valor fixo da relação entre o peróxido e a alcalinidade, e, mantendo-se constantes a temperatura em 60°C, o tempo de reação em 120 minutos e a consistência em 10%, verificaram que a alvura aumenta com o aumento da carga de peróxido aplicado, sendo que seu consumo fica praticamente constante.

Aplicando 3% de peróxido sobre a pasta, observaram que mesmo que o consumo de peróxido continue aumentando, pode com o aumento da temperatura, ocorrer queda na alvura e que o efeito de branqueamento da pasta ocorre nos primeiros 60 minutos de processamento, não havendo, em seguida, ganhos significativos de alvura.

Como, sucintamente, mostrado os fatores que atuam no processo de branqueamento com peróxido interagem entre si, o que nos levou a estudar tanto suas ações individuais como suas interações quando se branquea a pasta CTMP obtida com madeira de *P. taeda*.

Para isto, foram estudados os efeitos, em separado e de modo cruzado, provocados pela temperatura, pelo tempo de branqueamento, assim como pela aplicação sobre a pasta de peróxido de hidrogênio (100%), hidróxido de sódio, silicato de sódio (38° Bé) e EDTA. As respostas a estes efeitos foram observados através das seguintes variáveis :

- Y_1 = Alvura-ISO, expressa em %;
- Y_2 = Alvura residual, ISO, obtida após envelhecimento da pasta, expressa como % da alvura inicial Y_1 , fornecida como medida da reversão de cor na pasta. Assim, quanto menor este valor maior é esta reversão de cor ;
- Y_3 = Consumo de peróxido de hidrogênio, expresso em % do valor aplicado sobre a pasta seca;
- Y_4 = Consumo de hidróxido de sódio, expresso em % do valor aplicado sobre a pasta seca;
- Y_5 = Coeficiente de espalhamento de luz, expresso em m^2/kg .

Preferiu-se estudar o efeito dos componentes individuais que fazem parte da formulação do licor, não aparecendo portanto, o termo alcalinidade total, como anteriormente definida. O EDTA foi utilizado, pois quando o trabalho foi realizado o DTFA ainda era importado.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

2.1.1 Pasta

A pasta usada nestes experimentos trazia o código CTMP-162-D-2 e apresentava alvura-ISO de 45%. Foi produzida em planta piloto segundo o processo quimitermomecânico, impregnando-se cavacos de *P. taeda*, a $118^\circ C$, com solução contendo sulfito e hidróxido de sódio, consumindo-se, respectivamente, 3,43% e 0,06%, ambos tomados com base na massa seca de madeira. O desfibramento dos cavacos no primeiro estágio do processo foi realizado sob pressão, à temperatura de $123^\circ C$, efetuando-se os demais estágios sob pressão atmosférica, até a pasta atingir uma drenabilidade CSF de 99 mL, com um consumo específico total de energia da ordem de 2400 kWh/t de cavaco seco.

Uma amostra desta pasta foi desagregada em água e em seguida centrifugada até atingir a consistência de 35%. Dessa amostra foram retiradas porções menores às quais foram usadas nos experimentos.

2.1.2 Reagentes

Para a realização deste trabalho prepararam-se as seguintes soluções aquosas com : a) 20 g de H_2O_2 (100%)/L ; b) 5% de hidróxido de sódio; c) 1% de silicato de sódio (38° Bé) ; e, d) 1% de EDTA.

2.2 Metodologia

2.2.1 Delineamento Experimental

Como resumido acima, o processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio foi estudado para conhecer a influência dos seguintes fatores:

- x_1 - teor de peróxido de hidrogênio aplicado sobre a pasta seca, em %;
- x_2 - teor de hidróxido de sódio aplicado sobre a pasta seca, em %;
- x_3 - teor de silicato de sódio aplicado sobre a pasta seca, em %;
- x_4 - teor de EDTA aplicado sobre a pasta seca, em %;
- x_5 - tempo de branqueamento, minutos;
- x_6 - temperatura de branqueamento, °C.

Os níveis aos quais estes fatores foram estudados estão apresentados na tabela 1. Estes níveis foram escolhidos de modo a englobar tanto os valores indicados na literatura como aqueles consagrados pelo uso industrial ou exigidos pelo tipo de planejamento estatístico usado no trabalho experimental.

O plano de execução dos experimentos seguiu um delineamento recomendado por COCHRAN e COX (8) para o estudo de superfícies de resposta em que se usa meia réplica de um fatorial 2^4 , ampliado em dois níveis (-2,378 e +2,378), mais nove pontos centrais.

Para analisar estatisticamente os resultados usou-se a subrotina RSREG do Programa SAS (SAS Institute Inc.).

2.2.2 Procedimento Experimental

A pasta necessária a cada um dos vários tratamentos foi colocada em saco plástico, acertando-se a consistência para 15%. Em seguida, o saco plástico com a pasta foi colocado em banho de água à temperatura apropriada ao tratamento.

Após 15 minutos, adicionaram-se à pasta os reagentes químicos nos teores indicados para cada tratamento e na sequência: solução de soda, agente quelante (EDTA), agente estabilizador (silicato) e, após homogeneização, o peróxido de hidrogênio. Em seguida, foi medido o pH inicial da mistura.

A concentração do peróxido na solução-mãe foi determinada por permanganometria e o teor residual deste, após cada tratamento, por iodometria. Por titulação ácido-base foram determinadas as concentrações de álcali tanto na solução-mãe de hidróxido como no licor residual de cada tratamento.

Após cada tratamento, cada pasta foi desaguada em peneira plástica de 400 mesh, e lavada e centrifugada, sendo o pH final medido no licor residual.

2.2.3 Caracterização das Pastas

A partir da pasta original e das amostras branqueadas foram formadas folhas manuais, de 60 g/m², em formador de tipo Rapid-Koethen (Norma ISO 5269/2).

Todas as folhas manuais foram acondicionadas por 24 horas ao abrigo da luz, à temperatura de 20±1°C e à umidade relativa de 65%, após o que se determinou a alvura, conforme a Norma ISO 2470/77.

Como ensaio de envelhecimento da pasta, as folhas manuais foram colocadas durante 4 horas em estufa elétrica à temperatura de $105 \pm 3^\circ\text{C}$. Em seguida, mediu-se novamente a alvura da pasta. Essa alvura residual da pasta serviu para computar a reversão da cor, usando expressão:

$$\text{Alvura residual, \%} = \frac{\text{Alvura-ISO residual após envelhecimento, em \%}}{\text{Alvura-ISO inicial sem envelhecimento, em \%}}$$

Assim, quanto maior este valor, menor a perda de cor da pasta. Cabe salientar que se prefere expressar o fenômeno da reversão ou pela redução relativa da alvura com o envelhecimento ou pelo número posterior de côr.

O coeficiente de espalhamento de luz foi medido conforme dita a Norma SCAN-C27:76.

3. Resultados e Comentários

3.1 Resultados

Na Tabela 2 têm-se os tratamentos aos quais amostras de pasta foram submetidas, sendo que a execução seguiu um ordenamento sorteado.

Da Tabela 3 constam os resultados obtidos com a aplicação dos tratamentos de branqueamento sobre a pasta, assim como os valores originais (branco) de alvura.

3.2 Análise dos Resultados

A análise estatística dos resultados enfatizou a influência dos fatores mencionados nas seguintes variáveis: alvura, Y_1 ; alvura residual após envelhecimento, como expressão da reversão, Y_2 ; consumo de peróxido, Y_3 ; consumo de hidróxido, Y_4 , e opacidade, expressa por valores de coeficiente de espalhamento de luz, C.E.L., Y_5 .

A Tabela 4 mostra as expressões estatisticamente significativas ao nível de incerteza de 5%, obtidas com a sub-rotina RSREG do Programa SAS, usando como base de cálculo os níveis codificados dos fatores, indicados na Tabela 1.

A alvura da pasta, Y_1 , pela Tabela 4, dentro dos níveis estudados, mostrou-se influenciada significativamente pelas aplicações de peróxido (x_1), hidróxido (x_2) e silicato (x_3) bem como pela temperatura da reação (x_4). Essa influência também ocorre pelos efeitos quadráticos, $(x_1)^2$ e $(x_2)^2$ e cruzados, $(x_1 \cdot x_2)$, $(x_1 \cdot x_3)$ e $(x_2 \cdot x_4)$.

Para visualizar melhor a influência desses fatores na alvura preparou-se o Quadro I, onde se apresentam as expressões e figuras alternadamente obtidas quando se toma a expressão Y_1 da Tabela 4, fixando-se os níveis de alguns fatores e variando-se os outros.

Nas figuras Y_{1g} , h e i, deste quadro, nota-se que o efeito do peróxido (x_1) sobre a alvura passa por um máximo quando o

seu nível de aplicação é de cerca de 4%, pois o efeito da temperatura (x_4) é negligível quando comparado com o efeito do peróxido nos diferentes níveis.

Aos níveis estudados, o efeito da temperatura (x_4) nos valores na alvura se mostra pequeno com relação às cargas de peróxido (x_1) (Figuras $Y_{1a,b,g,h}$), indicando que temperaturas mais baixas contribuem para se obter alvuras mais altas. Com cargas mais altas de hidróxido (x_2), o efeito da temperatura se mostra mais pronunciado.

A respeito do efeito da temperatura (x_4), HOLLADAY e SOLARI (6) comentam que seu aumento faz aumentar a constante de dissociação do peróxido de hidrogênio. Por outro lado, ANDREWS e SINGH (2), comentam que esta dissociação depende muito mais da alcalinidade do sistema do que da temperatura e que temperaturas excessivas podem causar tanto a decomposição do peróxido como modificações na lignina que podem favorecer à reversão da cor.

Contudo, a influência isolada da temperatura nem sempre se mostra significativa, como observaram CHEN e col. (9) e GAMAEDA e SANTOS (5).

Sobre a influência na alvura dos fatores que conferem alcalinidade ao licor, as cargas de hidróxido (x_2) e de silicato (x_3), observa-se pelas figuras $Y_{1d,e,f}$, do Quadro I, que levam os desta propriedade a um máximo quando seus níveis tendem a zero %. O efeito do silicato (x_3) na alvura é menos pronunciado com relação à temperatura (x_4), figuras $Y_{1a,c}$, do que o efeito do hidróxido (x_2), figura Y_{1i} .

O que se verificou na alvura, tanto para os efeitos provocados pelo peróxido como para aqueles advindos dos fatores que conferem alcalinidade ao licor, coincide com as observações feitas por ANDREWS e SINGH (2) segundo os quais para uma mesma carga de peróxido, incrementos de alcalinidade no licor tem um efeito benéfico sobre a alvura, mas um aumento demasiado causa uma tendência oposta.

Destes dados pode-se deduzir que a alcalinidade necessária para que ocorra a reação de formação do íon peroxidrilo (10) já está sendo satisfeita pela aplicação das cargas de silicato (x_3), levando a carga adicional de hidróxido (x_2) a influir negativamente, fig. $Y_{1d,e,f}$. Sabe-se que alcalinidade em excesso favorece reações de decomposição do peróxido, que por sua vez podem ser responsáveis por um escurecimento da pasta (11).

É provável que a carga adicional de hidróxido esteja minimizando as funções do silicato, pois (6) este além de ter propriedades de detergente e de penetrante, tem funções de agente tampão e estabilizador da solução de peróxido. Sua adição ao licor, segundo MARTIN (8) contribui para abaixar a taxa de decomposição do peróxido.

Nota-se ainda na equação de Y_1 , Tabela 4, que aos níveis estudados para os fatores, tanto as cargas aplicadas de EDTA (x_4) como o tempo de reação (x_5) não produziram efeitos significativos.

Supõe-se que aos níveis estudados, a influência do fator tempo de reação (x_4) sobre a alvura já tenha entrado num platô. As reações do peróxido com a pasta são bastante rápidas, mas, na prática, prefere-se deixar que elas ocorram por mais tempo a fim de se preservar o nível da alvura da pasta. Entretanto, tempos de reação muito prolongados aumentam a probabilidade de ocorrer reversão de cor da pasta (2).

Para se verificar a dependência funcional da reversão dos níveis dos fatores prepararam-se as figuras que compõem o Quadro II.

Na equação de Y_{21} , Tabela 4, nota-se que nem as aplicações de peróxido (x_4) e de hidróxido (x_{22}), nem o tempo de reação (x_6), aos níveis estudados, mostraram influência significativa sobre os valores de alvura residual após envelhecimento da pasta.

No Quadro II, nota-se que, a temperaturas mais baixas, a adição de silicato diminui o valor da alvura residual da pasta após envelhecimento, fig. Y_{21g} , efeito que é minimizado a temperaturas mais altas, fig. Y_{21h} , i.

Nestes experimentos, observou-se que o efeito do EDTA sobre a reversão é pequeno (Fig. 2g, h, i), mesmo quando se aumenta a quantidade de silicato. Entretanto, para níveis constantes tanto de aplicação deste reagente (x_9) como da temperatura (x_4), ocorre um mínimo nos valores de alvura residual quando a aplicação de EDTA sobre a pasta é da ordem 0,6% (Fig. Y_{21b}), ou seja, a reversão é maior neste ponto.

A respeito da adição de quelantes da família de EDTA, RAPSON e col. (12) mostraram que eles podem causar uma certa redução de alvura quando se compara com os efeitos provocados na alvura pela aplicação de outros tipos de quelantes à pasta. Mesmo assim, sua aplicação é recomendada, pois atuam contra a perda de cor devido à reversão.

Quanto ao consumo de peróxido, Y_{23} , da Tabela 4, verifica-se que nesta variável, aos níveis estudados, não houve influência significativa da aplicação de EDTA (x_9), do tempo (x_6) e da temperatura (x_4) de reação.

Segundo MARTIN (13), o consumo de peróxido se deve principalmente a reações com as matérias orgânicas presentes no sistema pasta-peróxido e pelas reações de decomposição. Comenta ainda que a taxa de decomposição do peróxido aumenta com a alcalinidade (pH), mas é minimizada, por efeitos de estabilização do licor.

Segundo HOLLADAY e SOLARY (6), o consumo de peróxido é proporcional à concentração deste no sistema e segundo MARTIN (13), sua taxa de decomposição, não o é..

O comportamento do consumo de peróxido (Y_{23}) frente aos fatores significativos é apresentado nas figuras que compõem o Quadro III.

Nota-se nas figura Y_{3d} , e, f, g, h, i, que quanto maior a carga de peróxido (x_1), menor o seu consumo e, quanto aos fatores que contribuem à alcalinidade do licor, x_2 e x_3 , Fig. Y_{2b} , c, observa-se que a adição do hidróxido (x_2) influi muito mais no consumo de peróxido do que a do silicato (x_3). Cargas menores de hidróxido (x_2) e maiores de silicato (x_3) também tornam menor o consumo de peróxido, fig. Y_{3d} , e, f, g, i, que são efeitos que se ficam mais caracterizados conforme se aumenta a carga de peróxido aplicada (x_1).

Com relação ao consumo de hidróxido, Y_4 , durante o branqueamento, observa-se pela Tabela 4 que, aos níveis estudados, somente os fatores x_2 e x_3 , respectivamente, adições de hidróxido e de silicato, influem significativamente.

A influência destes fatores no consumo de hidróxido (Y_4) é mostrado na Figura 1. Nota-se aí que esses dois fatores levam a um máximo de consumo de hidróxido quando suas aplicações estão ao nível de 3%.

A opacidade, expressa pelos valores de coeficiente de espalhamento de luz (C.E.L.), variável Y_5 , sofreu influência significativa somente pela aplicação de hidróxido de sódio (x_2), como mostra a equação de Y_5 , na Tabela 4.

3.3 Otimização em conjunto das variáveis resposta

No Quadro IV estão os objetivos que se propôs conseguir com a otimização em conjunto das variáveis resposta Y_j ($j=1$ a 5) em função dos fatores x_i ($i=1$ a 4) estudados.

QUADRO IV - OBJETIVOS DA OTIMIZAÇÃO

. Maximizar a alvura	ou Max Y_1
. Maximizar a alvura residual	ou Max Y_2
. Minimizar o consumo de peróxido	ou Min Y_3
. Minimizar o consumo de hidróxido	ou min Y_4
. Maximizar o coef. de espalhamento de luz	ou Max Y_5

Para se otimizar em conjunto as variáveis Y_j efetuou-se inicialmente a análise dos resultados fornecidos pelo PROGRAMA SAS.

Na Tabela 5, são apresentadas as soluções ótimas para cada uma das expressões de Y_j ($j=1$ a 5) da Tabela 4, assim como os níveis dos fatores de x_i que forneceram estas soluções.

Vê-se nesta Tabela que as soluções ótimas individuais, fornecidas pelo PROGRAMA citado, são pontos de sela ou de inflexão, podendo eventualmente representar falsos ótimos (14). Há, portanto, necessidade de uma análise mais acurada ao redor destes pontos.

O conceito de falso ótimo é ilustrado na figura 2 pelo exemplo (14) de um ponto de sela, um máximo no caso presente, para uma variável resposta Z qualquer em função de outros dois fatores quaisquer, W_1 e W_2 . Alií, o ponto com coordenadas $W_1=3$ e $W_2=2$ foi apontado como um máximo, sem sê-lo, sendo o verdadeiro máximo o ponto de coordenadas $W_1=0$ e $W_2=4$.

Assim, para se encontrar o verdadeiro ponto de resposta ótima para a variável Z, é necessário que se faça uma análise mais acurada das respostas em torno deste ponto.

Neste trabalho, o problema se complica, pois se tem seis fatores (x_i , $i=1$ a 6) que podem influenciar em cada uma das variáveis respostas (Y_j , $j=1$ a 5). Outra dificuldade é a forma na qual alguns destes fatores x_i influem nos Y_j , ou seja, por relações quadráticas ou por produtos entre fatores.

Uma primeira análise foi feita mediante as figuras do Quadro IV, que foram construídas colocando-se os valores médios de cada variável, Y_1 a Y_5 , obtidos para os diferentes níveis dos fatores x_1 a x_6 , cuja influência foi considerada estatisticamente significativa.

Os gradientes, indicados nestas figuras por setas, originaram-se ligando o valor médio de cada variável ao valor ótimo fornecido pelo programa SAS para cada fator no seu nível codificado. As trajetórias foram consideradas lineares.

Analisando as projeções dos gradientes sobre as ordenadas das figuras, eixo dos fatores x_1 , constatou-se o seguinte:

- a) A aplicação da carga de peróxido deve estar entre 3 e 3,5%, sendo o uso do valor maior tecnicamente mais apropriado;
- b) A aplicação da carga de hidróxido de sódio deve estar entre 2,5 e 3,5%; mas quanto maior o valor de hidróxido, mais baixa é a opacidade resultante (CEL).
- c) A carga de silicato deve estar entre 2,5 e 4,5%. Cargas maiores favorecem à obtenção de alvuras mais elevadas;
- d) A adição de EDTA, na quantidade 0,6 a 0,8% sobre a massa seca de pasta, contribui para aumentar a reversão de cor da pasta, pois diminui sua alvura residual após envelhecimento;
- e) A temperatura de reação deve ser mantida entre 50 e 65°C;
- f) O tempo de reação na faixa estudada, de 48,7 a 191,3 minutos, não influenciou significativamente os resultados, o que não quer dizer que este tempo não exerça influência sobre o processo de branqueamento com peróxido. O fato pode ser atribuído à diminuta influência deste fator nas variáveis ou que sua magnitude pode estar embutida no erro global do experimento, ou ainda, porque naquela faixa de tempo já tivesse atingido platô do limite de eficiência do branqueamento.

Estas observações ainda não foram tomadas como definitivas, pois se baseiam na consideração de que são lineares as trajetórias dos gradientes mostrados nas figuras do Quadro V. Esta hipótese pode não ser verdadeira, havendo necessidade

de uma análise mais acurada da situação, justificando o emprego de técnicas de otimização.

Para uniformizar os cálculos, os objetivos apresentados no Quadro IV foram reformulados e colocados conforme apresentado no Quadro VI.

QUADRO VI - REFORMULAÇÃO DOS OBJETIVOS

. Maximizar a alvura	ou Max Y_1
. Maximizar a alvura residual	ou Max Y_2
. Maximizar a sobra de peróxido	ou Max $(100 - Y_3)$
. Maximizar a sobra de hidróxido	ou Max $(100 - Y_4)$
. Maximizar o coef. de espalhamento de luz	ou Max Y_5

Vários métodos quadráticos de otimização (17,18,19) foram tentados para resolução simultânea desses objetivos, mas mostraram-se infrutíferos. Segundo estes métodos (15), a condição necessária para que a função objetivo Y tenha um máximo é que suas derivadas parciais em função de x_i sejam iguais a zero. Entretanto, como a função Y tem forma quadrática nos x_i , as derivadas parciais fornecem um sistema de equações de segundo grau que para sua resolução é necessário de se dividir por alguns dos próprios x_i , que podem assumir o valor de zero, o que inviabiliza a aplicação destes métodos.

Assim, para conseguir otimizar simultaneamente as variáveis de qualidade da pasta, Y_1 e Y_4 , e aquelas que se referem ao processo, Y_2 e Y_3 , foram seguidas as recomendações de AMUNDSON (15) e ODLIAK (16), colocando-se, primeiro, as expressões destas variáveis na forma de uma única função objetivo, Y , dada pela seguinte expressão:

$$Y = Y_1 + Y_2 + (100 - Y_3) + (100 - Y_4) + Y_5$$

onde os Y_j ($j=1$ a 5), são as expressões da Tabela 4, obtidas para os fatores x_i ($x_i=1$ a 6) com níveis descodificados.

A otimização da função objetivo Y foi feita aplicando a técnica denominada "pattern search" (14), que basicamente consiste em se escolher como partida um ponto-base de coordenadas x_i , $i = 1$ a 6 . Calcula-se o valor de Y e em seguida, dá-se um incremento na coordenada de um dos x_i . Calcula-se o novo valor de Y , Y_m , que é comparado ao valor original de Y , podendo ser maior, igual, ou menor que este. Se for maior, a nova coordenada de x_i define um novo ponto-base, onde vai ser aplicado o incremento em x_m . Se for igual ou menor, volta-se à coordenada inicial de x_i , mas se for maior adiciona-se o incremento à coordenada de x_m , definindo um novo ponto-base. Deste modo, continua-se o processo até que a di-

ferença entre Y_m e Y_{m-1} seja menor que um valor pré-fixado, que é um máximo relativo.

Esta técnica (14) foi aplicada à função objetivo Y , partindo-se das coordenadas ou combinações de níveis de x_1 , de vários pontos base.

A combinação de níveis de x_1 (coordenadas) que melhor atendem aos objetivos formulados no Quadro VI e consequentemente, aqueles do Quadro IV, estão na Tabela 6.

Cabe aqui salientar que estas combinações para os níveis (coordenadas) dos fatores x_1 , $i=1$ a 6, representam soluções pontuais e balanceadas. Portanto, alterações, nestes níveis, por mínimas que sejam, podem significar valores bem diferentes para as variáveis resposta Y_j . O sistema é hexadimensional e possui superfícies de resposta que apresentam regiões com pontos de sela (inflexão).

Têm-se, ainda, que estes níveis (coordenadas) para os x_1 podem diferir bastante daqueles apresentados na Tabela 5, quando se fez a otimização individual de cada variável resposta Y_j .

Comparando-se, agora, os níveis dos fatores x_1 , fornecidos como adequados à otimização simultânea dos objetivos listados no Quadro IV e obtidos pela técnica do "pattern search", com aqueles extraídos da análise dos gradientes, vê-se que os níveis para a aplicação de peróxido (x_1), hidróxido (x_m), silicato (x_n) e DTFA (x_4) foram inferiores. O tempo de reação (x_5) de 60 minutos está dentro da faixa indicada pela análise dos gradientes, mas a temperatura (x_6) de 70°C está ligeiramente mais alta, podendo ser considerado razoável dentro da prática usual de branqueamento com peróxido.

Quanto à indicação de não se aplicar hidróxido (x_m) sobre a pasta é aceitável pois o próprio silicato (x_n) pode estar fornecendo a alcalinidade necessária ao sistema.

Por esta técnica do "pattern search" têm-se também a indicação de outras combinações que atendem os objetivos listados no Quadro VI, mas os resultados obtidos para as variáveis resposta Y_j estão fora da faixa valores determinandos experimentalmente, sendo que em alguns casos nem se tem significado físico, pois é quase impossível que sejam obtidos na prática com este tipo de pasta.

Assim, estes resultados indicam de que se forem feitas combinações adequadas entre níveis dos fatores x_1 pode-se obter, com pastas CTMP de *P. taeda*, alvuras muito mais altas do que aquelas que foram obtidas experimentalmente neste trabalho.

Outra lição que se extrai destes resultados é que nem sempre é conveniente realizar somente a otimização individual, ou de ações a serem conseguidas no processo ou de propriedades a serem desenvolvidas no produto, por mais importante que elas sejam, pois isto pode levar conclusões erradas.

Cabe salientar ainda que os dados levantados são válidos para a pasta que estava se estudando, no caso, a CTMP-D-2. Pois, como se sabe, os traços de metais pesados que vêm tanto com a própria madeira, como introduzidos pela água do processo ou ainda, são gerados durante o processamento mecânico dos cavacos nos discos, causando uma interferência muito grande no processo de branqueamento com peróxido.

1. BIBLIOGRAFIA

- (1) JACKSON, M. e AKERLUND, G. *Chemithermomechanical pulp production and end-uses in Scandinavia*. Tappi Jr 68(2):64-68(1985)
- (2) ANDREWS, D.H. e SINGH, R.P. *Peroxide bleaching*. In: SINCH, R.P., editor. *The bleaching of pulp*. 3rd Ed. TAPPI PRESS, USA, 1979. p.221.
- (3) MARTON, R. *Brightness of high yield pulps. I. Morphology and nature of coloring materials in wood*. Tappi 43(10):826-831(1960).
- (4) DANILAS, R.M. *Branqueamento de pastas celulósicas*. In: Otero D Almeida, M.L., coord. *Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação de Pasta Celulósica*, vol. 1. SENAI/IPT. 1981. p.412-424.
- (5) GAMOEDA, R. e SANTOS, C.A.A. *Branqueamento de pastas de alto rendimento brasileiras com peróxido de hidrogênio*. 18^o Congresso ABCP, São Paulo, 1985. Separata. 8 p.
- (6) HOLLADAY, P.C. e SOLARI, R.J. *Peroxides in pulp bleaching*. In: Rapson, W.H. *The bleaching of Pulp*. TAPPI Monograph series nº 27. TAPPI PRESS, USA, 1979.
- (7) BIBIANO, M. *Informações particulares*, 1978.
- (8) COCHRAN, W.G. e COX, G.M. *Experimental Designs*. 2^o Ed. John Wiley & Sons, Inc. Int. Edition 1957. Plano 8.A.3. pag. 372.
- (9) CHEN, R.L.; KOTKA, B.V.; VALADE, J.L. *Bleaching of very high-yield sulphite pulps from hardwoods*. Pulp aper Can. 85(12):131-135 (1984).
- (10) KINDRON, R.R. *Branqueamento com peróxido de hidrogênio*. Separata S/D.
- (11) KUTNEY, G.W. e EVANS, T.D. *Understanding the bleaching process: alkali darkening during peroxide bleaching*. Preprint of 1983 TAPPI PULPING CONF. 24-26. Oct., vol. 2 pag.643-656.
- (12) RAPSON, W.H.; WAYMAN, M. and ANDERSON, C.B. *Hydrosulphite and Peroxide Bleaching of Nine Pure Species Groundwoods*. Pulp and Paper Can.66(5):T255 - T271 (1965).

- (13) MARTIN, D.M. *The Bleaching of Eastern Spruce Ground wood with alkaline peroxide: I. Reaction Kinetics.* Tappi Jr. 40(2):65-72(1957).
- (14) WILD, D.J. *Optimum seeking methods.* Printice-Hall, Inc. 1964.
- (15) AMUNDSON, N.R. *Mathematical Methods in Chemical Engineering - Matrices and their application.* Printice Hall Inc. 1966. p.214, 216 e 217.
- (16) ODLOAK, D. Depto. Engenharia Química EPUSP. Informações particulares. 1988.
- (17) BRONSON, R. Pesquisa Operacional - Problemas resolvidos. Coleção Schaum McGraw-Hill.
- (18) PHILLIPS, D.T.; RAVINDRAN, A. e SOLBERG, J.J. *Operations research: principles and practice.* John Wiley & Sons, Inc. 1976.
- (19) BEVERIDGE, G.S.G. e SCHECHTER *Optimization: Theory and Practice.* Int. Student Ed. McGraw-Hill Kogakusha, Ltda. 1970.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à colaboração dos colegas do CTCP/IPT; à DURATEX S/A - Indústria e Comércio, por ter-nos possibilitado usar o Programa SAS; aos membros do Depto. Engenharia Química - EPUSP, pelo auxílio na área de otimização; ao FIFEC do Banco do Brasil S/A, às Empresas participantes do PROJETO PAR e à ANFPC, pelo apoio financeiro.

TABELA 1 - FATORES E NÍVEIS USADOS NOS TRATAMENTOS

Fatores	Níveis				
x_1 = Teor de H_2O_2	0,6%	2%	3%	4%	5,4%
X_2 = fator x_1 codificado	-2,378	-1	0	+1	+2,378
x_2 = Teor de NaOH aplicado	0,6%	2%	3%	4%	5,4%
X_2 = fator x_2 codificado	-2,378	-1	0	+1	+2,378
x_3 = Teor de silicato aplicado	0,6%	2%	3%	4%	5,4%
X_3 = fator x_3 codificado	-2,378	-1	0	+1	+2,378
x_4 = Teor de EDTA aplicado	0,12%	0,4%	0,6%	0,8%	1,08%
X_4 = fator x_4 codificado	-2,378	-1	0	+1	+2,378
x_5 = Tempo de branqueamento	48,7min	90min	120min	150min	191,3min
X_5 = fator x_5 codificado	-2,378	-1	0	+1	+2,378
x_6 = Temperatura de branqueamento	36,2°C	50°C	60°C	70°C	83,8°C
X_6 = fator x_6 codificado	-2,378	-1	0	+1	+2,378

Tabela 2. DELINEAMENTO ESTADÍSTICO USADO NA EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS

VARIÁVEIS: x_1 - P E R Ó X I D O
 x_2 - N A O H
 x_3 - S I L I C A T O
 x_4 - E D T A
 x_5 - T E M P O
 x_6 - T E M P E R A T U R A

TRATAMENTO Nº	NÍVEIS CODIFICADOS						NÍVEIS					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2	2	2	0,4	90	50
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	4	2	2	0,4	90	70
3	-1	+1	-1	-1	-1	+1	2	4	2	0,4	90	70
4	+1	+1	-1	-1	-1	-1	4	4	2	0,4	90	50
5	-1	-1	+1	-1	-1	+1	2	2	4	0,4	90	70
6	+1	-1	+1	-1	-1	-1	4	2	4	0,4	90	50
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	2	4	4	0,4	90	50
8	+1	+1	+1	-1	-1	+1	4	4	4	0,4	90	70
9	-1	-1	-1	+1	-1	+1	2	2	2	0,8	90	70
10	+1	-1	-1	+1	-1	-1	4	2	2	0,8	90	50
11	-1	+1	-1	+1	-1	-1	2	4	2	0,8	90	50
12	+1	+1	-1	+1	-1	+1	4	4	2	0,8	90	70
13	-1	-1	+1	+1	-1	-1	2	2	4	0,8	90	50
14	+1	-1	+1	+1	-1	+1	4	2	4	0,8	90	70
15	-1	+1	+1	+1	-1	+1	2	4	4	0,8	90	70
16	+1	+1	+1	+1	+1	-1	4	4	4	0,8	150	50
17	-1	-1	-1	-1	+1	+1	2	2	2	0,4	150	70
18	+1	-1	-1	-1	+1	-1	4	2	2	0,4	150	50
19	-1	+1	-1	-1	+1	-1	2	4	2	0,4	150	50
20	+1	+1	-1	-1	+1	+1	4	4	2	0,4	150	70
21	+1	-1	+1	-1	+1	-1	4	2	4	0,4	150	50
22	+1	-1	+1	-1	+1	+1	4	2	4	0,4	150	70
23	-1	+1	+1	-1	+1	+1	2	4	4	0,4	150	70
24	+1	+1	+1	-1	+1	-1	4	4	4	0,4	150	50
25	-1	-1	-1	+1	+1	-1	2	2	2	0,8	150	50
26	+1	-1	-1	+1	+1	+1	4	2	2	0,8	150	70
27	-1	+1	-1	+1	+1	+1	2	4	2	0,8	150	70
28	+1	+1	-1	+1	+1	-1	4	4	2	0,8	150	50
29	-1	-1	+1	+1	+1	+1	2	2	4	0,8	150	70
30	+1	-1	+1	+1	+1	-1	4	2	4	0,8	150	50
31	-1	+1	+1	+1	+1	-1	2	4	4	0,8	150	50
32	+1	+1	+1	+1	+1	+1	4	4	4	0,8	150	70
33	-2,378	0	0	0	0	0	0,6	3	3	0,6	120	60
34	+2,378	0	0	0	0	0	5,4	3	3	0,6	120	60
35	0	-2,378	0	0	0	0	3	0,6	3	0,6	120	60
36	0	+2,378	0	0	0	0	3	5,4	3	0,6	120	60
37	0	0	-2,378	0	0	0	3	3	0,6	0,6	120	60
38	0	0	+2,378	0	0	0	3	3	5,4	0,6	120	60
39	0	0	0	-2,378	0	0	3	3	3	0,12	120	60
40	0	0	0	+2,378	0	0	3	3	3	1,08	120	60
41	0	0	0	0	-2,378	0	3	3	3	0,6	48,7	60
42	0	0	0	0	+2,378	0	3	3	3	0,6	191,3	60
43	0	0	0	0	0	-2,378	3	3	3	0,6	120	36,2
44	0	0	0	0	0	+2,378	3	3	3	0,6	120	83,8
45	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0,6	120	60
46	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0,6	120	60
47	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0,6	120	60
48	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0,6	120	60
49	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0,6	120	60
50	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0,6	120	60

TABELA 3 - RESULTADOS OBTIDOS COM OS TRATAMENTOS DE BRANQUEAMENTO APLICADOS SOBRE PASTA CTMP

Tratamentos Nº	pH		Alvura %	Alvura Residual %	Peróxido Consumido %	Hidróxido Consumido %	Coef. Esp. Luz m ² /kg
	inicial	final					
BRANCO 1			45,5	97,8			
BRANCO 2			45,4	97,2			
BRANCO 3			45,3	96,2			
MEDIA							
1	9,8	9,2	54,2	94,3	93,75	69,85	48,8
2	9,8	8,7	62,6	96,7	84,95	91,43	50,6
3	10,9	10,2	45,8	99,6	100,00	64,95	43,5
4	11,4	10,4	53,7	97,9	96,80	75,21	45,7
5	10,3	9,5	61,0	95,7	84,2	61,40	48,9
6	10,0	9,2	64,1	97,5	67,54	75,18	49,1
7	10,8	9,4	55,7	95,0	96,54	49,50	47,1
8	10,8	9,8	59,6	95,0	78,21	79,89	42,2
9	10,3	9,0	54,7	94,9	84,67	88,90	50,0
10	10,0	9,2	60,9	94,4	68,67	74,47	50,0
11	10,9	9,8	55,1	93,1	93,64	64,77	50,8
12	10,9	10,1	50,3	96,6	93,60	73,40	45,1
13	10,1	9,2	58,0	96,5	64,04	51,50	47,4
14	10,9	9,0	67,7	92,5	63,52	72,77	49,1
15	11,0	10,2	52,0	95,0	98,12	55,08	42,4
16	10,9	9,9	60,6	93,7	93,02	61,49	47,2
17	10,2	9,2	54,2	98,3	91,04	78,73	46,5
18	9,8	9,4	58,8	94,5	76,90	59,60	52,2
19	11,0	10,3	48,1	98,1	93,64	64,77	41,9
20	10,5	9,6	49,1	96,9	99,71	77,75	30,0
21	10,0	9,0	62,2	95,5	86,05	78,73	44,6
22	10,0	9,0	67,8	94,1	79,10	74,47	49,2
23	9,8	9,0	49,7	95,5	94,22	73,47	48,7
24	10,8	9,8	61,5	94,8	94,92	81,71	45,6
25	10,3	9,3	58,3	95,7	92,49	70,22	46,7
26	9,9	8,7	65,2	95,5	85,62	86,38	51,3
27	11,0	10,2	44,0	97,7	97,98	70,05	40,8
28	11,2	10,1	52,8	97,5	99,12	71,34	46,9
29	10,0	9,3	63,4	94,6	81,51	64,96	47,5
30	9,8	9,1	65,3	96,0	54,97	55,75	49,7
31	10,4	9,9	51,6	94,8	96,82	67,91	42,6
32	10,4	9,6	60,7	95,4	94,33	65,77	46,3
33	10,8	10,0	46,0	98,9	62,85	100,00	37,2
34	10,6	9,4	66,6	94,1	63,42	87,23	48,7
35	9,4	8,0	61,8	94,8	99,98	74,40	52,3
36	11,2	10,4	49,1	95,7	57,23	97,79	44,4
37	10,3	9,6	47,4	97,2	82,86	81,72	39,9
38	10,4	10,0	65,0	96,5	77,14	77,49	46,6
39	10,3	9,6	57,1	97,9	62,85	96,31	48,1
40	10,4	9,4	61,6	98,0	68,00	93,98	48,8
41	10,4	9,4	57,8	95,5	57,14	91,07	43,8
42	10,6	9,3	60,4	96,5	81,20	96,31	48,1
43	10,4	9,4	60,0	93,8	78,20	82,15	50,2
44	10,6	9,5	58,7	96,6	71,43	98,44	46,2
45	10,6	9,6	56,2	94,8	74,28	92,43	50,0
46	10,5	9,5	56,7	94,9	68,93	85,44	49,4
47	10,4	9,3	59,6	94,6	72,57	94,95	46,9
48	10,5	9,6	56,1	96,1	72,51	96,12	45,4
49	10,5	9,6	56,5	96,2	72,97	96,34	43,4
50	10,5	9,6	58,1	96,2	65,71	92,63	51,3
51	10,4	9,3	61,3	94,1	66,28	93,01	51,5
52	10,4	9,5	61,2	93,1	64,57	93,60	-
53	10,4	9,5	59,3	94,3	71,43	92,63	49,0

TABELA 4 - LISTA DE MODELOS ESTADISTICAMENTE SIGNIFICATIVOS AO NÍVEL DE INCERTEZA DE 5%

Alvura	$(Y_1) = 65,09 + 2,99X_1 - 1,82X_2 + 1,45X_3 - 1,06X_1^2 + 1,13X_1X_2 - 1,03X_2^2 - 0,72X_1X_3 + 1,03X_2X_3 - 0,77X_2X_6$	$(R^2 = 0,9181)$
	$(Y_1) = 37,52 + 8,12x_1 + 2,5x_2 + 0,25x_3 + 0,231x_6 - 1,06x_1^2 - 1,03x_2^2 + 1,13x_1x_2 - 0,72x_1x_3 - 0,077x_2x_6 + 1,03x_2x_3$	
Alvura Residual	$(Y_2) = 94,95 - 0,46X_3 + 0,46X_4^2 - 0,58X_3X_6$	$(R^2 = 0,6644)$
	$(Y_2) = 90,03 + 3,02x_3 - 13,8x_4 + 0,174x_6 + 11,5x_4^2 - 0,058x_3x_6$	
Peróxido Cons.	$(Y_3) = 73,78 - 6,43X_1 + 7,47X_2 - 2,83X_3 - 5,86X_2X_3$	$(R^2 = 0,8333)$
	$(Y_3) = 26,41 - 6,43x_1 + 25,05x_2 + 14,75x_3 - 5,86x_2x_3$	
Hidrox.Cons.	$(Y_4) = 94,02 - 3,79X_2^2 - 4,94X_3^2$	$(R^2 = 0,5582)$
	$(Y_4) = 15,45 + 22,74x_2 + 29,64x_3 - 3,79x_2^2 - 4,94x_3^2$	
C.E.L.	$(Y_5) = 48,34 - 2,10X_2$	$(R^2 = 0,6713)$
	$(Y_5) = 54,64 - 2,10x_2$	

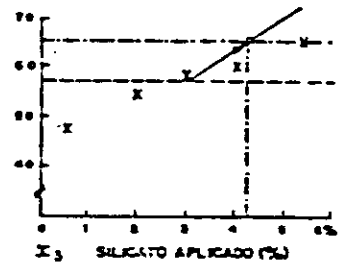
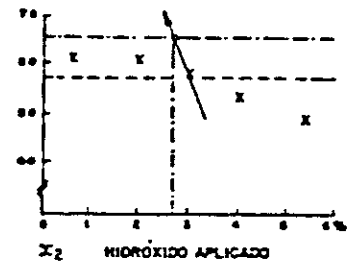
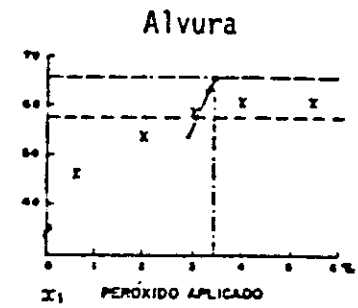
onde: X_1 = Teor de peróxido aplicado (x_1 = nível decodificado)
 X_2 = Teor de hidróxido aplicado (x_2 = nível decodificado)
 X_3 = Teor de silicato aplicado (x_3 = nível decodificado)
 X_4 = Teor de EDTA aplicado (x_4 = nível decodificado)
 X_5 = Tempo de reação (x_5 = nível decodificado)
 X_6 = Temperatura de reação (x_6 = nível decodificado)

TABELA 5 - VALORES MÉDIOS E PONTOS ÓTIMOS DAS VARIÁVEIS

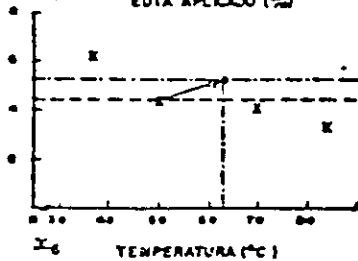
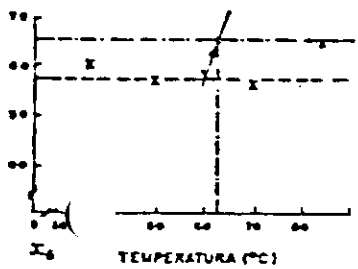
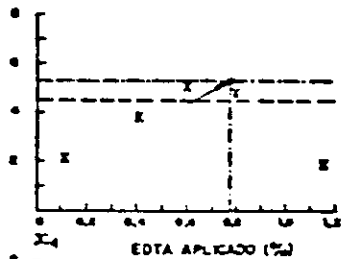
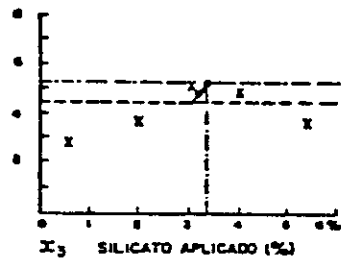
Variável	Valor Médio ± Desvio Padrão	Valores críticos para uma solução ótima						Valor ótimo previsto e (Tipo de Solução)
		x ₁ (x ₁)	x ₂ (x ₂)	x ₃ (x ₃)	x ₄ (x ₄)	x ₅ (x ₅)	x ₆ (x ₆)	
Alvura (Y ₁)	62,97 ± 1,78	0,38* (3,38%)	-0,32* (2,68%)	1,21* (4,21%)	0,72 (0,74%)	-3,57 (12,7 min)	0,27* (62,7°C)	66,04 (ponto de sela)
Alvura Residual (Y ₂)	95,72 ± 1,31	-0,16 (2,84%)	0,33 (3,33%)	0,62* (3,62%)	0,84* (0,77%)	-1,37 (78,9 min)	0,29* (62,9°C)	94,63 (ponto de sela)
Peróx. Cons. (Y ₃)	76,09 ± 7,77	3,70* (6,70%)	0,15* (3,15%)	0,21* (3,21%)	-1,39 (0,32%)	-3,46 (16,2 min)	1,96 (79,6°C)	55,58 (ponto de sela)
Hidr. Cons. (Y ₄)	78,58 ± 13,09	0,70 (3,70%)	-0,41* (2,59%)	-0,62* (2,38%)	0,09 (0,62%)	-0,76 (97,2 min)	0,94 (69,4°C)	96,84 (ponto de sela)
C.E.L. (Y ₅)	46,72 ± 3,40	-0,75 (2,25%)	5,70* (8,70%)	5,72 (8,78%)	3,50 (1,3%)	4,03 (240,9 min)	3,67 (96,7°C)	42,03 (ponto de sela)

onde: x₁ = Teor de peróxido aplicado (x₁ = nível descodificado)
 x₂ = Teor de hidróxido aplicado (x₂ = nível descodificado)
 x₃ = Teor de silicato aplicado (x₃ = nível descodificado)
 x₄ = Teor de EDTA aplicado (x₄ = nível descodificado)
 x₅ = Tempo de reação (x₅ = nível descodificado)
 x₆ = Temperatura de reação (x₆ = nível descodificado)

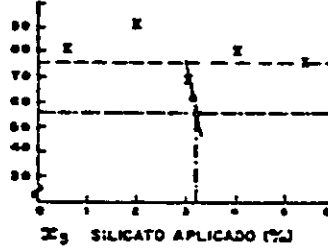
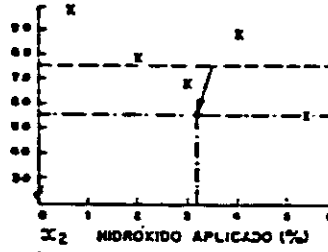
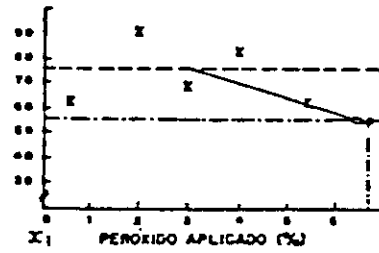
* = Valor significativo ao nível de 5%



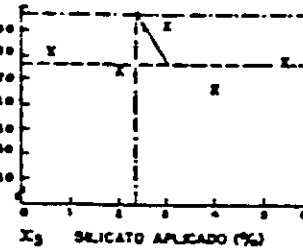
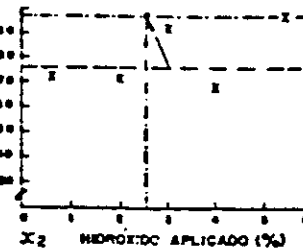
Alvura Residual



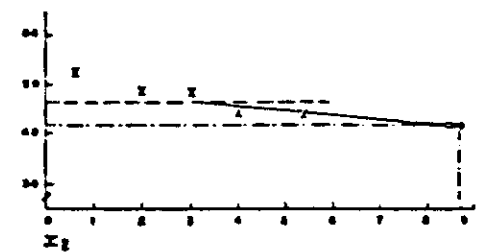
Cons. H_2O_2



Cons. NaOH



C.E.L.



QUADRO V - TENDÊNCIA DOS GRADIENTES DOS FATORES

(PARA CADA VARIÁVEL Y_j)

TABELA 6 - NÍVEIS DOS FATORES x_i QUE MELHOR ATENDEM OS OBJETIVOS DA OTIMIZAÇÃO

Ponto	Fatores x_i						Variáveis resposta Y_j				
	Teores de				Tempo	Temperatura	Alvura	Alvura Residual	H_2O_2	Cons.NaOH	C.E.L.
	H_2O_2	NaOH	Silicato	DTPA							
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
(%)	(%)	(%)	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(%)	(%)	(kg/m ²)	
A	3,10	0,00	0,48	0,14	60	70	69,99	100,00	13,64	28,64	54,64

TABELA 7 - OUTROS NÍVEIS DOS FATORES x_i QUE ATENDEM AOS OBJETIVOS DA OTIMIZAÇÃO

Ponto	Fatores x_i						Variáveis resposta Y_j				
	Teores de				Tempo	Temperatura	Alvura	Alvura Residual	H_2O_2	Cons.NaOH	C.E.L.
	H_2O_2	NaOH	Silicato	DTPA							
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
(%)	(%)	(%)	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(%)	(%)	(kg/m ²)	
B	6,2	0,9	6,0	0,9	90	30	94,59	99,82	65,94	32,85	52,75
C	6,1	1,1	6,1	1,1	90	40	98,75	99,99	65,39	32,86	52,33
D	7,0	1,2	6,3	0,8	90	30	99,56	99,63	60,08	27,94	52,12
E	7,0	1,2	6,3	0,8	180	30	99,56	99,63	60,00	27,94	52,12

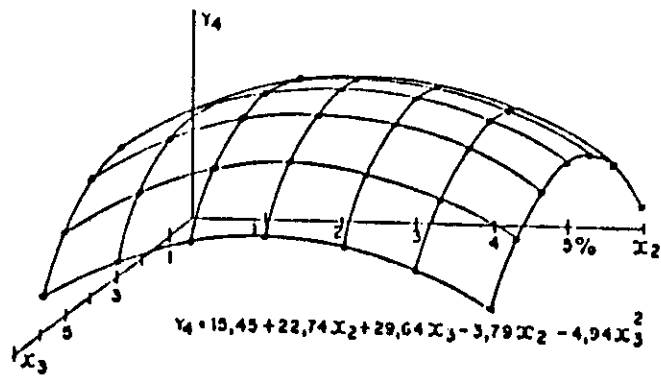
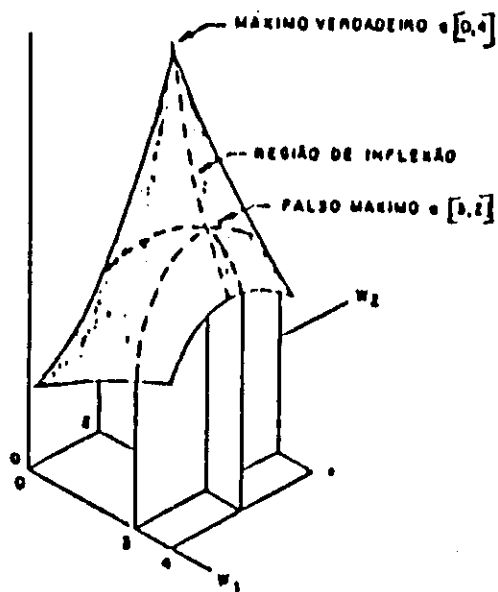


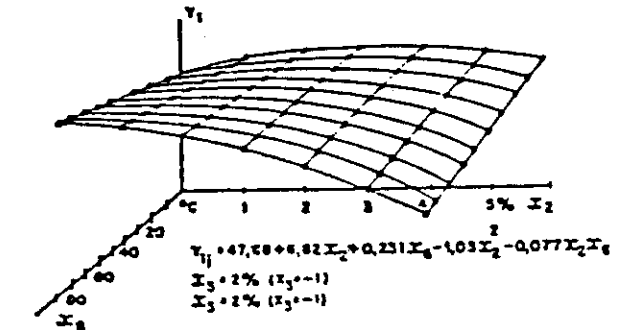
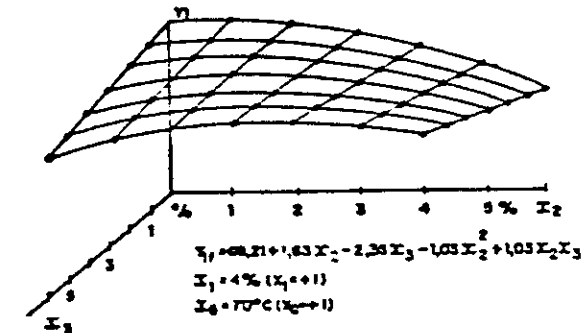
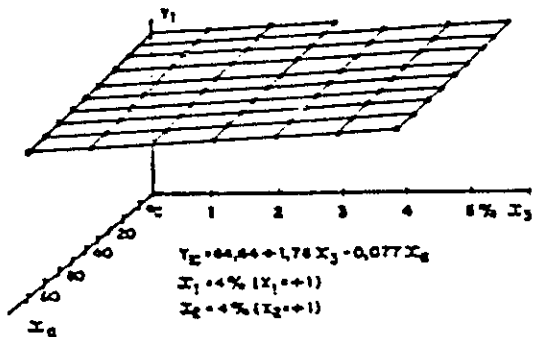
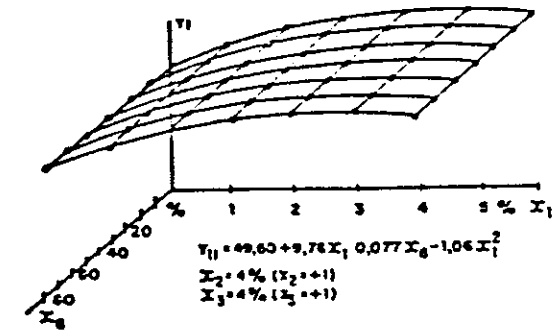
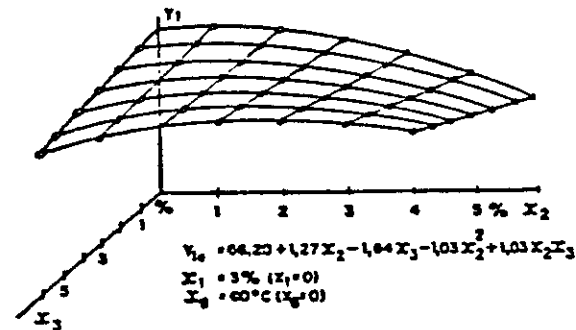
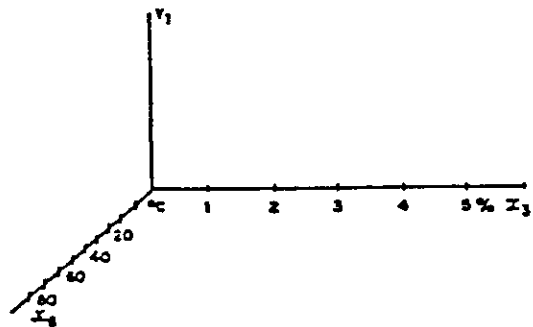
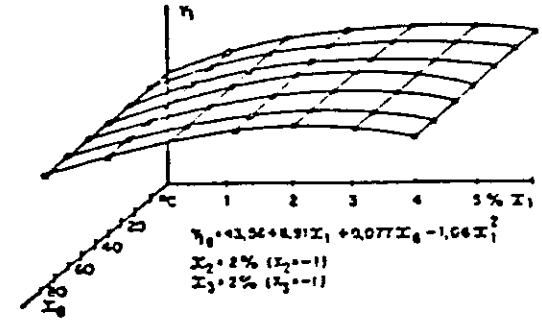
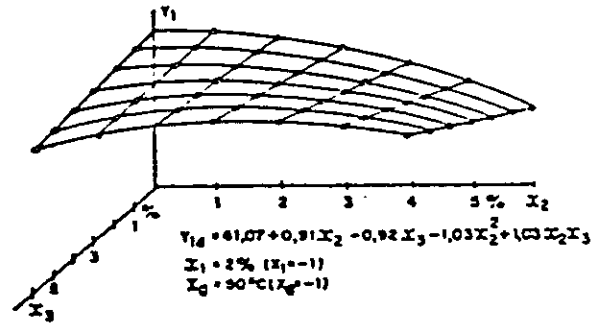
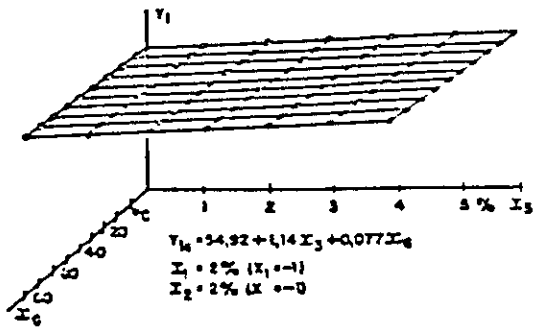
FIG. 1-VARIAÇÃO DO CONSUMO DE HIDRÓXIDO (Y_1), EXPRESSO EM %, EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES NÍVEIS DOS FATORES:

X_2 = TEOR DE HIDRÓXIDO APLICADO, %
 X_3 = TEOR DE SILICATO APLICADO, %



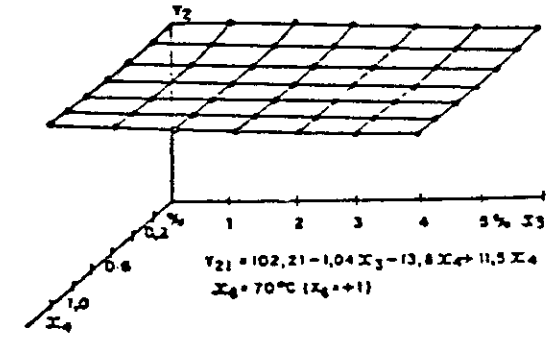
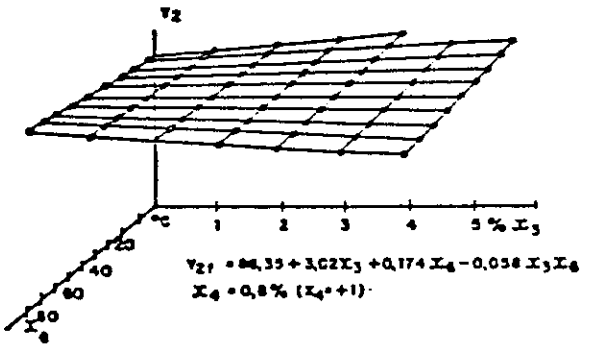
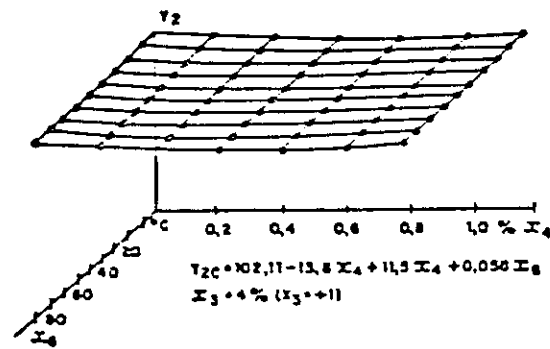
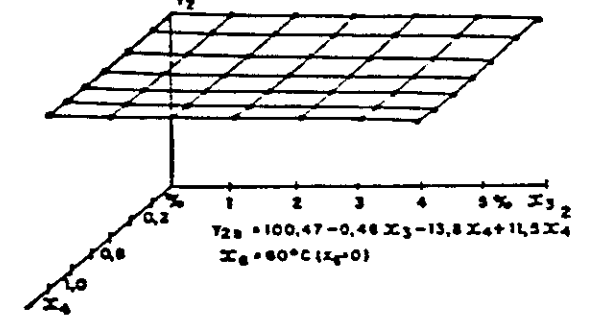
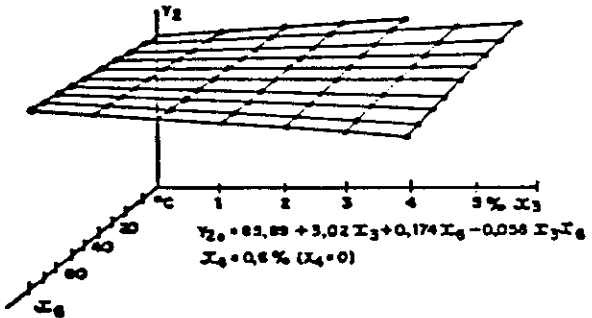
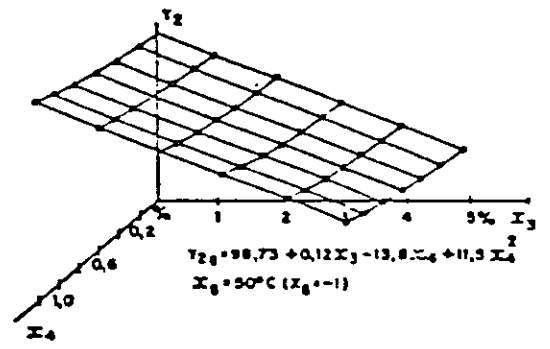
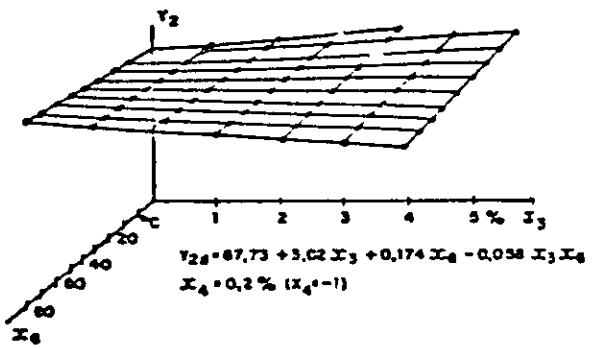
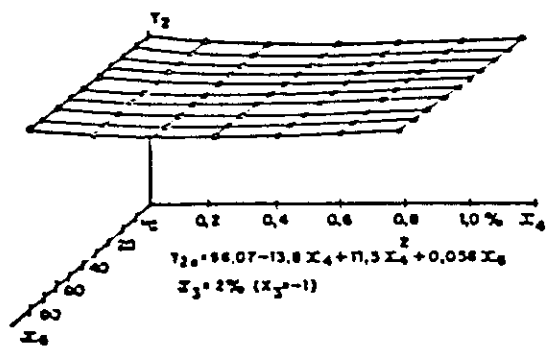
VISTA ISOMÉTRICA DE UMA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM REGIÃO DE INFLEXÃO

Figura 2



EQUAÇÃO GERAL DE $Y = 37,92 + 6,12 X_1 + 2,50 X_2 + 0,85 X_3 + 0,231 X_0 - 1,06 X_1^2 - 1,03 X_2^2 + 1,03 X_1 X_2 - 0,72 X_1 X_3 - 0,077 X_2 X_8 + 1,03 X_2 X_3$
 QUADRO I - VARIACÃO DA ALVURA (Y), EXPRESSA EM %, EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES NÍVEIS DOS FATORES ESTUDADOS:

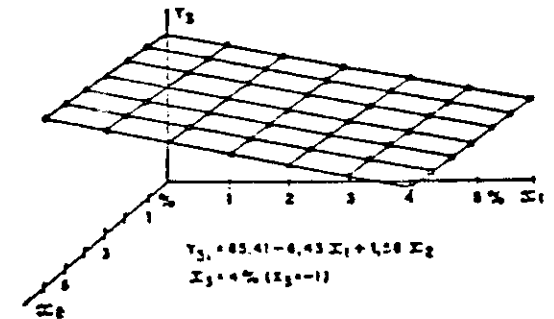
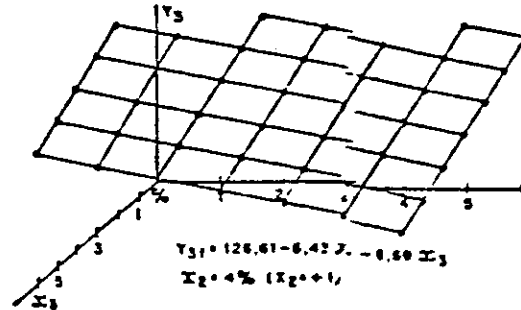
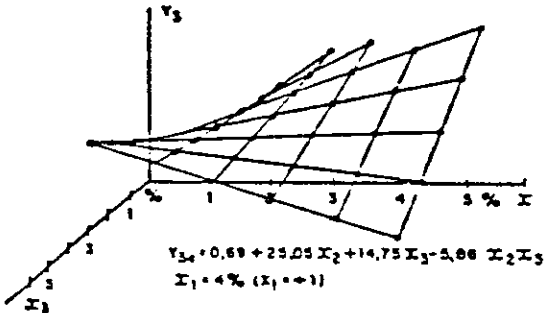
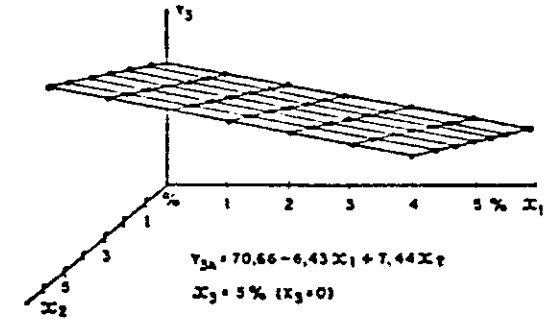
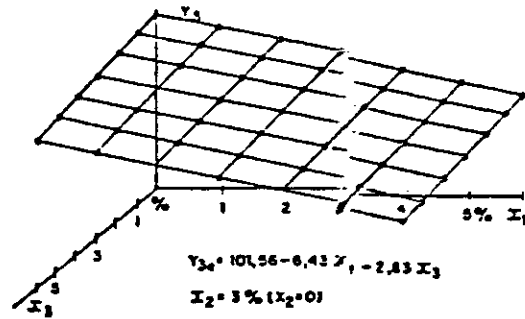
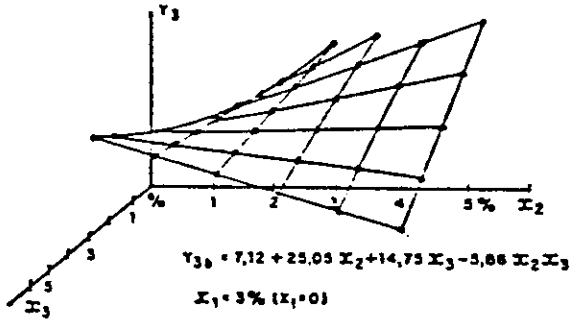
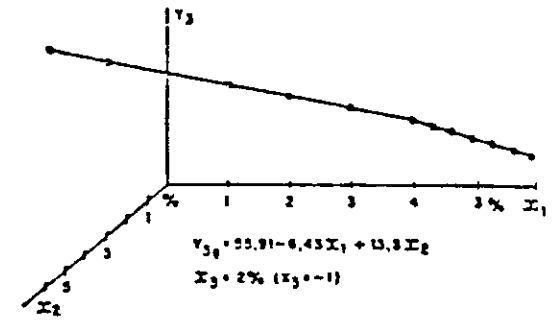
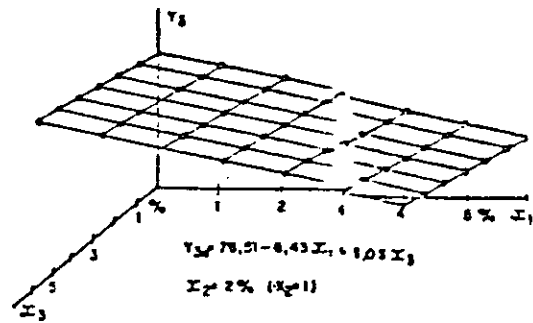
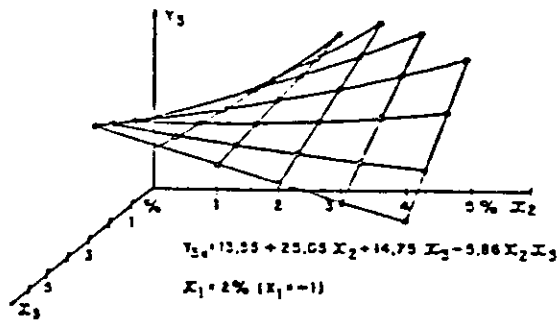
- X_1 = TEOR DE PERÓXIDO APLICADO, %
- X_2 = TEOR DE HIDRÓXIDO APLICADO, %
- X_3 = TEOR DE SILICATO APLICADO, %
- X_4 = TEOR DE EDTA APLICADO, %
- X_0 = TEMPO DE REACÇÃO, min
- X_8 = TEMPERATURA DE REACÇÃO, °C



EQUAÇÃO GERAL DE $Y_2 = 80,03 + 3,02 X_3 - 13,8 X_4 + 0,174 X_4 + 11,5 X_4^2 - 0,056 X_3 X_4$

QUADRO II - -VARIACÃO DA ALVURA RESIDUAL (Y_2), EXPRESSA COMO % DA ALVURA INICIAL, EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES NÍVEIS DOS FATORES ESTUDADOS:

- X_1 = TEOR DE PERÓXIDO APLICADO, %
- X_2 = TEOR DE HIDRÓXIDO APLICADO, %
- X_3 = TEOR DE SILICATO APLICADO, %
- X_4 = TEOR DE EDTA APLICADO, %
- X_5 = TEMPO DE REACÇÃO, min
- X_6 = TEMPERATURA DE REACÇÃO, °C



EQUAÇÃO GERAL DE $Y_3 = 28,41 - 0,43 X_1 + 25,05 X_2 + 14,75 X_3 - 0,06 X_2 X_3$

QUADRO III - VARIACÃO DO CONSUMO DE PEROXÍDO DE HÍDROGÊNIO (Y_3), EXPRESSO EM %, EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES NÍVEIS DOS FATORES ESTUDADOS

- X_1 = TEOR DE PEROXÍDO APLICADO, %
- X_2 = TEOR DE HIDRÓXIDO APLICADO, %
- X_3 = TEOR DE SILICATO APLICADO, %
- X_4 = TEOR DE EDTA APLICADO, %
- X_5 = TEOR DE REACÇÃO, mg
- X_6 = TEMPERATURA DE REACÇÃO, °C