

**ERICA MOREIRA**

**EFEITO DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE CAVACOS DE EUCALIPTO NO  
PROCESSO KRAFT**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de “Magister Scientiae”.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2006

**ERICA MOREIRA**

**EFEITO DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE CAVACOS DE EUCALIPTO NO  
PROCESSO KRAFT**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de "Magister Scientiae".

APROVADA: 21 de fevereiro de 2006.

Prof. José Lívio Gomide  
(Conselheiro)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira  
(Conselheiro)

Prof. Cláudio Mudado Silva

Prof. Adair José Regazzi

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

Ao meu filho Pedro.

Ao meu esposo Léo.

Aos meus pais.

Aos meus irmãos.

Ao querido Dudu.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao Léo, pelo amor e apoio, e pelas sugestões que tanto acrescentaram.

Aos meus pais e irmãos, que mesmo de longe me incentivaram e deram apoio incondicional.

Ao Dudu, pela grande amizade, pela compreensão e pela companhia.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela orientação e incentivo.

Aos professores Rubens Chaves de Oliveira, José Lívio Gomide e Cláudio Mudado Silva, pelos ensinamentos conferidos durante o curso.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realizar esse curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida.

À Votorantim Celulose e Papel S/A, pelo suporte financeiro ao projeto de pesquisa e fornecimento da madeira para a realização do trabalho.

Aos funcionários e estagiários do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, pela grande colaboração e amizade, em especial àqueles que estavam sempre prontos para oferecer um sorriso e ao pessoal da polpação, que me proporcionou momentos de muita descontração.

Ao Cláudio Bittencourt, grande colaborador, cuja ajuda e companheirismo foram indispensáveis para a realização desse trabalho.

Aos colegas de curso, pela companhia em Viçosa, pela amizade e pelas gargalhadas, em especial, Vássia, Lorena e Leonel, sempre presentes e dando força.

À Vássia, mais uma vez, por tudo!

Ao Marquinhos, pela ajuda na fase inicial dos experimentos; Dalton, pela imensa paciência e boa vontade em ajudar; Onel e Fred, pela grande ajuda nos últimos dias.

Ao Professor Adair José Regazzi, do Departamento de Informática, da Universidade Federal de Viçosa, pela ajuda imprescindível durante a análise estatística dos dados.

A todos que participaram e contribuíram na execução desse trabalho, meu muito obrigada.

## **BIOGRAFIA**

ERICA MOREIRA, filha de Francisco Moreira da Silva e Lindalva Cândida Moreira da Silva, nasceu em 20 de fevereiro de 1978, em Patos de Minas, MG.

Em dezembro de 1995, concluiu o ensino médio no Colégio Leonardo da Vinci, em Patos de Minas, MG.

Em agosto de 1997, ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, graduando-se em outubro de 2003.

Em fevereiro de 2004, ingressou no Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Ciência Florestal, na área de Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título de “Magister Scientiae” e submetendo-se à defesa de tese em 21 de fevereiro de 2006.

## CONTEÚDO

|  | Página |
|--|--------|
| LISTA DE FIGURAS .....                                       | ix     |
| LISTA DE TABELAS .....                                       | xii    |
| RESUMO.....  | xv     |
| ABSTRACT .....   | xvii   |
| 1 - INTRODUÇÃO .....   | 1      |
| 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                              | 3      |
| 2.1 - Influência dos Metais no Branqueamento .....           | 6      |
| 2.1.1 - Decomposição do Peróxido de Hidrogênio . . . . .     | 6      |
| 2.1.1.1 – Efeito do Magnésio .....                           | 8      |
| 2.1.1.2 – Efeito da Quelação e do Tratamento Ácido . . . . . | 9      |
| 2.1.2 - Deslignificação com Oxigênio .....                   | 11     |
| 2.1.3 - Branqueamento com Ozônio .....                       | 12     |
| 2.2 - Influência dos metais na Reversão de Alvura .....      | 12     |
| 2.3 - Influência dos Metais no Ciclo de Recuperação .....    | 13     |
| 2.3.1 - Influência dos Metais na Caustificação .....         | 15     |
| 2.4 - A Lixiviação Ácida de Cavacos .....                    | 16     |

|   | Página |
|---|--------|
| 3 - MATERIAL E MÉTODOS .....  | 21     |
| 3.1 - Material .....  | 21     |
| 3.2 - Métodos .....   | 22     |
| 3.2.1 - Otimização da Lixiviação Ácida dos Cavacos .....  | 23     |
| 3.2.2 - Determinação do Rendimento da Lixiviação Ácida .....  | 23     |
| 3.3 - Cozimento Kraft Convencional .....  | 24     |
| 3.3.1 - Cálculo do Rendimento Total após o Cozimento Kraft. ....                                    | 25     |
| 3.4 - Deslignificação com Oxigênio .....  | 25     |
| 3.5 - Branqueamento ECF pelas seqüências AZD(PO) e AZ/EDP .....                                     | 26     |
| 3.5.1 - Hidrólise Ácida a Quente das Polpas (Seqüências 1 e 2). ...                                 | 26     |
| 3.5.2 - Hidrólise Ácida a Quente das Polpas (Seqüência 3) .....                                     | 27     |
| 3.5.3 - Branqueamento com ozônio em média consistência<br>(Seqüências 1 e 2) .....                  | 28     |
| 3.5.4 - Branqueamento com Ozônio em Alta Consistência<br>(Seqüência 3) .....                        | 29     |
| 3.5.5 - Extração Alcalina Simples (Seqüência 3) .....   | 29     |
| 3.5.6 - Branqueamento com Dióxido de Cloro .....  | 30     |
| 3.5.7 - Branqueamento com Peróxido Pressurizado ... ..  | 31     |
| 3.6 - Métodos de Análise da Polpa e dos Efluentes do Branqueamento.                                 | 32     |
| 3.6.1 - Cálculo do Ganho de Alvura , Eficiência de Deslignificação e<br>Seletividade. ....          | 32     |
| 3.6.2 - Cálculo da Reversão de Alvura. ....   | 33     |
| 3.6.3 - Cálculos dos Rendimentos da Pré - Deslignificação com<br>Oxigênio e do Branqueamento . .... | 34     |
| 3.7 - Testes Físico-Mecânicos das Polpas .....  | 35     |

|   | Página |
|---|--------|
| 3.8 - Análises Estatísticas . . . . .   | 36     |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .  | 37     |
| 4.1 - Lixiviação Ácida dos Cavacos . . . . .  | 37     |
| 4.1.1 - Otimização das Condições Aplicadas na Lixiviação . . . . .                          | 37     |
| 4.2 - Cozimento Kraft Convencional . . . . .  | 50     |
| 4.3 - Deslignificação com Oxigênio . . . . .  | 55     |
| 4.4 - Branqueamento das Polpas . . . . .  | 56     |
| 4.5 - Propriedades Físico-Mecânicas e Ópticas das Polpas . . . . .                          | 68     |
| 4.5.1 - Consumo de Energia no Refino . . . . .  | 68     |
| 4.5.2 - Índice de Arrebentamento . . . . .  | 70     |
| 4.5.3 - Índice de Rasgo . . . . .   | 72     |
| 4.5.4 - Resistência à Passagem de Ar . . . . .  | 74     |
| 4.5.5 - Módulo de Elasticidade Específico ( MOE ) e Energia de<br>Deformação (TEA). . . . . | 76     |
| 4.5.6 - Peso Específico Aparente e Volume Específico Aparente. . . . .                      | 80     |
| 4.5.7 - Opacidade e Coeficiente de Dispersão de Luz . . . . .                               | 83     |
| 5 - RESUMO E CONCLUSÕES. . . . .  | 86     |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .  | 88     |
| APÊNDICE A. . . . .   | 93     |

## LISTA DE FIGURAS

|   | Página |
|---|--------|
| Figura 1 - Efeito da adição de magnésio na seletividade. . . . .  | 8      |
| Figura 2 - Efeito do pH do tratamento ácido na remoção de metais de uma polpa Kraft de fibra longa pré - deslignificada com oxigênio. . . . . | 10     |
| Figura 3 - Esboço esquemático de um processo para lixiviação de cavacos antes do cozimento Kraft. . . . .                                     | 19     |
| Figura 4 - Esboço do processo e lixiviação ácida na fábrica Södra Cell Mörrum. . . . .  | 20     |
| Figura 5 - Influência do tempo e do pH na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos a 50°C. . . . .                       | 40     |
| Figura 6 - Influência do tempo e do pH na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos a 70°C. . . . .                       | 41     |
| Figura 7 - Influência do tempo e pH na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos a 90°C. . . . .                          | 42     |
| Figura 8 - Influência do tempo e da temperatura na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos em pH 1,5. . . . .           | 43     |
| Figura 9 - Influência do tempo e da temperatura na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos em pH 2,0 . . . . .          | 44     |
| Figura 10 - Influência do tempo e da temperatura na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos em pH 2,5 . . . . .         | 45     |

|  | Página |
|--|--------|
| Figura 11 - Remoção efetiva de metais nas condições escolhidas para efetuar a Lixiviação: 3 h, 70 °C e pH 2,0. ....  | 47     |
| Figura 12 - Teor de álcali ativo em função do número kappa. ....   | 50     |
| Figura 13 - Rendimento depurado no cozimento em função do número kappa. ....   | 51     |
| Figura 14 - Rendimentos após o cozimento em número kappa $17 \pm 0,5$ (Lix – Rendimento da lixiviação; Coz - Rendimento referente apenas ao cozimento; e Total - rendimento global, considerando a perda de massa na lixiviação). .... | 53     |
| Figura 15 - Perfis de alvura ao longo do branqueamento. ....   | 58     |
| Figura 16 - Consumo de reagentes no branqueamento. ....  | 59     |
| Figura 17 - Perfis de viscosidade ao longo do branqueamento. ....  | 61     |
| Figura 18 - Perfis de número kappa ao longo do branqueamento. ....   | 62     |
| Figura 19 - Cargas de TOC, DQO e cor nos filtrados combinados do branqueamento e no filtrado da pré-O2. ....   | 65     |
| Figura 20 - Teores de AOX nos filtrados combinados do branqueamento. ...   | 65     |
| Figura 21 - Consumo de energia no refino em função do índice de tração, para os três pares de polpas estudados. ....   | 69     |
| Figura 22 - Índice de arrebentamento em função do índice de tração, nos três pares de polpas estudados. ....   | 71     |
| Figura 23 - Índice de rasgo em função do índice de tração, para os três pares de polpas estudados. ....  | 73     |
| Figura 24 - Resistência à passagem de ar em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados. ....  | 75     |
| Figura 25 - Módulo de elasticidade em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados. ....  | 78     |
| Figura 26 - Energia de deformação em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados. ....   | 79     |

|  | Página |
|--|--------|
| Figura 27 - Volume específico aparente em relação ao índice de tração,<br>nos três pares de polpas estudados. ....     | 81     |
| Figura 28 - Peso específico aparente em relação ao índice de tração,<br>nos três pares de polpas estudados. ....       | 82     |
| Figura 29 - Opacidade em relação ao índice de tração, nos três pares de<br>polpas estudados .....                      | 84     |
| Figura 30 - Coeficiente de dispersão de luz em relação ao índice de tração,<br>nos três pares de polpas estudados .... | 85     |

## LISTA DE TABELAS

|   | Página |
|---|--------|
| Tabela 1 - Origem e comportamento dos NPEs no circuito kraft de licor . .               | 5      |
| Tabela 2 - Efeito da quelação no conteúdo de metais de polpa Kraft de fibra longa. .... | 9      |
| Tabela 3 - Caracterização da madeira a ser utilizada. ....                              | 22     |
| Tabela 4 - Condições utilizadas nos cozimentos . . . . .                                | 24     |
| Tabela 5 - Condições utilizadas na pré-deslignificação com oxigênio . . . . .           | 25     |
| Tabela 6 - Condições utilizadas na hidrólise ácida das seqüências 1 e 2. .              | 26     |
| Tabela 7 - Condições utilizadas na hidrólise ácida da seqüência 3 . . . . .             | 27     |
| Tabela 8 - Condições utilizadas na etapa de ozonólise em média consistência . . . . .   | 28     |
| Tabela 9 - Condições utilizadas na etapa de ozonólise em alta consistência . . . . .    | 29     |
| Tabela 10 - Condições utilizadas na etapa de extração alcalina . . . . .                | 29     |
| Tabela 11 - Condições utilizadas na dioxidação. ....                                    | 30     |
| Tabela 12 - Condições utilizadas na peroxidação . . . . .                               | 31     |
| Tabela 13 - Procedimentos analíticos. ....  | 32     |
| Tabela 14 - Procedimentos utilizados nos testes físico-mecânicos das polpas . . . . .   | 35     |

|  | Página |
|--|--------|
| Tabela 15 – Concentração dos componentes dos cavacos utilizados no estudo .....  | 38     |
| Tabela 16 - Valores médios das concentrações de metais e COT nos filtrados da lixiviação ácida .....   | 39     |
| Tabela 17 - Características das duas madeiras antes do cozimento. ....   | 49     |
| Tabela 18 - Resultados do cozimento Kraft convencional até número kappa $17 \pm 0,5$ .....   | 52     |
| Tabela 19 - Concentrações de metais nas polpas não-branqueadas .....   | 53     |
| Tabela 20 - Concentração hipotética de metais na polpa marrom lixiviada.   | 54     |
| Tabela 21 - Resumo dos resultados obtidos com a deslignificação com oxigênio. ....   | 55     |
| Tabela 22 - Cargas de cloro ativo ( kg/t.a.s ) utilizadas nos branqueamentos das polpas .....  | 57     |
| Tabela 23 - Perfis de alvura das polpas ao longo do branqueamento. ....  | 57     |
| Tabela 24 - Perfis de viscosidade das polpas ao longo do branqueamento   | 60     |
| Tabela 25 - Perfis de número kappa das polpas ao longo do branqueamento. ....  | 60     |
| Tabela 26 - Reversão de alvura. ....   | 63     |
| Tabela 27 - Teor de carboidratos nas polpas branqueadas .....  | 63     |
| Tabela 28 - Teores de TOC, DQO, Cor e AOX nos filtrados da pré-deslignificação com oxigênio e nos filtrados combinados do branqueamento e rendimento dos processos. .... | 64     |
| Tabela 29 - Teores de metais nos filtrados da pré-deslignificação com oxigênio e nos filtrados combina dos do branqueamento. ....  | 66     |
| Quadro 1A - Teor de metais na madeira. ....  | 94     |
| Quadro 2A - Análise química da madeira. ....   | 94     |
| Quadro 3A - Resultados experimentais das concentrações de metais e COT nos filtrados da lixiviação ácida. ....   | 95     |

|   | Página |
|---|--------|
| Quadro 4A - Resultados experimentais dos cozimentos. . . . .  | 96     |
| Quadro 5A - Concentração de metais nas polpas marrons. . . . .  | 96     |
| Quadro 6A - Branqueamento da polpa de referência pelas Seqüências 1 e 2. . . . .                                    | 97     |
| Quadro 7A - Branqueamento da polpa lixiviada pelas Seqüências 1 e 2 . .   | 97     |
| Quadro 8A - Branqueamento da polpa de referência pela Seqüência 3. . .  | 98     |
| Quadro 9A - Branqueamento da polpa Lixiviada pela Seqüência 3. . . . .  | 98     |
| Quadro 10A - Dados experimentais de análise da polpa. . . . .   | 99     |
| Quadro 11A - Dados experimentais de análise das polpas branqueadas. .   | 100    |
| Quadro 12A - Dados experimentais de análise dos filtrados do branqueamento e da pré-O <sub>2</sub> . . . . .        | 100    |
| Quadro 13A - Teores de metais nos filtrados do branqueamento e da pré-O <sub>2</sub> . . . . .                      | 101    |
| Quadro 14A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa LIX branqueada pela seqüência 1. . . . . | 102    |
| Quadro 15A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa REF branqueada pela seqüência 1. . . . . | 103    |
| Quadro 16A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa LIX branqueada pela seqüência 2. . . . . | 104    |
| Quadro 17A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa REF branqueada pela seqüência 2. . . . . | 105    |
| Quadro 18A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa LIX branqueada pela seqüência 3. . . . . | 106    |
| Quadro 19A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa REF branqueada pela seqüência 3. . . . . | 107    |
| Quadro 20A - Resultados experimentais das propriedades ópticas das polpas . . . . .                                 | 108    |

## RESUMO

MOREIRA, Erica, M.S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2006.  
**Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo Kraft.**  
Orientador: Jorge Luiz Colodette. Conselheiros: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência da lixiviação ácida de cavacos antes do cozimento kraft, no rendimento do processo de polpação, na braqueabilidade da polpa e nas suas propriedades físico-mecânicas. Primeiramente foi feito um estudo de otimização das condições a serem aplicadas na lixiviação: tempo, temperatura e pH. Os cavacos lixiviados nas condições escolhidas (3 h, 70 °C e pH 2,0) passaram por uma etapa de polpação Kraft convencional, as polpas foram pré-deslignificadas com oxigênio e, então, branqueadas utilizando 3 seqüências de branqueamento: AZDP, com 0,5 e 2% de  $\text{ClO}_2$  e A/Z/EDP, antes de serem testadas suas propriedades. A lixiviação ácida reduziu consideravelmente o conteúdo de metais dos cavacos. Verificou-se que, ao contrário da temperatura, as variáveis tempo e pH têm grande influência na taxa de remoção, e que o tratamento ácido não acarretou prejuízos ao rendimento do cozimento, mesmo gerando uma polpa com menor número kappa. A polpa lixiviada apresentou melhor desempenho durante o estágio de pré-deslignificação com oxigênio, e seu comportamento durante o branqueamento foi, de certa forma, mais satisfatório, em comparação com a polpa de referência. Houve grande economia de reagentes no último estágio e

não se observaram diferenças marcantes nas propriedades físico-mecânicas das polpas lixiviadas e de referência, de forma que a lixiviação ácida dos cavacos não acarretou danos às propriedades da polpa.

## ABSTRACT

MOREIRA, Erica, M.S., Universidade Federal de Viçosa, February 2006.  
**Effects of Acid Leaching of Wood Chips on the Kraft Process.**  
Adviser: Jorge Luiz Colodette. Committee Members: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

The goal of the present work was assessing the influence of acid leaching of wood chips before Kraft cooking, on the yield of the pulping process, the bleachability of the pulp and on its physical and mechanical properties. At first, a study was made to determine optimum conditions to be used in the leaching process: time, temperature and pH. The wood chips leached at the chosen conditions (3 hours, 70 °C and pH 2,0) went through a conventional Kraft pulping process, the pulp obtained was pre-delignificated with oxygen and bleached using three sequences: AZDP, with 0,5% and 2% of ClO<sub>2</sub> and A/Z/EDP. Its properties were then tested. The acid leaching reduced significantly the metal content in the wood chips. It was determined that, unlike temperature, the variables time and pH have great influence on the removal rate, and that the acid treatment did not lower yield on the cooking process, even though it generated pulp with a lower Kappa number. The leached pulp showed improved performance during the oxygen pre-delignification stage and its behavior during bleaching was, in certain aspects, better than the reference material. There was great reduction in the use of chemicals in the last stage and no significant difference in the physical and mechanical properties of the

leached pulp was observed, leading to the conclusion that the acid leaching did not affect adversely these properties.

## 1. INTRODUÇÃO

É fato bem conhecido na área de celulose e papel que certos metais são prejudiciais ao processo de fabricação da celulose. Esses elementos podem ter impactos negativos na química e na eficiência do processo, bem como nas propriedades do produto. Embora haja grandes variações no conteúdo desses elementos não processuais (ENPs) dependendo da espécie, do tipo de solo, da idade e do conteúdo de casca nos cavacos, a madeira é a principal fonte de entrada de ENPs no processo Kraft.

O interesse nas concentrações dos íons metálicos de polpas Kraft, como Al, Ca, Ba, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Si, começou a crescer durante os anos de 1990, quando o processo de branqueamento TCF se tornou mais comum nas indústrias de celulose. Na prática, especialmente os metais de transição, como manganês, ferro, cobalto e cobre, têm efeitos prejudiciais no processo TCF, mas inúmeros outros metais de transição são também cataliticamente ativos, causando a decomposição de oxidantes derivados do ar.

Os íons de metais de transição têm efeito bastante deletério no branqueamento com peróxido de hidrogênio, catalisando sua decomposição e causando desperdício do reagente, além da formação de radicais que degradam as fibras. Como o peróxido é também gerado no branqueamento com oxigênio, a presença de metais de transição também não é desejável durante esta etapa do processo. Não bastando os prejuízos durante o branqueamento, os metais de transição participam de um grande número de reações de oxidação química capazes de levar à formação de cor nas polpas. O ferro, assim como o alumínio, restringe o ganho de alvura e aumenta a reversão de alvura da polpa. No ciclo de recuperação, o acúmulo de algumas

dessas substâncias aumenta a carga na caldeira de recuperação e pode causar incrustações no digestor e nos evaporadores do licor preto.

Em virtude dos prejuízos causados pela presença de metais na fabricação de celulose, surgiu a idéia de se desenvolverem alternativas para a remoção desses elementos do processo, buscando melhorias no rendimento da polpação e na branqueabilidade da polpa.

Uma alternativa para remover esses metais antes do processo de polpação é a lixiviação ácida dos cavacos de madeira, uma técnica que tem se mostrado bastante promissora como forma de diminuir os problemas causados pelos metais, sem nenhum prejuízo à qualidade da polpa e, ainda, facilitando a recirculação dos filtrados do branqueamento para a área de recuperação.

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito da lixiviação ácida de cavacos no rendimento da polpação e na branqueabilidade das polpas, bem como analisar seus efeitos nas propriedades físico-mecânicas dessas polpas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os componentes inorgânicos da madeira e das outras partes das árvores dos eucaliptos não eram muito estudados, apesar da importância industrial que apresentam. Entretanto, eles ganharam mais relevância nos últimos 10 anos, devido ao maior fechamento de circuitos de água nas fábricas de papel e celulose, o que causou aumento em suas retenções e concentração no processo. Devido a esse acúmulo, passaram a participar de reações indesejáveis, catalisando, reagindo, incrustando ou interferindo nas propriedades e qualidades dos produtos finais.

Alguns desses elementos são biologicamente importantes para as árvores, como N, P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, B e Fe. Em alguns casos, as árvores os requerem em concentrações de 1 a 2%, 1 a 100 ppm e até em ppb. Mesmo os elementos em baixíssimas concentrações podem apresentar problemas e danos quando a madeira é utilizada industrialmente. Tais elementos são conhecidos como não processuais (ENPs).

Elementos não processuais incluem elementos que não são úteis para o processo em questão. Vários autores (JEMAA et al., 1999; ALÉN, 2000; ARPALAHTI et al., 2000; SILVA et al., 2002) afirmaram que a maior parte dos íons metálicos presentes no processo de polpação é originada da madeira usada como matéria-prima, e o conteúdo desses metais varia, dependendo da origem da madeira.

De acordo com Gullichsen (2000), alguns dos íons metálicos, como sódio e cálcio, originam-se, principalmente, dos reagentes usados na fábrica. Os principais compostos ativos no cozimento Kraft são o NaOH e o Na<sub>2</sub>S, que entram no processo com o licor branco. Este licor contém também pequenas quantidades de outros compostos de Ca e Na, alguns sais acumulados e

outros elementos não processuais, que são inertes no cozimento.

Elementos nocivos, em particular silício e alumínio, podem ser liberados da cal na preparação do licor. Segundo Jemaa et al. (1999), a principal entrada de alumínio e sílica no sistema está associada à madeira, mas é também provocada pela entrada de impurezas contidas nos compostos químicos de reposição utilizada no ciclo de recuperação, ressaltando-se que pequena parte advém da própria água de processo.

Segundo Jemma et al. (1999), as principais origens dos ENPs, os potenciais problemas que eles podem causar e os principais pontos de remoção estão sumarizados na Tabela 1.

Os elementos não processuais Ca, K, Cl, Al, Si, P, Mg, N, F e V podem ser encontrados em licores usados no processo, em concentrações tais que causem efeitos negativos. Especialmente o Ca, mas também Mg e Mn podem provocar depósitos nos digestores contínuos (MARCOCCIA et al., 2000). Os ENPs podem também causar problemas no ciclo de recuperação química: depósitos nos evaporadores, corrosão na caldeira de recuperação, aumento da emissão de  $\text{NO}_x$  nas chaminés e problemas na preparação do licor branco (HOLMLUND; PARVIAINEN, 2000; VAKKILAINEN, 2000; ARPALAHTI et al., 2000.).

Tabela 1 - Origem e comportamento dos ENPs no circuito kraft de licor

| Elemento | Origem             | Problemas Potenciais  | Pontos de Remoção  |
|----------|--------------------|---|--|
| Na       | Cavacos e químicos | Entupimento na caldeira de recuperação  | Cinzas do precipitador eletrostático                           |
| K        | Cavacos e químicos | Entupimento na caldeira de recuperação  | Cinzas do precipitador eletrostático                           |
| Ca       | Cavacos e cal      | Formação de incrustações concorrendo com metais de transição quelados e influência na designificação com oxigênio | “Dregs” e celulose   |
| Mn       | Cavacos            | Formação de incrustações e depósitos e redução de alvura  | “Dregs”  |
| Fe       | Cavacos e cal      | Formação de incrustações e depósitos, redução de alvura e obstrução na filtração da lama de cal                   | “Dregs” e “grits”  |
| Al       | Cavacos e cal      | Formação de incrustações e depósitos e concorrência com metais de transição quelados                              | “Dregs” e lama de cal  |
| Cu       | Cavacos            | Decomposição do oxigênio no processo de branqueamento   | “Dregs”  |
| Co       | Cavacos            | Decomposição do oxigênio no processo de branqueamento   | “Dregs”  |
| Cr       | Produtos químicos  | Provoca decomposições na geração de ClO <sub>2</sub> e afeta o branqueamento da celulose                          | “Dregs”  |
| P        | Cavacos            | Redução do CaO disponível   | Lama de cal  |
| Si       | Cavacos e cal      | Formação de incrustações e depósitos e redução do CaO disponível  | Pequena quantidade eliminada com “dregs” e “grits”             |
| Mg       | Cavacos e cal      | Altera as propriedades de clarificação do “dregs”   | Celulose, “dregs” e “grits”                                    |
| Ba       | Cavacos            | Formação de incrustações e depósitos  | “Dregs”  |
| N        | Cavacos            | Emissão de NH <sub>3</sub> e NO <sub>2</sub>  | Gases não condensáveis (GNC) dentro da caldeira de recuperação |

Fonte: Jemma et al. (1999).

Alguns íons metálicos, como magnésio e cálcio, têm efeito de proteção das fibras no branqueamento alcalino com reagentes à base de oxigênio (ALÉN, 2000). Tanto a desorção de íons metálicos da polpa e dos cavacos quanto a sorção desses íons nas fibras da polpa têm recebido maior interesse devido ao aumento na demanda de processos de polpação com circuitos fechados. Em alguns estágios do processo onde o pH é baixo, os íons metálicos podem se liberar das fibras e precipitar em estágios seguintes do processo em que o pH é maior. A formação de incrustações e depósitos está entre os maiores problemas a serem solucionados quando se trata de fechamento de circuitos (KARHU et al., 2002).

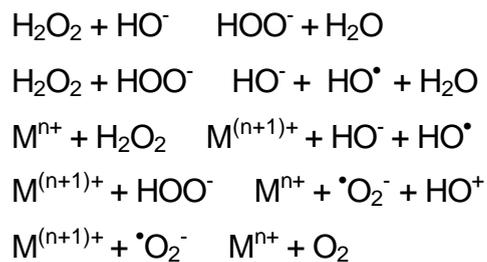
## **2.1. Influência dos Metais no Branqueamento**

### **2.1.1. Decomposição do Peróxido de Hidrogênio**

O peróxido de hidrogênio, que é o reagente de branqueamento mais importante na produção de polpa TCF (Totally Chlorine Free) e também usado no branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free), é muito sensível à decomposição catalisada por metais (KUJALA et al., 2004). Colodette e Dence (1988) relataram que o peróxido de hidrogênio é o reagente mais afetado pela ação dos metais, sendo a sua decomposição induzida primeiramente por metais de transição, citando-se formas insolúveis do ferro, manganês e, em menor extensão, cobre.

O Mn, que está presente naturalmente na madeira, decompõe o peróxido de hidrogênio rapidamente sob as condições alcalinas. Por outro lado, o cobre e o ferro, apesar de, às vezes, também causarem problemas, encontram-se em formas fortemente ligadas às fibras, sendo cataliticamente menos ativos que o manganês (COLODETTE; DENCE, 1989).

Segundo Colodette et al. (1988), o Mn decompõe o peróxido de hidrogênio diretamente em oxigênio e água, sem passar por intermediários radicalares. Por outro lado, a decomposição causada pelo Cu ocorre por via radicalar, com a formação de radicais superóxido e hidroxila, mas há controvérsia se a decomposição catalisada por ferro ocorre por mecanismo radicalar ou iônico. A decomposição do peróxido por metais de transição, através do mecanismo radicalar, ocorre através de reações em cadeia do tipo:

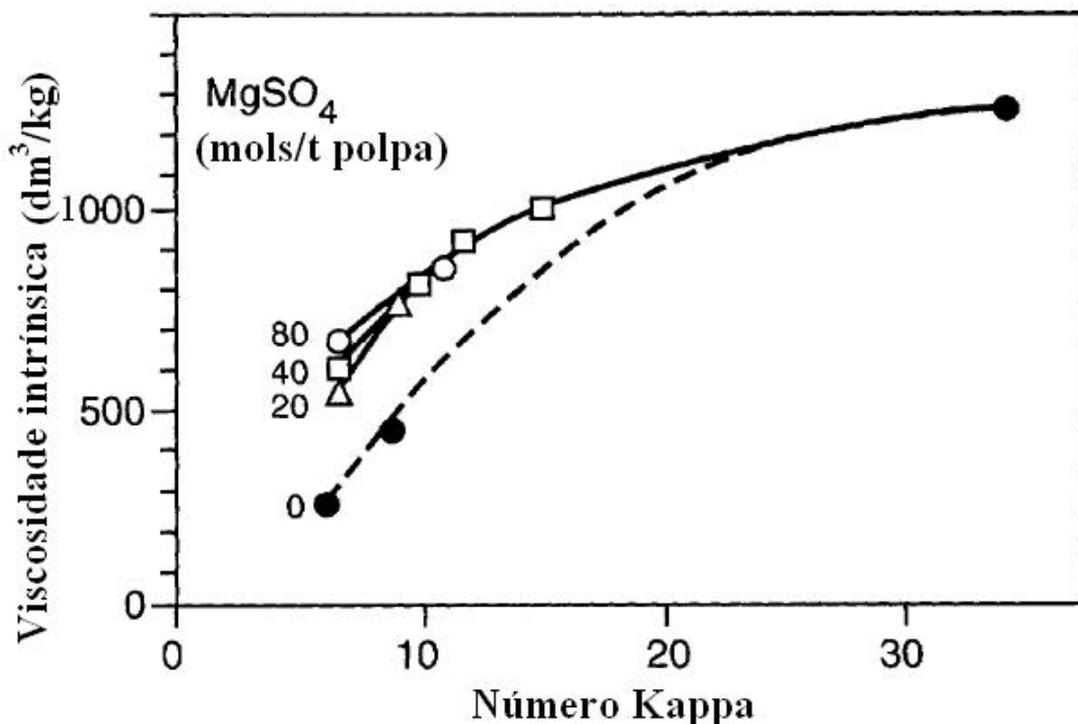


As reações de decomposição catalisadas pelos metais de transição desperdiçam peróxido de hidrogênio, porque levam à perda do íon perhidroxila (HOO-) (LINDHOLM, 2000). Além disso, como a decomposição catalítica gera radicais hidroxila, que causam danos aos polissacarídeos (ALÉN, 2000), a concentração dos íons metálicos nas polpas tem que ser reduzida pelo uso de tratamentos ácidos ou de quelação, antes do estágio de branqueamento com peróxido.

Como citado, os metais de transição ligados à polpa são a principal causa da decomposição do peróxido, e isso se dá especialmente durante o branqueamento de pastas mecânicas e quimiomecânicas. Entretanto, ainda não se sabe ao certo se todos os metais da polpa catalisam a decomposição do peróxido. Sabe-se que os metais removidos da polpa por tratamentos de quelação certamente exercem papel importante na decomposição do peróxido, porém ainda é necessário esclarecer o efeito de uma grande fração de metais não-queláveis ligados à polpa (COLODETTE, 1990a).

### 2.1.1.1. Efeito do Magnésio

O efeito prejudicial aos carboidratos causado por metais de transição pode ser reduzido pela remoção parcial dos mesmos por pré-tratamento da polpa com ácido ou quelante ou pela adição de compostos que protegem os carboidratos durante o branqueamento. Robert et al., citados por Gullichsen (2000), descobriram que o íon magnésio é um desses protetores; na verdade, economicamente o melhor dos que haviam sido testados. Ele é adicionado ao processo como sulfato de magnésio em pequenas quantidades (0,05%-0,1% como Mg na polpa). Acredita-se que o magnésio precipita como hidróxido, que absorve outros íons metálicos ou forma complexos com eles, tornando-os indisponíveis para catalisar a decomposição do peróxido. A efetividade da adição de magnésio é demonstrada na Figura 1, onde se pode observar uma maior viscosidade intrínseca nas polpas em que houve adição de  $MgSO_4$  durante a pré-deslignificação com oxigênio, sobretudo quando se aumenta a taxa de deslignificação (GULLICHSEN, 2000).



Fonte: Gullichsen (2000)

Figura 1 - Efeito da adição de magnésio na seletividade.

### 2.1.1.2. Efeito da Quelação e do Tratamento Ácido

Os metais de transição podem ser removidos acidificando-se a polpa a pH 2 a 3, ou por tratamento com agente quelante, normalmente ácido etilendiaminotetracético (EDTA), ou dietilenotetraminopentacético (DTPA). A acidificação e o agente de quelação liberam os íons metálicos das fibras, mas eles ainda têm que ser retirados do sistema em um dos lavadores anteriores ao estágio de branqueamento com peróxido (LINDHOLM, 2000).

Nem a quelação nem a lavagem ácida são capazes de eliminar todos os metais de transição da polpa, sendo o ferro especialmente difícil de ser removido. Felizmente, esse metal é o menos ativo na decomposição do peróxido. Baseado em sua agressividade ao peróxido, os metais de transição vêm na seguinte ordem: Mn>Cu>Fe (GULLICHSEN, 2000).

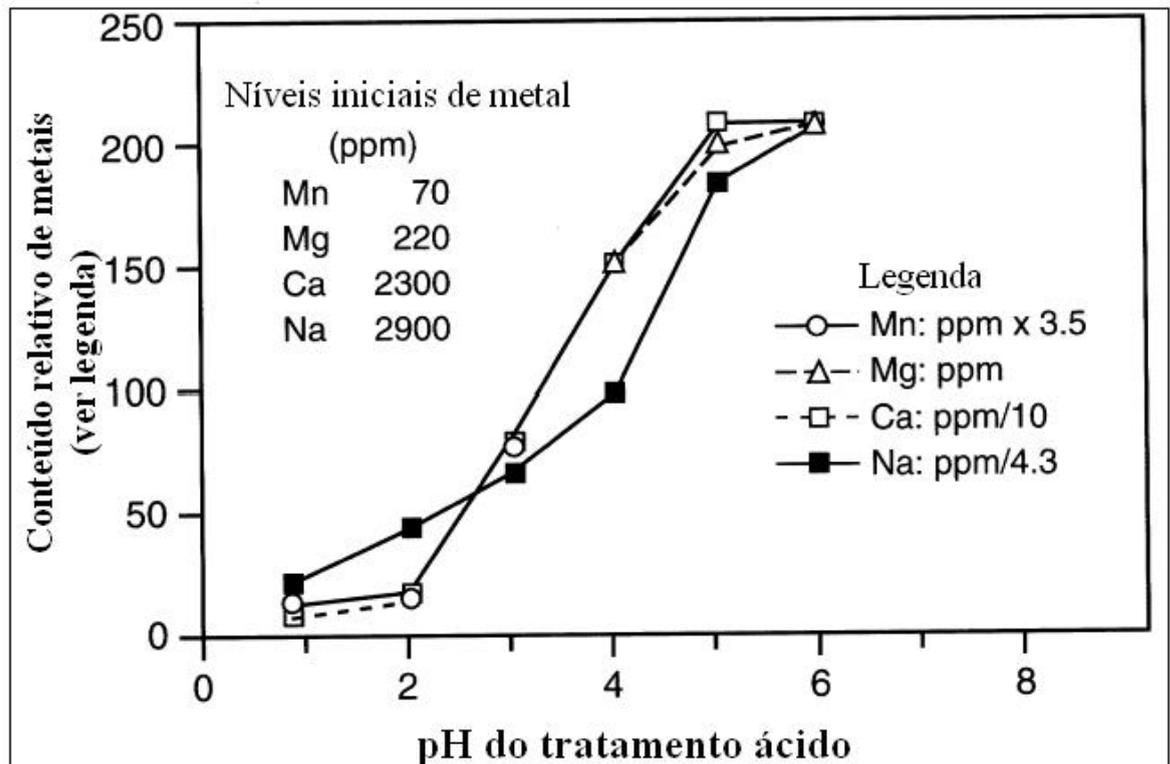
O efeito da quelação no conteúdo de vários metais está mostrado na Tabela 2 e o efeito da acidificação, ilustrado na Figura 2.

Tabela 2 - Efeito da quelação no conteúdo de metais de polpa Kraft de fibra longa

|                     | Conteúdo de Metais, ppm |         |     |    |         |
|---------------------|-------------------------|---------|-----|----|---------|
|                     | Ca                      | Mg      | Fe  | Mn | Cu      |
| Antes da quelação   | 1400                    | 300     | 11  | 47 | 0,6     |
| Depois da quelação* | 500-1000                | 120-280 | 6-8 | <5 | 0,1-0,2 |

\*Condições da quelação: 0,2%EDTA; 90° C; 1 h; e pH 5-7.

Fonte: Gullichsen (2000).



Fonte: Gullichsen (2000)

Figura 2 - Efeito do pH do tratamento ácido na remoção de metais de uma Polpa Kraft de fibra longa pré-deslignificada com oxigênio.

Escolhendo-se o pH apropriado no estágio Q, a maior parte do Mg é mantida na polpa, e o conteúdo de Mn diminui significativamente. O melhor perfil de metais é obtido se a quelação é feita em pH entre 5 e 7. Também ocorre redução significativa de Mn em valores de pH maiores que 9-10 (PIKKA et al., 2000).

De acordo com Beaudry (1994), os metais alcalinos como o Ca, quando presentes em suficientes concentrações, podem prejudicar a habilidade de algum quelante de seqüestrar os metais nos sítios de ligação. A competição entre Zn e Fe também diminui a eficácia dos quelantes.

### 2.1.2. Deslignificação com Oxigênio

A deslignificação com oxigênio é considerada uma extensão do processo de polpação. No contexto do branqueamento pode ser compreendida como um processo de pré-branqueamento, pois é um estágio que tem ação mais deslignificante do que alvejante.

O oxigênio reage com a polpa promovendo a deslignificação e, também, ocasionando a formação de radicais livres e formação do peróxido de hidrogênio. Os radicais livres degradam os carboidratos, promovendo a redução no seu grau de polimerização. A formação de peróxido é desejável, uma vez que este promove o alvejamento da polpa (LACHENAL, 1996).

Como o peróxido é intermediário no branqueamento com oxigênio, o gerenciamento de metais de transição é muito importante para a seletividade dessa etapa. Como mencionado, a decomposição do peróxido catalisada por metais forma radicais hidroxila que podem atacar os polissacarídeos, trazendo resultados prejudiciais (GULLICHSEN, 2000).

As reações que degradam os polissacarídeos podem ser divididas em duas categorias: (1) a clivagem das ligações glicosídicas em algum ponto ao longo da cadeia e (2) a reação de descascamento, através da qual os grupos terminais redutores são removidos sucessivamente. Ainda que ambas possam ocorrer durante a deslignificação com oxigênio, a primeira é a mais significativa e promovida por traços de metais de transição. Devido à clivagem das ligações glicosídicas, esses ataques levam a uma diminuição na viscosidade da polpa e, conseqüentemente, a uma redução nas propriedades de resistência da polpa (ALÉN, 2000).

Uma alternativa para minimizar a ação desses metais seria a lavagem ácida da polpa antes do estágio com oxigênio ou, ainda, a adição de compostos protetores ou aditivos para inibir a degradação dos carboidratos (McDONOUGH, 1996).

Uma nova alternativa que vem sendo estudada, por vários autores (LINDGREN et al. (2002), BRELID (2002), KANGAS et al. (2002), LUNDQVIST et al. (2005a) e LUNDQVIST et al. (2005b)), para remover esses metais que são causadores de prejuízos durante a etapa de deslignificação com oxigênio é a lixiviação ácida dos cavacos, que remove os metais dos cavacos antes que entrem no processo.

### **2.1.3. Branqueamento com Ozônio**

O ozônio é um forte oxidante que reage com quase todos os compostos orgânicos, incluindo materiais lignocelulósicos. Comercialmente, é utilizado em processos de branqueamento de têxteis e na desinfecção de águas, entre outros.

Segundo SILVA & SILVA (2002), a eficiência do branqueamento com ozônio pode ser melhorada de acordo com:

- Aumento do teor de lignina residual da polpa.
- Redução de metais de transição na polpa.

Ainda de acordo com esses mesmos autores, o manganês é o agente que mais influencia o uso do ozônio.

A deslignificação com ozônio é similar à efetuada com peróxido de hidrogênio, no que diz respeito a traços de metais de transição, pois estes podem promover rápidas reações de decomposição e formação de radicais hidroxila que atacam e degradam a polpa. Por isso há necessidade de remoção ou desativação dos metais antes do estágio de ozonização (BRYANT et al., 1993).

## **2.2. Influência dos Metais na Reversão de Alvura**

Os metais de transição participam de um grande número de reações de oxidação química e bioquímica. Mesmo presentes apenas em pequenas concentrações, certos íons metálicos são capazes de iniciar e suportar reações de oxi-redução de grande importância para os processos de branqueamento e formação de cor das polpas.

Em estudos de polpas mecânicas impregnadas com diferentes íons

metálicos, determinou-se que, com respeito a seus efeitos na cor e na estabilidade de cor, os íons metálicos podiam ser divididos em dois grupos: um grupo inofensivo ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) e um grupo nocivo ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e, em menor extensão,  $\text{Cu}^{2+}$ ). Isso não significa que os íons metálicos no primeiro grupo são de qualquer forma inofensivos durante o branqueamento com peróxido (FORSSKÅHL, 2000).

Segundo Beaudry (1994), os sais de ferro, que podem se manifestar de duas formas, férrico (III) e ferroso (II), são culpados por restringir o ganho de alvura e aumentar a reversão desta. Afirmou ainda que o íon férrico (III) pode ser reduzido a ferroso (II) e, mais tarde, ser oxidado pelo oxigênio atmosférico quando a polpa úmida ou o papel são expostos ao ar.

GUPTA (1970) também reportou a influência dos íons de ferro na alvura e reversão de alvura de polpas marrom e branqueada. Além disso, mostrou que o alumínio apresenta efeito similar ao ferro, mas em menor intensidade, e que as concentrações de cobre, zinco, níquel, cromo e sódio, presentes na madeira, não têm efeitos significativos nas propriedades de alvura.

### **2.3. Influência dos Metais no Ciclo de Recuperação**

O licor preto contém vários cátions e ânions inorgânicos, originados da madeira, dos equipamentos, da água de processo e dos insumos usados no processamento da madeira. O acúmulo dessas substâncias químicas inativas aumenta a carga na caldeira de recuperação e pode causar incrustações no digestor e, especialmente, na subsequente evaporação do licor preto. A esse respeito, silicatos e sais de cálcio são os componentes mais nocivos. Além disso, o acúmulo de cloretos pode causar corrosão. O limite de incrustações na caldeira de recuperação depende, principalmente, do conteúdo de cloreto e potássio nos sólidos de entrada (ALÉN, 2000).

O teor de cloreto e potássio influencia a temperatura de fusão das cinzas carregadas pelos gases de combustão da caldeira de recuperação. Quanto maiores os teores desses componentes, menores as temperaturas em que as cinzas se tornam aderentes às superfícies dos tubos. Em consequência, há redução da troca térmica e, dependendo da magnitude do “carry-over”, pode

ocorrer o entupimento da caldeira, ou seja, o fechamento completo dos espaços por onde os gases de combustão passam. Nesse caso, é necessária a parada da caldeira para limpeza.

Conforme Jemma et al. (2000), em fábricas de circuito fechado ECF, a acumulação de K e Cl no ciclo de recuperação é a principal preocupação. Em se tratando do circuito fechado com branqueamento TCF, a acumulação de Cl é menos preocupante, já que a entrada desse mineral é relativamente mais baixa, se comparada com o branqueamento ECF. Esses autores relataram ainda que, durante a operação de circuito fechado, os efluentes do branqueamento são enviados de volta para a recuperação do licor. Uma classe dos ENPs, podendo-se incluir Cl, K, Si e Al, é altamente solúvel no licor e tem a tendência de se acumular no circuito de licor kraft. Quando Cl e K se apresentam em altas concentrações, há necessidade de removê-los, pois representam riscos de paradas na recuperação. A segunda classe, Ca, Mg, P, Mn, Fe e Ba, dentre outros, é menos solúvel em licores alcalinos, e a tendência é de se acumular na lama de cal e nos estágios de branqueamento com pH baixo, onde metais como Ca e Ba se depositam na forma de oxalato de cálcio, carbonato de cálcio e sulfato de bário.

Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para remover Cl e K no circuito de recuperação kraft, dentre elas evaporação/cristalização do licor branco, purgando Cl como HCl na chaminé, separação líquido-líquido, ultrafiltração, osmose inversa troca iônica e métodos eletroquímicos (JEMMA et al., 1999).

Segundo Huhtinen e Hotta (2000), a corrosão em alta temperatura, induzida por cloro, pode ocorrer em tubos superaquecidos quando o combustível contém cloro com álcalis (potássio ou sódio), metais pesados (chumbo e zinco), ou ambos. O cloro, juntamente com álcalis ou metais pesados, forma compostos de baixa temperatura de fusão que se condensam na superfície dos tubos. A corrosão de tubos metálicos pode ser muito agressiva, especialmente quando o cloro se encontra fundido nas superfícies do tubo.

O conteúdo de cálcio dissolvido no licor preto é muito maior do que o desejável. O cálcio deveria precipitar imediatamente no licor, devido ao seu alto teor de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Entretanto, a matéria orgânica presente no licor preto permite que quantidades bem maiores de cálcio fiquem dissolvidas. O

cálcio é liberado quando a matéria orgânica é degradada em altas temperaturas e, então, precipita como  $\text{CaCO}_3$ . O  $\text{CaCO}_3$  é muito insolúvel e forma depósitos nas superfícies de transferência de calor dos evaporadores.

Uma possibilidade para se reduzir essas incrustações causadas por carbonato de cálcio seria manter a temperatura nos evaporadores menor que aquela que causa degradação da matéria orgânica, através de um abaixamento da pressão do vapor de entrada.

Além dos depósitos de  $\text{CaCO}_3$  formados devido à presença do cálcio no licor preto, a presença desse metal no licor, mesmo que em pequenas concentrações, inibe a nucleação dos cristais de burqueíta ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e dicarbonato ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) de sódio. Dessa forma, permite uma supersaturação desses sais de sódio antes que ocorra a primeira nucleação. E assim, tendo início a nucleação, a quantidade de cristais formados é maciça, resultando em severas incrustações (VERRIL; FREDERICK JUNIOR, 2005).

Huhtinen e Hotta (2000) também mencionaram que podem acontecer incrustações de Al-Si, mas estas são menos freqüentes. O controle poderia ser feito limitando-se o conteúdo de Al no licor preto, através de:

- Diminuição do teor de casca e sujeira nos cavacos.
- Diminuição de Al-Si na água e no “make-up” de cal.
- Evitando água branca na lavagem da polpa marrom.
- Aumentando a remoção de Al-Si no “dregs” e “grits”.

### **2.3.1. Influência dos Metais na Caustificação**

Os principais ENPs no circuito de cal são magnésio, alumínio, silício, fósforo, ferro, manganês e enxofre (ARPALAHTI, 2000).

O magnésio no licor verde é originado da madeira e dos reagentes químicos de branqueamento e se parece muito com a cal em suas reações químicas. Carbonato de magnésio pode ser calcinado a  $\text{MgO}$  mesmo em temperaturas mais baixas do que o calcário pode ser calcinado a cal. Pode ser apagado por água, exatamente como a cal, mas não caustifica o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Por essa razão, o magnésio permanece na lama de cal como hidróxido de magnésio. O magnésio na lama de cal parece com a cal livre, e ambos ocorrem

na forma hexagonal, o que gera os mesmos problemas de desaguamento que o silicato dicálcico causa (ARPALAHTI, 2000).

O alumínio é relativamente solúvel nos licores verde e branco, na forma de aluminato de sódio. Pode, entretanto, precipitar com o magnésio na forma de hidrotalcita, ou com o silício, na forma de aluminossilicatos. Isso explica porque o alumínio ocorre no “dregs” do licor verde e no circuito da cal algumas vezes (ARPALAHTI, 2000).

A melhor maneira de manter a qualidade da cal, que depende muito da quantidade de impurezas que entram no circuito através do licor verde, é limitar a entrada de impurezas. É, então, essencial ter-se uma clarificação bem-sucedida do licor verde, em que o “dregs” é removido com grande eficiência. Alguns elementos não processuais dissolvidos no licor verde precipitam com a adição de lama de cal. A única técnica de remoção desses elementos é fazer a reposição da cal recalcinada com uma de melhor qualidade (ARPALAHTI, 2000).

## **2.4. A Lixiviação Ácida de Cavacos**

Tem sido estimado que a aplicação da lixiviação ácida dos cavacos em uma típica fábrica de polpa Kraft branqueada pode aumentar a produção e diminuir a demanda de vapor e de reagentes químicos no processo. Além disso, as possibilidades para um futuro fechamento de circuitos na planta de branqueamento pode levar a uma diminuição nos custos para tratamento de efluente (AXEGARD, 2003).

Kangas et al. (2002), estudando o efeito de metais de transição (Co, Cu, Fe, Mn, Ni) no cozimento kraft convencional, observaram que a lavagem ácida ou a quelação de cavacos antes do cozimento diminui o conteúdo de metais da polpa consideravelmente. Foi feito um cozimento de referência usando-se cavacos sem pré-tratamento, e os resultados foram comparados com os dos cozimentos dos cavacos após a quelação, após a lavagem ácida e após a adição de metais. A adição de metais aos cavacos já tratados teve o objetivo de obter materiais com diferentes teores de metais. A remoção desses metais solúveis em ácido antes do cozimento levou também a uma diminuição do número kappa em aproximadamente 10% e gerou polpas com melhores

propriedades de resistência.

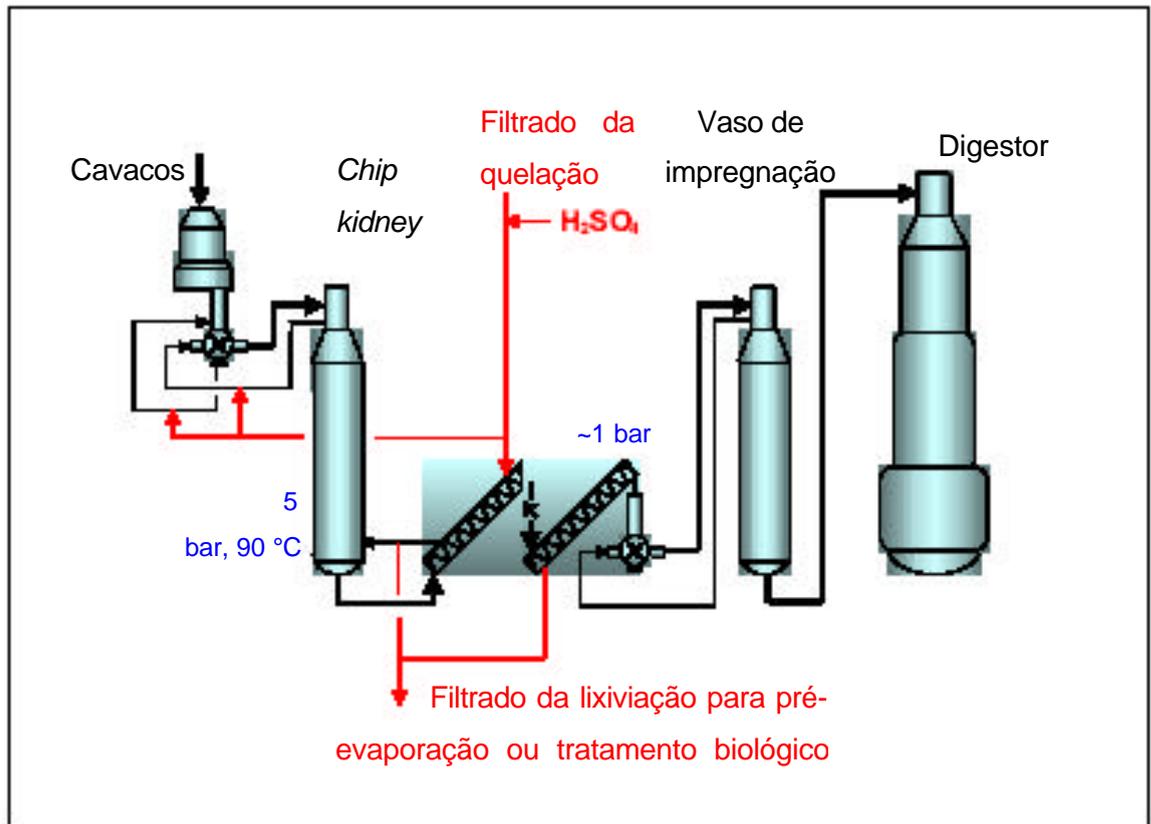
Lundqvist et al. (2005b) investigaram a possibilidade de se reduzir a entrada de elementos não processuais junto com os cavacos de madeira. Para isso, foram realizados estudos em laboratório da lixiviação ácida de cavacos de dois tipos de madeira de fibra curta, bétula e eucalipto. A lixiviação deu-se em condições de aproximadamente 80 °C, pH 2,0, diferentes tempos de retenção e relação licor/madeira de 6/1. Além dos efeitos da lixiviação dos cavacos na remoção de metais, foi investigado também seu efeito no cozimento dos mesmos. Concluíram que a remoção de cálcio é mais difícil no eucalipto, quando comparada com a remoção nos cavacos de bétula; já os elementos K, Mg e Mn tiveram a mesma taxa de remoção, e a remoção de cloro foi substancial durante a lixiviação dos cavacos de eucalipto. No caso da polpação de bétula, a lixiviação melhorou a taxa de deslignificação e a seletividade do cozimento, mas não foram observados efeitos positivos na polpação de eucalipto. A alvura da polpa marrom de eucalipto foi bem melhorada, mas não tanto quanto de bétula, que alcançou aumento significativo na alvura da polpa marrom.

Lindgren et al. (2002) também confirmaram que a remoção de metais antes do cozimento é vantajosa e que o conteúdo de metais nos cavacos pode ser reduzido substancialmente através de lixiviação ácida. Além disso, o baixo teor de ENPs pode ser favorável à minimização do efluente da planta de branqueamento, favorecendo a nova tendência de fechamento de circuitos. Esses autores chamaram a atenção para a importância do pH durante a lixiviação ácida. O pH baixo promove a remoção de cátions metálicos indesejáveis; à medida que o pH é abaixado, a maior parte dos grupos carboxila dos componentes da madeira se torna protonada, o que leva à liberação dos íons metálicos. Foi avaliada, nesse trabalho, do ponto de vista técnico, a possibilidade de se realizar a lixiviação ácida dos cavacos em um *“chip kidney”*, *equipamento onde ocorre a solubilização dos metais em função da redução do pH*. O novo processo mostrou-se viável, no que diz respeito ao balanço de água total, mas são necessários mais trabalhos experimentais antes que a tecnologia seja colocada em operação.

Há sempre o risco de se promover uma hidrólise ácida dos carboidratos quando a madeira é tratada em condições ácidas. Uma hidrólise ácida extensiva antes do cozimento poderia levar a um decréscimo no rendimento e a propriedades de resistência inferiores. Entretanto, alguns autores (Brelid et al, 1998, Brelid, 2002 e Gellerstedt e Al-Dajani, 1998, citados por Lindgren et al (2002)) mostraram, em seus estudos, que o pré-tratamento para remoção de ENPs com ácido sulfúrico diluído pode ser executado sem nenhum efeito notável no rendimento e viscosidade da polpa.

Brelid (2002) estudou a influência do pH e da temperatura sobre a degradação dos carboidratos durante a lixiviação ácida de cavacos de *pinus*. Ele mencionou a importância da escolha das condições ao efetuar a lixiviação, uma vez que a degradação dos carboidratos se torna muito extensiva se a temperatura é muito alta (120 °C). Entretanto, os resultados mostraram que a lixiviação de cavacos pode ser realizada a 100 °C sem nenhuma diminuição do rendimento e da viscosidade da polpa. A 100 °C, apenas pequenas quantidades de carboidratos foram encontradas no licor de lixiviação.

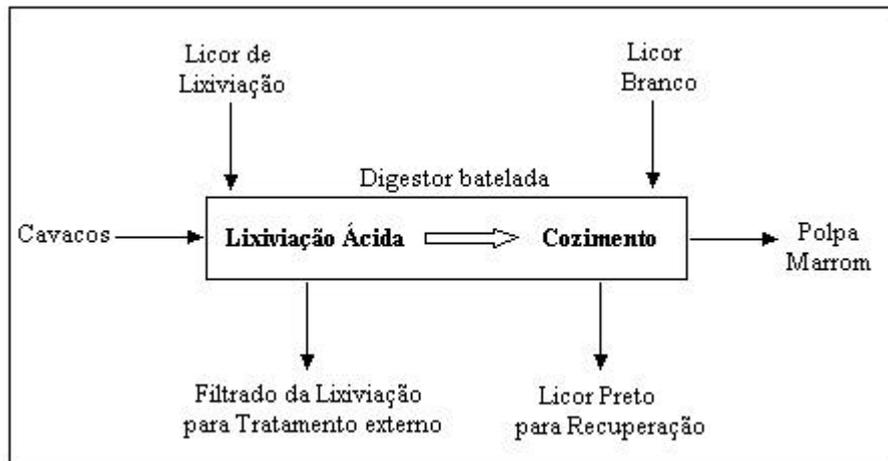
De acordo com Axegard (2003), frações significantes dos elementos não processuais, como Cl, K, P, N, Mn, Ba e Ca, podem ser removidas da madeira, antes do cozimento, através da lixiviação ácida dos cavacos, com uma solução ácida a 80-100 °C. Afirmou que o potencial para implementação desta técnica é grande. A Figura 3 representa o esboço de um processo para lixiviação de cavacos em um sistema de cozimento contínuo.



Fonte: Axegard (2003)

Figura 3 - Esboço esquemático de um processo para lixiviação de cavacos antes do cozimento Kraft.

Lundqvist et al. (2005a) mostraram o sucesso da aplicação industrial da lixiviação ácida de cavacos antes do cozimento Kraft em uma série de testes na fábrica Södra Cell Mörrum, localizada no sul da Suécia. A lixiviação dos cavacos foi feita em um dos digestores batelada, substituindo-se o estágio inicial do licor preto frio por um estágio de lixiviação ácida (Figura 4). A lixiviação reduziu significativamente a entrada da maioria dos elementos não processuais na fábrica. Apesar de a redução da entrada de Ca ter sido de aproximadamente 50%, os autores relataram que os efeitos nas concentrações dos licores pretos não foram os mesmos, mas ressaltaram que apenas um, dos 10 digestores, foi usado para a lixiviação ácida, de forma que a maior parte do licor não foi afetada. Também não foi possível observar nenhum efeito na concentração de K no licor preto fraco, P e Al nos licores verde e branco e Ca nos efluentes do branqueamento.



Fonte: LUNDQVIST et al. (2005a)

Figura 4 - Esboço do processo de lixiviação ácida na fábrica Södra Cell Mörrum.

A lixiviação ácida gerou polpas marrons com alvura bem maior, mas não houve indicações de melhorias com respeito à resposta ao branqueamento, nem diferenças relativas à estabilidade de alvura ou viscosidade das polpas. Entretanto, aqueles autores salientaram que o principal incentivo para a implantação da lixiviação ácida de cavacos é a redução da entrada de ENPs e, assim, a possibilidade de se aumentar o grau de recirculação dos filtrados, diminuindo a carga de efluente sem aumentar os riscos de incrustações. Lundqvist et al. (2005a) destacaram a necessidade de mais estudos relativos à otimização do processo de lixiviação com relação a, por exemplo, diferentes licores de processo que poderiam ser utilizados para promover a lixiviação.

## **3. MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1. Material**

Foram utilizados cavacos industriais de *Eucalyptus* spp., cuja caracterização está apresentada na Tabela 3. Parte desses cavacos foi lixiviada com ácido, e, após esse procedimento, as duas amostras, de cavacos lixiviados e não-lixiviados, foram utilizadas no estudo.

### **3.2. Métodos**

O trabalho foi efetuado em duas partes. Na primeira, foi feito um estudo de otimização das condições de lixiviação ácida. Esse experimento foi feito no delineamento inteiramente casualizado, com 27 tratamentos, num esquema fatorial 3 x 3 x 3 (três temperaturas: 50, 70 e 90 °C; três tempos: 1, 3 e 5 h; e três níveis de pH: 1,5; 2,0; e 2,5.) e duas repetições. Após os tratamentos, foi recolhido o filtrado para análise de metais e COT, e os cavacos foram totalmente secados em estufa e pesados para avaliar a perda de massa. Foram analisados os teores de metais e matéria orgânica no filtrado pelas técnicas de COT e AAS, respectivamente. A condição que forneceu a maior remoção de metais e a menor remoção de matéria orgânica foi utilizada para tratar maior quantidade de cavacos, que foram destinados à segunda etapa do estudo.

Tabela 3 - Caracterização da madeira a ser utilizada

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| Densidade Básica (kg/m <sup>3</sup> ) | 464    |
| Glicanas (%)                          | 51,80  |
| Xilanas (%)                           | 10,04  |
| Galactanas (%)                        | 1,32   |
| Arabinanas (%)                        | 0,51   |
| Mananas (%)                           | 1,18   |
| Lignina Solúvel (%)                   | 4,17   |
| Lignina Insolúvel (%)                 | 23,19  |
| Lignina total (%)                     | 27,36  |
| Acetil (%)                            | 2,44   |
| Urônicos (%)                          | 5,36   |
| Extrativos (%)                        | 2,31   |
| Cu (mg/kg)                            | 3,69   |
| Mg (mg/kg)                            | 65,43  |
| Fe (mg/kg)                            | 9,62   |
| Ca (mg/kg)                            | 151,33 |
| Mn (mg/kg)                            | 26,44  |
| K (mg/kg)                             | 323,55 |
| Cloreto (mg/kg)                       | 556,20 |

Numa segunda etapa, foram feitos os estudos comparativos, partindo-se dos cavacos lixiviados e dos não-lixiviados, que aqui, serão tratados como cavacos de referência. Foram avaliados o desempenho no cozimento e a branqueabilidade das polpas, bem como suas propriedades físico-mecânicas.

### 3.2.1 - Otimização da Lixiviação Ácida dos Cavacos

Para o estudo das condições ótimas da lixiviação, foram usados cavacos industriais. Essa etapa foi realizada com amostras de 100 g absolutamente secas de cavacos. Antes da lixiviação, estes foram acondicionados em redes plásticas e colocados em autoclave, para saturação com água deionizada, até atingirem teor de umidade próximo ao dos cavacos industriais (~50%). Testes preliminares realizados no Laboratório de Celulose e Papel da UFV indicam que, em aproximadamente 36 horas de autoclavagem, os cavacos atingem esse teor de umidade.

Os cavacos, então com cerca de 50% de umidade, foram transferidos para sacos de polietileno onde também foi colocada a solução ácida, preparada com água deionizada, já aquecida e em seguida transferidos para um banho de vapor à temperatura constante, em que foram mantidos por tempo predeterminado. As condições utilizadas nos tratamentos estão descritas no item 3.2.

Terminado o tempo de reação, o extrato foi filtrado e analisado para quantificar os teores de metais e carboidratos lixiviados. Os cavacos foram secados em estufa e pesados, para avaliar a perda de massa, que também foi estimada pela análise de COT.

### 3.2.2. Determinação do Rendimento da Lixiviação Ácida

O rendimento da lixiviação ácida dos cavacos foi determinado através da análise de perda gravimétrica dos cavacos, segundo a Equação 1.

$$R_L(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (1)$$

em que:

$R_L$  = Rendimento da lixiviação;

$m_i$  = Massa dos cavacos antes da lixiviação; e

$m_f$  = Massa dos cavacos após a lixiviação.

### 3.3. Cozimento Kraft Convencional

O cozimento foi realizado em digestor rotativo de 20 litros, com aquecimento elétrico, dotado de quatro reatores individuais, com capacidade para dois litros cada um.

Foram feitos cozimentos convencionais, em que se mantiveram fixas todas as condições, exceto o teor de álcali, que foi variado para se encontrar a condição que fornecesse uma polpa marrom com número kappa de  $17 \pm 0,5$ .

Após o cozimento, os cavacos cozidos foram lavados exaustivamente com água corrente na temperatura ambiente e a massa foi desfibrada em "hidrapulper" laboratorial de 25 litros. As fibras individualizadas foram depuradas em depurador laboratorial Voith, dotado de placa com abertura de 0,20 mm, e, então, foram avaliados os rendimentos total e depurado. Também foram determinados número kappa, viscosidade, álcali residual, conteúdo de carboidratos e teor de ácidos hexenurônicos, tanto da polpa de referência (cavacos não-lixiviados) quanto da polpa obtida dos cavacos tratados previamente com ácido.

As condições aplicadas durante os cozimentos estão detalhadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições utilizadas nos cozimentos

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| Cavacos, g absolutamente secos      | 250      |
| Sulfidez, %                         | 30       |
| Álcali ativo, % como NaOH           | Variável |
| Relação licor/madeira               | 4/1      |
| Temperatura máxima, °C              | 170      |
| Tempo até a temperatura máxima, min | 90       |
| Tempo na temperatura máxima, min    | 50       |

### 3.3.1. Cálculo do Rendimento Total após o Cozimento Kraft

O rendimento total do processo foi determinado considerando o rendimento da lixiviação e o rendimento depurado do cozimento, segundo relação da Equação 2.

$$R_T = \frac{R_L}{100} \cdot R_D \quad (2)$$

em que:

$R_T$  = Rendimento total do processo após cozimento;

$R_L$  = Rendimento da lixiviação ácida dos cavacos; e

$R_D$  = Rendimento depurado do cozimento Kraft.

### 3.4. Deslignificação com Oxigênio

Os ensaios foram conduzidos num reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, utilizando-se amostras de massa conhecida, sempre entre 210 e 280 g a.s. (absolutamente secas), nas condições apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições utilizadas na pré-deslignificação com oxigênio

|   |          |
|---|----------|
| Tempo, min                                      | 60       |
| Temperatura, °C                                 | 100      |
| Pressão, bar                                    | Variável |
| Consistência, %                                 | 10       |
| O <sub>2</sub> , kg/t.a.s.                      | 20       |
| NaOH, kg/t.a.s.                                 | 20       |
| MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t.a.s. | 3        |

A polpa foi adicionada ao reator em uma consistência adequada e, então, aquecida. Ao atingir a temperatura desejada, foram adicionadas as cargas de NaOH e O<sub>2</sub> ao sistema, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida sob agitação intermitente, pelo tempo preestabelecido.

Ao final da reação, a pressão foi aliviada, sendo coletadas amostras do licor residual para análise. A polpa foi exaustivamente lavada com água destilada, numa proporção a 9 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa, de forma a simular a lavagem industrial.

Foram avaliados rendimento, número kappa, viscosidade e alvura da polpa, como forma de se verificar o desempenho dessa etapa. A partir daí foram determinados os valores de eficiência de deslignificação, seletividade e ganho de alvura, tanto da polpa de referência quanto da obtida a partir dos cavacos lixiviados. Nesse estágio, tanto as reações quanto as análises posteriores foram feitas em duplicata.

### **3.5. Branqueamento ECF pelas seqüências AZD(PO) e A/Z/ED(PO)**

Foram utilizadas três seqüências de branqueamento: AZD(PO) com 0,5% de ClO<sub>2</sub> (Seqüência 1), AZD(PO) com 2% de ClO<sub>2</sub> (Seqüência 2) e A/Z/ED(PO) (Seqüência 3).

#### **3.5.1. Hidrólise Ácida a Quente das Polpas (Seqüências 1 e 2)**

Esta etapa foi realizada em sacos de polietileno, com amostras de polpa de peso conhecido, nas condições apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições utilizadas na hidrólise ácida das seqüências 1 e 2

|  |                            |
|--|----------------------------|
| Tempo, min                                 | 120                        |
| Temperatura, °C                            | 95                         |
| Consistência, %                            | 11                         |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t.a.s. | Variável para ajuste de pH |

Foi adicionada à polpa água para ajuste de consistência, já contendo  $H_2SO_4$  para ajuste de pH. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura do tratamento e transferido para um banho de vapor dotado de termostato, em que foi mantido pelo tempo determinado.

Ao final do tempo de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH, e a polpa foi lavada com água destilada, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa, de forma a simular a lavagem industrial em filtro lavador a vácuo com fator de diluição 2.0.

O estágio foi conduzido com duas repetições e seu desempenho, avaliado com base no rendimento, número kappa, viscosidade e alvura, a partir dos quais foram determinados os valores de eficiência de redução do kappa, seletividade e ganho de alvura.

### 3.5.2. Hidrólise Ácida a Quente das Polpas (Seqüência 3)

Esta etapa foi realizada, assim como a etapa descrita no item 3.5.1, nas condições apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições utilizadas na hidrólise ácida da seqüência 3

|                       |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| Tempo, min            | 15                         |
| Temperatura, °C       | 60                         |
| Consistência, %       | 11                         |
| $H_2SO_4$ , kg/t.a.s. | Variável para ajuste de pH |

A diferença foi que, no final do tempo de reação, a polpa não foi lavada, sendo centrifugada até que obtivesse consistência de aproximadamente 40%.

Após a centrifugação, a polpa passou por uma etapa de afofamento, com o objetivo de aumentar a sua superfície específica, melhorando o contato do gás com as fibras e, conseqüentemente, o desempenho do estágio de ozônio em alta consistência.

### 3.5.3. Branqueamento com Ozônio em Média Consistência (Seqüências 1 e 2)

Nesta etapa, os ensaios foram conduzidos num reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, utilizando-se amostras de massa conhecida, sempre entre 210 e 280 g a.s. (absolutamente secas), nas condições apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições utilizadas na etapa de ozonólise em média consistência

|  |                            |
|--|----------------------------|
| Tempo, min                                 | 1                          |
| Temperatura, °C                            | 40                         |
| Consistência, %                            | 11                         |
| O <sub>3</sub> , kg/t.a.s.                 | 4                          |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t.a.s. | Variável para ajuste de pH |

A polpa foi adicionada ao reator em uma consistência adequada, já com a carga de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> necessária para correção de pH e, então, aquecida. Ao atingir a temperatura desejada, o ozônio foi injetado através do compressor de ozônio Ozone Cart (Quantum Technologies), em tantos pulsos quanto foram necessários para se atingir a carga desejada do reagente. O residual de ozônio foi coletado num frasco contendo uma solução ácida de KI 0,5%.

Ao final da reação, foram coletadas as amostras do licor residual para análise e a polpa foi exaustivamente lavada com água destilada, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa, simulando a lavagem industrial em filtro lavador a vácuo com fator de diluição 2.0.

### 3.5.4. Branqueamento com Ozônio em Alta Consistência (Seqüência 3)

Esta etapa foi realizada num reator de vidro, com capacidade para três litros, com amostras de 25 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições utilizadas na etapa de ozonólise em alta consistência

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| Tempo, min                 | 1   |
| Temperatura, °C            | 25  |
| Consistência, %            | 37  |
| O <sub>3</sub> , kg/t.a.s. | 5,5 |

A amostra afofada, como descrito no item 3.5.2, foi depositada no balão, sendo este adaptado a um evaporador rotatório. Foi passado, através da amostra, um fluxo de ozônio de concentração conhecida, e o ozônio não consumido foi coletado em solução ácida de KI 0,5%. O consumo de ozônio foi determinado após a titulação iodométrica dessa solução. Nesse estágio, também a polpa não foi lavada, seguindo direto para o próximo estágio.

### 3.5.5. Extração Alcalina Simples (Seqüência 3)

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno, com amostras de polpa de peso conhecido, nas condições apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições utilizadas na etapa de extração alcalina

|                 |    |
|-----------------|----|
| Tempo, min      | 15 |
| Temperatura, °C | 60 |
| Consistência, % | 11 |
| NaOH, kg/t.a.s. | 11 |

O licor de branqueamento, contendo H<sub>2</sub>O e NaOH, foi adicionado à polpa na temperatura ambiente e o material foi misturado manualmente. Logo após, esse material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e, então, transferido para banho de vapor dotado de termostato, onde foi mantido pelo tempo predeterminado. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise, e a polpa foi lavada com água destilada, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa, simulando a lavagem industrial em filtro lavador a vácuo com fator de diluição 2.0. As extrações foram feitas em duplicata.

### 3.5.6. Branqueamento com Dióxido de Cloro

Esta etapa foi executada em sacos de polietileno, com amostras de peso conhecido, nas condições apresentadas na Tabela 11. Primeiro foi adicionada à polpa a água com o NaOH e após a mistura, acrescentado o ClO<sub>2</sub>. O material foi misturado manualmente e, então, aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada. Logo depois, foi transferido para um banho de vapor, onde foi mantido, na temperatura constante pelo tempo preestabelecido.

Tabela 11 - Condições utilizadas na dioxidação

| Condições   | Seqüência 1 | Seqüência 2 | Seqüência 3 |
|---|-------------|-------------|-------------|
| Tempo, min  | 40          | 40          | 60          |
| Temperatura, °C                                     | 85          | 85          | 85          |
| Consistência, %                                     | 11          | 11          | 11          |
| NaOH, kg/t.a.s.                                     | *           | *           | *           |
| ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> , kg/t.a.s. | 5           | 20          | 28          |

\* Carga variável para ajuste de pH

Terminada a reação, extraíram-se amostras do licor residual para análise, e a polpa foi lavada com água destilada, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa, simulando a lavagem industrial em filtro lavador a vácuo com fator de diluição 2.0. Esse estágio foi feito em duplicata.

### 3.5.7. Branqueamento com Peróxido Pressurizado

Este estágio foi realizado em tubos de vidro, dentro de uma autoclave rotativa com quatro reatores, aquecida eletricamente e dotada de termômetro, manômetro e válvulas para injeção e liberação de gases. Utilizaram-se amostras de aproximadamente 50 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições utilizadas na peroxidação

| Condições                                       | Seqüência 1 | Seqüência 2 | Seqüência 3 |
|---|-------------|-------------|-------------|
| Tempo, min                                      | 60+30       | 60+30       | 30+90       |
| Temperatura, °C                                 | 90          | 90          | 85          |
| Pressão, bar                                    | 2,5+0       | 2,5+1       | 2,0+0       |
| Consistência, %                                 | 11          | 11          | 11          |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t.a.s.       | *           | *           | *           |
| NaOH, kg/t.a.s.                                 | **          | **          | **          |
| MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t.a.s. | 2           | 2           | 2           |

\* Carga ajustada para obter alvura final desejada

\*\* Carga variável para ajuste de pH

O licor de branqueamento, contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e H<sub>2</sub>O, foi adicionado à polpa na temperatura ambiente. Após a mistura manual, a polpa foi transferida para os tubos de vidro e estes, acondicionados dentro da autoclave. Quando a temperatura interna atingiu a temperatura desejada, o sistema foi pressurizado com nitrogênio, e iniciou-se a contagem do tempo de reação. Ao final da reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise, e a polpa foi lavada com água destilada, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa, simulando a lavagem industrial em filtro lavador a vácuo com fator de diluição 2.0. Esse estágio foi feito em duplicata.

A fim de determinar a carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária para se atingir a alvura final desejada, foram feitos testes preliminares com várias dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.6. Métodos de Análise da Polpa e dos Efluentes do Branqueamento

As análises da polpa e dos efluentes do branqueamento foram efetuadas seguindo-se os procedimentos analíticos descritos na Tabela 13. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Tabela 13 - Procedimentos analíticos

| Parâmetro Analisado  | Metodologia                             |
|--|---|
| Confecção das folhas   | TAPPI T218 om-91                        |
| Alvura   | TAPPI T525 om-86                        |
| Viscosidade  | TAPPI T230 om-94                        |
| Ácidos hexenourônicos  | Vuorinen et al. (1999)                  |
| Teor de metais   | SCAN-CM 38:96                           |
| Lignina solúvel em ácido   | Goldschimid (1971)                      |
| Reversão de alvura   | TAPPI UM 200 (4 h, 105 ± 3 °C, 0% U.R.) |
| Titulação de soluções e residuais de ClO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> | Kraft (1967)                            |
| AOX  | SCAN-W9:89                              |
| DQO  | CPPA H.3                                |
| Cor  | CPPA H.5                                |
| COT  | Standard METHODS – 5310 - A             |

#### 3.6.1. Cálculo do Ganho de Alvura, Eficiência de Deslignificação e Seletividade

Os valores de ganho de alvura, eficiência de deslignificação, seletividade e reversão de alvura foram determinados através das equações 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

$$GA(\%) = A_f - A_i \quad (3)$$

em que:

$GA$  = ganho de alvura, % ISO;

$A_i$  = alvura inicial, % ISO; e

$A_f$  = alvura final, % ISO.

$$\dot{A}(\%) = \frac{(K_i - K_f)}{K_i} * 100 \quad (4)$$

em que:

$E$  = eficiência de deslignificação, %;

$K_i$  = número Kappa inicial; e

$K_f$  = número Kappa final.

$$S = \frac{\Delta k}{\Delta V} \quad (5)$$

em que:

$S$  = seletividade,  $cP^{-1}$ ;

$\dot{K}$  = unidades removidas do número Kappa; e

$\dot{V}$  = unidades removidas da viscosidade,  $cP$ .

### 3.6.2. Cálculo da Reversão de Alvura

Para se calcular a reversão de alvura utilizou-se o número de cor posterior, NCP, que foi obtido comparando-se as relações entre os coeficientes de absorção e de dispersão da luz, antes e após a reversão da alvura, de acordo com a Equação 6.

$$NCP = \left[ \left( \frac{K}{S} \right)_{DEPOIS} - \left( \frac{K}{S} \right)_{ANTES} \right] * 100 \quad (6)$$

sendo que:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (7)$$

em que:

$R$  = Alvura;

$K$  = Coeficiente de absorção de luz; e

$S$  = Coeficiente de dispersão de luz.

### 3.6.3. Cálculos dos Rendimentos da Pré-Deslignificação com Oxigênio e do Branqueamento

Os rendimentos nas etapas de pré-deslignificação com oxigênio e de branqueamento foram obtidos através de equações empíricas desenvolvidas no Laboratório de Celulose e Papel. Testaram-se variáveis como seqüência de branqueamento, cargas de reagentes e tempo e temperatura de reação. As equações utilizadas estão descritas nas Equações 8 e 9, para os rendimentos da pré-O<sub>2</sub> e do branqueamento, respectivamente.

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 - (0,0719 * \text{COT} + 0,9844) \quad (8)$$

em que:

COT = carga de COT, em kg/t, medida no filtrado da pré-O<sub>2</sub>.

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 - (0,0812 * \text{COT} + 1,913) \quad (9)$$

em que:

COT = carga de COT, em kg/t, medida no filtrado combinado do branqueamento.

### 3.7. Testes Físico-Mecânicos das Polpas

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI wd-97, com diferentes níveis de revoluções. Dessas amostras refinadas e também de uma amostra não-refinada de cada polpa, foram formadas folhas manuais, com gramatura de aproximadamente 60 g/m<sup>2</sup>, em uma formadora modelo TAPPI, fabricada pela REGMED.

Os testes relacionados a esforços de tração foram feitos em aparelho INSTRON, modelo 4202, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min, célula de carga de 1000 N e sistema computadorizado de aquisição e análise de dados.

Os testes de resistência ao rasgo, ao arrebentamento e à passagem de ar foram realizados em aparelhos Elmendorf, Müllen Tester e porosímetro Gurley, respectivamente.

Na Tabela 14, encontram-se os procedimentos utilizados na realização dos testes físico-mecânicos.

Tabela 14 - Procedimentos utilizados nos testes físico-mecânicos das polpas

| Teste  | Norma            |
|--|------------------|
| Gramatura  | TAPPI T410 om-88 |
| Espessura  | TAPPI T411 om-89 |
| Índice de rasgo  | TAPPI T414 om-82 |
| Índice de arrebentamento   | TAPPI T403 om-85 |
| Índice de tração, módulo de elasticidade específico, Alongamento e energia de deformação | TAPPI T494 om-81 |
| Resistência à passagem de ar   | TAPPI T460 om-88 |
| Volume específico aparente   | TAPPI T500 om-90 |
| Peso específico aparente   | TAPPI T220 om-88 |

### **3.8. Análises Estatísticas**

Os dados foram analisados estatisticamente por meio de análise de variância e de regressão, conforme o caso. Nos casos em que o interesse não foi comparar todos os possíveis pares de médias, e sim pares planejados previamente, utilizou-se o teste da diferença mínima significativa de Fisher (LSD – “*Least Significant Difference*”), conforme apresentado por Steel et al. (1997). Quando o interesse foi comparar equações de regressão linear nos parâmetros, utilizou-se o teste F para identidade de modelos, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1999). Na comparação de equações de regressão não-linear nos parâmetros, utilizou-se o teste F para identidade de modelos, conforme metodologia apresentada por Regazzi e Silva (2004).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste estudo foi realizada uma lixiviação ácida nos cavacos de eucalipto antes do cozimento, com o objetivo de avaliar seus impactos durante o processo de fabricação de celulose, incluindo cozimento, branqueamento e propriedades físicas da polpa.

Inicialmente, fizeram-se estudos de otimização das condições de lixiviação ácida dos cavacos, levando em consideração, principalmente, a remoção de metais e de matéria orgânica.

### **4.1. Lixiviação Ácida dos Cavacos**

#### **4.1.1. Otimização das Condições de Lixiviação**

Para a avaliação da eficácia da lixiviação, primeiramente foram quantificados sete elementos dos cavacos (Tabela 15): ferro, manganês e cobre foram analisados em função de sua influência na decomposição de agentes de branqueamento, acarretando maior consumo e conseqüente degradação das fibras; magnésio, em função do efeito protetor nos estágios de branqueamento com reagentes derivados do oxigênio; cálcio, cloreto e potássio, devido aos seus efeitos de incrustações e corrosão em diversos setores das fábricas de celulose e papel. Os resultados das concentrações dos metais na madeira, com duas repetições, encontram-se no Quadro 1A, Apêndice A.

Tabela 15 - Concentrações de elementos nos cavacos originais utilizados no estudo de lixiviação

| <b>Concentração de metais nos cavacos (mg/kg)</b> |           |           |           |           |          |           |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| <b>Cu</b>   | <b>Mg</b> | <b>Fe</b> | <b>Ca</b> | <b>Mn</b> | <b>K</b> | <b>Cl</b> |
| 3,69  | 65,43     | 9,62      | 151,3     | 26,44     | 323,5    | 556       |

Foram avaliadas as variáveis tempo, temperatura e pH durante a lixiviação dos cavacos. A Tabela 16 apresenta as concentrações médias de cada metal e de COT nos filtrados das lixiviações efetuadas em cada condição.

Com base nos resultados das análises de variância (ANOVA) dos dados de concentração de metais e COT, detectou-se que existe interação tripla significativa ( $P < 0,01$ ) entre os fatores temperatura, pH e tempo, para COT, cloreto e os metais Cu e Fe. Para Mn, todos os efeitos foram significativos ( $P < 0,05$ ), exceto a interação tripla ( $P > 0,05$ ). Para Mg e K, somente os efeitos de pH e de tempo foram significativos ( $P < 0,01$ ). Para cálcio foram significativos somente os efeitos principais de temperatura ( $P < 0,05$ ), pH ( $P < 0,01$ ) e tempo ( $P < 0,01$ ). Nos casos em que existe interação, significa que o comportamento de um fator depende dos níveis do outro fator, não podendo ser estudado isoladamente. Para facilitar a discussão, foi feita uma análise gráfica, envolvendo os três fatores, conforme apresentado nas Figuras 5 a 10. Os resultados experimentais, com duas repetições, estão apresentados no Quadro 3A (Apêndice A).

Tabela 16 - Valores médios das concentrações de metais e COT nos filtrados da lixiviação ácida

| #<br>Amostra | TRATAMENTOS |     |              | CONCENTRAÇÃO (mg/kg) |       |      |       |       |        |       |         |
|--------------|-------------|-----|--------------|----------------------|-------|------|-------|-------|--------|-------|---------|
|              | T<br>(°C)   | pH  | Tempo<br>(h) | Cu                   | Mg    | Fe   | Ca    | Mn    | K      | Cl    | COT     |
| 1            | 50          | 1,5 | 5            | 3,35                 | 57,30 | 2,40 | 68,70 | 20,11 | 182,05 | 46,35 | 1210,50 |
| 2            | 50          | 2   | 5            | 2,66                 | 57,90 | 0,70 | 81,05 | 18,22 | 173,40 | 56,70 | 873,20  |
| 3            | 50          | 2,5 | 5            | ND                   | 46,20 | 0,15 | 73,80 | 14,83 | 163,65 | 55,64 | 891,25  |
| 4            | 70          | 1,5 | 5            | 3,20                 | 56,60 | 4,30 | 57,20 | 23,67 | 184,70 | 42,69 | 1233,50 |
| 5            | 70          | 2   | 5            | 3,10                 | 56,70 | 1,95 | 69,65 | 20,28 | 184,05 | 56,76 | 1012,60 |
| 6            | 70          | 2,5 | 5            | 0,40                 | 47,40 | ND   | 74,55 | 15,11 | 166,95 | 64,68 | 872,65  |
| 7            | 90          | 1,5 | 5            | 4,03                 | 61,90 | 4,65 | 65,40 | 24,50 | 184,60 | 76,55 | 4560,50 |
| 8            | 90          | 2   | 5            | 2,11                 | 61,60 | 3,45 | 86,75 | 22,44 | 182,50 | 63,57 | 2756,00 |
| 9            | 90          | 2,5 | 5            | 0,37                 | 52,90 | 0,40 | 84,75 | 17,39 | 175,20 | 69,81 | 2873,50 |
| 10           | 50          | 1,5 | 3            | 1,86                 | 52,40 | 1,25 | 55,65 | 20,83 | 188,55 | 37,45 | 770,90  |
| 11           | 70          | 1,5 | 3            | 2,70                 | 49,40 | 1,35 | 55,80 | 18,89 | 173,85 | 41,78 | 1061,85 |
| 12           | 90          | 1,5 | 3            | 2,79                 | 55,30 | 3,75 | 61,65 | 22,33 | 192,65 | 68,04 | 3281,00 |
| 13           | 50          | 2   | 3            | 1,80                 | 52,80 | 1,00 | 73,05 | 18,44 | 171,65 | 44,48 | 630,75  |
| 14           | 70          | 2   | 3            | 1,70                 | 51,40 | 1,15 | 71,90 | 18,39 | 172,55 | 43,73 | 539,35  |
| 15           | 90          | 2   | 3            | 3,22                 | 58,90 | 2,50 | 86,25 | 21,22 | 182,10 | 42,08 | 2440,00 |
| 16           | 50          | 2,5 | 3            | 0,62                 | 42,60 | 0,30 | 72,10 | 13,89 | 160,15 | 60,04 | 1076,05 |
| 17           | 70          | 2,5 | 3            | 0,80                 | 43,40 | ND   | 72,50 | 13,72 | 159,85 | 43,61 | 597,30  |
| 18           | 90          | 2,5 | 3            | 1,30                 | 36,60 | 0,40 | 66,90 | 11,56 | 144,50 | 42,53 | 2408,50 |
| 19           | 50          | 1,5 | 1            | 2,85                 | 40,90 | 0,65 | 49,10 | 14,83 | 154,80 | 33,03 | 370,05  |
| 20           | 70          | 1,5 | 1            | 2,80                 | 39,70 | 1,20 | 47,45 | 14,44 | 151,60 | 54,04 | 280,65  |
| 21           | 90          | 1,5 | 1            | 3,47                 | 45,50 | 1,25 | 53,15 | 17,67 | 167,05 | 46,61 | 1018,80 |
| 22           | 50          | 2   | 1            | 3,41                 | 40,50 | 2,75 | 65,75 | 15,94 | 160,55 | 46,13 | 404,05  |
| 23           | 50          | 2,5 | 1            | 1,05                 | 36,70 | 0,30 | 54,80 | 11,39 | 145,95 | 44,73 | 359,75  |
| 24           | 70          | 2   | 1            | ND                   | 38,90 | 2,70 | 56,75 | 12,50 | 146,40 | 36,81 | 217,85  |
| 25           | 70          | 2,5 | 1            | 1,00                 | 36,10 | 0,45 | 65,00 | 12,11 | 141,70 | 34,63 | 271,30  |
| 26           | 90          | 2   | 1            | 1,12                 | 43,00 | 1,85 | 64,90 | 15,56 | 150,95 | 37,74 | 947,10  |
| 27           | 90          | 2,5 | 1            | 0,68                 | 32,80 | 0,25 | 63,50 | 10,94 | 144,75 | 42,69 | 996,80  |

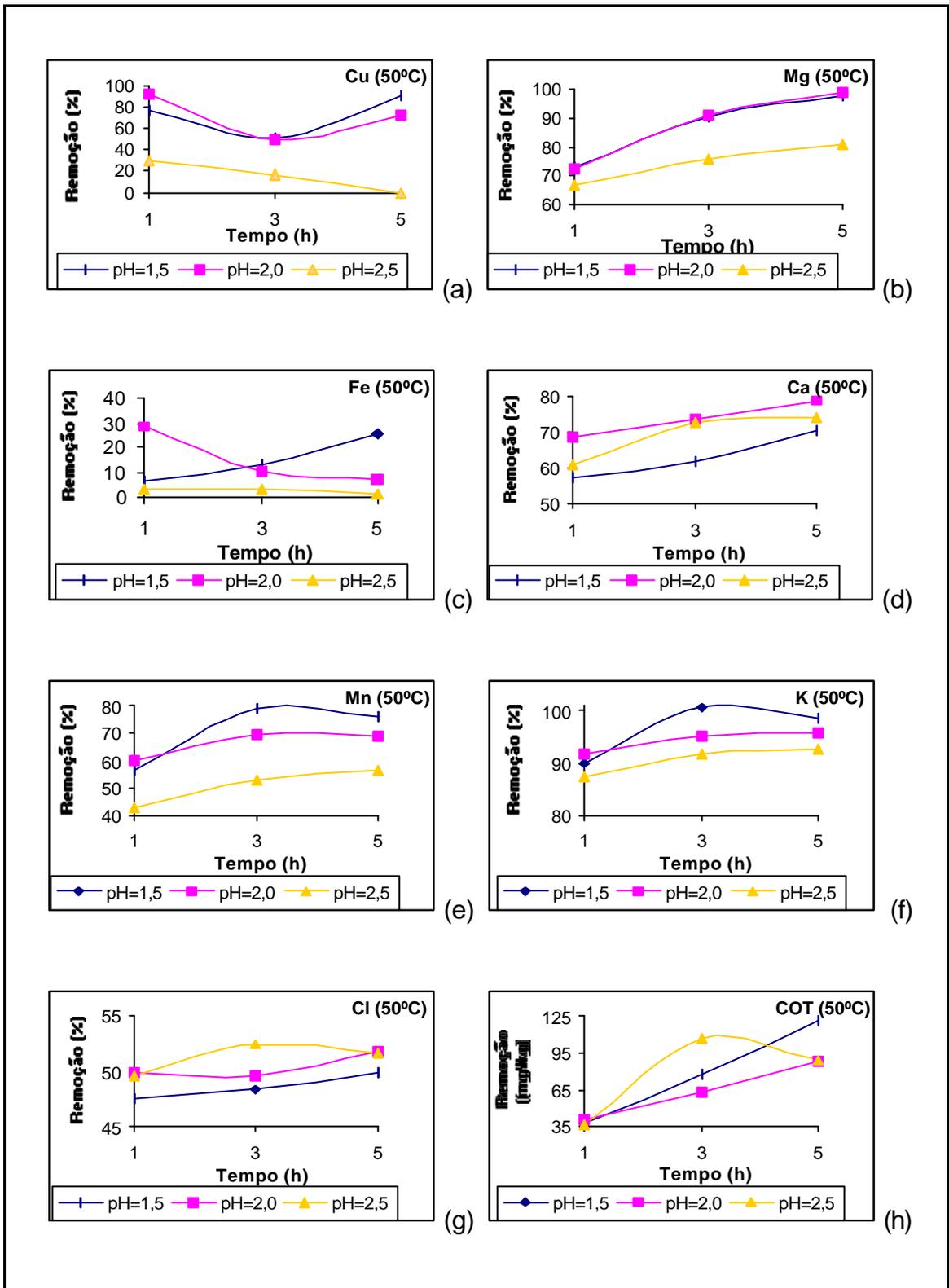


Figura 5 - Influência do tempo e do pH na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos a 50°C.

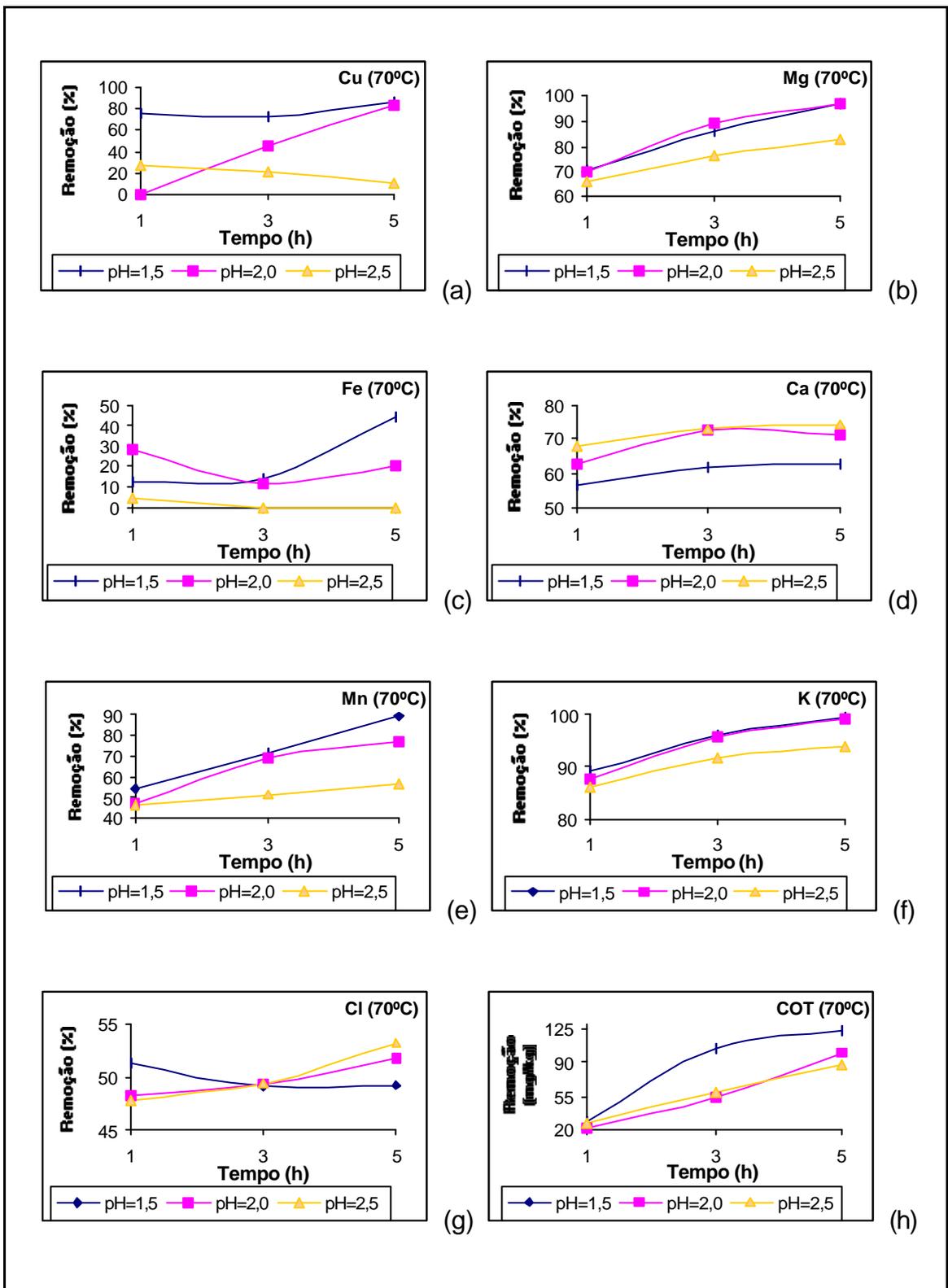


Figura 6 - Influência do tempo e do pH na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos a 70°C.

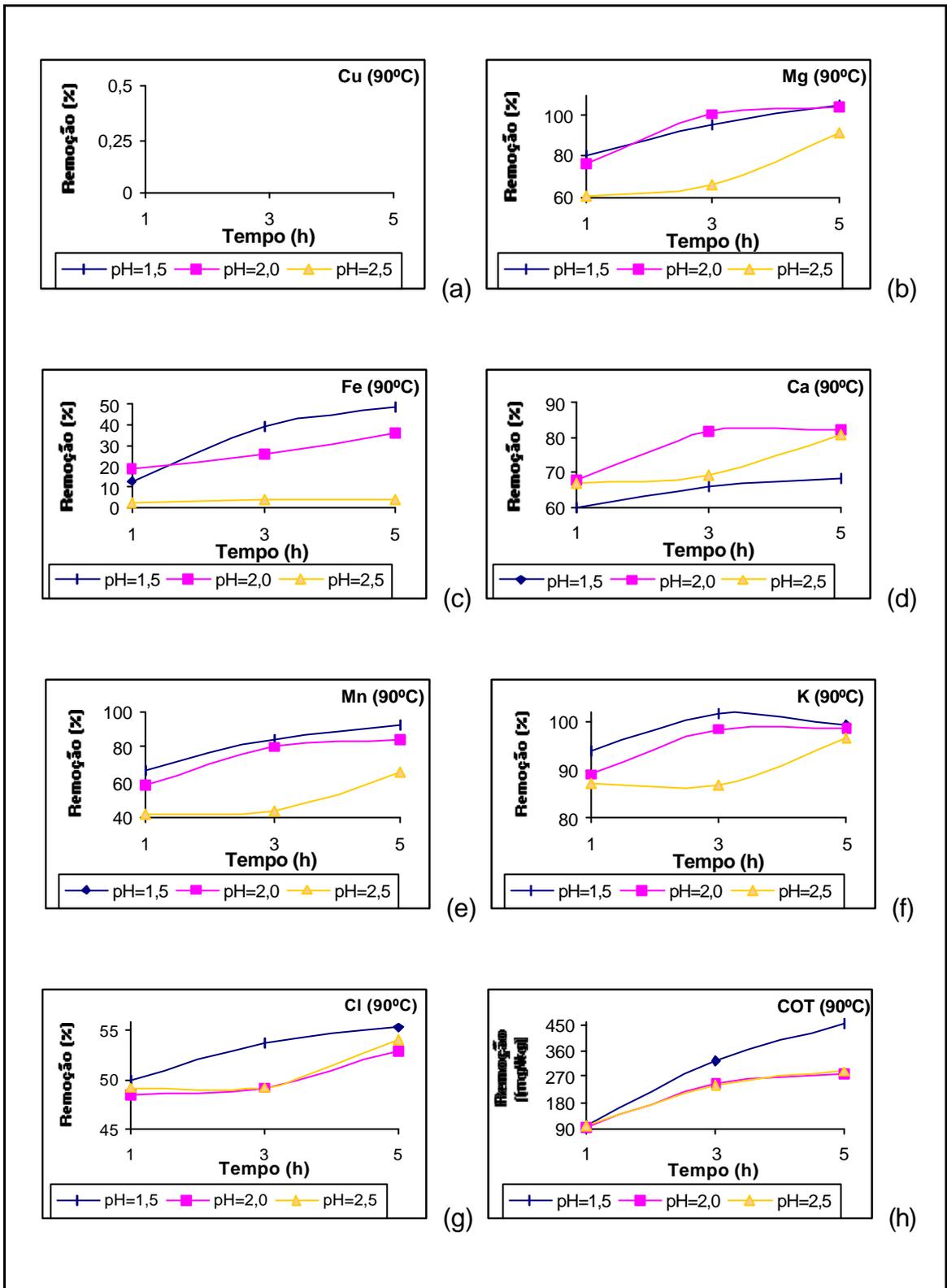


Figura 7 - Influência do tempo e pH na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos a 90°C.

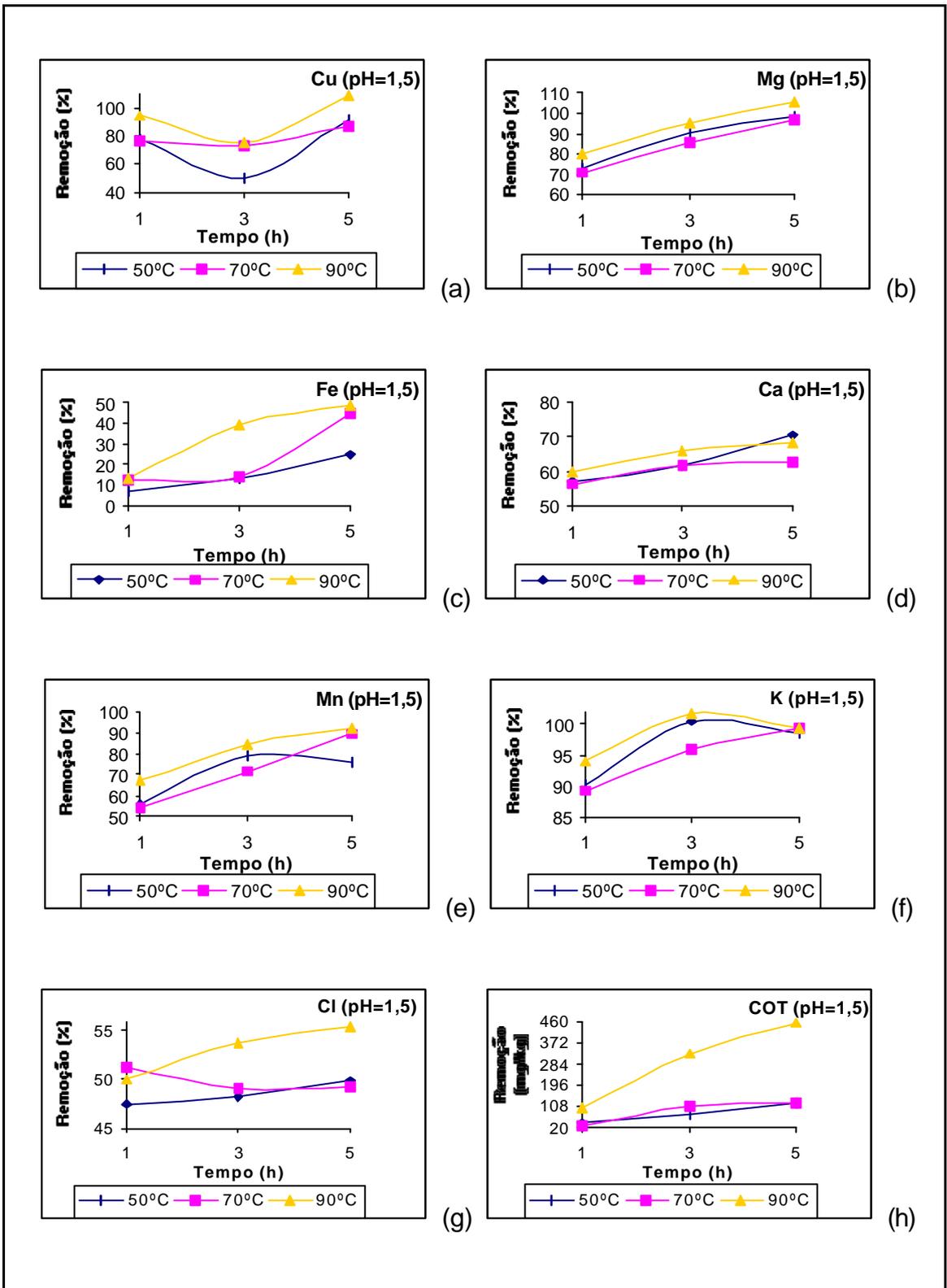


Figura 8 - Influência do tempo e da temperatura na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos em pH 1,5.

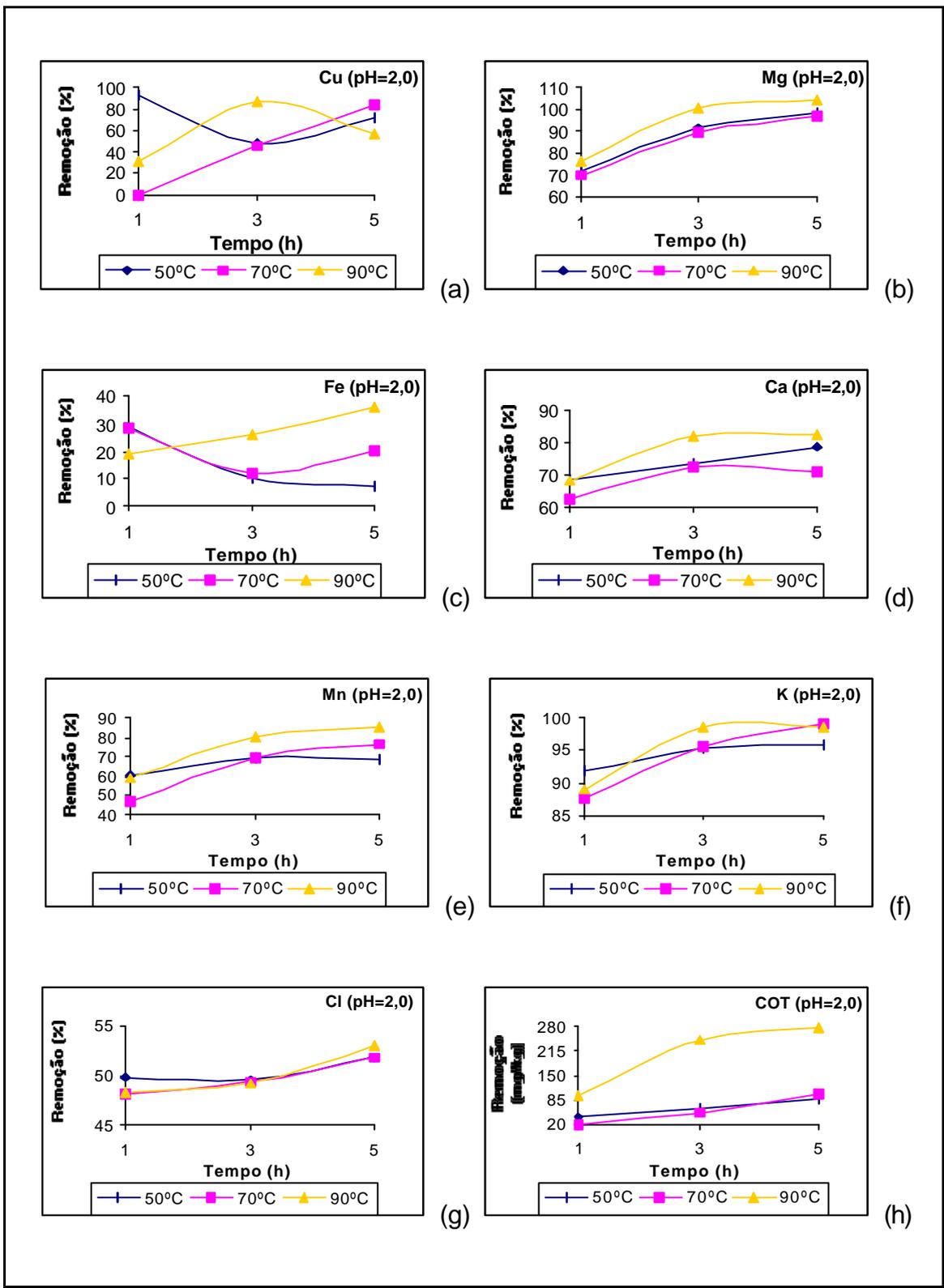


Figura 9 - Influência do tempo e da temperatura na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos em pH 2,0.

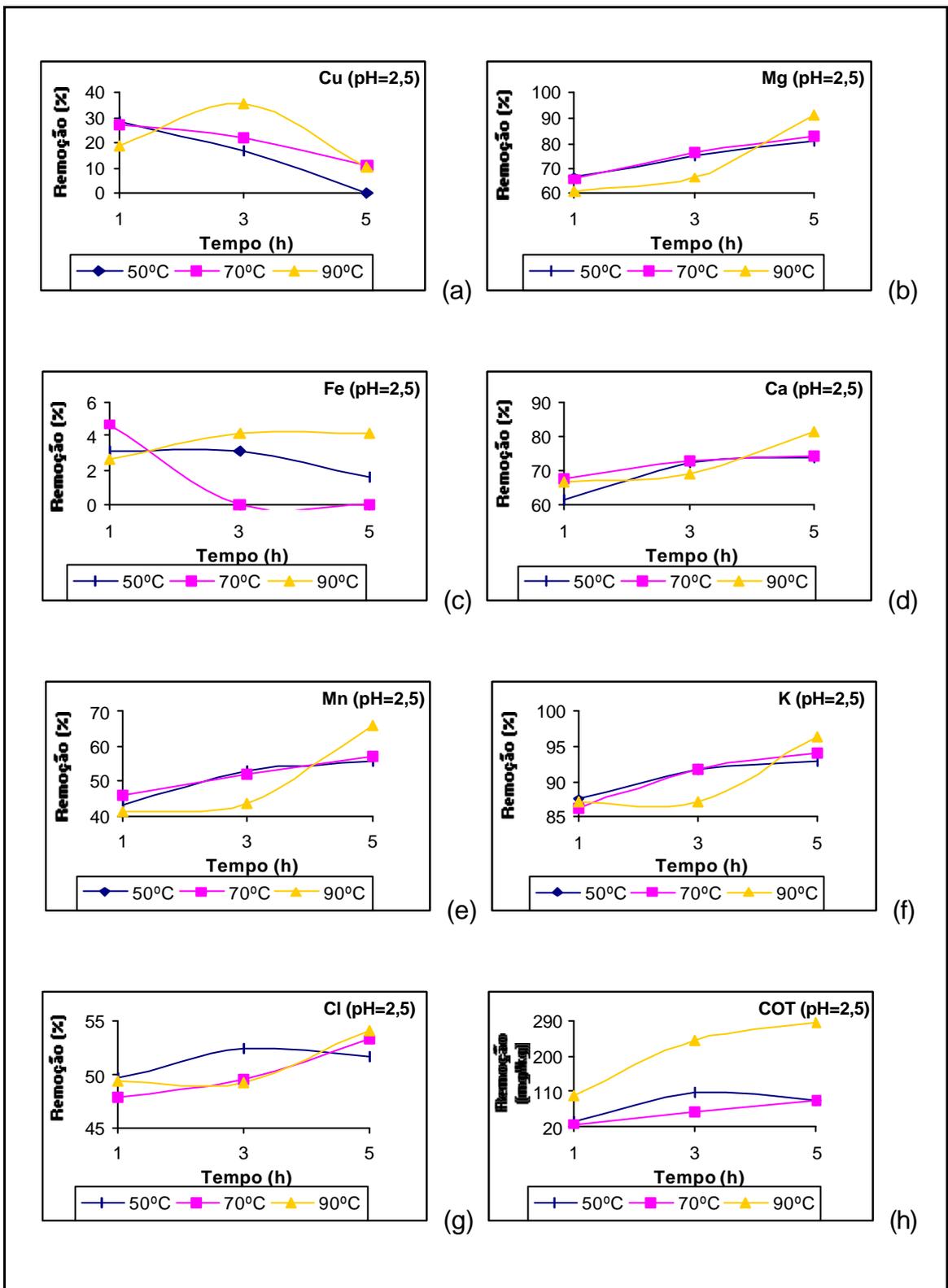


Figura 10 - Influência do tempo e da temperatura na remoção de metais e COT durante a lixiviação ácida de cavacos em pH 2,5.

De posse desses resultados, decidiu-se efetuar a lixiviação nas condições médias que foram testadas, ou seja, 3 h, 70 °C e pH 2,0. Do ponto de vista de remoção de metais, o pH em que houve o melhor resultado foi 1,5; entretanto, ao analisar a perda de matéria orgânica, verificou-se que ela foi bem maior em pH 1,5 que em pH 2,0. Considerando-se que em pH 2,0 a remoção de metais foi significativa, superando 60% para a maioria dos metais, decidiu-se pelo pH 2,0 para dar continuidade ao estudo.

No caso do tempo, para se obter uma maior remoção, a escolha seria cinco horas de reação, todavia é o tempo em que se tem a maior perda de matéria orgânica. O fato de que com três horas de reação a remoção de metais já ter sido bastante expressiva não foi o único motivo que levou à sua escolha. Consideraram-se também as questões práticas, no que diz respeito à viabilidade de implantação da lixiviação industrialmente, uma vez que o tempo de residência de cinco horas implicaria em dispendiosos investimentos.

A escolha da temperatura de 70 °C foi baseada, principalmente, na análise da perda de matéria orgânica, que foi mínima nessa temperatura, e no fato de outros estudos também indicarem ser esta temperatura a mais adequada para o processo de lixiviação (LINDGREN et al., 2002; LUNDQVIST et al., 2005a; LUNDQVIST et al., 2005b).

Como pode ser inferido da discussão acima (Figuras 5 a 10), a remoção de metais foi suficientemente grande, mas deve ser mencionado que cerca de 11% dos metais lixiviados permaneceram nos cavacos. Embora eles tenham sido secados para remover o excesso da solução contendo os metais lixiviados, o teor de umidade permaneceu próximo de 50%. Portanto, a efetiva lixiviação de metais é cerca de 11% menor do que a visualizada nas figuras citadas, já que metais lixiviados foram carregados junto com a umidade dos cavacos. Na Figura 11 é apresentada a remoção efetiva de metais nas condições escolhidas para se trabalhar, em comparação com a remoção alcançada com a lixiviação.

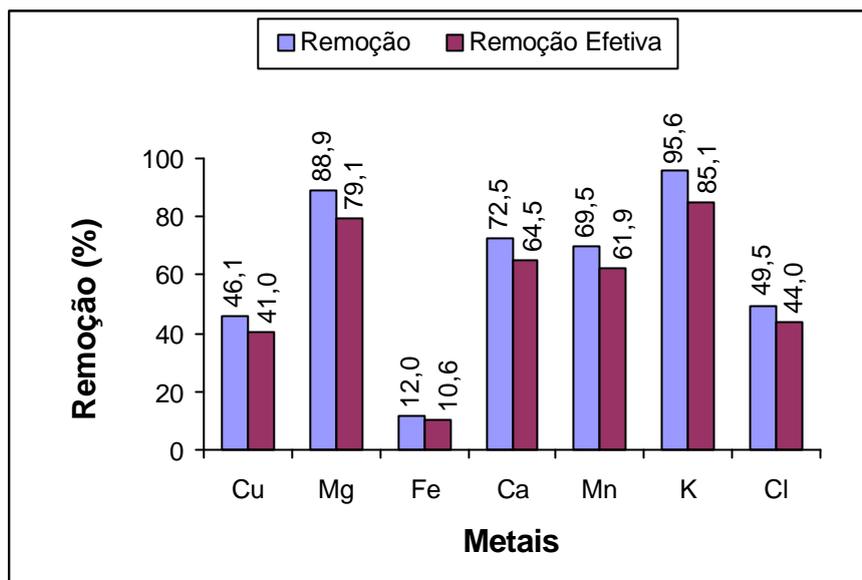


Figura 11 - Remoção efetiva de metais nas condições escolhidas para efetuar a Lixiviação: 3 h, 70 °C e pH 2,0.

A maior remoção alcançada foi a de potássio, mais de 85%. Esse resultado é importante, pois esse elemento pode contribuir para a formação de depósitos / entupimentos na caldeira de recuperação, através da redução da temperatura de fusão das cinzas carregadas com os gases de combustão. Esse problema é ainda agravado na presença de cloreto, que teve sua concentração reduzida em quase 50%, sugerindo uma redução nas paradas não programadas da caldeira de recuperação para limpeza.

A remoção de cálcio (cerca de 65%) também foi bastante significativa. Tal fato é muito positivo, já que a presença desse metal em altas concentrações favorece a formação de depósitos na planta de branqueamento, na forma de oxalato e carbonato de cálcio, e, de acordo com Silva et al. (2002), as incrustações de oxalato de cálcio são as mais duras e difíceis de serem removidas. A remoção de cálcio merece destaque também devido à sua influência no circuito de recuperação, sobretudo nas plantas de evaporação. A redução da concentração de cálcio solúvel no licor preto evita a superconcentração de sais de sódio nos primeiros efeitos da planta de evaporação, impedindo, assim, a precipitação massiva de sais como o bicarbonato de sódio, que acarreta incrustações, reduz os coeficientes de troca térmica e compromete a continuidade operacional das plantas (VERRILL; FREDERICK JR., 2005).

As remoções de manganês e cobre foram em torno de 60 e 40%, respectivamente. Esses dois metais de transição têm efeitos bastante negativos no branqueamento ECF e TCF, uma vez que catalisam a decomposição de reagentes à base de oxigênio.

A remoção de magnésio foi significativa (~80%). No entanto, deve ser ressaltado que essa remoção traz prejuízos, já que a presença desse metal é positiva no branqueamento da polpa com oxigênio e peróxido de hidrogênio, onde ele minimiza a degradação dos carboidratos.

A remoção do ferro foi pouco expressiva (aproximadamente 10%), mas esse metal se encontra em pequenas quantidades na madeira, em comparação com outros metais, não sendo inferior apenas à concentração de cobre, como pode ser verificado na Tabela 15. A baixa remoção desse metal é devida, principalmente, ao fato de ele se encontrar complexado aos componentes da madeira, o que já havia sido observado por Colodette e Dence (1989).

É esperado que, com tamanha remoção desses elementos durante a lixiviação ácida, suas entradas nas linhas operacionais seja menor, diminuindo as concentrações nas correntes do processo. Em conseqüência, é razoável esperar que se tenham menores problemas de entupimentos e corrosão na caldeira de recuperação devido, por exemplo, à substancial diminuição na entrada de K e cloreto (ULMGREN, 1997).

Observa-se na Tabela 17 que a lixiviação ácida não degradou os carboidratos da madeira, estando em conformidade com os resultados obtidos por Brelid (2002), que encontrou pequenas quantidades de carboidratos no filtrado da lixiviação conduzida a 100 °C.

Tabela 17 - Características das duas madeiras antes do cozimento

|                       | Referência | Lixiviada |
|-----------------------|------------|-----------|
| Glicanas (%)          | 51,80      | 53,06     |
| Xilanas (%)           | 10,04      | 9,85      |
| Galactanas (%)        | 1,32       | 1,13      |
| Arabinanas (%)        | 0,51       | 0,39      |
| Mananas (%)           | 1,18       | 0,80      |
| Lignina Solúvel (%)   | 4,17       | 4,37      |
| Lignina Insolúvel (%) | 23,19      | 22,71     |
| Lignina total (%)     | 27,36      | 27,07     |
| Acetilas (%)          | 2,44       | 2,39      |
| Ácidos urônicos (%)   | 5,36       | 5,32      |
| Extrativos (%)        | 2,31       | 1,96      |
| Cu (mg/kg)            | 3,69       | 2,18      |
| Mg (mg/kg)            | 65,43      | 12,89     |
| Fe (mg/kg)            | 9,62       | 8,60      |
| Ca (mg/kg)            | 151,33     | 49,48     |
| Mn (mg/kg)            | 26,44      | 10,07     |
| K (mg/kg)             | 323,55     | 33,00     |
| Cl (mg/kg)            | 556,20     | 285,89    |

## 4.2. Cozimento Kraft Convencional

Todos os cozimentos foram realizados nas mesmas condições, à exceção da carga de álcali, que foi variada, a fim de determinar a carga ótima necessária para se atingir um número kappa de  $17 \pm 0,5$  em ambas as polpas, a de referência, e a que foi preparada a partir de cavacos lixiviados. A partir desse ponto, tudo o que diz respeito à polpa produzida com os cavacos não lixiviados vai ser tratado como referência (Ref), e o que se refere à polpa originada dos cavacos lixiviados, tratado como lixiviado (Lix).

Na Figura 12 são apresentados os resultados de número kappa obtidos para as quatro cargas diferentes de álcali ativo, 16, 18, 20 e 22%, expressos como NaOH, enquanto na Figura 13 é apresentada a relação do número kappa com o rendimento depurado.

Os dados apresentados na Figura 13 indicam não haver diferença entre os rendimentos depurados das polpas obtidas de cavacos lixiviados e não lixiviados, ao número kappa de 17 (valor estimado: = 53,2%). Essa diferença seria de cerca de meia unidade para um número kappa 19 e de uma unidade para kappa 21, em favor dos cavacos lixiviados.

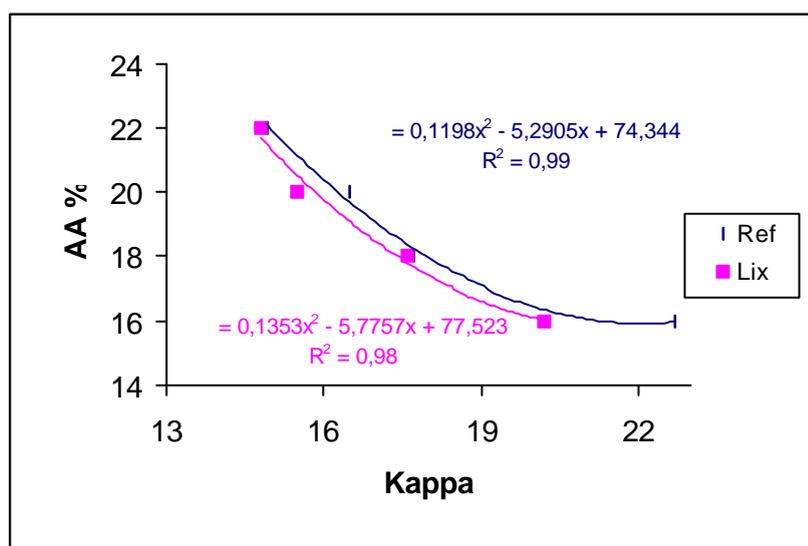


Figura 12 - Teor de álcali ativo em função do número kappa.

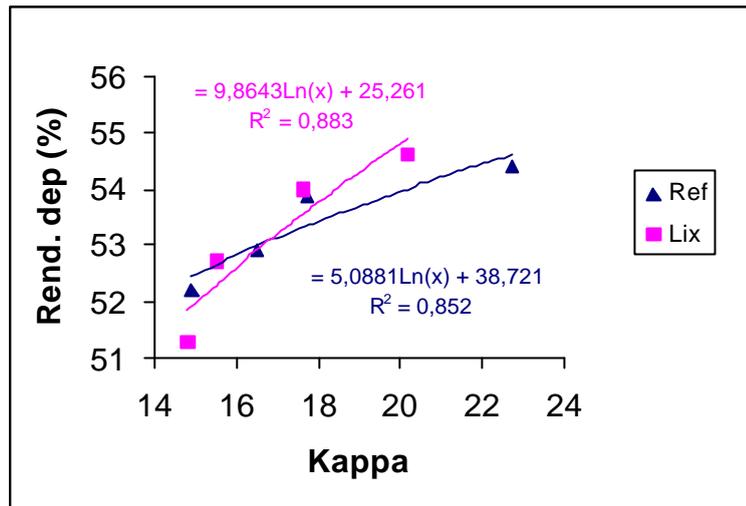


Figura 13 - Rendimento depurado no cozimento em função do número kappa.

Como foi preestabelecido que o cozimento para a produção de polpa marrom seria realizado para um número kappa de  $17 \pm 0,5$ , foram estabelecidas cargas de 18,0 e 18,5% (como NaOH) de álcali ativo para cozimento dos cavacos lixiviados e de referência, respectivamente (Figura 12).

Os resultados experimentais de rendimento depurado e número kappa das polpas marrons, com oito repetições, estão apresentados no Quadro 4A (Apêndice A), e os resultados médios, na Tabela 18, que contém também os valores médios de viscosidade e alvura dessas popas. Para viscosidade e alvura, na comparação das médias, foi utilizado o teste da diferença mínima significativa de Fisher (LSD), uma vez que se tinham mais médias, mas o interesse foi apenas na comparação apresentada.

Tabela 18 - Resultados do cozimento Kraft convencional até número kappa  $17 \pm 0,5$

| Parâmetro             | Cavacos de Referência | Cavacos Lixiviados |
|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Álcali ativo (% NaOH) | 18,5                  | 18,0               |
| Rend. Depurado (%)    | 53,4 <sup>b</sup>     | 54,1 <sup>a</sup>  |
| Número kappa          | 17,3 <sup>a</sup>     | 16,9 <sup>b</sup>  |
| Viscosidade (mPa.s)   | 57,3 <sup>b</sup>     | 62,3 <sup>a</sup>  |
| Alvura (%ISO)         | 36,2 <sup>a</sup>     | 33,0 <sup>b</sup>  |

Na segunda e terceira linhas,  $a > b$  pelo teste F ( $P < 0,05$ ). Na quarta e quinta linhas,  $a > b$  pelo teste LSD ( $P < 0,05$ ).

Pode-se notar que a lixiviação ácida dos cavacos teve efeito positivo na taxa de deslignificação, bem como no rendimento depurado do cozimento.

Na Figura 14, são apresentados os rendimentos da lixiviação, do cozimento e total. Como se observa nessa figura, há uma perda de rendimento de 1,8% durante a etapa de lixiviação, mas esse prejuízo é compensado por maior rendimento na etapa de cozimento. Assim, não se verificaram variações significativas entre os rendimentos depurados totais dos cavacos de referência e lixiviados.

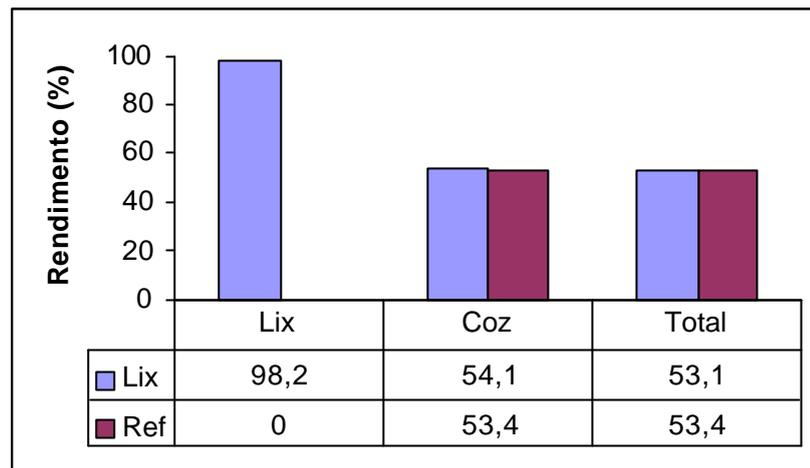


Figura 14 - Rendimentos após o cozimento em número kappa  $17 \pm 0,5$  (Lix - rendimento da lixiviação; Coz - Rendimento referente apenas ao cozimento; e Total - rendimento global, considerando-se a perda de massa na lixiviação).

A alvura da polpa marrom lixiviada foi menor que a da polpa de referência, entretanto, analisando-se as viscosidades das polpas marrons (Tabela 18), nota-se que, apesar de a polpa lixiviada possuir valor de número kappa um pouco menor que a polpa de referência, a viscosidade apresentou um valor mais elevado, indicando que o cozimento foi mais seletivo.

Os teores médios de metais medidos nas polpas marrons estão descritos na Tabela 19, e os dados experimentais, com duas repetições, estão apresentados no Quadro 5A (Apêndice A).

Tabela 19 - Concentrações de metais nas polpas não-branqueadas

| Polpa | Concentração de Metais nas Polpas Marrons (ppm) |      |       |      |       |        |
|-------|---|------|-------|------|-------|--------|
|       | Cu  | Mg   | Fe    | Ca   | Mn    | K      |
| Ref   | 5,37  | 5,79 | 36,18 | 2324 | 13,09 | 192,78 |
| Lix   | 4,48  | 5,73 | 21,84 | 2267 | 8,66  | 67,49  |

Partindo da remoção efetiva de metais durante a lixiviação, já apresentada na Figura 11, e considerando os rendimentos totais durante o cozimento kraft dos cavacos (Figura 14), pode-se fazer uma estimativa do teor de metais nas polpas marrons, no caso de não haver nenhuma remoção de metais, ou contaminação, durante o processo de cozimento. Nesse caso

hipotético, os teores estimados de metais nas polpas marrons seriam os apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Concentração hipotética de metais nas polpas não-branqueadas

| Polpa | Concentração de Metais nas Polpas Marrons (ppm) |        |       |        |       |       |
|-------|---|--------|-------|--------|-------|-------|
|       | Cu  | Mg     | Fe    | Ca     | Mn    | K     |
| Ref   | 6,91  | 122,53 | 18,01 | 283,39 | 49,51 | 605,9 |
| Lix   | 4,03  | 25,30  | 15,92 | 99,40  | 18,97 | 89,18 |

Comparando esses valores com as concentrações reais dos metais nas polpas marrons, pode-se ter uma idéia de como cada metal se comporta durante o processo de cozimento. Os teores de ferro e cálcio revelam que houve contaminação da polpa com esses metais durante o cozimento, provavelmente provenientes dos equipamentos e da água utilizada. Mesmo com uma concentração muito pequena na madeira, cerca de 30% do cobre foi removido durante o cozimento, no caso do cozimento de referência. Nota-se, assim, no cozimento dos cavacos lixiviados, uma contaminação estimada em 10% do teor hipotético caso o metal fosse inerte durante o cozimento.

No caso dos metais manganês e potássio, ambos foram removidos a uma taxa bastante elevada durante o cozimento convencional (75% e 70%, respectivamente). No cozimento dos cavacos lixiviados, o teor de potássio diminuiu cerca de 25%, enquanto o manganês teve uma remoção adicional de mais de 50%. Em relação ao magnésio, os teores reais se igualaram nas duas polpas após o cozimento, dando um forte indicativo de que a lixiviação ácida dos cavacos não tem nenhuma interferência no perfil de concentração desse metal ao longo do processo de fabricação de celulose.

### 4.3. Deslignificação com Oxigênio

O controle dos metais de transição é muito importante para a seletividade da etapa de deslignificação com oxigênio, uma vez que o peróxido de hidrogênio é um intermediário nesta etapa, e sua decomposição catalítica forma radicais hidroxila que podem atacar os polissacarídeos, trazendo resultados prejudiciais (GULLICHSEN, 2000).

Neste estudo, foi avaliado o efeito da lixiviação ácida dos cavacos no desempenho da deslignificação com oxigênio, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 21. Nos Quadros 6A a 9A do Apêndice A é apresentado um resumo das condições e dos resultados da pré-deslignificação com oxigênio e do branqueamento. O Quadro 10A do Apêndice A contém todos os dados experimentais de análise das polpas, obtidos com duas repetições.

Para cada variável, foi feita uma análise da variância incluindo todos os tratamentos a ela associados, e as Tabelas 20, 22, 24 e 25 contêm apenas as comparações de interesse feitas pelo teste LSD.

Tabela 21 - Resumo dos resultados obtidos com a deslignificação com oxigênio

| POLPAS | Kappa             |                  | Alvura (% ISO)    |                   | Viscosidade (mPa.s) |                   | Ac. Hexenurônico (mmol/kg) |                    |
|--------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|----------------------------|--------------------|
|        | Polpa Marrom      | Pré-O2           | Polpa Marrom      | Pré-O2            | Polpa Marrom        | Pré-O2            | Polpa Marrom               | Pré-O2             |
| Ref    | 17,3 <sup>a</sup> | 9,7 <sup>a</sup> | 36,2 <sup>a</sup> | 51,1 <sup>b</sup> | 57,3 <sup>b</sup>   | 32,4 <sup>b</sup> | 58,12 <sup>a</sup>         | 54,15 <sup>a</sup> |
| Lix    | 16,9 <sup>b</sup> | 9,3 <sup>b</sup> | 33,0 <sup>b</sup> | 52,2 <sup>a</sup> | 62,3 <sup>a</sup>   | 32,8 <sup>a</sup> | 56,77 <sup>b</sup>         | 51,79 <sup>b</sup> |

Em cada coluna, a > b pelo teste LSD (P < 0,05).

Os resultados apresentados na Tabela 21 indicam que a redução do número kappa foi maior no caso da polpa lixiviada (44,8%), em comparação com a de referência (43,9%) e que o ganho de alvura foi 4,3% maior na polpa lixiviada, evidenciando que a lixiviação gerou uma polpa mais fácil de ser branqueada. Esse resultado pode ser explicado pelo menor teor de ácidos hexenurônicos presentes na polpa marrom lixiviada (56,8 mmol/kg) em

comparação com a de referência (58,1 mmol/kg), respectivamente. Como o oxigênio não reage com os ácidos hexenurônicos gerados durante o processo de polpação, pode ser essa a explicação para a maior eficiência de deslignificação da polpa lixiviada, em comparação com a de referência.

O menor teor de metais de transição na polpa marrom lixiviada em relação à de referência e, conseqüentemente, a menor decomposição do peróxido de hidrogênio, formado durante a deslignificação com oxigênio, são, provavelmente, a explicação para o maior ganho de alvura da polpa lixiviada.

Era esperado que, assim como no caso do ganho de alvura, o menor teor de metais de transição na polpa marrom lixiviada fosse benéfico em relação à viscosidade da polpa após a pré-O<sub>2</sub>, uma vez que a formação de radicais derivados da decomposição do peróxido seria menos acentuada e ter-se-ia, portanto, menor degradação dos carboidratos. A análise da viscosidade, entretanto, apontou queda cerca de 4% maior no caso da polpa lixiviada, indicando maior degradação dos carboidratos nesse estágio, embora a viscosidade final ainda tenha permanecido maior nessa polpa.

#### **4.4. Branqueamento das Polpas**

As polpas marrons originadas dos cavacos de referência e daqueles lixiviados em ácido foram pré-deslignificadas com oxigênio e, então, branqueadas, empregando-se três diferentes seqüências: AZDP, utilizando 0,5 e 2 % de ClO<sub>2</sub>, como Cl<sub>2</sub>, no estágio D (Seqüência 1 e Seqüência 2); e A/Z/EDP (Seqüência 3). As cargas de cloro ativo total (CAT) utilizadas no branqueamento e a alvura final das polpas branqueadas pelas três seqüências estão apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 - Alvura final e CAT utilizado nos branqueamentos das polpas pelas três diferentes seqüências

| Polpa         | Seqüência 1 |       | Seqüência 2 |       | Seqüência 3 |       |
|---------------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
|               | REF         | LIX   | REF         | LIX   | REF         | LIX   |
| *CAT, kg/t    | 69,7        | 30,94 | 43,8        | 35,49 | 54,53       | 50,67 |
| Alvura, % ISO | 88.0        | 87.6  | 89.9        | 90.5  | 90.5        | 90.5  |

\*CAT :  $\text{ClO}_2$  (como cloro) +  $2,09 \text{ H}_2\text{O}_2$  +  $4,3 * \text{O}_3$

Na Tabela 23, são apresentados os perfis de alvura durante o branqueamento das polpas pelas três seqüências estudadas. A seqüência 1 tinha como objetivo atingir alvura de  $88,0 \pm 0,5$  %ISO, enquanto a meta das seqüências 2 e 3 era uma alvura de  $90,0 \pm 0,5$  %ISO.

Tabela 23 - Perfis de alvura (% ISO) das polpas ao longo do branqueamento

| Polpa | Seqüência 1       |                   |                   |                   | Seqüência 2       |                   |                   |                   | Seqüência 3       |                   |                   |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|       | A                 | Z                 | D                 | P                 | A                 | Z                 | D                 | P                 | A/Z/E             | D                 | P                 |
| REF   | 52,4 <sup>b</sup> | 67,8 <sup>b</sup> | 74,0 <sup>b</sup> | 88,0 <sup>a</sup> | 52,4 <sup>b</sup> | 67,8 <sup>b</sup> | 84,8 <sup>b</sup> | 89,9 <sup>b</sup> | 68,0 <sup>b</sup> | 87,8 <sup>b</sup> | 90,5 <sup>a</sup> |
| LIX   | 54,3 <sup>a</sup> | 70,8 <sup>a</sup> | 76,1 <sup>a</sup> | 87,6 <sup>a</sup> | 54,3 <sup>a</sup> | 70,8 <sup>a</sup> | 86,3 <sup>a</sup> | 90,5 <sup>a</sup> | 71,3 <sup>a</sup> | 89,4 <sup>a</sup> | 90,5 <sup>a</sup> |

Em cada coluna,  $a > b$  pelo teste LSD ( $P < 0,05$ ).

Apesar de a alvura da polpa marrom lixiviada ser menor, essa polpa desenvolveu melhor alvura através do branqueamento, tendência que pode ser mais bem visualizada na Figura 15.

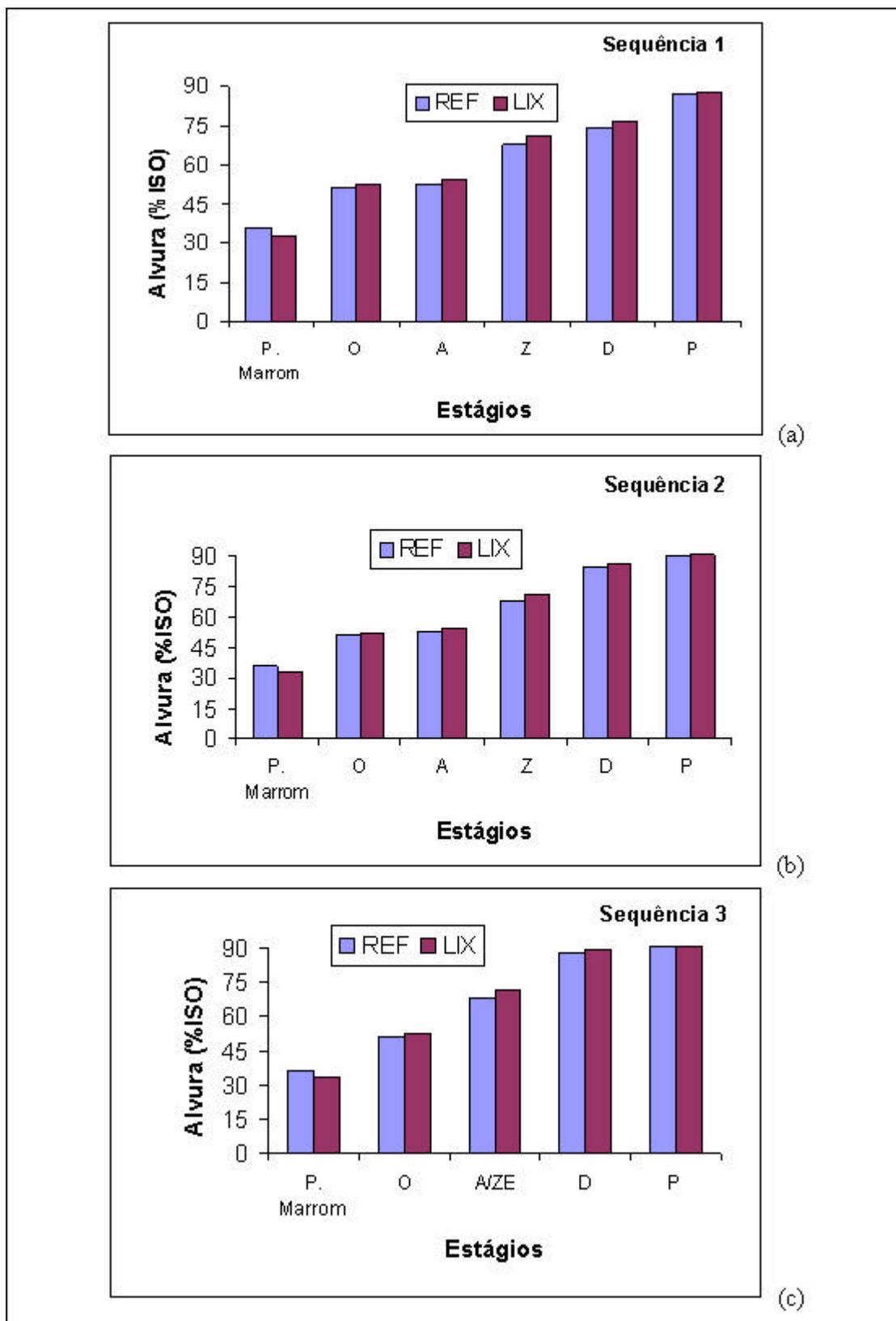


Figura 15 - Perfis de alvura ao longo do branqueamento pelas seqüências AZD<sub>5</sub>P AZD<sub>20</sub>P e A/Z/EDP.

As alvuras finais foram atingidas através da aplicação ajustada de peróxido de hidrogênio no último estágio, e as polpas lixiviadas apresentaram consumo significativamente menor, como pode ser percebido ao se analisar o gráfico da Figura 16.

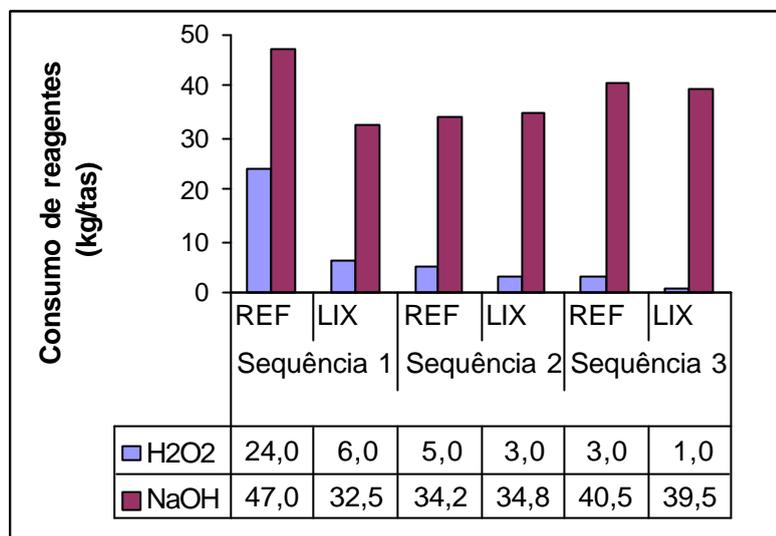


Figura 16 - Consumo de reagentes no branqueamento.

Conseguiu-se uma economia de 2 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/t a.s. de polpa nas seqüências 2 e 3 e de 18 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/t a.s. na seqüência 1. Como o peróxido de hidrogênio é um reagente que onera o branqueamento, a lixiviação dos cavacos antes do cozimento se mostrou uma alternativa de grande valor ao se buscar uma redução nos custos de produção de uma fábrica de celulose que opera com as seqüências OAZDP e OA/Z/EDP.

No que diz respeito à economia de NaOH, esta foi relevante apenas na seqüência 1, com redução de 14,5 kg NaOH/t a.s. de polpa. Na seqüência 3, a economia foi de apenas 1 kg NaOH/t a.s. de polpa, enquanto na 2 a polpa lixiviada não foi a mais econômica, consumindo 0,6 kg NaOH/t a.s. de polpa a mais que a polpa de referência.

Nas Tabelas 24 e 25, apresentam-se os perfis de viscosidade e número kappa, respectivamente, das polpas durante o branqueamento, pelas três seqüências estudadas.

Tabela 24 - Perfis de viscosidade (mPa.s) das polpas ao longo do branqueamento

| Polpa | Seqüência 1       |                   |                   |                  | Seqüência 2       |                   |                   |                   | Seqüência 3       |                   |                   |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|       | A                 | Z                 | D                 | P                | A                 | Z                 | D                 | P                 | A/Z/E             | D                 | P                 |
| REF   | 26,8 <sup>b</sup> | 16,0 <sup>a</sup> | 15,0 <sup>a</sup> | 6,2 <sup>b</sup> | 26,8 <sup>b</sup> | 16,0 <sup>a</sup> | 15,8 <sup>a</sup> | 9,4 <sup>b</sup>  | 18,6 <sup>b</sup> | 17,4 <sup>b</sup> | 12,0 <sup>b</sup> |
| LIX   | 27,5 <sup>a</sup> | 16,6 <sup>a</sup> | 15,9 <sup>a</sup> | 9,8 <sup>a</sup> | 27,5 <sup>a</sup> | 16,6 <sup>a</sup> | 15,8 <sup>a</sup> | 11,5 <sup>a</sup> | 23,7 <sup>a</sup> | 19,7 <sup>a</sup> | 15,2 <sup>a</sup> |

Em cada coluna, a > b pelo teste LSD (P < 0,05).

Tabela 25 - Perfis de número kappa das polpas ao longo do branqueamento

| Polpa | Seqüência 1      |                  |                  |                  | Seqüência 2      |                  |                  |                  | Seqüência 3      |                  |                  |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|       | A                | Z                | D                | P                | A                | Z                | D                | P                | A/Z/E            | D                | P                |
| REF   | 7,8 <sup>a</sup> | 3,9 <sup>a</sup> | 2,7 <sup>a</sup> | 1,1 <sup>a</sup> | 7,8 <sup>a</sup> | 3,9 <sup>a</sup> | 1,3 <sup>a</sup> | 1,0 <sup>a</sup> | 4,4 <sup>a</sup> | 0,9 <sup>a</sup> | 0,8 <sup>a</sup> |
| LIX   | 7,7 <sup>b</sup> | 3,1 <sup>b</sup> | 2,4 <sup>b</sup> | 0,9 <sup>b</sup> | 7,7 <sup>b</sup> | 3,1 <sup>b</sup> | 1,1 <sup>b</sup> | 0,7 <sup>b</sup> | 3,9 <sup>b</sup> | 0,7 <sup>b</sup> | 0,6 <sup>b</sup> |

Em cada coluna, a > b pelo teste LSD (P < 0,05).

Ao analisar as Figuras 17 e 18, percebe-se que a lixiviação teve influência bastante positiva na preservação da viscosidade e na diminuição do número kappa, ao longo do branqueamento.

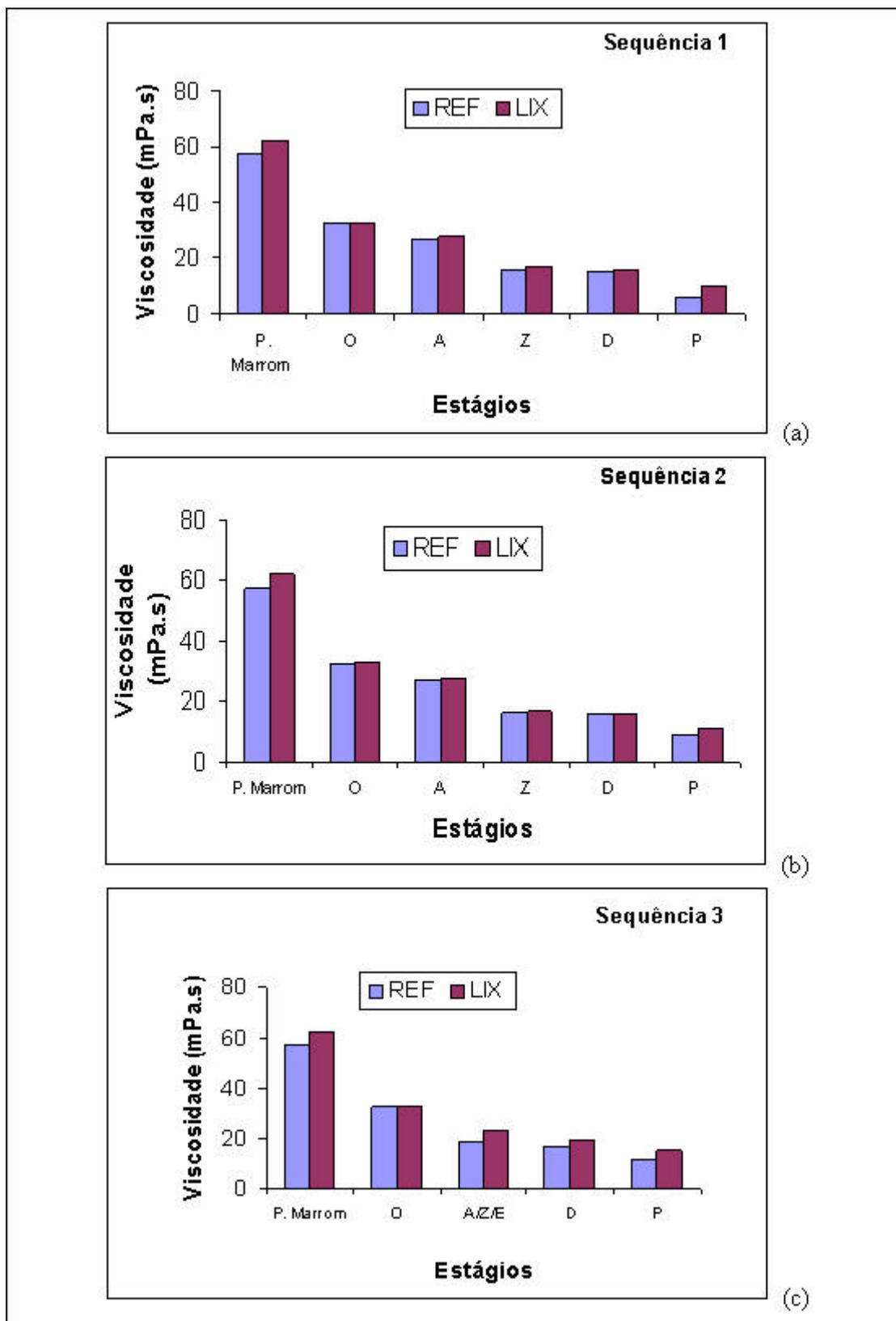


Figura 17 - Perfis de viscosidade ao longo do branqueamento pelas seqüências AZD<sub>5</sub>P AZD<sub>20</sub>P e A/Z/EDP.

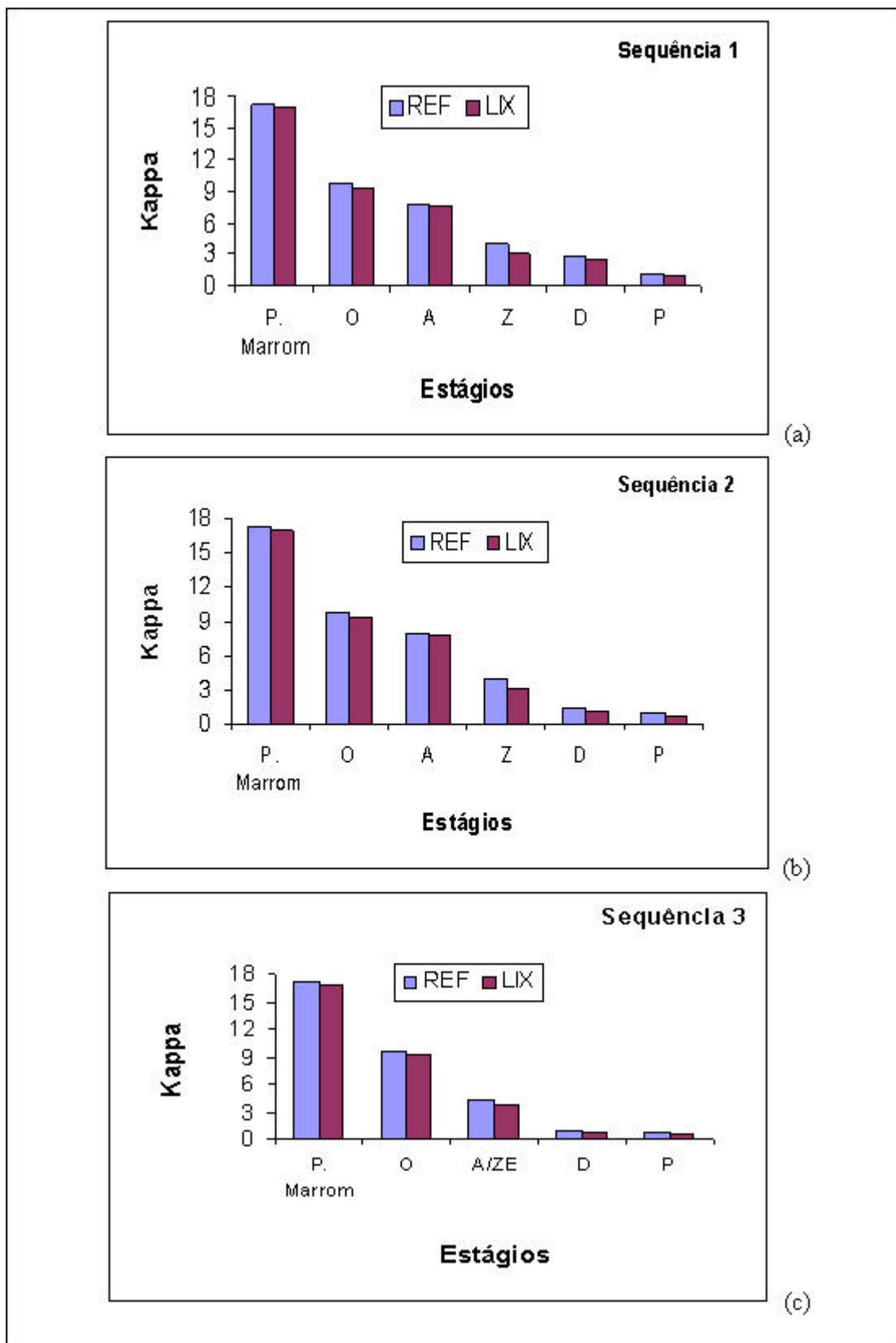


Figura 18 - Perfis de número kappa ao longo do branqueamento pelas seqüências AZD<sub>5</sub>P AZD<sub>20</sub>P e A/Z/EDP.

Pode-se dizer que, de forma geral, a lixiviação dos cavacos antes do cozimento teve efeitos positivos no branqueamento das polpas, já que a viscosidade das polpas lixiviadas, bem como a sua alvura, foi maior na maioria dos estágios e o número kappa se manteve menor em todos eles, sem contar a notável economia de reagentes no último estágio, principalmente na seqüência 1. A avaliação do número de cor posterior (NCP), Tabela 26, indica que as polpas lixiviadas branqueadas pelas seqüências 1 e 2 tiveram maior reversão de alvura, em comparação com as polpas de referência branqueadas pelas mesmas seqüências. Já na seqüência 3, as polpas mostraram comportamento inverso, e a maior reversão de alvura foi apresentada pela polpa de referência. Esses resultados sugerem que a lixiviação ácida dos cavacos não teve influência direta na estabilidade de alvura das polpas, que foi influenciada também pela seqüência de branqueamento utilizada.

Tabela 26 - Reversão de alvura

| Parâmetro | Seqüência 1 |       | Seqüência 2 |       | Seqüência 3 |       |
|-----------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
|           | Ref         | Lix   | Ref         | Lix   | Ref         | Lix   |
| NCP       | 0,269       | 0,315 | 0,237       | 0,248 | 0,221       | 0,129 |

Os teores de carboidratos nas polpas branqueadas não apresentaram nenhuma diferença, como pode ser verificado na Tabela 27 (dados com repetição no Quadro 11A).

Tabela 27 – Teor de carboidratos nas polpas branqueadas

|             | Seqüência 1        |                    | Seqüência 2        |                    | Seqüência 3        |                    |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|             | Ref                | Lix                | Ref                | Lix                | Ref                | Lix                |
| Glicose (%) | 83,5 <sup>a</sup>  | 82,6 <sup>a</sup>  | 84,9 <sup>a</sup>  | 83,1 <sup>a</sup>  | 81,6 <sup>a</sup>  | 82,5 <sup>a</sup>  |
| Xilose (%)  | 12,28 <sup>a</sup> | 12,84 <sup>a</sup> | 13,15 <sup>a</sup> | 12,94 <sup>a</sup> | 12,58 <sup>a</sup> | 13,19 <sup>a</sup> |

Em cada linha, dentro de Seqüência 1, Seqüência 2 e Seqüência 3, a > b pelo teste LSD (P < 0,05).

A Tabela 28 contém os teores de COT, DQO, Cor e AOX nos filtrados da pré-deslignificação com oxigênio e nos filtrados combinados do branqueamento, e os rendimentos dos processos. Os dados experimentais, com duas repetições, estão apresentados no Quadro 12A (Anexo A).

Tabela 28 - Teores de COT, DQO, Cor e AOX nos filtrados da pré-deslignificação com oxigênio e nos filtrados combinados do branqueamento, e rendimentos dos processos.

| Parâmetro  | Pre-O <sub>2</sub> |                    | Seqüência 1        |                    | Seqüência 2        |                    | Seqüência 3        |                    |
|------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|            | Ref                | Lix                | Ref                | Lix                | Ref                | Lix                | Ref                | Lix                |
| COT (kg/t) | 6,1 <sup>a</sup>   | 6,0 <sup>b</sup>   | 9,0 <sup>a</sup>   | 6,0 <sup>b</sup>   | 6,0 <sup>a</sup>   | 5,9 <sup>a</sup>   | 5,1 <sup>a</sup>   | 4,9 <sup>b</sup>   |
| DQO (kg/t) | 35,8 <sup>a</sup>  | 33,3 <sup>b</sup>  | 35,3 <sup>a</sup>  | 29,4 <sup>b</sup>  | 28,5 <sup>a</sup>  | 28,0 <sup>a</sup>  | 23,1 <sup>a</sup>  | 23,9 <sup>a</sup>  |
| COR (kg/t) | 46,8 <sup>a</sup>  | 34,6 <sup>b</sup>  | 14,8 <sup>a</sup>  | 12,9 <sup>b</sup>  | 10,8 <sup>a</sup>  | 9,8 <sup>b</sup>   | 10,7 <sup>a</sup>  | 9,4 <sup>b</sup>   |
| AOX (kg/t) | -                  |                    | 0,07 <sup>a</sup>  | 0,06 <sup>a</sup>  | 0,16 <sup>a</sup>  | 0,13 <sup>b</sup>  | 0,11 <sup>a</sup>  | 0,10 <sup>a</sup>  |
| Rend. (%)  | 98,57 <sup>a</sup> | 98,58 <sup>a</sup> | 97,36 <sup>b</sup> | 97,60 <sup>a</sup> | 97,60 <sup>a</sup> | 97,60 <sup>a</sup> | 97,68 <sup>a</sup> | 97,69 <sup>a</sup> |

Em cada linha, dentro de Pré-O<sub>2</sub>, Seqüência 1, Seqüência 2 e Seqüência 3, a > b pelo teste LSD (P < 0,05).

A análise dos filtrados da pré-deslignificação com oxigênio e dos filtrados combinados do branqueamento (Figura 19) indica que, de forma geral, as polpas lixiviadas geraram filtrados com menores cargas de COT, DQO e cor, e que os rendimentos só foram diferentes na seqüência 1 de branqueamento, provavelmente, devido à grande diferença entre as cargas de reagente utilizadas no último estágio desta seqüência.

As cargas de COT e de DQO foram expressivamente menores no branqueamento da polpa lixiviada, na seqüência 1. Isso se deve, certamente, ao fato de, nessa seqüência, a carga de cloro ativo utilizada no branqueamento da polpa de referência ter sido mais que o dobro da carga gasta com a polpa lixiviada. Com relação à cor, a maior diferença entre as cargas foi na pré-deslignificação com oxigênio, cerca de 26%, mas houve também diferença marcante em todas as seqüências analisadas.

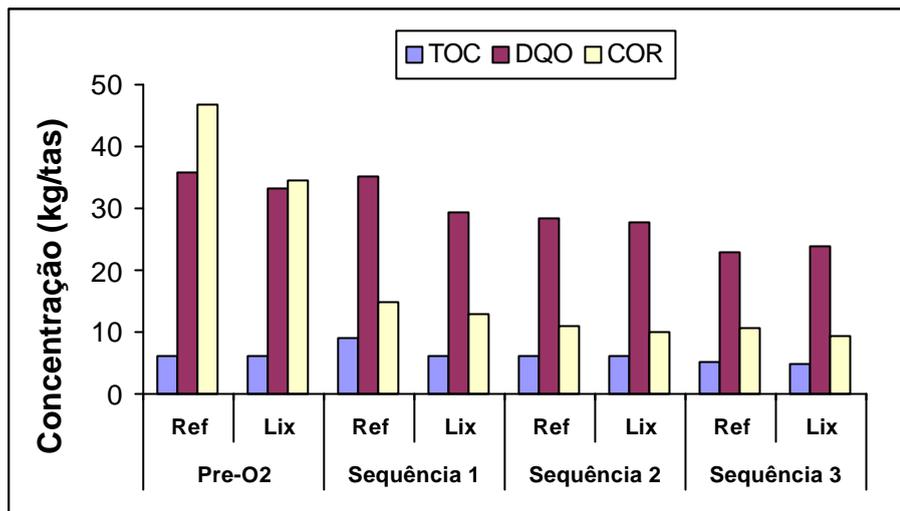


Figura 19 - Cargas de COT, DQO e cor nos filtrados combinados do branqueamento e no filtrado da pré-O2.

Esses dados indicam maior facilidade no tratamento do efluente oriundo da planta de branqueamento, quando se trabalha com a polpa gerada a partir de cavacos lixiviados, visto que apresenta uma menor carga orgânica.

Os teores de AOX nos filtrados estão descritos na Figura 20.

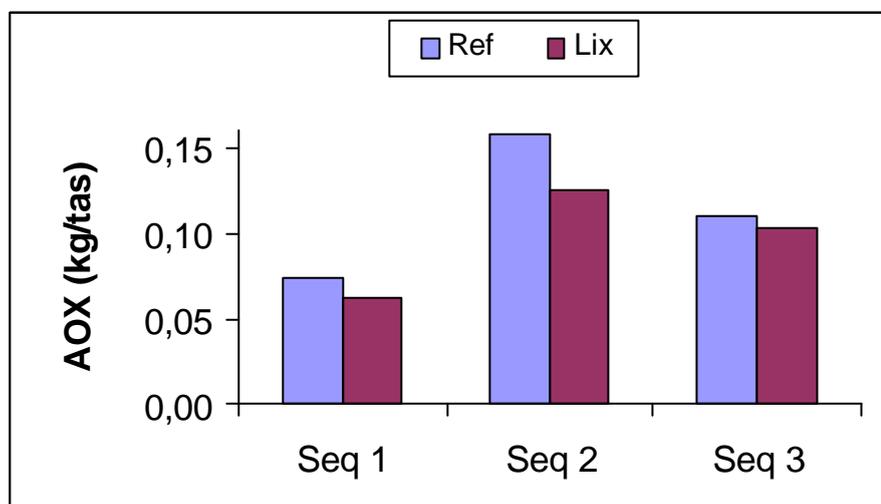


Figura 20 - Teores de AOX nos filtrados combinados do branqueamento.

Observa-se que os teores de AOX só apresentaram diferença significativa nos filtrados da seqüência 2 (Tabela 28), e o esperado era que não houvesse diferenças, já que as cargas de dióxido de cloro utilizadas no branqueamento foram as mesmas, numa mesma seqüência. Essa diferença se deve, então, provavelmente, ao fato de o número kappa da polpa de referência ser maior que o da polpa lixiviada antes do estágio de dioxidação. Dessa forma, a polpa de referência tem maior potencial de formação de compostos organoclorados pelas reações de substituição aromática com a lignina.

Os teores de metais nos filtrados da pré-deslignificação com oxigênio e nos filtrados combinados do branqueamento se encontram descritos na Tabela 29 (dados com repetição no Quadro 13A).

Tabela 29 - Teores de metais e cloreto nos filtrados da pré-deslignificação com oxigênio e nos filtrados combinados do branqueamento

| Metal<br>(mg/kg)      | Pre-O <sub>2</sub> |                    | Seqüência 1        |                    | Seqüência 2        |                    | Seqüência 3        |                    |
|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                       | Ref                | Lix                | Ref                | Lix                | Ref                | Lix                | Ref                | Lix                |
| <b>Cu</b>             | 0,29 <sup>a</sup>  | 0,24 <sup>b</sup>  | 0,67 <sup>a</sup>  | 0,24 <sup>b</sup>  | 0,81 <sup>a</sup>  | 0,20 <sup>b</sup>  | 0,53 <sup>a</sup>  | 0,26 <sup>b</sup>  |
| <b>Mg</b>             | 24,5 <sup>b</sup>  | 27,5 <sup>a</sup>  | 16,4 <sup>b</sup>  | 17,7 <sup>a</sup>  | 17,8 <sup>a</sup>  | 17,9 <sup>a</sup>  | 8,2 <sup>b</sup>   | 9,4 <sup>a</sup>   |
| <b>Fe</b>             | 1,32 <sup>a</sup>  | 0,67 <sup>b</sup>  | 0,44 <sup>a</sup>  | 0,27 <sup>b</sup>  | 0,40 <sup>a</sup>  | 0,37 <sup>a</sup>  | 0,29 <sup>a</sup>  | 0,06 <sup>a</sup>  |
| <b>Ca</b>             | 65,1 <sup>b</sup>  | 104,7 <sup>a</sup> | 33,6 <sup>a</sup>  | 36,0 <sup>a</sup>  | 37,0 <sup>b</sup>  | 41,9 <sup>a</sup>  | 18,7 <sup>a</sup>  | 14,1 <sup>b</sup>  |
| <b>Mn</b>             | 0,29 <sup>a</sup>  | 0,20 <sup>b</sup>  | 0,10 <sup>a</sup>  | 0,03 <sup>b</sup>  | 0,11 <sup>a</sup>  | 0,05 <sup>b</sup>  | ND                 | ND                 |
| <b>K</b>              | 4,50 <sup>a</sup>  | 4,19 <sup>b</sup>  | 1,70 <sup>a</sup>  | 1,18 <sup>b</sup>  | 1,43 <sup>a</sup>  | 0,53 <sup>b</sup>  | 0,46 <sup>a</sup>  | 0,26 <sup>b</sup>  |
| <b>Cl<sup>-</sup></b> | -                  | -                  | 26,96 <sup>a</sup> | 22,76 <sup>a</sup> | 94,03 <sup>a</sup> | 88,48 <sup>a</sup> | 153,2 <sup>b</sup> | 168,8 <sup>a</sup> |

Em cada linha, dentro de Pré-O<sub>2</sub>, Seqüência 1, Seqüência 2 e Seqüência 3, a > b pelo teste LSD (P < 0,05).

As concentrações de Cu, Mn e K foram menores em todos os filtrados do branqueamento das polpas lixiviadas. Já o Mg teve, na maioria dos casos, as concentrações maiores nos filtrados do branqueamento das polpas lixiviadas. Esse comportamento só não foi observado com relação ao Mg na seqüência 2. O Ca apresentou maiores concentrações no filtrado da pré-O<sub>2</sub> da polpa lixiviada, bem como no filtrado do branqueamento da polpa lixiviada pela seqüência 2. Sua concentração foi menor no filtrado do branqueamento da polpa lixiviada pela seqüência 3, e na seqüência 1, as concentrações não

apresentaram diferenças. Com relação ao Fe, as concentrações foram diferentes somente nos filtrados da pré-O<sub>2</sub> e do branqueamento pela seqüência 1, e, nos dois casos, os filtrados das polpas lixiviadas apresentaram concentrações menores. As concentrações de cloreto só apresentaram diferença significativa nos filtrados da seqüência 3, e o maior teor ocorreu no filtrado de branqueamento da polpa lixiviada.

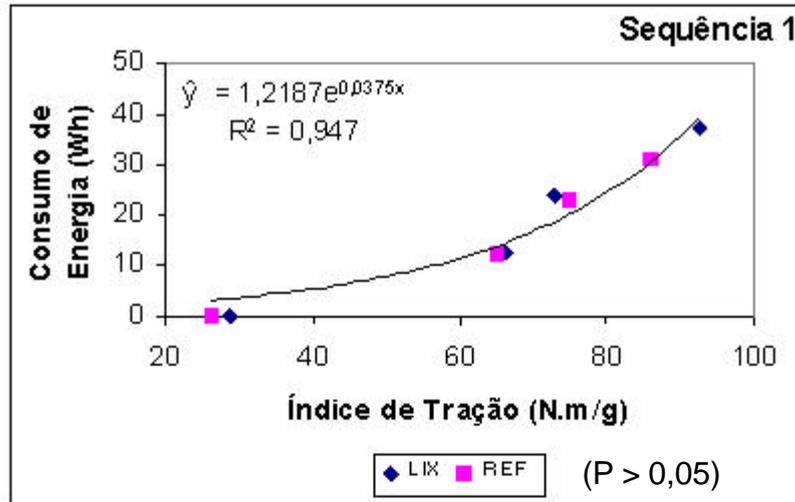
## **4.5. Propriedades Físico-Mecânicas e Ópticas das Polpas**

Após o branqueamento, as polpas branqueadas pelas três seqüências foram refinadas em diferentes níveis de refino e avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas e ópticas. Os resultados obtidos em uma série de propriedades estão representados nas Figuras 21 a 30 na forma gráfica. Todas as propriedades foram expressas em função do índice de tração, uma vez que este é de grande importância para a indústria papelreira e representa a resistência do papel quando submetido a esforços de tração na máquina de papel. As polpas foram comparadas aos pares, polpa lixiviada e de referência, sendo esses pares oriundos da mesma seqüência de branqueamento. Cada gráfico apresenta, além dos pontos representativos das médias dos dados experimentais, as curvas que descrevem os modelos ajustados. A maior parte das vezes têm-se duas curvas distintas no gráfico, evidenciando comportamentos diferentes entre as polpas estudadas, ou seja, indicando que a hipótese de igualdade entre as equações, testada pelo teste F para identidade de modelos, foi rejeitada, a uma significância de 5%. Eventualmente se observa apenas uma curva, demonstrando que os dois modelos ajustados não diferem estatisticamente, a 5% de probabilidade, e, portanto, pode ser usada uma equação comum, como estimativa das duas equações envolvidas. Todos os dados experimentais estão apresentados nos Quadros 14A a 20A (Anexo A).

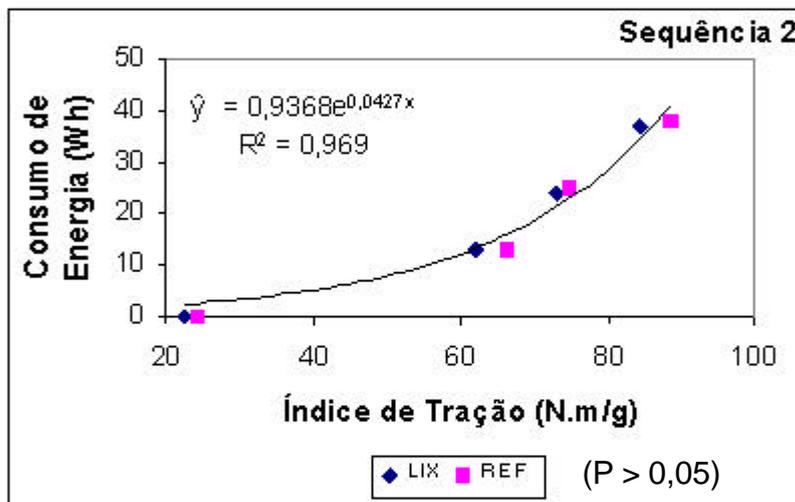
### **4.5.1. Consumo de Energia no Refino**

O refino é um processo que consome grande quantidade de energia, de forma que o consumo de energia durante o refino é um parâmetro importante na composição do custo de fabricação do papel.

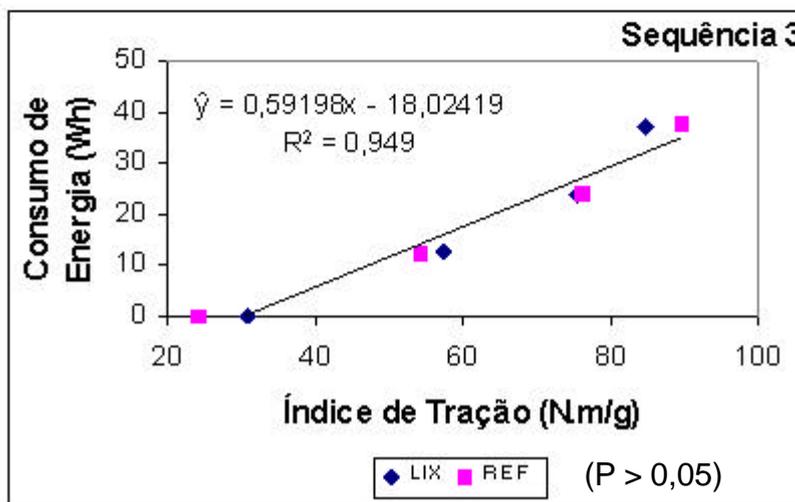
A Figura 21 ilustra o consumo de energia durante o refino de cada polpa estudada, em função do índice de tração.



(a)



(b)



(c)

Figura 21 - Consumo de energia no refino em função do índice de tração, para os três pares de polpas estudados.

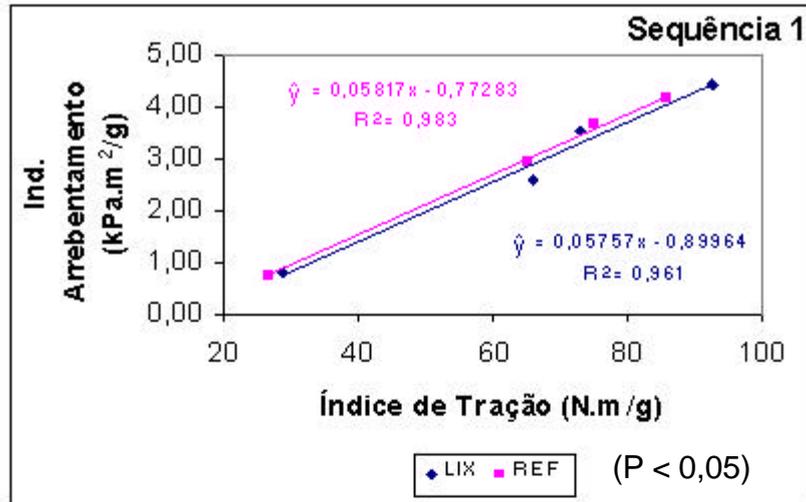
Os resultados mostraram não haver diferença significativa no consumo de energia para refinar as polpas referência e lixiviada, independentemente do processo de branqueamento empregado.

#### **4.5.2. Índice de Arrebetamento**

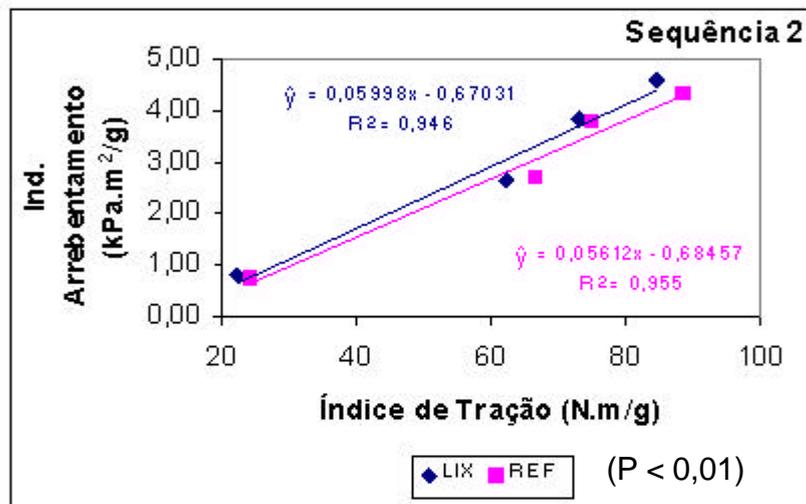
O índice de arrebetamento ou estouro é definido como a força necessária para promover o arrebetamento de uma folha de papel ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente por um diafragma elástico de área circular igual a 962 mm<sup>2</sup>. O teste é realizado num equipamento tipo Mullen e está altamente relacionado com a resistência à tração. Ele é influenciado, em maior intensidade, pelo número de ligações interfibras e pelas forças dessas ligações.

Na Figura 22 são apresentadas as relações entre o índice de arrebetamento e o índice de tração, para cada um dos três pares de polpas estudadas.

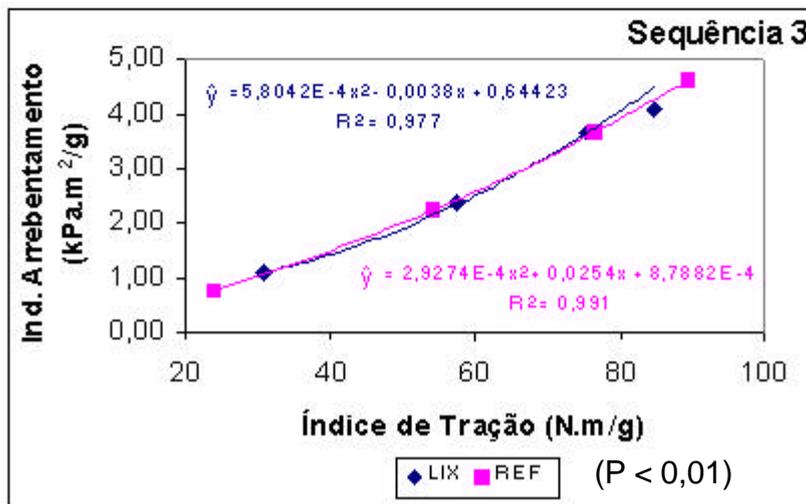
O refino tem efeito bastante positivo nessa propriedade, uma vez que confere maior flexibilidade e melhor conformabilidade às fibras, aumentando o colapsamento entre as fibras e, conseqüentemente, o número de ligações interfibras.



(a)



(b)



(c)

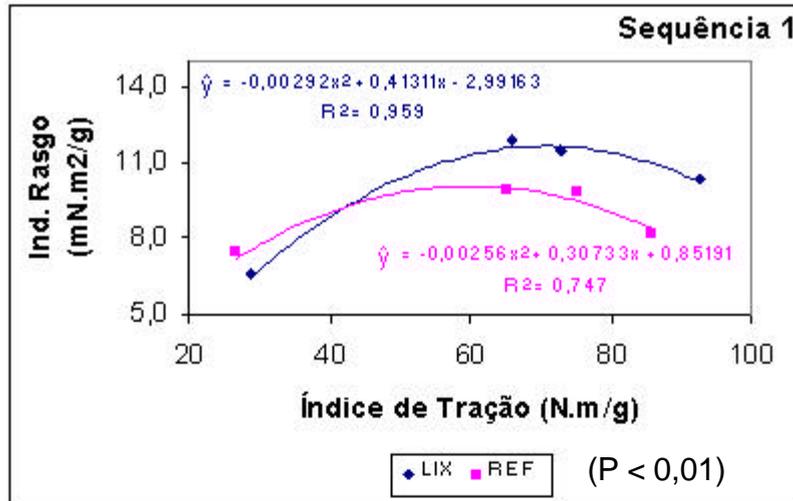
Figura 22 - Índice de arrebatamento em função do índice de tração, nos três pares de polpas estudados.

Como se nota, há diferenças entre os índices de arrebetamento das polpas nos três pares estudados. Apesar das diferenças, essa propriedade parece não ter sido prejudicada pela lixiviação ácida dos cavacos. Apenas a polpa lixiviada branqueada pela seqüência 1 apresentou índice de arrebetamento menor que a polpa de referência. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que, durante o branqueamento pela seqüência 1, a polpa de referência demandou uma carga excessiva de peróxido de hidrogênio e foi, portanto, mais degradada. As fibras nessas condições, apesar de terem uma estrutura mais frágil, refinam melhor e, portanto, tendem a colapsar mais, formando maior número de ligações interfibras.

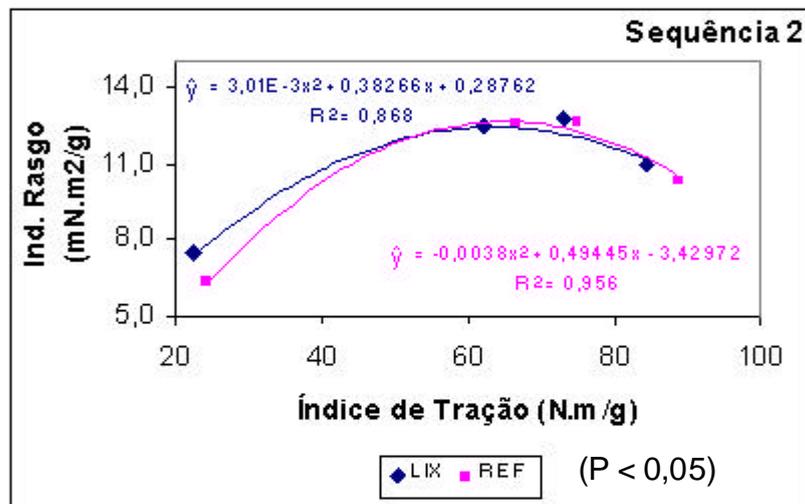
#### **4.5.3. Índice de Rasgo**

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após realizar um corte inicial nas amostras, de comprimento específico. O índice de rasgo é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, por sua gramatura. É influenciado, principalmente, pela resistência intrínseca, pelo comprimento, pela espessura de parede das fibras e pelas ligações interfibras.

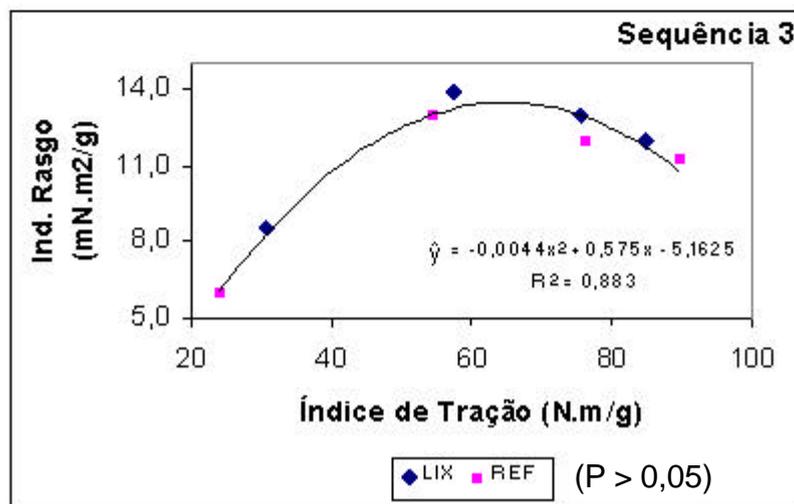
As relações entre o índice de rasgo e o índice de tração podem ser visualizadas na Figura 23.



(a)



(b)



(c)

Figura 23 - Índice de rasgo em função do índice de tração, para os três pares de polpas estudados.

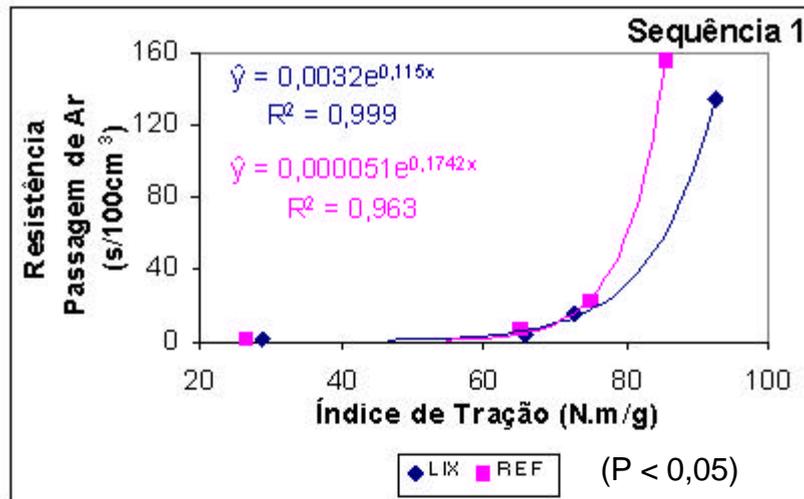
O índice de rasgo apresentou diferenças nas polpas branqueadas pelas seqüências 1 e 2, no entanto, no segundo caso (Figura 23b), essa diferença foi muito minimizada pela ação do refino e se tornou bem menos expressiva. A polpa lixiviada oriunda da seqüência 1 apresentou índice de rasgo bem maior, em comparação com a polpa de referência. Isso se deve, provavelmente, ao fato de a polpa de referência branqueada por essa seqüência possuir viscosidade menor que a polpa lixiviada, e a viscosidade, embora seja um fraco indicativo da resistência das polpas (CARNEIRO et al., 1995), pode representar evidência de deterioração das propriedades intrínsecas e morfológicas das fibras. A presença de cadeias de celulose maiores na polpa, indicada pela maior viscosidade, pode beneficiar o número de ligações interfibras, aumentando a resistência ao rasgo.

#### **4.5.4. Resistência à Passagem de Ar**

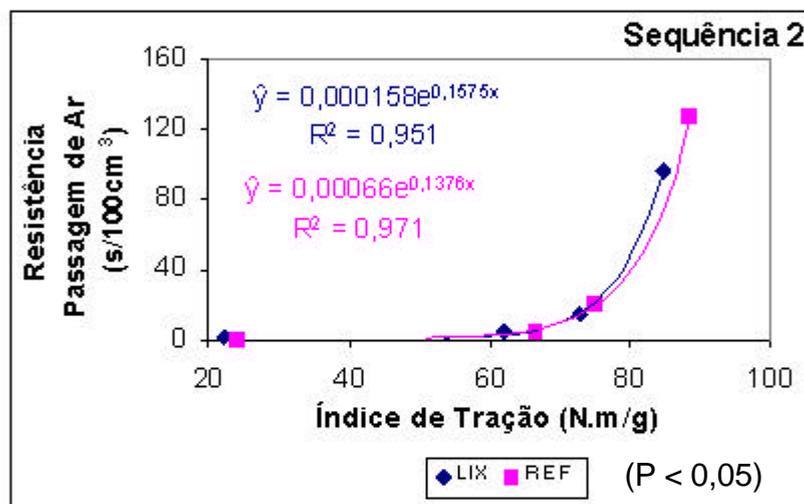
A resistência à passagem de ar mostra o valor de resistência que determinada folha de papel tem sobre a passagem de dado volume de gás ou vapor, de forma que um papel mais poroso leva a uma menor resistência à passagem de ar.

Essa propriedade é importante quando se desejam produzir papéis revestidos, já que o consumo de material de revestimento é proporcional à porosidade do papel a ser revestido, ou seja, é bastante lucrativo, nesse caso, se ter um papel com alta resistência à passagem de ar.

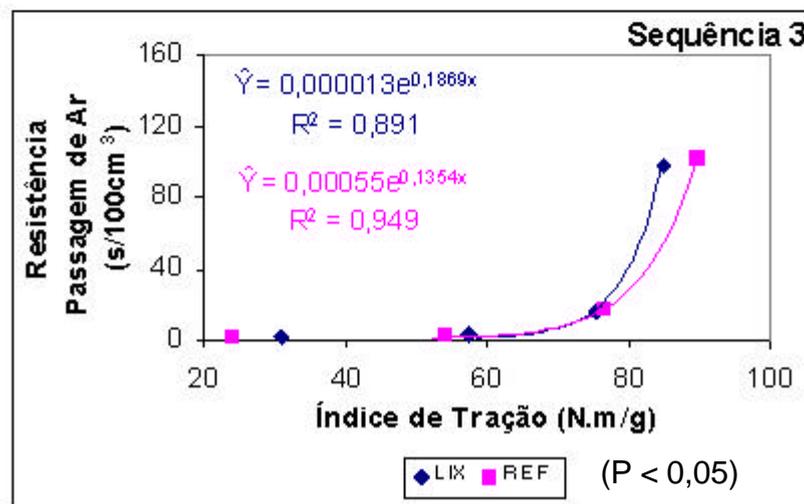
A resistência à passagem de ar é fortemente influenciada pelo refino, aumentando à medida que se eleva o grau de refino da polpa. Seu comportamento, em função do índice de tração, pode ser evidenciado na Figura 24.



(a)



(b)



(c)

Figura 24 - Resistência à passagem de ar em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados.

Nota-se que a resistência à passagem de ar apresentou comportamento diferente entre as polpas de cada par estudado. Nas polpas da seqüência 2 (Figura 24b) essa diferença foi menos acentuada, mesmo em níveis de refino mais elevados, correspondendo aos maiores valores de índice de tração. Nas polpas da seqüência 3 (Figura 24c), a partir de um certo valor de índice de tração, essa propriedade é maior na polpa lixiviada, e as polpas da seqüência 1 (Figura 24a) apresentaram comportamento contrário, com maior resistência à passagem de ar na polpa de referência. Esse era o comportamento previsto para todas as polpas de referência, dado que todas elas demandaram uma quantidade mais elevada de peróxido de hidrogênio no último estágio para se atingir a alvura desejada, e isso causou perda de viscosidade. Como a viscosidade tem alguma relação com a qualidade da fibra, era esperado que a polpa de referência apresentasse fibras mais frágeis, com geração de finos durante o refino, diminuindo, assim, a quantidade de espaços vazios e, portanto, aumentando a resistência à passagem de ar. Essa degradação da fibra durante o branqueamento, devido à maior carga de reagentes, não parece ter sido tão extensiva, a não ser no caso da polpa de referência produzida pela seqüência 1, que demandou o quádruplo de reagentes no último estágio, comparada com a polpa lixiviada.

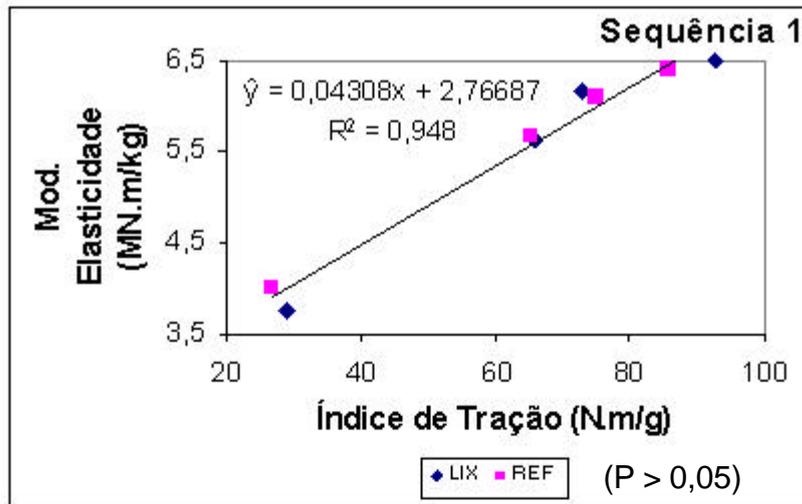
#### **4.5.5. Módulo de Elasticidade Específico (MOE) e Energia de Deformação (TEA)**

O módulo de elasticidade expressa a capacidade de um material resistir a uma deformação, quando é submetido a um esforço com variação crescente de carga aplicada por unidade de massa do material. O papel, quando submetido a um esforço contínuo, geralmente descreve, inicialmente, um comportamento linear (região elástica) e, após ultrapassar essa região, assume comportamento plástico (região plástica) até atingir a carga máxima que é capaz de absorver, chegando, portanto, ao rompimento. Quanto maior o valor do módulo de elasticidade, maior a capacidade do material em absorver determinada carga, sem sofrer grandes deformações.

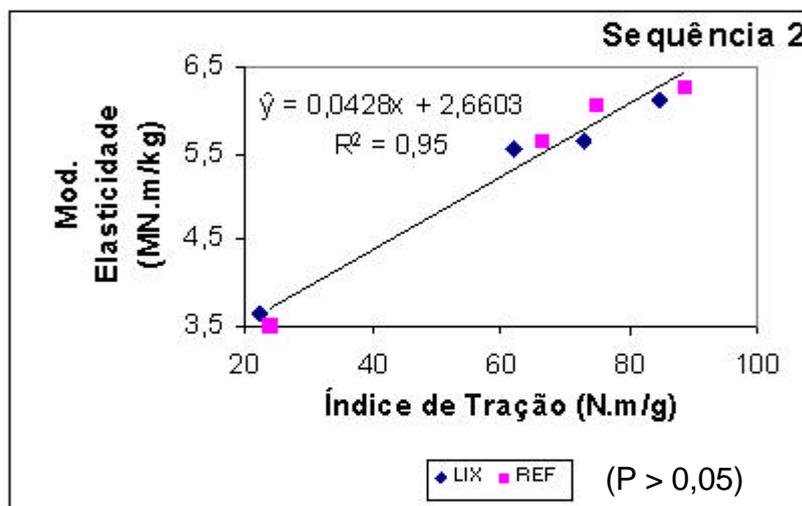
A energia de deformação (TEA) mede a habilidade do papel em absorver energia sob condições de aplicação de carga. O TEA é representado pela área sob a curva de força *versus* deformação, que corresponde às regiões de comportamento elástico e plástico do papel. A amostra de papel sofre deformação em regime de tração, em relação à sua forma original.

Nas Figuras 25 e 26, apresentam-se os comportamentos do módulo de elasticidade específico (MOE) e da energia de deformação (TEA), respectivamente, em função do índice de tração, com a evolução do refino, nos três pares de polpas estudados.

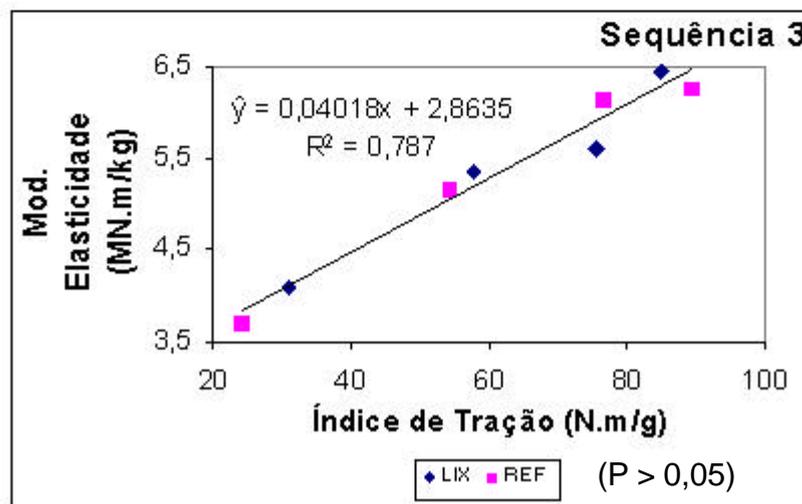
Não se observaram diferenças nos valores de módulo de elasticidade entre os pares de polpas estudados, e as diferenças na energia de deformação só foram significativas nas seqüências 1 e 2, mesmo assim, essa diferença foi pouco maior que 10%, nos maiores valores de índice de tração. Como visto, a lixiviação ácida dos cavacos antes do cozimento parece não ter causado danos às polpas.



(a)

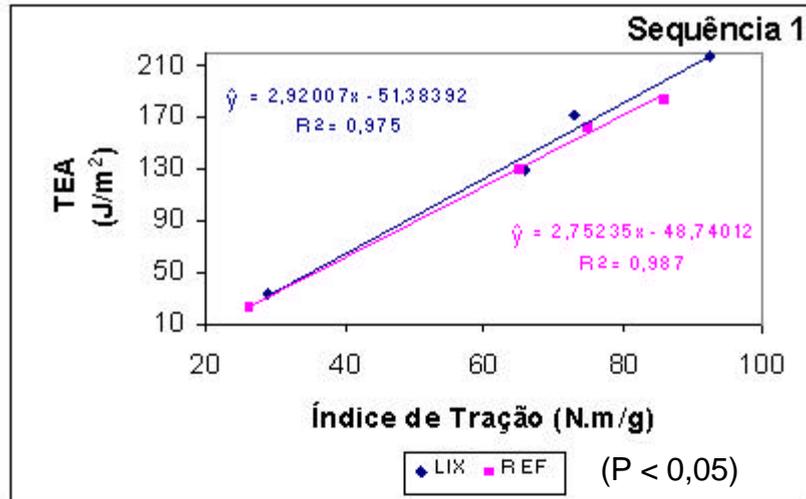


(b)

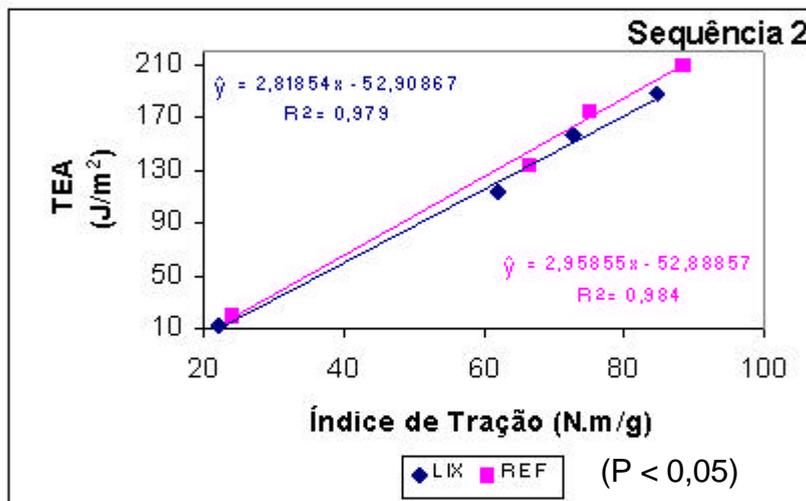


(c)

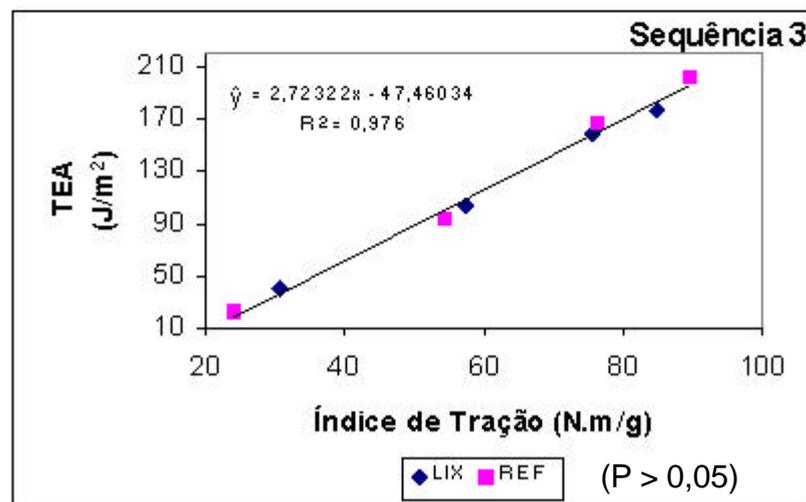
Figura 25 - Módulo de elasticidade em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados.



(a)



(b)



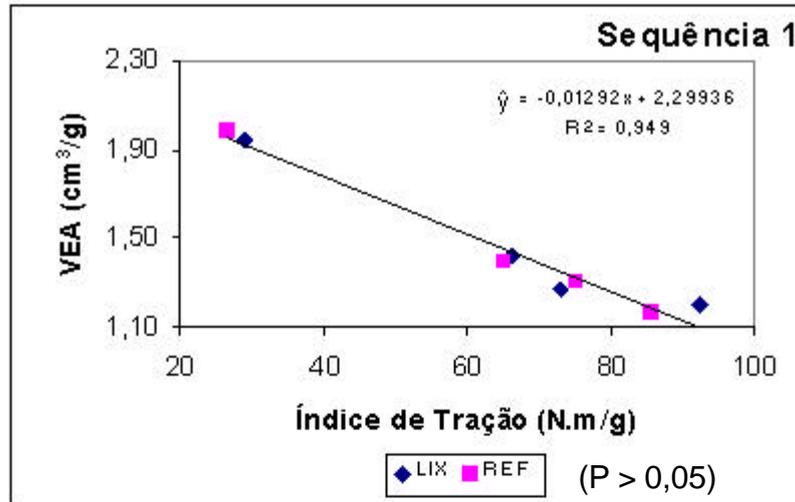
(c)

Figura 26 - Energia de deformação em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados.

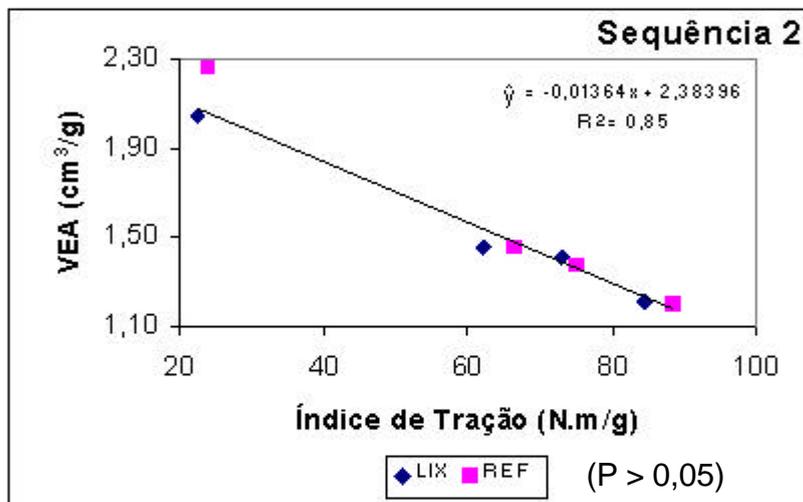
#### **4.5.6. Peso Específico Aparente e Volume Específico Aparente**

O peso específico aparente (PEA) e o volume específico aparente (VEA) são propriedades bastante importantes quando se trata de papéis de impressão, já que estão intimamente ligadas com a opacidade do papel. Numa mesma matéria-prima, o aumento no VEA, ou seja, uma diminuição no PEA, significa aumento de opacidade. O refino tende a diminuir o VEA, como pode ser visualizado na Figura 27, que contém as relações de VEA com o índice de tração, com a evolução do refino.

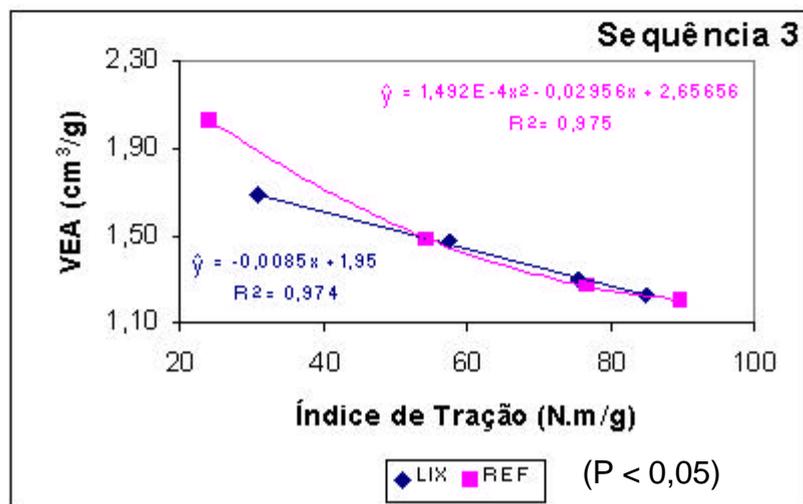
Não foram verificadas diferenças nos resultados de VEA das polpas branqueadas pelas seqüências 1 e 2, nem no PEA (Figura 28) das polpas da seqüência 1. O efeito do refino sobre as fibras, na forma como se colapsam, não seguiu tendência coerente, que permita prever como a lixiviação ácida influencia essas propriedades. Era esperado que as polpas com as maiores viscosidades, ou seja, com as fibras menos danificadas, se colapsassem menos, por serem mais rígidas e, portanto, tivessem maior VEA, mas esse comportamento não foi observado. Comportamento inverso era esperado no caso do peso específico aparente, ou seja, polpas com maiores viscosidades apresentando menores valores de PEA. No entanto, em nenhum dos casos foi observada essa tendência.



(a)

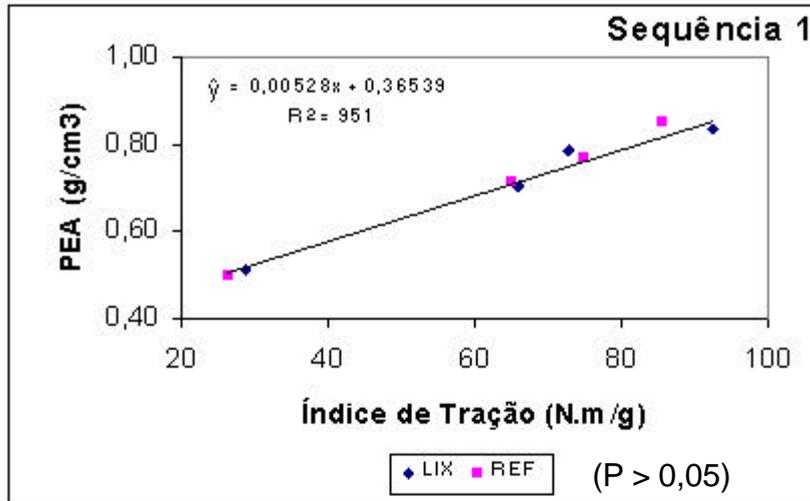


(b)

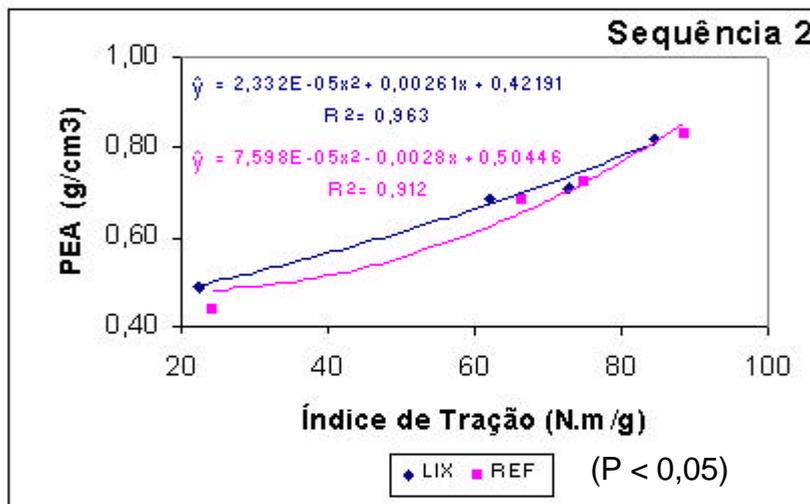


(c)

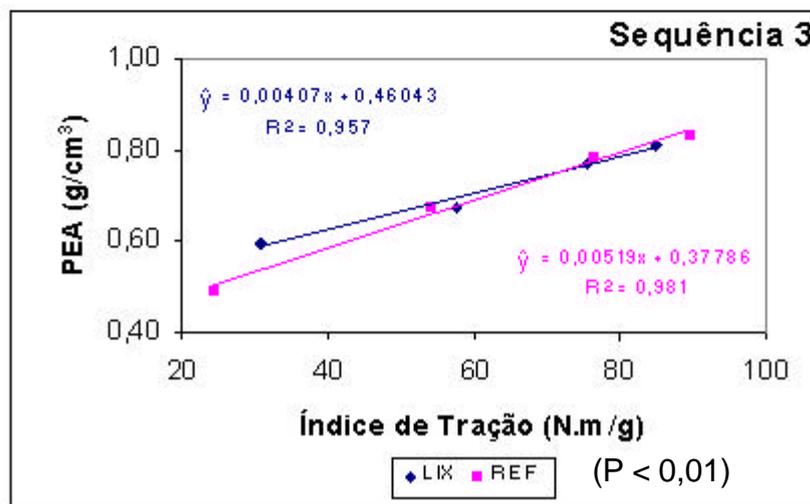
Figura 27 - Volume específico aparente em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados.



(a)



(b)



(c)

Figura 28 - Peso específico aparente em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados.

#### **4.5.7. Opacidade e Coeficiente de Dispersão de Luz**

A opacidade e o coeficiente de dispersão de luz são propriedades bastante importantes, principalmente quando o papel é usado para fins de impressão e escrita. Dependem do tipo e das características das fibras presentes na estrutura do papel, do grau de branqueamento das polpas, dentre outros. São influenciadas por fenômenos óticos de reflexão, refração, dispersão e absorção da luz, que determinam a habilidade da folha de papel em obstruir a passagem da luz.

O refino tende a diminuir a opacidade e o coeficiente de dispersão de luz das polpas, como verificado nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

Nas polpas refinadas pela seqüência 3, não houve diferenças na opacidade (Figura 29c). Entretanto, essa propriedade foi maior para a polpa lixiviada branqueada pela seqüência 1 (Figura 29a), e as polpas da seqüência 2 (Figura 29b) apresentaram comportamento contrário, com maior opacidade na polpa de referência. Já o coeficiente de dispersão de luz só apresentou diferenças significativas entre as polpas branqueadas pela seqüência 2 (Figura 30b). Dessa forma, esses resultados não dão indicação de que haja influência da lixiviação ácida dos cavacos no desenvolvimento dessas propriedades.

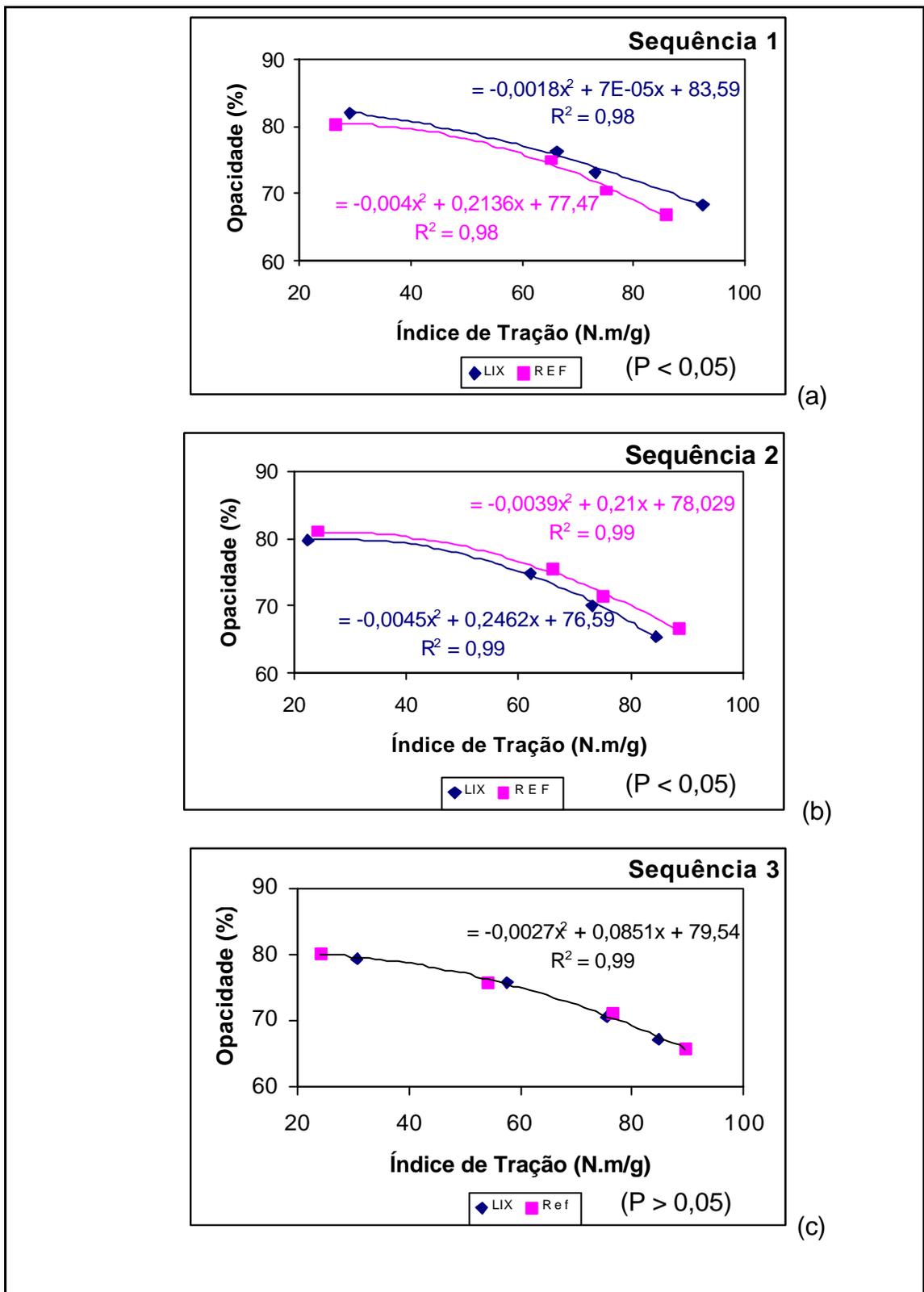


Figura 29 - Opacidade em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados.

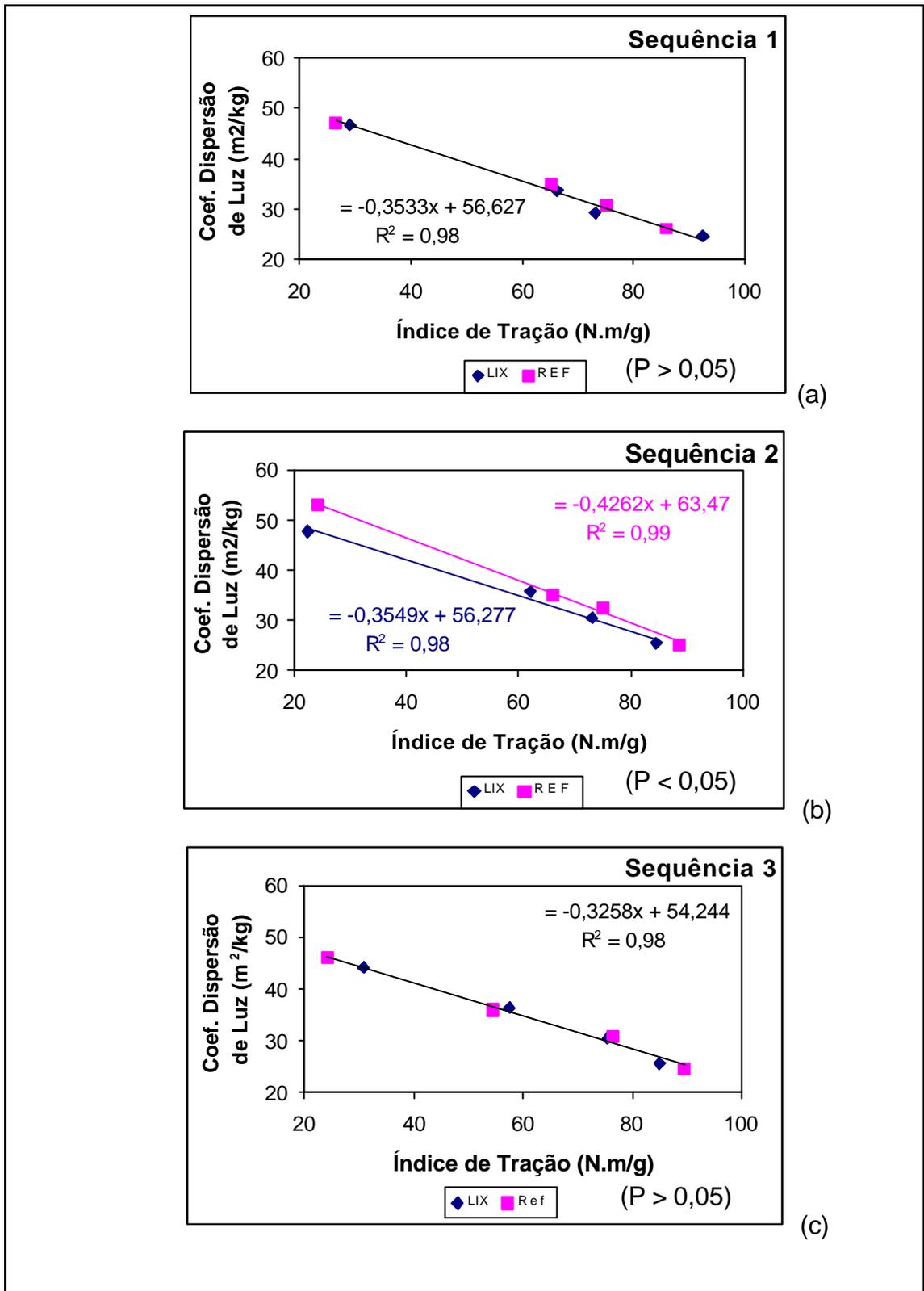


Figura 30 - Coeficiente de dispersão de luz em relação ao índice de tração, nos três pares de polpas estudados.

## 5. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste estudo foram avaliados os efeitos da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto, antes do cozimento kraft convencional, no rendimento do processo, na branqueabilidade da polpa e nas suas características físico-mecânicas. Foi feito um estudo preliminar das condições ótimas de lixiviação, considerando a maior remoção de metais e a menor perda de massa e, então, os cavacos foram tratados antes de seguirem para a polpação. Foi feito um cozimento Kraft convencional, com cargas de álcali ativo de 18 e 18,5% para os cavacos lixiviados e de referência, respectivamente, com o objetivo de alcançar o mesmo grau de deslignificação, número kappa  $17 \pm 0,5$ . As demais variáveis do cozimento como tempo, temperatura, sulfidez e relação licor madeira foram iguais para os cozimentos de ambos os cavacos. As polpas marrons foram então deslignificadas com oxigênio e branqueadas utilizando-se as seqüências AZD<sub>5</sub>P, AZD<sub>20</sub>P e A/ZEDP. Após o branqueamento as polpas foram refinadas em moinho PFI e suas propriedades físico-mecânicas determinadas.

Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que:

- A lixiviação ácida de cavacos antes do cozimento reduziu consideravelmente o conteúdo de metais dos cavacos.
- O pH e o tempo de reação tiveram grande influência na taxa de remoção de metais dos cavacos, ao contrário da temperatura.
- A perda de matéria orgânica durante a lixiviação foi bastante dependente do tempo, da temperatura e do pH, e nas condições escolhidas para se efetuar a operação (70 °C, pH 2,0 e 3 h), perdeu-se 1,8% de rendimento.

- O potássio foi o metal removido em maior extensão (cerca de 90%), sendo seguido por Mg e Ca, com remoções na faixa de 80 e 70%, respectivamente.
- O Fe foi o metal mais difícil de remover, com redução de apenas 10% da concentração.
- Mn e Cu foram removidos em cerca de 60 e 40%, respectivamente.
- A lixiviação ácida dos cavacos não causou prejuízos de rendimento no cozimento kraft.
- Para uma mesma carga de álcali ativo no cozimento, o número kappa da polpa marrom lixiviada foi menor, e para um mesmo número kappa, esta polpa apresentou maior rendimento e maior viscosidade, em comparação com a de referência.
- A polpa lixiviada apresentou melhor desempenho na pré-deslignificação com oxigênio, resultando em maior alvura e menor número kappa.
- Durante o branqueamento, a alvura e a viscosidade da polpa lixiviada mantiveram-se mais elevadas e o número kappa mais baixo.
- O consumo de reagentes de branqueamento diminuiu de forma considerável, sendo que a polpa lixiviada consumiu apenas 1/4 do peróxido de hidrogênio gasto pela polpa de referência no último estágio da AZD<sub>5</sub>P.
- Não se observaram diferenças marcantes entre as propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas lixiviadas e de referência, ou seja, a lixiviação ácida dos cavacos antes do cozimento não acarretou alterações relevantes nas propriedades da polpa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEN, R. *Basic chemistry of wood delignification*. In: Papermaking Science and Technology, Book 3. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

ARPALAHTI, O.; ENGDAHL, H.; JÄNTTI, J.; KIISKILÄ, E.; LIIRI, O.; PEKKINEN, J.; PUUMALAINEN, R.; SANKALA, H.; VEHMAAN-KREULA, J. *White liquor preparation*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

AXEGARD, Peter. *Possibilities for improving the pulping process*. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, 2003, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BEAUDRY, A. R. *Manage your metals with a multipurpose chelant*. In: PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. Proceedings.... Atlanta: Tappi, 1994. p. 1245-1271.

BRELID, H. *Chip Leaching before Cooking*. In: International Conference on New Available Technologies, 7º, 2002, Stockholm.

BRYANT, P. S.; ROBARGE, K.; EDWARDS, L. L. *Transition-metal profiles in open and closed kraft fiber lines*. Tappi Journal, Atlanta, v.76, n. 10, p.148-159, out. 1993.

BRYANT, Patrick S. *Metals management in the fiberline*. In: Minimum Effluent Mills Symposium, 1996, Atlanta. Proceedings... Atlanta: Tappi, 1996. p. 95-100.

CARNEIRO, C. J. G.; WEHR, T. R.; MANFREDI, V. *Efeito da viscosidade nas propriedades físico-mecânicas de polpas branqueadas*. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 28, 1995, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1995, p.227-234.

COLODETTE, J. L.; ROTHENBERG, S.; DENCE, C. W. J. *Pulp Paper Sci.*14 (6):J126 (1988).

COLODETTE, J.L.; DENCE, C. W. *Mecanismo de decomposição e de estabilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas mecânicas*. 21º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. São Paulo, Brasil, 21-25 Nov. 1988.

COLODETTE, J. L.; DENCE, C. W. J. *Pulp Paper Sci.*15 (3):J79-83 (1989).

COLODETTE, J. L. *A estabilidade do peróxido de hidrogênio durante o branqueamento de polpa. Parte I: Na ausência de silicato de sódio*. *O Papel*, São Paulo, n. 11, p. 80-112, nov. 1990a.

FORSSKÅHL, I. *Brightness reversion*. In: *Papermaking Science and Technology*, Book 3. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

GULLICHSEN, J. *Fiber line operations*. In: *Papermaking Science and Technology*, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

GUPTA, V. N. *Effect of metal ions on brightness, bleachability and colour reversion of groundwood*. *Pulp and Paper Canada*, Ontario, v. 71, n. 18, p. 69-77, sep. 1970.

HOLMLUND, K.; PARVIAINEN, K. *Evaporation of black liquor*. In: *Papermaking Science and Technology*, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

HUHTINEN, M.; HOTTA, A. *Combustion of Bark*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.M. *Non-process in the kraft cycle, Part I: sources, levels and process effects*. Pulp and Paper Canada, v.100, n.9, 1999. p.47-51.

JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R. M. *Non-process elements in the Kraft cycle, part II: Control and removal options*. Pulp and Paper Canada. n° 2. p.41-46, 2000.

KANGAS, H.; ROBERTSÉN, L.; VUORINEN T. *The effect of transition metal ions on the kraft pulping process*. Paperi ja Puu-Paper and Timber, 84 (7), 2002.

KARHU, J.; SNICKARS, P.; HARJU, L.; IVASKA, A. *Two-phase equilibria of metal ions in pulping process from impregnation to oxygen delignification. Part 1. Metal ion concentrations*. Paperi ja Puu-Paper and Timber, 84 (8), 2002.

KUJALA, M.; SILLANPA, M.; RÄMÖ, J. *A method to leach manganese and some other metal cations from pulp matrix to aqueous phase for the subsequent ICP-AES analysis: a potential tool for controlling the metal profile in a pulp bleaching process*. Journal of Cleaner Production, 12, p.707-712, 2004.

LACHENAL, D. Section IV: *The technology of chemical pulp bleaching*. Chapter 6: Hydrogen peroxide as a delignifying agent. Dence C W and Reeve D W. Pulp Bleaching – Principles and Practice. Tappi Press. Atlanta, Georgia. p. 347-290, 1996.

LINDGREN, K.; BERGLIN, N.; BRELID, H. *Effects of the use of an NPE chip kidney in a closed bleach plant*. In: TAPPI International Pulp Bleaching Conference, 2002.

LINDHOLM, Carl-Anders. *Bleaching*. In: Papermaking Science and Technology, Book 5. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

LUNDQVIST, F.; BRELID, H; ELIASSON, A.; TOMANI, P.; WADSBORN, R. *Improved process efficiency by pre-treatment of chips?* In: International Conference on New Available Technologies, 8º, 2005a, Stockholm.

LUNDQVIST, F; BRELID, H; SALTERBERG, A.; GELLERSTEDT, G; TOMANI, P. *Removal of non-process elements from hardwood chips prior to kraft cooking.* In: Appita Annual Conference and Exhibition, 59º, 2005b, Auckland, New Zealand.

MARCOCCIA, B.; PROUGH, J. R.; ENGSTRÖM, J.; GULLICHSEN, J. *Continuous cooking applications.* In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

McDONOUGH, T. Section IV: *The technology of chemical pulp bleaching.* Chapter 1: Oxygen Delignification. Dence C W and Reeve D W. Pulp Bleaching – Principles and Practice. Tappi Press. Atlanta, Georgia. p. 215-237, 1996.

PIKKA, O.; VESALA, R.; VILPPONEN, A.; DAHLLÖF, H.; GERMGÅRD, U.; NORDEN, S.; BOKSTRÖM, M.; STEFFES, F.; GULLICHSEN J. *Bleaching applications.* In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro. Fapet, Helsinki, 2000.

REGAZZI, A. J. *Teste para Verificar a Identidade de Modelos de Regressão e a Igualdade de Parâmetros no caso de Dados de Delineamentos Experimentais.* Revista Ceres, 46: 383-409, 1999.

REGAZZI, A. J.; SILVA, C. H. O. *Teste para Verificar a Igualdade de Parâmetros e a Identidade de Modelos de Regressão Não-Linear. I – Dados no Delineamento Inteiramente Casualizado.* Rev. Mat. Estat., 22: 33-45, 2004.

SILVA, M. R.; PEIXOTO, M. A. L.; COLODETTE, J. L. *Experiência Industrial Utilizando um Estágio Ácido a Quente no Branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto - abordando o fechamento do circuito.* In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35º, 2002, São Paulo.

SILVA, M.R.; SILVA, F. J. *O papel do ozônio na remoção dos ácidos hexenurônicos e na deslignificação durante o branqueamento ECF de polpa Kraft de eucalipto.* 35º Congresso Anual de Celulose e Papel. Brasil, São Paulo, 14 – 17 Out. 2002.

STEEL, R. G. D.; TORRIE, J. H.; DICKEY, D. A. *Principles and Procedures of Statistics: A Biometrical Approach.* 3ed. New York. McGraw-Hill, 1997. 666p.

ULMGREN, P. *Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure - state of the art.* Nordic Pulp and Paper Research Journal, Stockholm, nº1, p. 32-41, Jan. 1997.

VAKKILAINEN, E. *Chemical recovery.* In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro. Fapet, Helsinki, 2000.

VERRILL, C. L.; FREDERICK JUNIOR, W.J. *Evaporator fouling 101 – Sodium salt crystallization and soluble-scale fouling.* In: TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference, 15º, 2005, Philadelphia.

## **Apêndice A**

## Apêndice A

Quadro 1A - Teor de metais na madeira

| Metal (mg/kg) | Cu   | Mg    | Fe    | Ca     | Mn    | K      | Cl     |
|---------------|------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| A             | 3,7  | 66,20 | 8,52  | 150,70 | 26,55 | 324,50 | 551,03 |
| B             | 3,67 | 64,65 | 10,73 | 151,95 | 26,33 | 322,59 | 561,40 |
| Média         | 3,69 | 65,43 | 9,62  | 151,33 | 26,44 | 323,55 | 556,22 |

Quadro 2A - Análise química da madeira

|                       | Repetição | Referência | Lixiviada |
|-----------------------|-----------|------------|-----------|
| Glicanas (%)          | A         | 52,62      | 53,47     |
|                       | B         | 50,97      | 52,65     |
| Xilanas (%)           | A         | 9,68       | 9,61      |
|                       | B         | 10,40      | 10,09     |
| Galactanas (%)        | A         | 1,10       | 1,22      |
|                       | B         | 1,53       | 1,04      |
| Arabinanas (%)        | A         | 0,32       | 0,51      |
|                       | B         | 0,71       | 0,27      |
| Mananas (%)           | A         | 1,09       | 0,49      |
|                       | B         | 1,27       | 1,10      |
| Lignina Solúvel (%)   | A         | 4,34       | 4,64      |
|                       | B         | 4,00       | 4,09      |
| Lignina Insolúvel (%) | A         | 23,37      | 22,40     |
|                       | B         | 23,00      | 23,01     |
| Lignina total (%)     | A         | 27,71      | 27,04     |
|                       | B         | 27,00      | 27,10     |
| Acetil (%)            | A         | 2,46       | 2,38      |
|                       | B         | 2,42       | 2,40      |
| Urônicos (%)          | A         | 5,02       | 5,28      |
|                       | B         | 5,70       | 5,35      |

Quadro 3A -Resultados experimentais das concentrações de metais e COT nos filtrados da lixiviação ácida.

| # Amostra | Tratamentos |     |           | Análise de Metais (mg/kg) |       |      |       |       |        |       | COT (mg/kg) |
|-----------|-------------|-----|-----------|---------------------------|-------|------|-------|-------|--------|-------|-------------|
|           | T (°C)      | pH  | Tempo (h) | Cu                        | Mg    | Fe   | Ca    | Mn    | K      | Cl    |             |
| 1A        | 50          | 1,5 | 5         | 3,10                      | 58,50 | 2,30 | 81,80 |       | 179,10 | 48,53 | 1281,00     |
| 1B        | 50          | 1,5 | 5         | 3,59                      | 56,00 | 2,50 | 55,60 | 21,44 | 185,00 | 44,17 | 1140,00     |
| 2A        | 50          | 2,0 | 5         | 2,73                      | 55,00 | 0,80 | 76,60 | 19,00 | 171,40 | 57,28 | 841,80      |
| 2B        | 50          | 2,0 | 5         | 2,60                      | 60,90 | 0,60 | 85,50 | 17,44 | 175,40 | 56,12 | 904,60      |
| 3A        | 50          | 2,5 | 5         | ND                        | 45,90 | 0,10 | 74,30 | 13,67 | 170,40 | 55,69 | 667,50      |
| 3B        | 50          | 2,5 | 5         | ND                        | 46,50 | 0,20 | 73,30 | 16,00 | 156,90 | 55,58 | 1115,00     |
| 4A        | 70          | 1,5 | 5         | 3,00                      | 53,40 | 4,40 | 54,90 | 22,22 | 174,00 | 44,85 | 1326,00     |
| 4B        | 70          | 1,5 | 5         | 3,40                      | 59,90 | 4,20 | 59,50 | 25,11 | 195,40 | 40,52 | 1141,00     |
| 5A        | 70          | 2,0 | 5         | 3,20                      | 53,80 | 2,00 | 55,40 | 21,22 | 175,60 | 56,36 | 910,20      |
| 5B        | 70          | 2,0 | 5         | 2,90                      | 59,60 | 1,90 | 83,90 | 19,33 | 192,50 | 57,15 | 1115,00     |
| 6A        | 70          | 2,5 | 5         | 0,37                      | 48,50 | ND   | 71,60 | 14,00 | 164,60 | 66,80 | 837,10      |
| 6B        | 70          | 2,5 | 5         | 0,37                      | 46,30 | ND   | 77,50 | 16,22 | 169,30 | 62,55 | 908,20      |
| 7A        | 90          | 1,5 | 5         | 3,96                      | 61,80 | 4,70 | 64,40 | 23,00 | 186,90 | 76,85 | 4314,00     |
| 7B        | 90          | 1,5 | 5         | 4,09                      | 62,00 | 4,60 | 66,40 | 26,00 | 182,30 | 76,24 | 4807,00     |
| 8A        | 90          | 2,0 | 5         | 1,98                      | 57,80 | 3,50 | 85,90 | 21,11 | 175,00 | 53,15 | 2715,00     |
| 8B        | 90          | 2,0 | 5         | 2,23                      | 65,40 | 3,40 | 87,60 | 23,78 | 190,00 | 73,99 | 2797,00     |
| 9A        | 90          | 2,5 | 5         | 0,37                      | 53,90 | 0,40 | 85,00 | 17,44 | 177,40 | 57,84 | 2585,00     |
| 9B        | 90          | 2,5 | 5         | 0,37                      | 52,00 | 0,40 | 84,50 | 17,33 | 173,00 | 81,78 | 3162,00     |
| 10A       | 50          | 1,5 | 3         | 1,86                      | 56,80 | 1,40 | 57,50 | 21,11 | 190,50 | 38,67 | 804,30      |
| 10B       | 50          | 1,5 | 3         | 1,86                      | 48,10 | 1,10 | 53,80 | 20,56 | 186,60 | 36,22 | 737,50      |
| 11A       | 70          | 1,5 | 3         | 2,60                      | 47,80 | 1,40 | 55,50 | 18,89 | 179,60 | 42,82 | 979,70      |
| 11B       | 70          | 1,5 | 3         | 2,85                      | 51,00 | 1,30 | 56,10 | 18,89 | 168,10 | 40,74 | 1144,00     |
| 12A       | 90          | 1,5 | 3         | 2,60                      | 55,40 | 4,00 | 61,40 | 21,11 | 195,30 | 67,53 | 3283,00     |
| 12B       | 90          | 1,5 | 3         | 2,97                      | 55,30 | 3,50 | 61,90 | 23,56 | 190,00 | 68,54 | 3279,00     |
| 13A       | 50          | 2,0 | 3         | 1,86                      | 56,50 | 1,00 | 75,10 | 17,44 | 172,90 | 42,63 | 690,10      |
| 13B       | 50          | 2,0 | 3         | 1,73                      | 49,10 | 1,00 | 71,00 | 19,44 | 170,40 | 46,33 | 571,40      |
| 14A       | 70          | 2,0 | 3         | 1,61                      | 47,40 | 1,10 | 68,80 | 16,67 | 174,80 | 44,49 | 522,70      |
| 14B       | 70          | 2,0 | 3         | 1,80                      | 55,50 | 1,20 | 75,00 | 20,11 | 170,30 | 42,96 | 556,00      |
| 15A       | 90          | 2,0 | 3         | 2,85                      | 57,50 | 2,60 | 89,10 | 22,00 | 177,90 | 43,71 | 2475,00     |
| 15B       | 90          | 2,0 | 3         | 3,59                      | 60,30 | 2,40 | 83,40 | 20,44 | 186,30 | 40,44 | 2405,00     |
| 16A       | 50          | 2,5 | 3         | 0,62                      | 42,80 | 0,30 | 72,30 | 14,67 | 161,40 | 59,75 | 1597,00     |
| 16B       | 50          | 2,5 | 3         | 0,62                      | 42,40 | 0,30 | 71,90 | 13,11 | 158,90 | 60,32 | 555,10      |
| 17A       | 70          | 2,5 | 3         | 0,87                      | 42,60 | ND   | 73,40 | 13,56 | 156,10 | 40,56 | 582,20      |
| 17B       | 70          | 2,5 | 3         | 0,74                      | 44,30 | ND   | 71,60 | 13,89 | 163,60 | 46,65 | 612,40      |
| 18A       | 90          | 2,5 | 3         | 1,24                      | 30,00 | 0,40 | 54,40 | 10,44 | 125,50 | 41,76 | 2350,00     |
| 18B       | 90          | 2,5 | 3         | 1,36                      | 43,10 | 0,40 | 79,40 | 12,67 | 163,50 | 43,30 | 2467,00     |
| 19A       | 50          | 1,5 | 1         | 2,73                      | 38,90 | 0,70 | 48,60 | 14,89 | 147,10 | 32,87 | 344,70      |
| 19B       | 50          | 1,5 | 1         | 2,97                      | 42,90 | 0,60 | 49,60 | 14,78 | 162,50 | 33,19 | 395,40      |
| 20A       | 70          | 1,5 | 1         | 2,90                      | 40,80 | 1,20 | 48,30 | 14,89 | 157,10 | 54,08 | 215,10      |
| 20B       | 70          | 1,5 | 1         | 2,70                      | 38,60 | 1,20 | 46,60 | 14,00 | 146,10 | 53,99 | 346,20      |
| 21A       | 90          | 1,5 | 1         | 3,35                      | 44,90 | 1,10 | 52,40 | 16,89 | 158,80 | 35,01 | 981,60      |
| 21B       | 90          | 1,5 | 1         | 3,59                      | 46,10 | 1,40 | 53,90 | 18,44 | 175,30 | 58,21 | 1056,00     |
| 22A       | 50          | 2,0 | 1         | 3,35                      | 39,90 | 2,70 | 66,40 | 15,89 | 154,60 | 55,39 | 430,60      |
| 22B       | 50          | 2,0 | 1         | 3,47                      | 41,10 | 2,80 | 65,10 | 16,00 | 166,50 | 36,86 | 377,50      |
| 23A       | 50          | 2,5 | 1         | 0,99                      | 37,80 | 0,30 | 56,50 | 12,11 | 145,40 | 51,30 | 424,30      |
| 23B       | 50          | 2,5 | 1         | 1,12                      | 35,50 | 0,30 | 53,10 | 10,67 | 146,50 | 38,15 | 295,20      |
| 24A       | 70          | 2,0 | 1         | ND                        | 38,30 | 2,60 | 58,60 | 12,56 | 149,30 | 36,92 | 212,80      |
| 24B       | 70          | 2,0 | 1         | ND                        | 39,60 | 2,80 | 54,90 | 12,44 | 143,50 | 36,70 | 222,90      |
| 25A       | 70          | 2,5 | 1         | 0,87                      | 28,00 | 0,50 | 51,50 | 9,56  | 124,00 | 37,63 | 265,90      |
| 25B       | 70          | 2,5 | 1         | 1,12                      | 44,30 | 0,40 | 78,50 | 14,67 | 159,40 | 31,63 | 276,70      |
| 26A       | 90          | 2,0 | 1         | 1,12                      | 41,00 | 1,90 | 63,80 | 15,78 | 148,60 | 34,34 | 1044,00     |
| 26B       | 90          | 2,0 | 1         | 1,12                      | 45,00 | 1,80 | 66,00 | 15,33 | 153,30 | 41,14 | 850,20      |

|      |    |     |   |      |       |      |       |       |        |        |         |
|------|----|-----|---|------|-------|------|-------|-------|--------|--------|---------|
| 27A  | 90 | 2,5 | 1 | 0,74 | 33,90 | 0,30 | 66,50 | 10,67 | 145,10 | 42,96  | 964,60  |
| 27B  | 90 | 2,5 | 1 | 0,62 | 31,80 | 0,20 | 60,50 | 11,22 | 144,40 | 42,42  | 1029,00 |
| SatA |    |     |   | ND   | 6,80  | ND   | 40,90 | 0,00  | 156,10 | 252,80 | 1388,00 |
| SatB |    |     |   | ND   | 8,50  | ND   | 44,10 | 0,00  | 151,50 | 272,04 | 1531,00 |

Quadro 4A - Resultados experimentais dos cozimentos

| Referência |      |                |             |             |           |             |  |
|------------|------|----------------|-------------|-------------|-----------|-------------|--|
| # AMOSTRA  | AA%  | Sulfidez%      | Kappa       | Rend. Dep.% | Rejeito % | Rend. Total |  |
| 17         | 18,5 | 30,0           | 17,3        | 53,7        | 0,2       | 53,9        |  |
| 10'        | 18,5 | 30,0           | 17,7        | 54,2        | 0,1       | 54,3        |  |
| 11'        | 18,5 | 30,0           | 17,2        | 54,0        | 0,3       | 54,3        |  |
| 12'        | 18,5 | 30,0           | 17,3        | 54,0        | 0,2       | 54,2        |  |
| 27         | 18,5 | 30,0           | 17,5        | 52,8        | 0,1       | 52,9        |  |
| 28         | 18,5 | 30,0           | 17,0        | 53,4        | 0,1       | 53,5        |  |
| 29         | 18,5 | 30,0           | 17,0        | 52,4        | 0,8       | 53,2        |  |
| 30         | 18,5 | 30,0           | 17,5        | 52,8        | 0,3       | 53,1        |  |
|            |      | <b>Média =</b> | <b>17,3</b> | <b>53,4</b> |           | <b>53,7</b> |  |
| Lixiviado  |      |                |             |             |           |             |  |
| # AMOSTRA  | AA%  | Sulfidez%      | Kappa       | Rend. Dep.% | Rejeito % | Rend. Total |  |
| 19'        | 18,0 | 30,0           | 17,0        | 54,1        | 0,2       | 53,3        |  |
| 20'        | 18,0 | 30,0           | 16,9        | 54,9        | 0,1       | 54,0        |  |
| 21'        | 18,0 | 30,0           | 16,8        | 54,2        | 0,1       | 53,3        |  |
| 22'        | 18,0 | 30,0           | 16,9        | 54,1        | 0,1       | 53,2        |  |
| 31         | 18,0 | 30,0           | 17,3        | 53,5        | 0,1       | 52,6        |  |
| 32         | 18,0 | 30,0           | 17,1        | 53,9        | 0,3       | 53,2        |  |
| 33         | 18,0 | 30,0           | 16,9        | 53,9        | ---       | 52,9        |  |
| 34         | 18,0 | 30,0           | 16,6        | 53,9        | ---       | 52,9        |  |
|            |      | <b>Média =</b> | <b>16,9</b> | <b>54,1</b> |           | <b>53,2</b> |  |

Quadro 5A - Concentração de metais nas polpas marrons

| Polpa | Concentração (mg/kg) |        |       |         |       |        |
|-------|----------------------|--------|-------|---------|-------|--------|
|       | Cu                   | Mg     | Fe    | Ca      | Mn    | K      |
| LIX   | 4,22                 | 252,14 | 20,28 | 2291,50 | 8,83  | 69,03  |
|       | 4,74                 | 249,03 | 23,39 | 2243,10 | 8,48  | 65,95  |
| REF   | 5,43                 | 271,21 | 38,30 | 2343,00 | 12,90 | 196,30 |
|       | 5,30                 | 270,48 | 34,05 | 2305,20 | 13,27 | 189,25 |

Quadro 6A - Branqueamento da polpa de referência pelas Seqüências 1 e 2

| <b>Condições</b>            | <b>O</b> | <b>A</b> | <b>Z</b> | <b>D<sub>Seq 1</sub></b> | <b>D<sub>Seq 2</sub></b> | <b>P<sub>Seq 1</sub></b> | <b>P<sub>Seq 2</sub></b> |
|-----------------------------|----------|----------|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Tempo, min                  | 60       | 120      | 1        | 40                       | 40                       | 60+30                    | 60+30                    |
| Temperatura, °C             | 100      | 95       | 40       | 85                       | 85                       | 90                       | 90                       |
| Pressão, bar                | 6        | ---      | ---      | ---                      | ---                      | 2,5+0                    | 2,5+1                    |
| pH final                    | 11,7     | 3,5      | 2,7      | 4,2                      | 4,1                      | 10,1                     | 9,7                      |
| Consistência, %             | 10       | 11       | 11       | 11                       | 11                       | 11                       | 11                       |
| H2O2, kg/t a.s              | ---      | ---      | ---      | ---                      | ---                      | 24                       | 5                        |
| O2, kg/t a.s                | 20       | ---      | ---      | ---                      | ---                      | ---                      | ---                      |
| NaOH, kg/t a.s              | 20       | ---      | ---      | 4                        | 7,2                      | 23                       | 7                        |
| O3, kg/t a.s                | ---      | ---      | 4        | ---                      | ---                      | ---                      | ---                      |
| MgSO4.7H2O, kg/t a.s        | 3        | ---      | ---      | ---                      | ---                      | 2                        | 2                        |
| H2SO4, kg/t a.s             | ---      | 11,5     | 4        | ---                      | ---                      | ---                      | ---                      |
| ClO2, como Cl2, kg/t a.s    | ---      | ---      | ---      | 5                        | 20                       | ---                      | ---                      |
| <b>Resultados</b>           |          |          |          |                          |                          |                          |                          |
| Consumo, %                  | ---      | ---      | 82,7     | 100                      | 95                       | 100                      | 97,2                     |
| Cloro ativo total, kg/t a.s | 88,65    | ---      | 14,66    | 5,00                     | 19,00                    | 50,04                    | 10,13                    |
| Alvura AD, %ISO             | 51,1     | 52,4     | 67,8     | 74                       | 84,8                     | 88,0                     | 89,9                     |
| Alvura OD, %ISO             |          |          |          |                          |                          | 86,3                     | 88,0                     |
| Kappa                       | 9,7      | 7,8      | 3,9      | 2,7                      | 1,3                      | 1,1                      | 1,0                      |
| Viscosidade, mPa.s          | 32,4     | 26,8     | 16       | 15,8                     | 15,0                     | 6,0                      | 9,4                      |
| Hexenurônicos, mmol/kg      | 54,15    | 41,32    | 14,48    | ---                      | ---                      | ---                      | ---                      |

Quadro 7A - Branqueamento da polpa lixiviada pelas Seqüências 1 e 2

| <b>Condições</b>            | <b>O</b> | <b>A</b> | <b>Z</b> | <b>D<sub>Seq 1</sub></b> | <b>D<sub>Seq 2</sub></b> | <b>P<sub>Seq 1</sub></b> | <b>P<sub>Seq 2</sub></b> |
|-----------------------------|----------|----------|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Tempo, min                  | 60       | 120      | 1        | 40                       | 40                       | 60+30                    | 60+30                    |
| Temperatura, °C             | 100      | 95       | 40       | 85                       | 85                       | 90                       | 90                       |
| Pressão, bar                | 6        | ---      | ---      | ---                      | ---                      | 2,5+0                    | 2,5+1                    |
| pH final                    | 11,8     | 3,6      | 2,6      | 4,4                      | 4,1                      | 10,4                     | 10,4                     |
| Consistência, %             | 10       | 11       | 11       | 11                       | 11                       | 11                       | 11                       |
| H2O2, kg/t a.s              | ---      | ---      | ---      | ---                      | ---                      | 6                        | 3                        |
| O2, kg/t a.s                | 20       | ---      | ---      | ---                      | ---                      | ---                      | ---                      |
| NaOH, kg/t a.s              | 20       | ---      | ---      | 4                        | 6,8                      | 8,5                      | 8                        |
| O3, kg/t a.s                | ---      | ---      | 4        | ---                      | ---                      | ---                      | ---                      |
| MgSO4.7H2O, kg/t a.s        | 3        | ---      | ---      | ---                      | ---                      | 2                        | 2                        |
| H2SO4, kg/t a.s             | ---      | 11,5     | 5        | ---                      | ---                      | ---                      | ---                      |
| ClO2, como Cl2, kg/t a.s    | ---      | ---      | ---      | 5                        | 20                       | ---                      | ---                      |
| <b>Resultados</b>           |          |          |          |                          |                          |                          |                          |
| Consumo, %                  | ---      | ---      | 75,7     | 100                      | 80                       | 100                      | 96,9                     |
| Cloro ativo total, kg/t a.s | 88,65    | ---      | 13,42    | 5,00                     | 16,00                    | 12,51                    | 6,06                     |
| Alvura, %ISO                | 52,2     | 54,3     | 70,8     | 76,1                     | 86,3                     | 87,6                     | 90,5                     |
| Alvura OD, %ISO             |          |          |          |                          |                          | 85,7                     | 88,5                     |
| Kappa                       | 9,3      | 7,7      | 3,1      | 2,4                      | 1,1                      | 0,9                      | 0,7                      |
| Viscosidade, mPa.s          | 32,8     | 27,5     | 16,6     | 15,9                     | 15,8                     | 9,8                      | 11,5                     |
| Hexenurônicos, mmol/kg      | 51,79    | 39,24    | 12,08    | ---                      | ---                      | ---                      | ---                      |

Quadro 8A - Branqueamento da polpa de referência pela Seqüência 3

| <b>Condições</b>            | <b>O</b> | <b>aZe</b> |         |     | <b>D</b> | <b>P</b> |
|-----------------------------|----------|------------|---------|-----|----------|----------|
| Tempo, min                  | 60       | 15         | 1       | 15  | 60       | 30+90    |
| Temperatura, °C             | 100      | 60         | 25      | 60  | 85       | 85       |
| Pressão, bar                | 6        | ---        | ---     | --- | ---      | 2,0+0    |
| pH final                    | 11,7     | 2,8        | 2,5-3,0 | 11  | 4,2      | 10,3     |
| Consistência, %             | 10       | 11         | 37      | 11  | 11       | 11       |
| H2O2, kg/t a.s              | ---      | ---        | ---     | --- | ---      | 3        |
| O2, kg/t a.s                | 20       | ---        | ---     | --- | ---      | ---      |
| NaOH, kg/t a.s              | 20       | ---        | ---     | 11  | 3        | 6,5      |
| O3, kg/t a.s                | ---      | ---        | 5,5     | --- | ---      | ---      |
| MgSO4.7H2O, kg/t a.s        | 3        | ---        | ---     | --- | ---      | 2        |
| H2SO4, kg/t a.s             | ---      | 13,5       | ---     | --- | ---      | ---      |
| ClO2, como Cl2, kg/t a.s    | ---      | ---        | ---     | --- | 28       | ---      |
| <b>Resultados</b>           |          |            |         |     |          |          |
| Consumo, %                  | ---      |            | 89,8    |     | 94,2     | 100      |
| Cloro ativo total, kg/t a.s | 88,65    |            | 21,89   |     | 26,38    | 6,26     |
| Alvura AD, %ISO             | 51,1     |            | 68      |     | 87,8     | 90,5     |
| Alvura OD, %ISO             |          |            |         |     |          | 88,7     |
| Kappa                       | 9,7      |            | 4,4     |     | 0,9      | 0,8      |
| Viscosidade, mPa.s          | 32,4     |            | 18,6    |     | 17,4     | 12       |
| Hexenurônicos, mmol/kg      | 54,15    |            | 21,14   |     | ---      | ---      |

Quadro 9A - Branqueamento da polpa Lixiviada pela Seqüência 3

| <b>Condições</b>            | <b>O</b> | <b>aZe</b> |         |      | <b>D</b> | <b>P</b> |
|-----------------------------|----------|------------|---------|------|----------|----------|
| Tempo, min                  | 60       | 15         | 1       | 15   | 60       | 30+90    |
| Temperatura, °C             | 100      | 60         | 25      | 60   | 85       | 85       |
| Pressão, bar                | 6        | ---        | ---     | ---  | ---      | 2,0+0    |
| pH final                    | 11,7     | 2,8        | 2,5-3,0 | 10,7 | 4,3      | 9,9      |
| Consistência, %             | 10       | 11         | 37      | 11   | 11       | 11       |
| H2O2, kg/t a.s              | ---      | ---        | ---     | ---  | ---      | 0,9      |
| O2, kg/t a.s                | 20       | ---        | ---     | ---  | ---      | ---      |
| NaOH, kg/t a.s              | 20       | ---        | ---     | 11   | 3,5      | 5        |
| O3, kg/t a.s                | ---      | ---        | 5,5     | ---  | ---      | ---      |
| MgSO4.7H2O, kg/t a.s        | 3        | ---        | ---     | ---  | ---      | 2        |
| H2SO4, kg/t a.s             | ---      | 13         | ---     | ---  | ---      | ---      |
| ClO2, como Cl2, kg/t a.s    | ---      | ---        | ---     | ---  | 28       | ---      |
| <b>Resultados</b>           |          |            |         |      |          |          |
| Consumo, %                  | ---      |            | 85,3    |      | 100      | 100      |
| Cloro ativo total, kg/t a.s | 88,65    |            | 20,80   |      | 28,00    | 1,88     |
| Alvura, %ISO                | 52,2     |            | 71,3    |      | 89,4     | 89,7     |
| Alvura OD, %ISO             |          |            |         |      |          | 88,6     |
| Kappa                       | 9,3      |            | 3,9     |      | 0,7      | 0,6      |
| Viscosidade, mPa.s          | 32,8     |            | 23,7    |      | 19,7     | 15,2     |
| Hexenurônicos, mmol/kg      | 51,79    |            | 16,91   |      | ---      | ---      |

Quadro 10A - Dados experimentais de análise da polpa

| POLPA                  | REFERÊNCIA    |       |                     | LIXIVIADO     |       |                     |      |
|------------------------|---------------|-------|---------------------|---------------|-------|---------------------|------|
|                        | Alvura (%ISO) | Kappa | Viscosidade (mPa.s) | Alvura (%ISO) | Kappa | Viscosidade (mPa.s) |      |
| P. Marrom              |               | 36,2  | 17,2                | 56,5          | 33,0  | 17,1                | 62,3 |
|                        |               | 36,0  | 17,4                | 58,0          | 33,1  | 16,7                | 62,3 |
|                        | Média =       | 36,1  | 17,3                | 57,3          | 33,1  | 16,9                | 62,3 |
| O                      |               | 51,1  | 9,7                 | 32,9          | 52,4  | 9,3                 | 32,2 |
|                        |               | 50,5  | 9,7                 | 31,8          | 52,1  | 9,3                 | 33,4 |
|                        | Média =       | 50,8  | 9,7                 | 32,4          | 52,3  | 9,3                 | 32,8 |
| OA                     |               | 52,4  | 7,8                 | 25,9          | 54,3  | 7,6                 | 27,0 |
|                        |               | 52,9  | 7,8                 | 27,7          | 54,3  | 7,7                 | 28,0 |
|                        | Média =       | 52,7  | 7,8                 | 26,8          | 54,3  | 7,7                 | 27,5 |
| OAZ                    |               | 67,8  | 3,9                 | 15,7          | 70,8  | 3,2                 | 16,1 |
|                        |               | 67,5  | 3,9                 | 16,2          | 70,7  | 3,0                 | 15,7 |
|                        | Média =       | 67,7  | 3,9                 | 16,0          | 70,7  | 3,1                 | 15,9 |
| OAZD <sub>SEQ 1</sub>  |               | 74,0  | 2,7                 | 14,5          | 76,1  | 2,3                 | 15,3 |
|                        |               | 73,9  | 2,7                 | 15,5          | 76,3  | 2,4                 | 16,2 |
|                        | Média =       | 73,9  | 2,7                 | 15,0          | 76,2  | 2,4                 | 15,8 |
| OAZD <sub>SEQ 2</sub>  |               | 84,8  | 1,3                 | 15,5          | 86,3  | 1,0                 | 16,1 |
|                        |               | 84,7  | 1,2                 | 16,0          | 86,2  | 1,1                 | 17,0 |
|                        | Média =       | 84,7  | 1,3                 | 15,8          | 86,3  | 1,1                 | 16,6 |
| OAZDP <sub>SEQ 1</sub> |               | 88,0  | 1,0                 | 5,9           | 87,5  | 0,9                 | 9,6  |
|                        |               | 87,9  | 1,2                 | 6,1           | 87,7  | 0,8                 | 9,9  |
|                        | Média =       | 88,0  | 1,1                 | 6,0           | 87,6  | 0,9                 | 9,8  |
| OAZDP <sub>SEQ 2</sub> |               | 90,5  | 1,0                 | 9,4           | 90,4  | 0,6                 | 11,6 |
|                        |               | 89,4  | 0,9                 | 9,2           | 90,6  | 0,7                 | 11,3 |
|                        | Média =       | 89,9  | 1,0                 | 9,3           | 90,5  | 0,7                 | 11,5 |
| OA/Z/E                 |               | 68,0  | 4,4                 | 18,1          | 71,3  | 3,9                 | 23,3 |
|                        |               | 68,2  | 4,4                 | 19,1          | 70,9  | 3,8                 | 23,9 |
|                        | Média =       | 68,1  | 4,4                 | 18,6          | 71,1  | 3,9                 | 23,6 |
| AO/Z/ED                |               | 87,8  | 0,9                 | 17,5          | 89,5  | 0,7                 | 20,2 |
|                        |               | 88,1  | 0,8                 | 17,3          | 89,2  | 0,6                 | 19,2 |
|                        | Média =       | 88,0  | 0,9                 | 17,4          | 89,4  | 0,7                 | 19,7 |
| AO/Z/EDP               |               | 90,3  | 0,8                 | 11,7          | 90,6  | 0,5                 | 15,6 |
|                        |               | 90,6  | 0,8                 | 12,3          | 90,4  | 0,6                 | 14,8 |
|                        | Média =       | 90,5  | 0,8                 | 12,0          | 90,5  | 0,6                 | 15,2 |

Quadro 11A - Dados experimentais de análise das polpas branqueadas

|       |     | Glicose (%) | Xilose (%) | TOTAL (%) |
|-------|-----|-------------|------------|-----------|
| SEQ 1 | Ref | 84,44       | 12,46      | 96,9      |
|       |     | 82,63       | 12,1       | 94,73     |
|       | Lix | 82,79       | 12,92      | 95,71     |
|       |     | 82,38       | 12,75      | 95,13     |
| SEQ 2 | Ref | 84,01       | 13,08      | 97,09     |
|       |     | 85,77       | 13,22      | 98,99     |
|       | Lix | 82,57       | 12,77      | 95,34     |
|       |     | 83,62       | 13,1       | 96,72     |
| SEQ 3 | Ref | 80,53       | 12,17      | 92,7      |
|       |     | 82,64       | 12,99      | 95,63     |
|       | Lix | 81,84       | 13,14      | 94,98     |
|       |     | 83,12       | 13,24      | 96,36     |

Quadro 12A - Dados experimentais de análise dos filtrados do branqueamento e da pré-O<sub>2</sub>

| Amostra            | COT (mg/kg) | DQO (mg/kg) | Cor (mg/kg) | AOX (mg/kg) | Rendimento (%) |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| PRÉ-O <sub>2</sub> | 679,10      | 4003,75     | 5192,83     | ---         | 98,58          |
| REF                | 683,70      | 3953,75     | 5196,08     | ---         | 98,57          |
| PRÉ-O <sub>2</sub> | 666,60      | 3691,25     | 3841,00     | ---         | 98,58          |
| LIX                | 667,80      | 3703,75     | 3841,77     | ---         | 98,58          |
| SEQ 1              | 245,90      | 978,25      | 410,20      | 2,00        | 97,37          |
| REF                | 251,90      | 980,75      | 410,67      | 2,12        | 97,35          |
| SEQ 1              | 168,90      | 818,25      | 357,07      | 1,76        | 97,59          |
| LIX                | 166,60      | 813,25      | 357,33      | 1,69        | 97,60          |
| SEQ 2              | 168,90      | 793,25      | 300,13      | 4,37        | 97,59          |
| REF                | 162,90      | 788,25      | 300,26      | 4,42        | 97,61          |
| SEQ 2              | 165,20      | 780,75      | 270,88      | 3,55        | 97,60          |
| LIX                | 164,60      | 775,75      | 272,23      | 3,44        | 97,61          |
| SEQ 3              | 188,90      | 855,75      | 396,66      | 4,06        | 97,67          |
| REF                | 185,60      | 858,25      | 396,54      | 4,12        | 97,68          |
| SEQ 3              | 176,50      | 888,25      | 346,82      | 3,42        | 97,70          |
| LIX                | 183,10      | 883,25      | 347,01      | 4,19        | 97,69          |

Quadro 13A - Teores de metais nos filtrados do branqueamento e da pré-O<sub>2</sub>

| AMOSTRA            | Concentração (mg/kg) |       |      |        |      |      |                 |
|--------------------|----------------------|-------|------|--------|------|------|-----------------|
|                    | Cu                   | Mg    | Fe   | Ca     | Mn   | K    | Cl <sup>-</sup> |
| PRÉ-O <sub>2</sub> | 0,29                 | 24,43 | 1,27 | 61,78  | 0,29 | 4,45 | ---             |
| REF                | 0,30                 | 24,58 | 1,38 | 68,33  | 0,29 | 4,55 | ---             |
| PRÉ-O <sub>2</sub> | 0,24                 | 27,85 | 0,68 | 104,28 | 0,21 | 4,25 | ---             |
| LIX                | 0,23                 | 27,20 | 0,66 | 105,08 | 0,20 | 4,13 | ---             |
| SEQ 1              | 0,67                 | 16,33 | 0,45 | 33,33  | 0,10 | 1,68 | 26,86           |
| REF                | 0,67                 | 16,53 | 0,43 | 33,88  | 0,10 | 1,73 | 27,06           |
| SEQ 1              | 0,25                 | 17,58 | 0,27 | 35,58  | 0,02 | 1,20 | 22,63           |
| LIX                | 0,24                 | 17,78 | 0,27 | 36,48  | 0,03 | 1,15 | 22,89           |
| SEQ 2              | 0,80                 | 17,65 | 0,40 | 36,13  | 0,10 | 1,33 | 93,89           |
| REF                | 0,81                 | 17,88 | 0,41 | 37,78  | 0,11 | 1,53 | 94,18           |
| SEQ 2              | 0,21                 | 17,83 | 0,37 | 41,03  | 0,05 | 0,45 | 83,91           |
| LIX                | 0,20                 | 18,05 | 0,36 | 42,70  | 0,05 | 0,60 | 93,05           |
| SEQ 3              | 0,52                 | 8,18  | 0,29 | 18,45  | ND   | 0,48 | 153,27          |
| REF                | 0,53                 | 8,14  | 0,29 | 18,88  | ND   | 0,45 | 153,06          |
| SEQ 3              | 0,26                 | 9,35  | 0,05 | 14,00  | ND   | 0,30 | 168,55          |
| LIX                | 0,26                 | 9,47  | 0,06 | 14,25  | ND   | 0,23 | 168,75          |

Quadro 14A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa LIX branqueada pela seqüência 1

| RPM  | Ind. Arreb.<br>(kPa.m <sup>2</sup> /g) | IR<br>(mN.m <sup>2</sup> /g) | RPA<br>(s/100cm <sup>3</sup> ) | Gramatu-<br>ra (g/m <sup>2</sup> ) | Espes-<br>sura<br>(µm) | PEA<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | VEA<br>(cm <sup>3</sup> /g) | IT<br>(N.m/g) | Alonga-<br>mento<br>(%) | TEA<br>(J/m <sup>2</sup> ) | MOE<br>(MN.m/kg) |
|------|--|------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|-------------------------|----------------------------|------------------|
| 0    | 0,87                                   | 7,20                         | 0,8                            | 69,85                              | 144                    | 0,49                        | 2,06                        | 29,39         | 2,91                    | 41,5                       | 3,6              |
|      | 0,87                                   | 7,29                         | 1,05                           | 69,85                              | 135                    | 0,52                        | 1,93                        | 27,89         | 2,33                    | 31,42                      | 3,68             |
|      | 0,63                                   | 6,31                         | 0,69                           | 69,85                              | 132                    | 0,53                        | 1,89                        | 28,72         | 2,22                    | 30,68                      | 3,92             |
|      | 0,86                                   | 5,61                         | 0,69                           | 69,85                              | 133                    | 0,53                        | 1,90                        | 28,1          | 2,35                    | 31,66                      | 3,67             |
|      | 0,80                                   | 5,96                         | 0,69                           | 69,85                              | 138                    | 0,51                        | 1,98                        | 30,22         | 2,49                    | 36,04                      | 3,91             |
|      | 0,76                                   | 6,60                         | 0,75                           | 69,85                              | 134                    | 0,52                        | 1,92                        |               |                         |                            |                  |
|      | 0,83                                   |                              |                                | 69,85                              | 135                    | 0,52                        | 1,93                        |               |                         |                            |                  |
|      | 0,90                                   |                              |                                | 69,85                              | 135                    | 0,52                        | 1,93                        |               |                         |                            |                  |
| 1000 |  |                              |                                | 69,85                              | 138                    | 0,51                        | 1,98                        |               |                         |                            |                  |
|      | 2,90                                   | 12,06                        | 4,39                           | 69,55                              | 105                    | 0,66                        | 1,51                        | 64,47         | 4,29                    | 128,04                     | 5,61             |
|      | 2,50                                   | 11,11                        | 3,55                           | 69,55                              | 99                     | 0,70                        | 1,42                        | 65,45         | 4,44                    | 130,55                     | 5,4              |
|      | 2,57                                   | 12,18                        | 5,16                           | 69,55                              | 97                     | 0,72                        | 1,39                        | 65,35         | 4,12                    | 122,31                     | 5,77             |
|      | 2,34                                   | 11,99                        | 4,5                            | 69,55                              | 93                     | 0,75                        | 1,34                        | 68,8          | 4,56                    | 142,58                     | 5,62             |
|      | 2,54                                   | 11,14                        | 4,73                           | 69,55                              | 99                     | 0,70                        | 1,42                        | 66,15         | 4,17                    | 126,12                     | 5,71             |
|      | 2,79                                   |                              | 4,47                           | 69,55                              | 105                    | 0,66                        | 1,51                        |               |                         |                            |                  |
|      | 2,69                                   |                              |                                | 69,55                              | 104                    | 0,67                        | 1,50                        |               |                         |                            |                  |
| 2000 | 2,36                                   |                              |                                | 69,55                              | 98                     | 0,71                        | 1,41                        |               |                         |                            |                  |
|      |  |                              |                                | 69,55                              | 95                     | 0,73                        | 1,37                        |               |                         |                            |                  |
|      | 3,56                                   | 11,46                        | 15,21                          | 68,86                              | 93                     | 0,74                        | 1,35                        | 71,78         | 5,23                    | 179,84                     | 6,21             |
|      | 3,57                                   | 11,23                        | 14,34                          | 68,86                              | 88                     | 0,78                        | 1,28                        | 72,65         | 5,34                    | 172,63                     | 6,02             |
|      | 3,50                                   | 12,04                        | 16,14                          | 68,86                              | 86                     | 0,80                        | 1,25                        | 73,34         | 5,13                    | 163,86                     | 6,47             |
|      | 3,59                                   | 11,25                        | 15,49                          | 68,86                              | 81                     | 0,85                        | 1,18                        | 75,32         | 5,46                    | 172,75                     | 6,02             |
|      | 3,46                                   | 11,39                        | 15,32                          | 68,86                              | 88                     | 0,78                        | 1,28                        | 71,86         | 5,09                    | 175,81                     | 6,12             |
|      | 3,62                                   |                              |                                | 68,86                              | 93                     | 0,74                        | 1,35                        |               |                         |                            |                  |
| 3000 | 3,57                                   |                              |                                | 68,86                              | 86                     | 0,80                        | 1,25                        |               |                         |                            |                  |
|      | 3,60                                   |                              |                                | 68,86                              | 84                     | 0,82                        | 1,22                        |               |                         |                            |                  |
|      |  |                              |                                | 68,86                              | 93                     | 0,74                        | 1,35                        |               |                         |                            |                  |
|      | 4,68                                   | 10,15                        | 134,56                         | 66,67                              | 80                     | 0,83                        | 1,20                        | 92,11         | 5,04                    | 205,9                      | 6,78             |
|      | 4,45                                   | 10,21                        | 135,64                         | 66,67                              | 79                     | 0,84                        | 1,18                        | 87,12         | 5,45                    | 207,91                     | 5,92             |
|      | 4,03                                   | 10,33                        | 133,48                         | 66,67                              | 78                     | 0,85                        | 1,17                        | 94,84         | 5,2                     | 216,68                     | 6,71             |
|      | 4,38                                   | 10,72                        | 136,03                         | 66,67                              | 82                     | 0,81                        | 1,23                        | 93,9          | 5,38                    | 222,13                     | 6,61             |
|      | 4,66                                   | 10,02                        | 128,64                         | 66,67                              | 81                     | 0,82                        | 1,21                        | 94,62         | 5,66                    | 236,07                     | 6,45             |
| 4,20 |  |                              | 66,67                          | 83                                 | 0,80                   | 1,24                        |                             |               |                         |                            |                  |
| 4,50 |  |                              | 66,67                          | 79                                 | 0,84                   | 1,18                        |                             |               |                         |                            |                  |
| 4,57 |  |                              | 66,67                          | 79                                 | 0,84                   | 1,18                        |                             |               |                         |                            |                  |
|      |  |                              | 66,67                          | 79                                 | 0,84                   | 1,18                        |                             |               |                         |                            |                  |

Quadro 15A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa REF branqueada pela seqüência 1

| RPM  | Ind. Arreb. (kPa.m <sup>2</sup> /g) | IR (mN.m <sup>2</sup> /g) | RPA (s/100cm <sup>3</sup> ) | Gramatura (g/m <sup>2</sup> ) | Espes-sura (µm) | PEA (g/cm <sup>3</sup> ) | VEA (cm <sup>3</sup> /g) | IT (N.m/g) | Alongamento (%) | TEA (J/m <sup>2</sup> ) | MOE (MN.m/kg) |
|------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|------------|-----------------|-------------------------|---------------|
| 0    | 0,85                                | 6,65                      | 0,77                        | 64,48                         | 129             | 0,50                     | 2,00                     | 28,27      | 2,33            | 32,18                   | 4,07          |
|      | 0,93                                | 7,71                      | 0,84                        | 64,48                         | 125             | 0,52                     | 1,94                     | 27,94      | 1,94            | 25,85                   | 4,2           |
|      | 0,67                                | 6,48                      | 0,77                        | 64,48                         | 128             | 0,50                     | 1,99                     | 26,41      | 2,02            | 25,37                   | 3,92          |
|      | 1,04                                | 9,12                      | 0,77                        | 64,48                         | 131             | 0,49                     | 2,03                     | 25,27      | 1,49            | 17,18                   | 3,98          |
|      | 0,56                                | 5,72                      | 0,77                        | 64,48                         | 126             | 0,51                     | 1,95                     | 24,87      | 1,7             | 20,51                   | 3,59          |
|      | 0,71                                | 7,49                      |                             | 64,48                         | 116             | 0,56                     | 1,80                     | 25,9       | 1,68            | 20,75                   | 4,21          |
|      | 0,87                                |                           |                             | 64,48                         | 133             | 0,48                     | 2,06                     |            |                 |                         |               |
|      | 0,56                                |                           |                             | 64,48                         | 129             | 0,50                     | 2,00                     |            |                 |                         |               |
| 1000 |                                     |                           |                             | 64,48                         | 136             | 0,47                     | 2,11                     |            |                 |                         |               |
|      | 2,88                                | 9,70                      | 6,13                        | 66,27                         | 91              | 0,71                     | 1,41                     | 66,76      | 4,4             | 133,35                  | 5,71          |
|      | 2,91                                | 10,35                     | 8,44                        | 66,27                         | 93              | 0,70                     | 1,44                     | 64,59      | 4,36            | 129,11                  | 5,7           |
|      | 3,02                                | 9,88                      | 7,02                        | 66,27                         | 96              | 0,67                     | 1,48                     | 62,52      | 3,95            | 112,71                  | 5,74          |
|      | 2,78                                | 9,93                      | 7,33                        | 66,27                         | 90              | 0,72                     | 1,39                     | 65,45      | 4,59            | 137,39                  | 5,6           |
|      | 3,09                                | 9,33                      | 6,64                        | 66,27                         | 92              | 0,70                     | 1,42                     | 66,46      | 4,58            | 138,29                  | 5,62          |
|      | 3,21                                |                           |                             | 66,27                         | 94              | 0,69                     | 1,45                     |            |                 |                         |               |
|      | 2,84                                |                           |                             | 66,27                         | 92              | 0,70                     | 1,42                     |            |                 |                         |               |
| 2000 | 3,00                                |                           |                             | 66,27                         | 92              | 0,70                     | 1,42                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 66,27                         | 94              | 0,69                     | 1,45                     |            |                 |                         |               |
|      | 3,51                                | 9,93                      | 21,78                       | 65,87                         | 83              | 0,79                     | 1,26                     | 76,96      | 4,83            | 165,29                  | 6,11          |
|      | 3,52                                | 9,56                      | 24,42                       | 65,87                         | 84              | 0,78                     | 1,28                     | 74,54      | 4,66            | 159,12                  | 6,1           |
|      | 3,73                                | 9,49                      | 23,06                       | 65,87                         | 87              | 0,76                     | 1,32                     | 72,73      | 4,4             | 170,61                  | 6,15          |
|      | 3,70                                | 9,96                      | 23,23                       | 65,87                         | 84              | 0,78                     | 1,28                     | 75,79      | 4,91            | 153,11                  | 6,03          |
|      | 3,58                                | 9,64                      | 22,54                       | 65,87                         | 85              | 0,77                     | 1,29                     |            |                 |                         |               |
|      | 3,63                                |                           |                             | 65,87                         | 86              | 0,77                     | 1,31                     |            |                 |                         |               |
| 2500 | 3,75                                |                           |                             | 65,87                         | 83              | 0,79                     | 1,26                     |            |                 |                         |               |
|      | 3,72                                |                           |                             | 65,87                         | 85              | 0,77                     | 1,29                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 65,87                         | 88              | 0,75                     | 1,34                     |            |                 |                         |               |
|      | 4,60                                | 8,61                      | 155,2                       | 64,78                         | 77              | 0,82                     | 1,22                     | 87,39      | 5,09            | 197,25                  | 6,32          |
|      | 4,51                                | 7,67                      | 111,87                      | 64,78                         | 75              | 0,84                     | 1,19                     | 85,02      | 4,83            | 182,67                  | 6,33          |
|      | 4,26                                | 8,29                      | 158,64                      | 64,78                         | 74              | 0,85                     | 1,17                     | 86,39      | 4,74            | 182,05                  | 6,48          |
|      | 4,26                                | 8,37                      | 163,3                       | 64,78                         | 76              | 0,83                     | 1,20                     | 84,1       | 4,61            | 174,04                  | 6,53          |
|      | 4,06                                | 8,38                      | 187,36                      | 64,78                         | 77              | 0,82                     | 1,22                     | 85,75      | 4,92            | 187,27                  | 6,44          |
| 2500 | 4,11                                |                           |                             | 64,78                         | 75              | 0,84                     | 1,19                     |            |                 |                         |               |
|      | 4,00                                |                           |                             | 64,78                         | 77              | 0,82                     | 1,22                     |            |                 |                         |               |
|      | 3,84                                |                           |                             | 64,78                         | 76              | 0,83                     | 1,20                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 64,78                         | 79              | 0,80                     | 1,25                     |            |                 |                         |               |

Quadro 16A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa LIX branqueada pela seqüência 2

| RPM  | Ind. Arreb.<br>(kPa.m <sup>2</sup> /g) | IR<br>(mN.m <sup>2</sup> /g) | RPA<br>(s/100cm <sup>3</sup> ) | Gramatura<br>(g/m <sup>2</sup> ) | Espes-sura<br>(µm) | PEA<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | VEA<br>(cm <sup>3</sup> /g) | IT<br>(N.m/g) | Alongamento (%) | TEA<br>(J/m <sup>2</sup> ) | MOE<br>(MN.m/kg) |
|------|--|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|----------------------------|------------------|
| 0    | 1,01                                   | 7,52                         | 0,66                           | 62,09                            | 133                | 0,47                        | 2,14                        | 21,72         | 0,86            | 7,7                        | 4,25             |
|      | 0,76                                   | 8,09                         | 0,67                           | 62,09                            | 131                | 0,47                        | 2,11                        | 21,82         | 1,41            | 14,1                       | 3,63             |
|      | 0,69                                   | 7,28                         | 1                              | 62,09                            | 126                | 0,49                        | 2,03                        | 23,2          | 1,15            | 11,22                      | 3,69             |
|      | 0,71                                   | 7,39                         | 0,72                           | 62,09                            | 134                | 0,46                        | 2,16                        | 20,71         | 1,1             | 9,58                       | 3,43             |
|      | 1,10                                   | 6,52                         | 0,8                            | 62,09                            | 123                | 0,50                        | 1,98                        | 24,01         | 1,48            | 15,78                      | 3,42             |
|      | 0,93                                   |                              |                                | 62,09                            | 110                | 0,56                        | 1,77                        | 22,7          | 1,52            | 15,54                      | 3,43             |
|      | 0,53                                   |                              |                                | 62,09                            | 122                | 0,51                        | 1,96                        |               |                 |                            |                  |
|      | 0,74                                   |                              |                                | 62,09                            | 130                | 0,48                        | 2,09                        |               |                 |                            |                  |
| 1000 |  |                              |                                | 62,09                            | 130                | 0,48                        | 2,09                        |               |                 |                            |                  |
|      | 2,72                                   | 13,54                        | 3,86                           | 67,26                            | 92                 | 0,73                        | 1,37                        | 63,89         | 4,01            | 116,04                     | 5,7              |
|      | 2,27                                   | 11,31                        | 4,11                           | 67,26                            | 97                 | 0,69                        | 1,44                        | 60,31         | 4               | 110,68                     | 5,38             |
|      | 2,65                                   | 12,00                        | 3,38                           | 67,26                            | 99                 | 0,68                        | 1,47                        | 60,56         | 3,65            | 100,06                     | 5,68             |
|      | 2,63                                   | 13,01                        | 3,08                           | 67,26                            | 102                | 0,66                        | 1,52                        | 64,11         | 4,27            | 124,52                     | 5,51             |
|      | 2,74                                   | 10,82                        | 4,38                           | 67,26                            | 102                | 0,66                        | 1,52                        | 60,48         | 4,07            | 112                        | 5,5              |
|      | 2,97                                   |                              |                                | 67,26                            | 99                 | 0,68                        | 1,47                        | 63,76         | 4,27            | 123,23                     | 5,52             |
|      | 2,60                                   |                              |                                | 67,26                            | 97                 | 0,69                        | 1,44                        |               |                 |                            |                  |
| 2000 | 2,57                                   |                              |                                | 67,26                            | 99                 | 0,68                        | 1,47                        |               |                 |                            |                  |
|      |  |                              |                                | 67,26                            | 97                 | 0,69                        | 1,44                        |               |                 |                            |                  |
|      | 3,88                                   | 13,75                        | 15,36                          | 63,42                            | 82                 | 0,77                        | 1,29                        | 73,63         | 4,8             | 156,86                     | 5,8              |
|      | 3,09                                   | 11,72                        | 15,47                          | 63,42                            | 87                 | 0,73                        | 1,37                        | 72,42         | 4,72            | 158,51                     | 5,49             |
|      | 3,77                                   | 12,03                        | 15,32                          | 63,42                            | 89                 | 0,71                        | 1,40                        | 71,48         | 4,5             | 141,8                      | 5,74             |
|      | 3,82                                   | 13,62                        | 14,24                          | 63,42                            | 89                 | 0,71                        | 1,40                        | 75,56         | 5,03            | 165,79                     | 5,7              |
|      | 4,02                                   | 11,94                        | 15,61                          | 63,42                            | 87                 | 0,73                        | 1,37                        | 71,89         | 4,97            | 162,1                      | 5,52             |
|      | 4,12                                   |                              |                                | 63,42                            | 92                 | 0,69                        | 1,45                        |               |                 |                            |                  |
| 3000 | 3,71                                   |                              |                                | 63,42                            | 89                 | 0,71                        | 1,40                        |               |                 |                            |                  |
|      | 3,75                                   |                              |                                | 63,42                            | 91                 | 0,70                        | 1,43                        |               |                 |                            |                  |
|      |  |                              |                                | 63,42                            | 86                 | 0,74                        | 1,36                        |               |                 |                            |                  |
|      | 4,38                                   | 11,56                        | 93,08                          | 62,39                            | 76                 | 0,82                        | 1,22                        | 87,42         | 4,99            | 191,3                      | 6,22             |
|      | 4,22                                   | 10,74                        | 109,59                         | 62,39                            | 76                 | 0,82                        | 1,22                        | 87,14         | 5,29            | 202,84                     | 6,13             |
|      | 4,74                                   | 10,48                        | 63,45                          | 62,39                            | 77                 | 0,81                        | 1,23                        | 81            | 4,67            | 168,2                      | 6,19             |
|      | 4,46                                   | 10,85                        | 104,45                         | 62,39                            | 77                 | 0,81                        | 1,23                        | 82,84         | 5,27            | 193,25                     | 5,9              |
|      | 4,81                                   | 10,96                        | 112,33                         | 62,39                            | 77                 | 0,81                        | 1,23                        |               |                 |                            |                  |
| 3000 | 4,81                                   |                              |                                | 62,39                            | 76                 | 0,82                        | 1,22                        |               |                 |                            |                  |
|      | 5,03                                   |                              |                                | 62,39                            | 75                 | 0,83                        | 1,20                        |               |                 |                            |                  |
|      | 4,50                                   |                              |                                | 62,39                            | 77                 | 0,81                        | 1,23                        |               |                 |                            |                  |
|      |  |                              |                                | 62,39                            | 77                 | 0,81                        | 1,23                        |               |                 |                            |                  |

Quadro 17A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa REF branqueada pela seqüência 2

| RPM  | Ind. Arreb.<br>(kPa.m <sup>2</sup> /g) | IR<br>(mN.m <sup>2</sup> /g) | RPA<br>(s/100cm <sup>3</sup> ) | Gramatura<br>(g/m <sup>2</sup> ) | Espesura<br>(µm) | PEA<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | VEA<br>(cm <sup>3</sup> /g) | IT<br>(N.m/g) | Alongamento<br>(%) | TEA<br>(J/m <sup>2</sup> ) | MOE<br>(MN.m/kg) |
|------|--|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------|----------------------------|------------------|
| 0    | 0,70                                   | 6,43                         | 0,63                           | 59,7                             | 142              | 0,42                        | 2,38                        | 23,16         | 1,67               | 18,06                      | 3,39             |
|      | 0,69                                   | 6,18                         | 0,72                           | 59,7                             | 138              | 0,43                        | 2,31                        | 25,29         | 2,17               | 26,36                      | 3,54             |
|      | 0,77                                   | 7,19                         | 0,63                           | 59,7                             | 125              | 0,48                        | 2,09                        | 23,48         | 1,42               | 14,91                      | 3,7              |
|      | 0,64                                   | 5,86                         | 0,67                           | 59,7                             | 129              | 0,46                        | 2,16                        | 24,17         | 1,87               | 20,98                      | 3,32             |
|      | 0,60                                   | 5,90                         | 0,56                           | 59,7                             | 135              | 0,44                        | 2,26                        | 24,59         | 1,8                | 21,06                      | 3,53             |
|      | 0,85                                   |                              |                                | 59,7                             | 144              | 0,41                        | 2,41                        |               |                    |                            |                  |
|      | 0,84                                   |                              |                                | 59,7                             | 142              | 0,42                        | 2,38                        |               |                    |                            |                  |
|      | 0,89                                   |                              |                                | 59,7                             | 134              | 0,45                        | 2,24                        |               |                    |                            |                  |
| 1000 |  |                              |                                | 59,7                             | 125              | 0,48                        | 2,09                        |               |                    |                            |                  |
|      | 2,87                                   | 11,69                        | 4,28                           | 69,05                            | 98               | 0,70                        | 1,42                        | 64,49         | 4,45               | 133,2                      | 5,56             |
|      | 2,56                                   | 13,47                        | 4,25                           | 69,05                            | 101              | 0,68                        | 1,46                        | 67,55         | 4,77               | 146,52                     | 5,45             |
|      | 2,74                                   | 12,61                        | 4,44                           | 69,05                            | 103              | 0,67                        | 1,49                        | 66,06         | 4,18               | 126,03                     | 5,74             |
|      | 2,40                                   | 12,44                        | 4,8                            | 69,05                            | 99               | 0,70                        | 1,43                        | 66,01         | 4,33               | 129,5                      | 5,73             |
|      | 2,74                                   | 11,67                        | 4,19                           | 69,05                            | 100              | 0,69                        | 1,45                        | 65,7          | 4,45               | 132,98                     | 5,68             |
|      | 2,58                                   |                              |                                | 69,05                            | 100              | 0,69                        | 1,45                        |               |                    |                            |                  |
|      | 2,82                                   |                              |                                | 69,05                            | 102              | 0,68                        | 1,48                        |               |                    |                            |                  |
| 2000 | 2,74                                   |                              |                                | 69,05                            | 102              | 0,68                        | 1,48                        |               |                    |                            |                  |
|      |  |                              |                                | 69,05                            | 103              | 0,67                        | 1,49                        |               |                    |                            |                  |
|      | 4,04                                   | 11,90                        | 20,17                          | 65,64                            | 86               | 0,76                        | 1,31                        | 73,01         | 5,12               | 174,68                     | 5,94             |
|      | 3,66                                   | 13,65                        | 20,15                          | 65,64                            | 91               | 0,72                        | 1,39                        | 76,06         | 5,35               | 185,31                     | 5,86             |
|      | 3,84                                   | 12,75                        | 20,38                          | 65,64                            | 93               | 0,71                        | 1,42                        | 75,98         | 4,73               | 167,74                     | 6,14             |
|      | 3,43                                   | 12,45                        | 20,64                          | 65,64                            | 90               | 0,73                        | 1,37                        | 75,73         | 5,12               | 169,5                      | 6,22             |
|      | 3,63                                   | 12,10                        | 20,16                          | 65,64                            | 92               | 0,71                        | 1,40                        | 74,47         | 5,06               | 177,62                     | 6,18             |
|      | 3,92                                   | 12,57                        |                                | 65,64                            | 91               | 0,72                        | 1,39                        | 74,78         | 5,64               | 175,2                      | 5,96             |
| 3000 | 4,02                                   |                              |                                | 65,64                            | 90               | 0,73                        | 1,37                        |               | 5,17               |                            |                  |
|      | 3,70                                   |                              |                                | 65,64                            | 88               | 0,75                        | 1,34                        |               |                    |                            |                  |
|      |  |                              |                                | 65,64                            | 89               | 0,74                        | 1,36                        |               |                    |                            |                  |
|      | 4,09                                   | 10,47                        | 115,06                         | 63,88                            | 76               | 0,84                        | 1,19                        | 89,85         | 5,65               | 224,2                      | 6,05             |
|      | 3,80                                   | 10,10                        | 129,22                         | 63,88                            | 77               | 0,83                        | 1,21                        | 88,84         | 4,98               | 196,06                     | 6,42             |
|      | 4,60                                   | 10,10                        | 158,78                         | 63,88                            | 76               | 0,84                        | 1,19                        | 86,47         | 5,29               | 203,86                     | 6,17             |
|      | 3,98                                   | 10,79                        | 126                            | 63,88                            | 77               | 0,83                        | 1,21                        | 88,84         | 5,58               | 221,14                     | 6,22             |
|      | 4,57                                   | 10,82                        | 106,09                         | 63,88                            | 77               | 0,83                        | 1,21                        | 88,96         | 5,17               | 204,88                     | 6,43             |
| 3000 | 4,49                                   |                              |                                | 63,88                            | 77               | 0,83                        | 1,21                        |               |                    |                            |                  |
|      | 4,90                                   |                              |                                | 63,88                            | 76               | 0,84                        | 1,19                        |               |                    |                            |                  |
|      | 4,40                                   |                              |                                | 63,88                            | 77               | 0,83                        | 1,21                        |               |                    |                            |                  |
|      |  |                              |                                | 63,88                            | 76               | 0,84                        | 1,19                        |               |                    |                            |                  |

Quadro 18A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa LIX branqueada pela seqüência 3

| RPM  | Ind. Arreb. (kPa.m <sup>2</sup> /g) | IR (mN.m <sup>2</sup> /g) | RPA (s/100cm <sup>2</sup> ) | Gramatura (g/m <sup>2</sup> ) | Espes-sura (µm) | PEA (g/cm <sup>3</sup> ) | VEA (cm <sup>3</sup> /g) | IT (N.m/g) | Alongamento (%) | TEA (J/m <sup>2</sup> ) | MOE (MN.m/kg) |
|------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|------------|-----------------|-------------------------|---------------|
| 0    | 1,17                                | 8,06                      | 1,11                        | 64,77                         | 106             | 0,61                     | 1,64                     | 29,16      | 2,28            | 31,86                   | 4,03          |
|      | 1,16                                | 7,75                      | 1,11                        | 64,77                         | 109             | 0,59                     | 1,68                     | 30,14      | 2,44            | 35,67                   | 4,1           |
|      | 0,99                                | 8,69                      | 1,11                        | 64,77                         | 113             | 0,57                     | 1,74                     | 32,16      | 2,97            | 47,6                    | 4,08          |
|      | 1,22                                | 9,77                      | 0,92                        | 64,77                         | 109             | 0,59                     | 1,68                     | 29,14      | 2,09            | 29,35                   | 4,13          |
|      | 0,99                                | 8,71                      | 1,5                         | 64,77                         | 107             | 0,61                     | 1,65                     | 31,73      | 2,66            | 41,26                   | 4,14          |
|      | 1,02                                |                           |                             | 64,77                         | 111             | 0,58                     | 1,71                     | 32,74      | 3,04            | 50,95                   | 4,08          |
|      | 0,97                                |                           |                             | 64,77                         | 108             | 0,60                     | 1,67                     |            |                 |                         |               |
|      | 1,10                                |                           |                             | 64,77                         | 108             | 0,60                     | 1,67                     |            |                 |                         |               |
| 1000 |                                     |                           |                             | 64,77                         | 108             | 0,60                     | 1,67                     |            |                 |                         |               |
|      | 2,43                                | 12,06                     | 3,22                        | 67,56                         | 99              | 0,68                     | 1,47                     | 58,7       | 3,82            | 102                     | 5,46          |
|      | 2,43                                | 14,46                     | 2,86                        | 67,56                         | 100             | 0,68                     | 1,48                     | 56,55      | 3,6             | 93,5                    | 5,4           |
|      | 2,35                                | 13,72                     | 3,69                        | 67,56                         | 103             | 0,66                     | 1,52                     | 57,44      | 4               | 105,9                   | 5,12          |
|      | 2,28                                | 15,32                     | 2,8                         | 67,56                         | 101             | 0,67                     | 1,49                     | 57,28      | 3,96            | 106,4                   | 5,35          |
|      | 2,47                                | 14,19                     | 3,41                        | 67,56                         | 102             | 0,66                     | 1,51                     | 57,81      | 3,87            | 103                     | 5,37          |
|      | 2,37                                |                           |                             | 67,56                         | 100             | 0,68                     | 1,48                     |            |                 |                         |               |
|      | 2,16                                |                           |                             | 67,56                         | 97              | 0,70                     | 1,44                     |            |                 |                         |               |
| 2000 | 2,38                                |                           |                             | 67,56                         | 101             | 0,67                     | 1,49                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 67,56                         | 99              | 0,68                     | 1,47                     |            |                 |                         |               |
|      | 3,63                                | 13,17                     | 13,77                       | 65,37                         | 83              | 0,79                     | 1,27                     | 75,44      | 4,89            | 163,1                   | 5,49          |
|      | 3,53                                | 12,41                     | 18,28                       | 65,37                         | 83              | 0,79                     | 1,27                     | 76,9       | 4,56            | 154,7                   | 5,84          |
|      | 4,04                                | 12,59                     | 13,03                       | 65,37                         | 85              | 0,77                     | 1,30                     | 77,31      | 4,4             | 151,3                   | 5,88          |
|      | 3,55                                | 13,57                     | 14,67                       | 65,37                         | 86              | 0,76                     | 1,32                     | 74,53      | 4,69            | 156,1                   | 5,71          |
|      | 3,47                                | 12,97                     | 23,23                       | 65,37                         | 85              | 0,77                     | 1,30                     | 75,08      | 5,03            | 168,6                   | 5,5           |
|      | 3,85                                |                           |                             | 65,37                         | 87              | 0,75                     | 1,33                     | 73,55      | 4,96            | 160,9                   | 5,26          |
| 3000 | 3,40                                |                           |                             | 65,37                         | 83              | 0,79                     | 1,27                     |            |                 |                         |               |
|      | 3,70                                |                           |                             | 65,37                         | 85              | 0,77                     | 1,30                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 65,37                         | 85              | 0,77                     | 1,30                     |            |                 |                         |               |
|      | 4,84                                | 12,29                     | 83,59                       | 63,38                         | 80              | 0,79                     | 1,26                     | 87,59      | 4,66            | 179,9                   | 6,64          |
|      | 4,80                                | 11,90                     | 82,98                       | 63,38                         | 77              | 0,82                     | 1,21                     | 82,65      | 4,26            | 156,6                   | 6,56          |
|      | 5,00                                | 11,60                     | 78,44                       | 63,38                         | 78              | 0,81                     | 1,23                     | 84,55      | 5,29            | 199,4                   | 6,09          |
|      | 4,50                                | 12,09                     | 91,02                       | 63,38                         | 81              | 0,78                     | 1,28                     | 84,85      | 4,93            | 186,7                   | 6,24          |
|      | 4,26                                | 10,76                     | 151,7                       | 63,38                         | 77              | 0,82                     | 1,21                     | 84,68      | 4,3             | 161,6                   | 6,74          |
| 3000 | 3,96                                |                           |                             | 63,38                         | 77              | 0,82                     | 1,21                     |            |                 |                         |               |
|      | 4,42                                |                           |                             | 63,38                         | 76              | 0,83                     | 1,20                     |            |                 |                         |               |
|      | 4,31                                |                           |                             | 63,38                         | 80              | 0,79                     | 1,26                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 63,38                         | 76              | 0,83                     | 1,20                     |            |                 |                         |               |

Quadro 19A - Resultados experimentais dos testes físico-mecânicos da polpa REF branqueada pela seqüência 3

| RPM  | Ind. Arreb. (kPa.m <sup>2</sup> /g) | IR (mN.m <sup>2</sup> /g) | RPA (s/100cm <sup>3</sup> ) | Gramatura (g/m <sup>2</sup> ) | Espes-sura (µm) | PEA (g/cm <sup>3</sup> ) | VEA (cm <sup>3</sup> /g) | IT (N.m/g) | Alongamento (%) | TEA (J/m <sup>2</sup> ) | MOE (MN.m/kg) |
|------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|------------|-----------------|-------------------------|---------------|
| 0    | 1,08                                | 6,56                      | 0,72                        | 63,1                          | 129             | 0,49                     | 2,04                     | 24,17      | 1,89            | 21,8                    | 3,78          |
|      | 0,74                                | 5,64                      | 0,59                        | 63,1                          | 121             | 0,52                     | 1,92                     | 25,6       | 2,27            | 29,08                   | 3,82          |
|      | 0,71                                | 6,05                      | 0,64                        | 63,1                          | 122             | 0,52                     | 1,93                     | 23,39      | 1,78            | 19,55                   | 3,48          |
|      | 0,78                                | 5,75                      | 0,84                        | 63,1                          | 132             | 0,48                     | 2,09                     | 23,58      | 1,95            | 22,47                   | 3,66          |
|      | 0,82                                | 5,32                      | 0,84                        | 63,1                          | 126             | 0,50                     | 2,00                     | 23,89      | 1,72            | 19,27                   | 3,78          |
|      | 0,79                                |                           |                             | 63,1                          | 124             | 0,51                     | 1,97                     |            |                 |                         |               |
|      | 0,67                                |                           |                             | 63,1                          | 141             | 0,45                     | 2,23                     |            |                 |                         |               |
|      | 0,68                                |                           |                             | 63,1                          | 135             | 0,47                     | 2,14                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 63,1                          | 124             | 0,51                     | 1,97                     |            |                 |                         |               |
| 1000 | 2,15                                | 11,05                     | 2,83                        | 64,7                          | 94              | 0,69                     | 1,45                     | 55,16      | 3,71            | 93,48                   | 5,27          |
|      | 2,15                                | 11,75                     | 2,98                        | 64,7                          | 96              | 0,67                     | 1,48                     | 54,1       | 3,7             | 91,44                   | 5,07          |
|      | 2,53                                | 15,04                     | 2,55                        | 64,7                          | 98              | 0,66                     | 1,51                     | 55,57      | 3,51            | 100,1                   | 5,31          |
|      | 2,33                                | 13,89                     | 2,61                        | 64,7                          | 95              | 0,68                     | 1,47                     | 52,92      | 3,62            | 88,6                    | 5,13          |
|      | 2,09                                | 12,18                     | 2,56                        | 64,7                          | 98              | 0,66                     | 1,51                     | 54,1       | 4,01            | 88,69                   | 5,01          |
|      | 2,15                                |                           |                             | 64,7                          | 94              | 0,69                     | 1,45                     | 53,7       | 3,83            | 94,84                   | 5,11          |
|      | 2,19                                |                           |                             | 64,7                          | 97              | 0,67                     | 1,50                     |            |                 |                         |               |
|      | 2,35                                |                           |                             | 64,7                          | 97              | 0,67                     | 1,50                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 64,7                          | 96              | 0,67                     | 1,48                     |            |                 |                         |               |
| 2000 | 3,66                                | 11,77                     | 18,69                       | 64,8                          | 83              | 0,78                     | 1,28                     | 79,33      | 4,8             | 169,7                   | 5,84          |
|      | 3,67                                | 12,18                     | 20                          | 64,8                          | 82              | 0,79                     | 1,27                     | 76,13      | 4,72            | 161,2                   | 8,72          |
|      | 3,61                                | 11,57                     | 20,23                       | 64,8                          | 82              | 0,79                     | 1,27                     | 78,5       | 4,76            | 167                     | 5,77          |
|      | 3,64                                | 11,91                     | 14,98                       | 64,8                          | 83              | 0,78                     | 1,28                     | 76,29      | 4,86            | 166,5                   | 5,66          |
|      | 3,87                                | 12,18                     | 15,91                       | 64,8                          | 85              | 0,76                     | 1,31                     | 74,06      | 4,7             | 156,3                   | 5,65          |
|      | 3,87                                |                           |                             | 64,8                          | 82              | 0,79                     | 1,27                     | 78,28      | 5,19            | 182,8                   | 5,59          |
|      | 3,55                                |                           |                             | 64,8                          | 85              | 0,76                     | 1,31                     | 75,39      | 4,73            | 161                     | 5,71          |
|      | 3,56                                |                           |                             | 64,8                          | 83              | 0,78                     | 1,28                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 64,8                          | 81              | 0,80                     | 1,25                     |            |                 |                         |               |
| 3000 | 4,54                                | 10,89                     | 76,84                       | 63,2                          | 76              | 0,83                     | 1,20                     | 88,51      | 5,31            | 206,2                   | 6,27          |
|      | 4,46                                | 11,53                     | 83,34                       | 63,2                          | 75              | 0,84                     | 1,19                     | 91,28      | 4,97            | 197,8                   | 6,41          |
|      | 4,91                                | 11,08                     | 113,27                      | 63,2                          | 76              | 0,83                     | 1,20                     | 89,06      | 4,86            | 189,9                   | 6,43          |
|      | 4,53                                | 11,65                     | 112,25                      | 63,2                          | 76              | 0,83                     | 1,20                     | 89,32      | 5,34            | 209,9                   | 6,18          |
|      | 4,76                                | 10,90                     | 126,84                      | 63,2                          | 76              | 0,83                     | 1,20                     | 89,79      | 5,25            | 208,1                   | 6,12          |
|      | 4,79                                |                           |                             | 63,2                          | 77              | 0,82                     | 1,22                     | 89,71      | 5,24            | 205,4                   | 6,12          |
|      | 4,37                                |                           |                             | 63,2                          | 75              | 0,84                     | 1,19                     |            |                 |                         |               |
|      | 4,67                                |                           |                             | 63,2                          | 74              | 0,85                     | 1,17                     |            |                 |                         |               |
|      |                                     |                           |                             | 63,2                          | 77              | 0,82                     | 1,22                     |            |                 |                         |               |

Quadro 20A - Resultados experimentais das propriedades ópticas das polpas

|       | RPM  | OPACIDADE (%) |       | COEF. DISPERSÃO DE LUZ (m <sup>2</sup> /kg) |       |
|-------|------|---------------|-------|---|-------|
|       |      | Ref           | Lix   | Ref   | Lix   |
| Seq 3 | 0    | 80,16         | 79,36 | 45,98                                       | 44,23 |
|       |      | 80,49         | 79,35 | 46,05                                       | 44,12 |
|       | 1000 | 75,45         | 75,95 | 36,11                                       | 36,21 |
|       |      | 76,03         | 76,00 | 35,9  | 36,14 |
|       | 2000 | 71,27         | 70,70 | 30,62                                       | 30,19 |
|       |      | 71,07         | 70,91 | 30,73                                       | 30,36 |
|       | 3000 | 65,78         | 67,15 | 24,24                                       | 25,70 |
|       |      | 65,61         | 67,48 | 24,35                                       | 25,52 |
| Seq 2 | 0    | 81,02         | 79,98 | 53,09                                       | 47,73 |
|       |      | 80,61         | 79,68 | 52,98                                       | 47,86 |
|       | 1000 | 75,41         | 74,86 | 35,09                                       | 35,69 |
|       |      | 75,42         | 74,96 | 35,18                                       | 35,90 |
|       | 2000 | 71,53         | 70,05 | 32,23                                       | 30,28 |
|       |      | 71,16         | 70,23 | 32,31                                       | 30,14 |
|       | 3000 | 66,45         | 65,44 | 25,12                                       | 25,45 |
|       |      | 66,49         | 65,63 | 25,18                                       | 25,29 |
| Seq 1 | 0    | 80,68         | 82,19 | 46,99                                       | 46,62 |
|       |      | 79,89         | 81,90 | 46,92                                       | 46,51 |
|       | 1000 | 74,97         | 76,41 | 34,89                                       | 33,68 |
|       |      | 75,00         | 76,43 | 34,96                                       | 33,46 |
|       | 2000 | 70,22         | 73,29 | 30,68                                       | 29,12 |
|       |      | 70,12         | 73,13 | 30,59                                       | 28,93 |
|       | 2500 | 66,82         | -     | 25,76                                       | -     |
|       |      | 66,69         | -     | 25,69                                       | -     |
| 3000  | -    | 68,49         | -     | 24,41                                       |       |
|       | -    | 68,14         | -     | 24,48                                       |       |