

GUSTAVO VENTORIM

**ESTUDO DAS REAÇÕES DA LIGNINA E DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS  
EM POLPA KRAFT DE EUCALIPTO COM OXIGÊNIO, DIÓXIDO DE CLORO,  
ÁCIDO SULFÚRICO E OZÔNIO**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2004

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

V469e  
2004

Ventorim, Gustavo, 1969-

Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio / Gustavo Ventorim. – Viçosa : UFV, 2004.

xii, 173f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Polpa de madeira - Branqueamento. 2. Polpação alcalina por sulfato. 3. Cinética química. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986117

GUSTAVO VENTORIM

**ESTUDO DAS REAÇÕES DA LIGNINA E DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS  
EM POLPA KRAFT DE EUCALIPTO COM OXIGÊNIO, DIÓXIDO DE CLORO,  
ÁCIDO SULFÚRICO E OZÔNIO**

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

APROVADA: 18 de março de 2004

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Conselheiro)

---

Prof. Luis Henrique Mendes Silva  
(Conselheiro)

---

Pesq. Marcelo Moreira da Costa

---

Prof. Francides Gomes da Silva Júnior

---

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

A Deus.

À minha esposa.

Ao meu pai.

À minha mãe.

Aos meus irmãos.

Aos meus filhos Rafael e Gabriel.

## **AGRADECIMENTO**

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade oferecida.

À FAPEMIG\IEL, pela bolsa concedida.

À Cenibra, pelo apoio financeiro.

Às empresas Cenibra e Votoratim Celulose e Papel (VCP), pelo fornecimento das amostras de polpa utilizadas neste trabalho.

Em especial, ao professor Jorge Luiz Colodette, pela orientação, pela paciência, pelo incentivo e pela amizade no decorrer deste trabalho.

Aos professores José Lívio Gomide e Luis Henrique Mendes Silva, pelos ensinamentos como conselheiros desta tese.

Ao Marcelo Moreira da Costa, pela amizade, pelo incentivo e pela ajuda na realização desta tese.

Aos estagiários e funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela amizade e colaboração no trabalho de laboratório.

Aos funcionários do laboratório da qualidade da Cenibra.

A todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

## BIOGRAFIA

GUSTAVO VENTORIM, filho de Antônio Ventorim e de Almerita Peixoto Ventorim, nasceu em 15 de janeiro de 1969, em Castelo, Espírito Santo.

Cursou o primário, o ginásial e o 1º ano do 2º grau no Colégio Estadual João Bley, em Castelo, e 2º e 3º anos do 2º grau na Escola Jesus Cristo Rei, em Cachoeiro do Itapemirim-ES.

Em 1988, ingressou no Curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em agosto de 1992.

No período de novembro de 1992 a fevereiro de 1995, exerceu a profissão de Técnico de Métodos e Processos na Tecnobus (Grupo Itapemirim), no Departamento de Qualidade de Produtos Químicos.

Em março de 1995, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de “Magister Scientiae” em março de 1998.

Em novembro de 1997, ingressou no Laboratório de Celulose e Papel como técnico pesquisador, no setor de branqueamento de celulose.

Em março de 2001, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Doutorado, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de “Doctor Scientiae” em março de 2004.

## ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	ix
ABSTRACT .....	xi
INTRODUÇÃO .....	1
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>3</b>
<b>INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS E DA LIGNINA NA POLPA KRAFT DE EUCALIPTO COM DIÓXIDO DE CLORO, ÁCIDO SULFÚRICO E OZÔNIO</b>	<b>3</b>
RESUMO.....	3
1. INTRODUÇÃO .....	5
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	7
2.1. Conceitos básicos de cinética química.....	7
2.2. Cinética do branqueamento com dióxido de cloro.....	9
2.3. Cinética do branqueamento com ozônio .....	12
2.4. Cinética da hidrólise ácida .....	12
2.4.1. Ácidos hexenurônicos .....	12
2.4.1.1. Composição química .....	13
2.4.2. Reatividade dos ácidos hexenurônicos .....	16
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
3.1. Material .....	19
3.2. Métodos .....	19
3.2.1. Hidrólise ácida a quente ( $A_{HT}$ ) .....	19
3.2.2. Branqueamento com dióxido de cloro ( $D_0$ ).....	20
3.2.3. Branqueamento com ozônio em alta consistência (Z).....	20
3.2.4. Extração alcalina simples (E) .....	21

	Página
3.2.5. Tratamento para remoção seletiva da lignina da polpa .....	22
3.2.6. Tratamento para remoção seletiva dos ácidos hexenu- rônicos de polpa .....	22
3.2.7. Fluxogramas das obtenções das polpas “isentas” de lignina e de ácidos hexenurônicos (HexA’s) provenientes das polpas (marrom e pré-O <sub>2</sub> ).....	23
3.3. Procedimentos analíticos .....	23
3.3.1. Análise de ácidos hexenurônicos (HexA’s) .....	24
3.3.2. Cálculo da constante de velocidade .....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1. Cinética da reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos contidos na polpa com dióxido de cloro.....	25
4.1.1. Referência (polpa contendo lignina e ácidos hexenu- rônicos) .....	25
4.1.2. Polpas “isentas” de ácidos hexenurônicos .....	28
4.1.3. Polpas “isentas” de lignina .....	30
4.1.4. Discussão da cinética da reação das polpas com dióxido de cloro .....	33
4.2. Cinética de reação da polpa com ácido sulfúrico .....	35
4.2.1. Referência (polpa contendo lignina e ácidos hexenurô- nicos).....	35
4.2.2. Polpas “isentas” de ácidos hexenurônicos .....	38
4.2.3. Polpas “isentas” de lignina .....	39
4.2.4. Discussão da cinética da hidrólise ácida da polpa com ácido sulfúrico .....	41
4.3. Cinética de reação das polpas com ozônio .....	43
4.3.1. Referência (polpa contendo lignina e ácidos hexenurô- nicos).....	43
4.3.2. Polpas “isentas” de ácidos hexenurônicos .....	45
4.3.3. Polpas “isentas” de lignina .....	47
4.4. Discussão da cinética de reação da polpa com ozônio .....	48
4.5. Comparação das velocidades máximas de reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos com dióxido de cloro, ácido sulfú- rico e ozônio .....	50
5. CONCLUSÕES .....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53
APÊNDICE A.....	56
 <b>CAPÍTULO II .....</b>	 <b>62</b>
<b>INFLUÊNCIA DO NÚMERO KAPPA, DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS E DA LIGNINA NO DESEMPENHO DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO.....</b>	 <b>62</b>
RESUMO.....	62
1. INTRODUÇÃO .....	63
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	65
2.1. Deslignificação com oxigênio .....	65
2.1.1. Cinética da etapa de deslignificação com oxigênio .....	66

	Página
2.1.2. Seletividade e eficiência da deslignificação com oxigênio...	69
2.1.3. Os ácidos hexenurônicos e a lignina lixiviável na deslignificação com oxigênio.....	71
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	73
3.1. Material .....	73
3.2. Métodos .....	74
3.2.1. Deslignificação com oxigênio (O).....	74
3.2.2. Procedimentos analíticos .....	75
3.2.2.1. Análise de ácidos hexenurônicos (HexA's) .....	75
3.2.2.1.1. Preparação das amostras para análise de ácidos hexenurônicos .....	75
3.2.2.1.2. Análise cromatográfica dos HexA's por HPLC .....	76
3.2.2.3. Seletividade da deslignificação .....	77
3.2.2.4. Análises estatísticas .....	77
3.2.2.5. Ganho de alvura .....	78
3.2.2.6. Transformação de % de lignina em mmol/kg .....	78
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1. Características das polpas marrons.....	79
4.2. Efeito do número kappa da polpa marron no desempenho da pré-O <sub>2</sub> .....	82
4.3. Efeito do conteúdo dos ácidos hexenurônicos no desempenho da pré-O <sub>2</sub> .....	86
4.4. Efeito da lignina klason no desempenho da pré-O <sub>2</sub> .....	93
5. CONCLUSÕES .....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99
APÊNDICE B.....	102
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>103</b>
<b>EFEITO DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS E DA LIGNINA NO DESEMPENHO DA OZONÓLIZE, COM FOCO ESPECIAL NO pH DA REAÇÃO .....</b>	<b>103</b>
RESUMO.....	103
1. INTRODUÇÃO .....	105
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	107
2.1. Efeito da lignina residual no branqueamento com ozônio .....	107
2.1.1. Efeito dos HexA's no branqueamento com ozônio .....	110
2.2. Efeito de metais no branqueamento com ozônio .....	111
2.3. Efeito do pH no branqueamento com ozônio .....	113
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	116
3.1. Material .....	116
3.2. Métodos .....	116
3.2.1. Branqueamento com ozônio e dióxido de cloro em média consistência (Z/D) .....	116
3.2.2. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido (EOP).....	117
3.2.3. Branqueamento com dióxido de cloro (D) .....	117
3.2.4. Hidrólise ácida a quente (A <sub>HT</sub> ).....	118

	Página
3.2.5. Branqueamento com ozônio (Z) .....	118
3.2.6. Extração alcalina simples (E) .....	119
3.3. Procedimentos analíticos .....	119
3.3.1. Cálculo do Equivalente de Oxidação (OXE) .....	120
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	121
4.1. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento da polpa pré-deslignificada com oxigênio (pré-O <sub>2</sub> ) pela seqüência Z/D(EOP)D .....	121
4.2. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento da polpa pré-deslignificada com oxigênio (pré-O <sub>2</sub> ) pela seqüência A <sub>HT</sub> Z/D(EOP)D .....	124
4.3. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento da polpa marrom pela seqüência Z/D(EOP)D .....	126
4.4. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento da polpa marrom pela seqüência A <sub>HT</sub> Z/D(EOP)D .....	128
4.5. Impacto do conteúdo de HexA's da polpa no pH ótimo da ozonólise .....	130
4.6. Impacto do conteúdo de lignina da polpa no pH ótimo da ozonólise .....	134
5. CONCLUSÕES .....	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	139
APÊNDICE C .....	143
APÊNDICE D .....	157
APÊNDICE E .....	167

## RESUMO

VENTORIM, Gustavo, D.S., Universidade Federal de Viçosa, março de 2004.  
**Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Conselheiros: José Lívio Gomide e Luis Henrique Mendes Silva.

Foram investigadas as cinéticas das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos com o dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio e suas implicações no desempenho da deslignificação com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>) e no branqueamento Z-ECF de polpa kraft de eucalipto. No capítulo 1 são apresentados os estudos de cinética. No capítulo 2 são discutidas as influências da lignina e dos ácidos hexenurônicos no desempenho da pré-O<sub>2</sub>; no capítulo 3 são relatados os impactos da lignina e dos ácidos hexenurônicos no desempenho da ozonólise, com foco especial no pH da reação. Concluiu-se, no capítulo 1, que a máxima velocidade de reação ( $V_{max}$ ) do dióxido de cloro com lignina e ácidos hexenurônicos é de 57,2 e 26 mmol/kg/min, respectivamente, para polpa marrom e de 26,7 e 13 mmol/kg/min para polpa deslignificada com oxigênio. No caso do ácido sulfúrico, essas velocidades foram de 1,11 e 0,93 mmol/kg/min, respectivamente, para polpa marrom e de 1,95 e 0,8 mmol/kg/min para polpa pré-O<sub>2</sub>. Em se tratando do ozônio, os valores de  $V_{max}$  com lignina e ácidos hexenurônicos foram de 58,6 e 132,3 mmol/kg/min,

respectivamente, para polpa marrom e de 56,8 e 134,7 mmol/kg/min para polpa pré-O<sub>2</sub>. Os resultados cinéticos sugerem que a reação da polpa com dióxido de cloro deve suceder a hidrólise ácida e preceder a ozonólise, sendo indicadas as combinações A<sub>HT</sub>/D e D/Z. A lignina e os ácidos hexenurônicos da polpa pré-O<sub>2</sub> reagem duas vezes mais lentamente com o dióxido de cloro que a lignina e os ácidos hexenurônicos da polpa marrom, porém com a mesma velocidade diante do ozônio. Concluiu-se, no capítulo 2, que o número kappa (10,0-21,7) e o conteúdo de ácidos hexenurônicos (23,2-56,7 mmol/kg) de polpas marrons industriais (KobudoMARI e ITC) não têm efeito significativo, a 5% de probabilidade, no desempenho da deslignificação com oxigênio medida pela eficiência, seletividade, ganho de alvura e rendimento do processo e pela carga orgânica (DQO e TOC) dos filtrados. No capítulo 3, concluiu-se que a eficiência e a seletividade da ozonólise são decrescidas significativamente quando os ácidos hexenurônicos da polpa são previamente removidos por hidrólise ácida. Estágios de hidrólise ácida e de ozonólise não devem ser usados numa mesma seqüência de branqueamento. A reação do ozônio com os ácidos hexenurônicos requer menor acidez que com a lignina. O aumento do pH da ozonólise (Z) de 2,5 para 7,0 é justificável para seqüências do tipo Z/D(EOP)D e inviável para aquelas do tipo Z/ED(PO).

## ABSTRACT

VENTORIM, Gustavo, D.S., Universidade Federal de Viçosa, March 2004. **The study of lignin and hexenuronic acid reactions in eucalyptus kraft pulp with oxygen, chlorine dioxide, sulfuric acid and ozone.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Committee Members: José Lívio Gomide and Luis Henrique Mendes Silva.

The kinetics of lignin and hexenuronic acid reactions with chlorine dioxide, sulfuric acid and ozone and its implications on oxygen delignification (Pre-O<sub>2</sub>) and bleaching Z-ECF of eucalyptus kraft pulp was investigated. Chapter I presents the kinetical studies; chapter II discusses the influence of lignin and HexA's on oxygen delignification performance; chapter III addresses the impact of lignin and HexA's on ozonolyses performance, with special focus on reaction pH. From chapter I it is concluded that maximum reaction rate ( $V_{max}$ ) of chlorine dioxide with lignin and HexA's is 57.2 and 26 mmol/kg/min, respectively, for Brown pulp and 26.7 and 13 mmol/kg/min, for oxygen delignified pulp. In the case of sulfuric acid hydrolysis,  $V_{max}$  were 1.11 and 0.93 mmol/kg/min, respectively, for brown pulp and 1.95 and 0.80 mmol/kg/min, to oxygen delignification pulp. The kinetical results suggest that pulp reaction with chlorine dioxide should supercede acid hydrolyses and precede ozonolyses with the  $A_{HT}/D$  and  $D/Z$  been indicated. Oxygen delignified pulp lignin and HexA's react two fold more slowly with chlorine dioxide that brown

pulp lignin and HexA's, but there two types of pulps react at similar speed with ozone. In chapter II it was conclude that the values of industrial pulps (KobudoMARI & ITC) kappa (11.4-21.7) and HexA's content (23.2-56.7 mmol/kg) have no significant impact on oxygen delignification performance, as measured by process efficiency, selectivity, brightness gain and yield and filtrate organic load (TOC, COD). Chapter III reveals that pulp ozonolysis efficiency and selectivity are substantially decreased when pulp HexA's are previously removed by are acid hydrolysis treatment. Bleaching sequence contains ozonolysis and acid hydrolysis treatments are very inefficient. The reaction of ozone with HexA's require less acidty then with lignin. Increasing ozonolysis pH from 2.5 to 7.0 is justified for sequence of the Z/D(EOP)D type but not viable to sequence of the Z/ED(PO) type.

## INTRODUÇÃO

Têm sido verificadas variações substanciais na demanda de reagentes químicos para branquear polpa kraft de eucalipto de mesmo número kappa. Num universo de 13 plantas de branqueamento nacionais que operam com polpa kraft pré-deslignificada com oxigênio de kappa 10,0-12,0, o consumo médio de cloro ativo total varia de 30 a 60 kg/t de polpa, dependendo da planta.

Embora essa variação tenha várias causas possíveis, como a eficiência de lavagem, seqüência de branqueamento, gerenciamento de filtrado, etc., certamente a natureza química da polpa, que é tipicamente influenciada pela origem da madeira e pelo processo/condições de polpação, exerce papel importante.

No que se refere especificamente ao branqueamento, pode-se definir a natureza química da polpa pela composição do número kappa. De maneira geral, o número kappa é composto de ácidos hexenurônicos (HexA's) e de uma vasta gama de compostos de lignina. Naturalmente, espera-se que a lignina seja o principal fator quando se fala de branqueamento, já que é altamente colorida, porém os HexA's também exercem papel significativo.

As relativas influências da lignina e dos HexA's no desempenho dos mais importantes estágios de branqueamento de polpa kraft de eucalipto - deslignificação com oxigênio, dioxidação, ozonólise e hidrólise ácida - ainda não são inteiramente conhecidas, especialmente no que tange aos aspectos quantitativos.

Alguns importantes estudos da cinética do branqueamento com dióxido de cloro, ozônio e hidrólise ácida têm sido publicados (EVANS et al., 1979; GERMGARD et al., 1982; COLODETTE et al., 1993; VUORINEN et al., 1996; CHAPMAN et al., 1998; EIRAS et al., 2003), mas a grande maioria deles focou a cinética de redução do número kappa e não especificamente a remoção de lignina e de HexA's. GERMGARD et al. (1982) estudaram detalhadamente a cinética do branqueamento com dióxido, concluindo ser a reação de ordem cinco em relação ao número kappa. CHAPMAN et al. (1998) relataram a cinética da ozonólise da lignina e dos HexA's, concluindo que a velocidade depende do número kappa inicial e da concentração de ozônio.

COLODETTE et al. (1993) verificaram que a velocidade de remoção do número kappa na ozonólise é influenciada pelo pH da reação e pelo teor de metais de polpa, sendo o efeito do pH mais significativo em polpas ricas em metais; contudo, esses autores não avaliaram o impacto dessas duas variáveis nos conteúdos de lignina e HexA's da polpa.

VUORINEN et al. (1996) relataram a cinética da hidrólise ácida, concluindo que a constante de velocidade para a remoção de HexA's é de  $0,95 \text{ h}^{-1}$ , não havendo remoção de qualquer fração de lignina nesta etapa.

Segundo EIRAS et al. (2003), somente a lignina reage com o oxigênio durante a pré-O<sub>2</sub>, sendo irrelevante a contribuição dos HexA's.

O objetivo deste estudo foi investigar a cinética das reações da lignina e dos HexA's com o dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio e suas implicações no desempenho da deslignificação com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>) e do branqueamento Z-ECF de polpa kraft de eucalipto. No capítulo 1 apresentam-se os estudos de cinética, da dioxidação, da hidrólise ácida e da ozonólise; no capítulo 2 são relatadas as influências relativas da lignina e dos HexA's no desempenho da pré-O<sub>2</sub>; e no capítulo 3 são discutidos os impactos da lignina e dos HexA's no desempenho da ozonólise, com foco especial no pH da reação.

## **CAPÍTULO I**

### **INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS E DA LIGNINA NA POLPA KRAFT DE EUCALIPTO COM DIÓXIDO DE CLORO, ÁCIDO SULFÚRICO E OZÔNIO**

#### **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi estudar a reatividade da lignina e dos ácidos hexenurônicos presentes em polpas, juntos ou separados, diante do dióxido de cloro, do ozônio e do ácido sulfúrico. Foram utilizadas amostras de polpa marrom e pré-O<sub>2</sub> contendo ácidos hexenurônicos e lignina (referência), “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina. As velocidades máximas de reação do dióxido de cloro com a lignina e com os ácidos hexenurônicos foram de 57,2 e 26 mmol/kg/min, respectivamente, para polpa marrom e de 26,7 e 13 mmol/kg/min para polpa pré-O<sub>2</sub>. No caso do ácido sulfúrico, essas velocidades foram de 1,11 e 0,93 mmol/kg/min, respectivamente, para polpa marrom e de 1,95 e 0,80 mmol/kg/min para polpa pré-O<sub>2</sub>. As velocidades máximas de reação do ozônio com lignina e ácidos hexenurônicos foram de 58,6 e 132,3 mmol/kg/min, respectivamente, para polpa marrom e de 56,8 e 134,7 mmol/kg/min para polpa pré-O<sub>2</sub>. O ozônio possui a maior velocidade de reação com os ácidos hexenurônicos, seguido pelo dióxido de cloro e ácido sulfúrico. Em relação à lignina, o reagente de maior velocidade foi

o dióxido de cloro, seguido pelo ozônio e ácido sulfúrico. Os resultados cinéticos sugerem que a reação da polpa com dióxido de cloro deve suceder a hidrólise ácida e preceder a ozonólise, sendo indicadas as combinações A<sub>HT</sub>/D (estágio de hidrólise ácida seguido de uma dioxidação) e D/Z (estágio de dioxidação seguido de uma ozonólise). A lignina e os ácidos hexenurônicos da polpa pré-O<sub>2</sub> reagem duas vezes mais lentamente com dióxido de cloro que a lignina e os ácidos hexenurônicos da polpa marrom, porém com a mesma velocidade diante do ozônio.

## 1. INTRODUÇÃO

Até a década de 1980 a lignina era considerada a principal estrutura presente na polpa responsável pelo consumo de reagentes químicos no branqueamento. No entanto, na década seguinte descobriu-se que os ácidos hexenurônicos (HexA's) eram também muito importantes. Esses ácidos são encontrados, principalmente, em polpas de celulose provenientes de madeira de fibra curta, representando uma fração significativa do número kappa.

Essas substâncias são geradas durante o cozimento kraft, sendo suas quantidades na polpa influenciadas pelo tipo do processo, convencional ou modificado, e, ainda, pelas condições de álcali e temperatura empregadas no cozimento (VUORINEN et al., 1999). Quando presentes nas polpas, os ácidos hexenurônicos consomem reagentes químicos de branqueamento para serem eliminados. Quando não removidos da polpa de celulose, causam reversão de alvura e funcionam como quelantes, fixando os metais.

HENRICSON (1997) e LACHENAL e CHIRAT (1998) indicam a condição de pH = 3,0-3,5, 120 min e 90-95°C como adequada para remover os ácidos hexenurônicos da polpa de celulose num estágio designado de hidrólise ácida (AHT). A implantação desse estágio requer alto investimento, pois exige equipamento de grande porte, construído de material nobre, além de um lavador de polpa adicional. Visando reduzir investimentos, têm sido desenvolvidas variações desse estágio, como: (1) dióxido de cloro a quente - estágio conhecido como D<sub>HT</sub>; e (2) estágio A/D, isto é, tratamento ácido seguido de

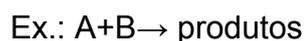
uma dioxidação sem lavagem intermediária. Essas alternativas têm sido implementadas comercialmente, com baixo investimento de capital, porém com desempenho abaixo do ideal.

Para encontrar formas mais eficazes de eliminar os ácidos hexenurônicos e a lignina presentes nas polpas de celulose, é importante conhecer suas velocidades de reações diante dos principais reagentes químicos utilizados no branqueamento da celulose. O objetivo deste estudo foi determinar a velocidade da reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos, juntos ou individualizados, diante do dióxido de cloro, do ozônio e do ácido sulfúrico.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Conceitos básicos de cinética química

As reações químicas podem ser homogêneas, quando ocorrem em única fase, ou heterogêneas, quando acontecem em duas fases. De acordo com LEVENSPIEL (1974), COMPTON (1991) e PILLING e SEKINS (1995), elas podem ser elementares, quando a equação da velocidade corresponde a uma equação estequiométrica:



e sua correspondente equação da velocidade:

$$-r_A = -d[A]/dt = -d[B]/dt = k[A][B] \quad (\text{eq. 1})$$

em que:

$-r_A$  = consumo dos reagentes A ou B;

$[A]$  ou  $[B]$  = concentração dos reagentes A ou B; e

$k$  = constante de reação.

ou não-elementares, quando a equação da velocidade não corresponde a uma equação estequiométrica:



cuja expressão da velocidade é:

$$r_{\text{HBr}} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} / k_2 + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2] \quad (\text{eq. 2})$$

em que:

$r_{\text{HBr}}$  = formação do produto HBr;

$k$  = constante da velocidade de dissociação do  $[\text{H}_2]$  ou  $[\text{Br}_2]$ ;

$[\text{H}_2]$  = concentração de hidrogênio;

$[\text{Br}_2]$  = concentração do bromo;

$k_2$  = constante da velocidade de formação do HBr; e

$[\text{HBr}]$  = concentração do ácido bromídrico.

A molecularidade de uma reação elementar é igual ao número de moléculas envolvidas na etapa que determina a velocidade da reação. A molecularidade de uma reação pode ser um, dois e, mais raramente, três. É necessário frisar que a molecularidade se refere apenas às reações elementares (LEVENSPIEL, 1974; PILLING e SEKINS, 1995).

Geralmente, a velocidade com que ocorre uma reação, envolvendo os reagentes A,B,...D, pode ser dada por uma expressão do tipo:

$$r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a+b+\dots+d=n, \quad (\text{eq. 3})$$

em que a,b,...d não são necessariamente os coeficientes estequiométricos. As potências das concentrações representam a ordem da reação (LEVENSPIEL, 1974; COMPTON, 1991; PILLING e SEKINS, 1995). Assim, a reação é:

- de ordem a, em relação a A;
- de ordem b, em relação a B; e
- de ordem global n.

Como a ordem é obtida de uma expressão de velocidade determinada empiricamente, não é necessário que ela seja expressa por um número inteiro; contudo, a molecularidade de uma reação deve ser expressa por números inteiros, uma vez que se refere ao mecanismo real da reação elementar (LEVENSPIEL, 1974; PILLING e SEKINS, 1995).

Conforme LEVENSPIEL (1974), quando a expressão da velocidade para uma reação química homogênea for escrita na forma da eq. 3, as unidades da

constante de velocidade k serão:  $(\text{tempo})^{-1} (\text{concentração})^{1-n}$ , para uma reação de ordem n; e  $(\text{tempo})^{-1}$ , para uma reação de ordem 1.

## 2.2. Cinética do branqueamento com dióxido de cloro

O processo heterogêneo, líquido-sólido, é muito complexo e reações simultâneas ocorrem entre os componentes da polpa e o dióxido de cloro. Quando o dióxido de cloro é degradado em outros compostos de cloro, as taxas não são totalmente conhecidas. A maior parte dos estudos é feita com um estágio de branqueamento contendo uma mistura do cloro com dióxido de cloro. Em todos os casos, um modelo homogêneo tem sido adotado, considerando negligenciáveis as transferências de massa inter e intrafibras (BARROCA, 2001).

Estudo de dioxidação de uma polpa de madeira de conífera a 50 °C mostrou que o dióxido de cloro é totalmente consumido em 10 minutos (REEVE, 1996). A energia de ativação dessa reação foi de 52-66 KJ/mol, e a sua taxa pôde ser duplicada a cada aumento de 10 °C (REEVE, 1996).

Germgard et al., citados por REEVE (1996), CHANDRANUPAP e NGUYEN (2000) e BARROCA (2001), estudaram extensivamente a cinética da deslignificação de polpa de madeira de conífera com dióxido de cloro, mostrando que a taxa de deslignificação é de ordem cinco em relação ao número kappa, como mostrado na eq. 4.

$$-dK/dt = k [\text{ClO}_2]^{0,5} [\text{H}^+]^{-0,2} [\text{Cl}]^{0,3} K^5 \quad (4)$$

em que:

k = constante de velocidade (influenciada pelo tipo de polpa, pela temperatura de branqueamento e pelas condições do estágio subsequente de extração alcalina);

t = tempo de branqueamento; e

K = número kappa da polpa determinado depois da extração alcalina.

Para polpas pré-branqueadas com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>), a reação é mais lenta e com menor redução do número kappa, podendo ser expressa por:

$$-dK/dt = k [\text{ClO}_2]^n [\text{Cl}_2]^m K^5 \quad (\text{eq. 5})$$

em que:

k = taxa constante (proporcional ao número kappa inicial e dependente do tipo de polpa e da temperatura);

n = 0,5 para kraft não-branqueada e 0,0 para polpa deslignificada com oxigênio;

m = 0,5 para  $[\text{Cl}_2] < 1,0 \text{ mmol/L}$  e 0,0 para  $[\text{Cl}_2] > 1,0 \text{ mmol/L}$  (REEVE, 1996); e

K = número kappa da polpa determinado depois da extração alcalina.

No modelo proposto, a taxa de deslignificação com dióxido de cloro possui ordem cinco em relação ao número kappa, o que não é realista do ponto de vista mecanístico.

Saltin (1993), citado por BARROCA et al. (2001), desenvolveu um modelo cinético para o branqueamento com dióxido de cloro, com base nas reações de oxidação e substituição, seguidas por uma reação de dissolução. O resultado do modelo é muito complexo e requer conhecimento dos valores apropriados de um grande número de parâmetros. Tessier e Savoie propuseram o modelo cinético da deslignificação com dióxido de cloro de polpa kraft de madeira de conífera, cuja taxa de reação é proporcional à concentração de dióxido de cloro e ao número kappa após o estágio Do. TESSIER e SAVOIE (2000) utilizaram um modelo de primeira ordem para fator kappa entre 0,20 e 0,40 e temperatura entre 35 e 55 °C e determinaram equações que permitem prever o consumo de dióxido de cloro para atingir os valores desejados de número kappa e alvura para um dado tempo de reação.

Uma das mais importantes variáveis da deslignificação com dióxido de cloro é o pH. Durante o processo de deslignificação alguma parte do dióxido de cloro é convertida em clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) e clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ), resultando em substancial perda no poder de oxidação do dióxido de cloro. A extensão dessa conversão é altamente dependente do pH (CHANDRANUPAP e NGUYEN, 2000). Esses autores propuseram um modelo mecanístico baseado no crescimento do núcleo (NG) com concepções para características de natureza heterogênea para deslignificação com dióxido de cloro. O modelo é estatisticamente robusto e pode caracterizar ocorrências de natureza heterogênea do processo em

várias condições de deslignificação. O resultado dessa equação cinética assume que a reação é de primeira ordem com respeito ao número kappa e que a constante velocidade é uma energia em função do tempo, como mostra a equação (6) a seguir:

$$-dk/dt = B t^{n-1} k \quad (\text{eq. 6})$$

em que:

B = constante velocidade;

k = número kappa para o tempo t;

n = transformação exponencial,  $0 < n < 1$ ; e

t = tempo de reação.

A integral da equação [7] é a seguinte:

$$k/k_i = \exp[-(\alpha t)^n] \quad (\text{eq. 7})$$

em que:

k = número kappa;

$k_i$  = número kappa inicial; e

$\alpha = (B/n)^{1/n}$ .

O efeito do pH nos parâmetros do modelo,  $\alpha$  e n, foi determinado usando os resultados obtidos na deslignificação com dióxido de cloro da polpa kraft de *E. globulus*. Esse efeito afeta tanto a cinética como a eficiência do branqueamento com dióxido de cloro da polpa de *E. globulus*. A deslignificação é mais rápida e eficiente em pH=4 do que em pH=2 ou 10 (CHANDRANUPAP e NGUYEN, 2000).

Segundo BARROCA et al. (2001), o consumo total de dióxido de cloro no estágio Do para uma polpa kraft de *E. globulus* pode ser expresso por uma relação não-linear do número kappa; a temperatura na faixa de interesse industrial não interfere. Esses autores utilizaram dois parâmetros –  $K_o$  e  $[ClO_2]$  – para caracterizar o primeiro período de reação (período rápido); isso foi melhor para descrever o comportamento do processo heterogêneo com ajuda de modelo cinético homogêneo para o período lento.

### **2.3. Cinética do branqueamento com ozônio**

RONCERO (2001) estudou o efeito do ácido oxálico na cinética do branqueamento com ozônio em baixa consistência (0,5%) para polpa de eucalipto, com o objetivo de obter expressões cinéticas que governam este estágio.

CHAPMAN et al. (1997) avaliaram o efeito do tipo de fibra na cinética de reação com ozônio, em alta consistência, de polpas kraft deslignificadas com oxigênio provenientes de madeiras *E. regnans* e *E. globulus*. As fibras de *E. regnans* possuem diâmetro maior e espessura menor de parede que as de *E. globulus*. Antecipava-se que a taxa de deslignificação fosse maior para *E. regnans*, se a transferência de massa do ozônio através da parede celular fosse o principal parâmetro de controle da deslignificação. Entretanto, a taxa de deslignificação com ozônio foi a mesma para os dois tipos de madeira, indicando que o processo pode ser controlado por outros fatores, como a reatividade da lignina e o conteúdo de metais da polpa.

A taxa de consumo de ozônio pelas polpas kraft de *E. regnans* branqueadas com oxigênio é uma função do número kappa inicial e da concentração de ozônio na corrente de gás. O estágio inicial da deslignificação é rápido e corresponde ao maior consumo de ozônio. O efeito instantâneo da deslignificação com ozônio depende tanto do número kappa inicial quanto da concentração de ozônio (CHAPMAN et al., 1998). Portanto, a deslignificação com ozônio de polpa kraft de *E. regnans* é mais eficiente quando a concentração do ozônio é mais alta e o número kappa inicial é menor (CHAPMAN et al., 1998).

### **2.4. Cinética da hidrólise ácida**

#### **2.4.1. Ácidos hexenurônicos**

O acetil-4-O-metilglicuronoxilana e o arabino-4-O-metilglicuronoxilana são importantes constituintes de madeiras de folhosas e coníferas, respectivamente (Shimizu, citado por TELEMAN et al., 1996). Durante a polpação kraft, a estrutura da hemicelulose é extensivamente modificada, como resultado

de uma parcial degradação dos grupos laterais no licor de cozimento com alta alcalinidade e temperatura (Sjöström, citado por TELEMAN et al., 1996).

Há 30 anos, Clayton, citado por TELEMAN et al. (1996), afirmou que a remoção do ácido 4-O-metil-D-glicurônico durante a polpação kraft é iniciada por uma  $\beta$ -eliminação do metanol, produzindo os ácidos hexenurônicos. Johanson e Samuelson (1977), citados por JIANG et al. (2000), também verificaram a ocorrência dessa reação utilizando compostos-modelo.

Os ácidos hexenurônicos são formados durante a polpação alcalina pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos, presentes nas xilanas (CHAKAR et al., 2000). As condições de polpação que mais influenciam o conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa são: álcali ativo, sulfidez e temperatura (VUORINEN et al., 1999). Há indicações de que eles podem proteger as xilanas contra as reações de despolimerização terminal; portanto, sua presença na polpa preserva o rendimento em etapas alcalinas (JIANG et al., 2000).

#### **2.4.1.1. Composição química**

As principais estruturas de ácido carboxílico que ocorrem nos polissacarídeos da madeira são os grupos de ácidos glicurônicos (AGlc) – usualmente na forma do ácido mono metil éter (AMeGlc) e do ácido 2-O-(4-metil- $\alpha$ -D-glicopiranosilurônico) – e o ácido galacturônico. O conteúdo total de unidades de ácidos urônicos presentes na madeira está em torno de 4-5% da madeira seca (BROWNING, 1967). Enquanto as unidades de ácido glicurônico predominam nas xilanas (hemiceluloses) presentes na madeira, as de ácido galacturônico são constituintes das pectinas. Como as substâncias pécticas estão localizadas, principalmente, na lamela média e na parede primária, elas são facilmente dissolvidas durante a deslignificação da madeira (BROWNING, 1967).

Há diferenças significativas na quantidade e na composição química das principais xilanas de madeiras de fibras longa e curta, conforme indicado no Quadro 1.1. Em ambas as madeiras a unidade de AMeGlc é o principal constituinte ácido das xilanas (SJÖSTRÖM, 1993).

Quadro 1.1 – Caracterização das principais xilanas de madeiras de fibras longa e curta

Característica	Arabino -4-O-metil glicurono-xilana			O-acetil-4-O-metil-glicurono-xilana		
Tipo de madeira	Fibra longa			Fibra curta		
Teor (% madeira seca)	5-10			15-30		
Solubilidade	Álcali, dimetilsulfóxido, água			Álcali, dimetilsulfóxido <sup>1/</sup>		
Grau de polimerização	100			200		
Unidades	β-D-xilp	4-O-Me-α-D-GlicpA	α-L-Arab	β-D-xilp	4-O-Me-α-D-GlicpA	Acetil <sup>2/</sup>
Relação Molar	10	2	1,3	10	1	7
Ligação	1=>4	1=>2	1=>3	1=>4	1=>2	1=>3 1=>2

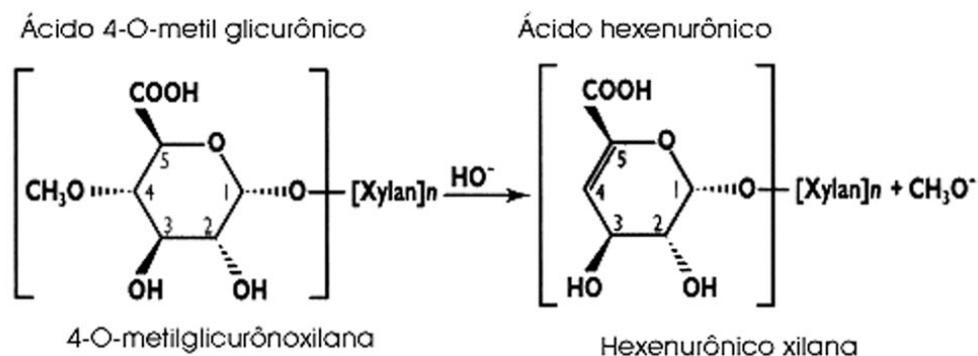
Fonte: SJÖSTRÖM (1993).

<sup>1/</sup> Apresenta solubilidade parcial.

<sup>2/</sup> O grupo CH<sub>3</sub>CO- está ligado ao C2 ou ao C3 das unidades de xilose.

Sob condições de tratamento alcalino em alta temperatura, como as encontradas na polpação kraft, as estruturas das hemiceluloses são extensivamente modificadas. Essas modificações incluem a dissolução dos polímeros e a degradação parcial dos seus grupos laterais. A conversão dos ácidos 4-O-metilglicurônicos em ácidos hexenurônicos realiza-se pelo mecanismo de β-eliminação do grupo metoxila (Figura 1.1) (Clayton, 1962, citado por JIANG et al., 2000; DAVIS et al., 1997). Essa reação de β-eliminação ocorre tipicamente em temperatura entre 110 e 150 °C, com pH de 12 a 13 e tempo de reação de uma a três horas (TÖRNGREM e GELLERSTEDT, 1977). Com 150 °C, 1 M de hidróxido de sódio e 90 minutos, obtêm-se 50% de rendimento dos ácidos hexenurônicos (GELLERSTEDT e LI, 1999).

As polpas kraft de fibra curta contêm mais grupos dos ácidos hexenurônicos que as de fibra longa produzidas pelo mesmo tipo de polpação (Quadro 1.2) (JIANG et al., 2000), uma vez que madeiras de fibras curtas contêm mais 4-O-metilglicuronoxilana, que é a precursora dos ácidos hexenurônicos.



Fonte: Clayton (1962), citado por JIANG et al. (2000).

Figura 1.1 – Conversão do 4-O-metil-glicuronoxilana em hexenuronoxilana durante a polpação Kraft.

Quadro 1.2 – Teor de ácido 4-O-metilglicurônico (AMeGlic) e ácidos hexenurônicos (AHex) em polpa kraft convencional de madeira de fibras curta (*birch kappa* = 18,2) e longa (*pinus kappa* = 25,9)

Teor	Pinus #K = 25,9	Birch #K = 18,2
AMeGlic, $\mu\text{mol/g}$ polpa	14	42
AHex, $\mu\text{mol/g}$ polpa	54	76

Fonte: Jiang et al. (2000).

De acordo com CHAI et al. (2001), o principal parâmetro para o controle da produção dos ácidos hexenurônicos durante o processo de polpação é o consumo do álcali efetivo (0,4 moles/L corresponde à máxima geração dos ácidos hexenurônicos). O tempo de cozimento também influencia a produção dos ácidos hexenurônicos, sendo a maior geração próximo de uma hora e vinte minutos. No cozimento foram estudadas cinco diferentes espécies de madeiras duras (Aspen, Baswood, Birch, Maple e Sweetgum). Foram relacionados os números kappa com os teores de ácidos hexenurônicos para essas espécies. Constatou-se que o conteúdo dos ácidos hexenurônicos aumentou rapidamente com a redução do número kappa (CHAI et al., 2001). Esses mesmos autores encontraram resultados inversos para madeira de *Pinus taeda*.

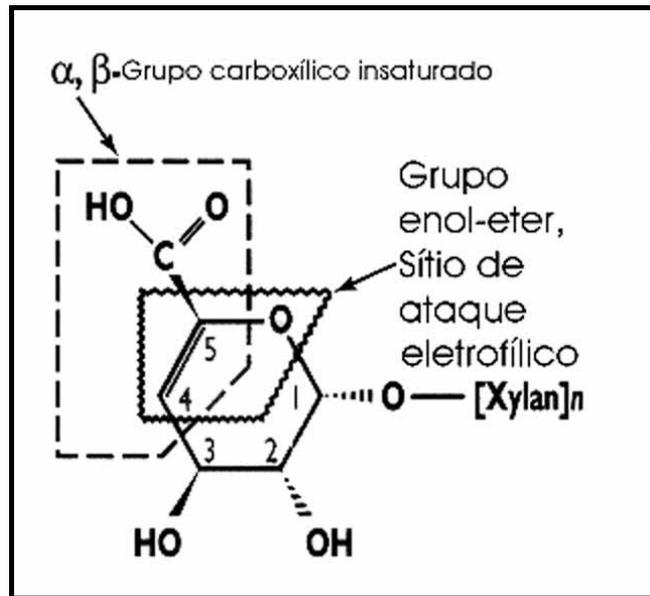
#### 2.4.2. Reatividade dos ácidos hexenurônicos

Os ácidos hexenurônicos não são reativos no branqueamento alcalino com oxigênio e peróxido de hidrogênio. Tem sido demonstrado (DAHLMAN et al., 1996) que a fração de xilanas dissolvidas (extraíveis em sulfóxido de dimetila) durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio contém quantidades significativas de ácidos hexenurônicos (4-6 mol por 100 mol de xilose), o que confirma que estes ácidos são estáveis em relação ao peróxido.

Ácidos hexenurônicos contêm grupos funcionais de enol-éter e ácido carboxílico insaturado (Figura 1.2), que influenciam sua estabilidade e reatividade (JIANG et al., 2000). Grupos de enol-éter são relacionados, estruturalmente, à forma enólica de aldeídos e cetonas, sendo produtos da eliminação de uma molécula de álcool de acetais ou cetais (Streitwieser e Heathcock, 1981, citados por COSTA et al., 2001). Éteres são, geralmente, estáveis sob condições alcalinas. Em solução alcalina forte e em altas temperaturas, os ácidos hexenurônicos se decompõem lentamente. Por exemplo, a reação de decomposição do dímero-modelo, a hexenuronoxilose, em NaOH 1 M a 150 °C, apresenta constante de velocidade de apenas 0,52 h<sup>-1</sup> (Johansson e Samuelson, 1977, citados por JIANG et al., 2000). Na Figura 1.3 é apresentada a decomposição dos ácidos hexenurônicos durante a polpação (GUSTAVSSON e AL-DAJANI, 2000).

Em geral, ambos os grupos (enol-éter e ácido carboxílico insaturado) são inertes sob condições ligeiramente ácidas. Sob condições ácidas fortes, os grupos de enol-éter sofrem hidrólise rápida, levando à formação de aldeído ou cetona e álcool. Os derivados dos ácidos hexenurônicos podem ser estocados por muitos anos à temperatura ambiente sem se decompor (Gould, 1968, citado por JIANG et al., 2000). Os grupos dos ácidos hexenurônicos são também alvos tanto do ataque eletrofílico como do nucleofílico (Volhardt e Schore, 1994, citados por JIANG et al., 2000).

Os produtos da degradação ácida dos ácidos hexenurônicos são os ácidos 2-furóico, fórmico e 5-formil-2-furóico (Figura 1.4); a constante de formação de ácido 2-furóico é sete vezes maior que a de formação de ácido 5-formil-2-furóico (TELEMAN et al., 1996).



Fonte: Jiang et al. (2000).

Figura 1.2 – Grupos funcionais dos ácidos hexenurônicos.

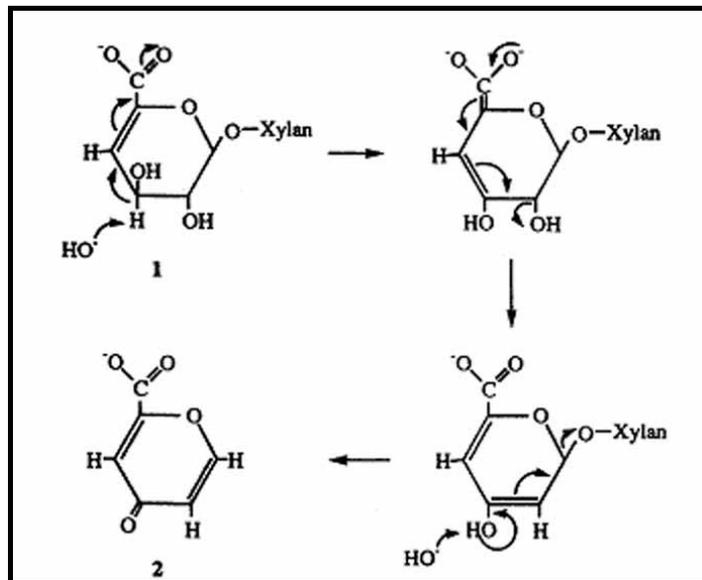


Figura 1.3 – Mecanismo da degradação dos ácidos hexenurônicos sob condições de polpação alcalina.

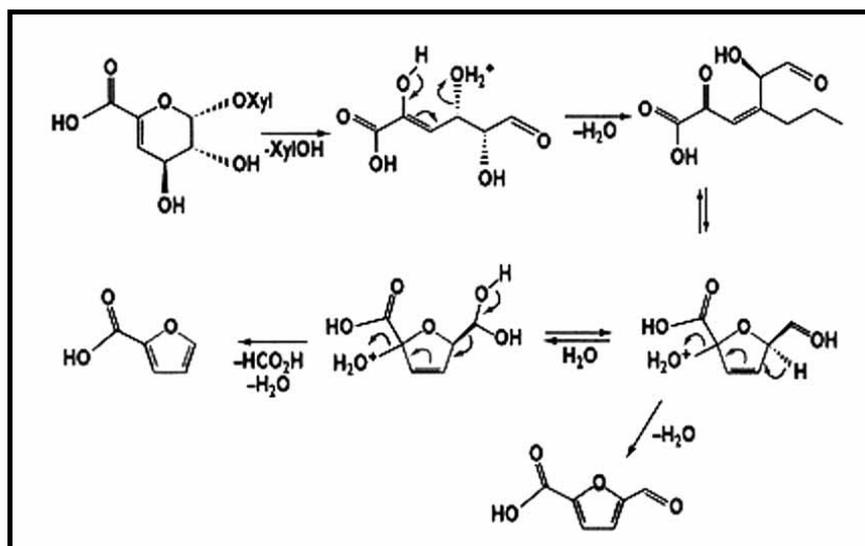


Figura 1.4 – Mecanismo proposto por TELEMAN et al. (1996) para a degradação ácida dos ácidos hexenurônicos em ácidos fórmico, 2-furóico e 5-formil 2-furóico.

A velocidade da hidrólise dos ácidos hexenurônicos aumenta nove vezes com o aumento da temperatura de reação de 80 para 100 °C (Shimizu, 1981, citado por JIANG et al., 2000). No entanto, a hidrólise em meio ácido, mesmo intensificada (1 h/110 °C/pH 3,5), não resulta em completa degradação dos ácidos hexenurônicos em polpas kraft. Em geral, a velocidade de hidrólise aumenta também com o decréscimo do pH. A meia-vida da reação de hidrólise ácida a pH 3 é de 45 min, com constante de velocidade de  $0,95 \text{ h}^{-1}$ . Em pH 4, a constante de velocidade cai para  $0,05 \text{ h}^{-1}$ , aproximadamente (VUORINEN et al., 1996).

As duplas ligações existentes na molécula dos ácidos hexenurônicos aumentam a afinidade da polpa kraft com os metais. A ligação dupla conjugada à estrutura de ácido urônico amplifica, significativamente, sua habilidade de quelante de metais, comparado com seu precursor, o ácido 4-O-metil glicurônico (Figura 1.1). A conversão de grupos de ácido glicurônico em ácidos hexenurônicos é o motivo pelo qual as polpas kraft têm maior afinidade por metais de transição do que as polpas mecânicas e as oriundas de cozimentos ácidos (DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Material

Foram utilizadas duas amostras de polpas kraft, uma marrom e a outra pré-deslignificada com oxigênio (kraft-O<sub>2</sub>), ambas originadas do cozimento modificado “Iso Termal Cooking” (ITC) da madeira de *Eucalyptus* spp. As principais características das polpas estão apresentadas no Quadro 1.3.

Quadro 1.3 – Características iniciais da polpa

Parâmetro Analisado	Polpa Marrom	Polpa kraft-O <sub>2</sub>
Número de permanganato	11,7	7,8
Viscosidade, mPa.s	36,4	19,1
Alvura (% ISO)	35,8	52,1
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	52	51
Lignina Total (%)	1,43	1,0

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. Hidrólise ácida a quente (A<sub>HT</sub>)

Esta etapa foi efetuada num reator/misturador, modelo Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 300 g de polpa absolutamente

seca, nas condições apresentadas no Quadro 1.4. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de  $H_2SO_4$ . Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. A polpa foi lavada com o equivalente a  $9\text{ m}^3$  de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

### **3.2.2. Branqueamento com dióxido de cloro ( $D_0$ )**

Esta etapa foi efetuada em sacos plásticos de polietileno com amostras de 50 ( $D_0$ ) g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 1.4. O licor de branqueamento contendo  $ClO_2$ ,  $NaOH/H_2SO_4$  e  $H_2O$  foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de  $H_2SO_4$  ou  $NaOH$  para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em saco de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostaticado, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com o equivalente a  $9\text{ m}^3$  de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

### **3.2.3. Branqueamento com ozônio em alta consistência (Z)**

Esta etapa foi realizada em reator rotatório de vidro, com amostras de 25 g a.s., nas condições apresentadas no Quadro 1.4. A polpa foi tratada com  $H_2SO_4$  ou  $NaOH$  para o ajuste do pH estipulado, na consistência de 6%. A mistura foi mantida neste pH por cerca de 15 minutos e, então, desaguada numa centrífuga. Em seguida, a polpa foi afogada em afoador laboratorial de aço-inox, sendo determinado seu teor de umidade. A amostra afogada foi depositada num balão de vidro de 3.000 mL, o qual foi adaptado a um evaporador rotatório. Um fluxo de ozônio de concentração conhecida foi passado através da amostra, e o ozônio não-consumido foi coletado em solução de

KI 5%. Após titulação iodométrica desta solução, o consumo de ozônio foi determinado. A polpa foi lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

### 3.2.4. Extração alcalina simples (E)

A extração alcalina simples foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 50 g de polpa absolutamente seca, nas condições apresentadas no Quadro 1.4. O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH. A polpa foi lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Todas as extrações foram efetuadas em duplicata.

Quadro 1.4 – Condições gerais de branqueamento

Condição	Estágios de branqueamento			
	A <sub>HT</sub>	D	Z	E*
Consistência (%)	10	10	40	10
Tempo (min)	15/30/60/120/180	1/2/5/10/15/30	0,17/0,33/0,5/1/2	60
Temperatura (°C)	95	60	Amb.	70
pH <sub>inicial</sub> (± 0,2)	3,0	-	-	12,0
pH <sub>final</sub> (± 0,2)	3,0	2,8	2,7	11,5
NaOH (%)	-	-	-	OTIM
O <sub>3</sub> (%)	-	-	0,4	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	OTIMIZADO	OTIM	OTIM	-
ClO <sub>2</sub> (%)	-	FK=0,20 e 0,30	-	-

\* Foi realizado após os estágios D e Z.

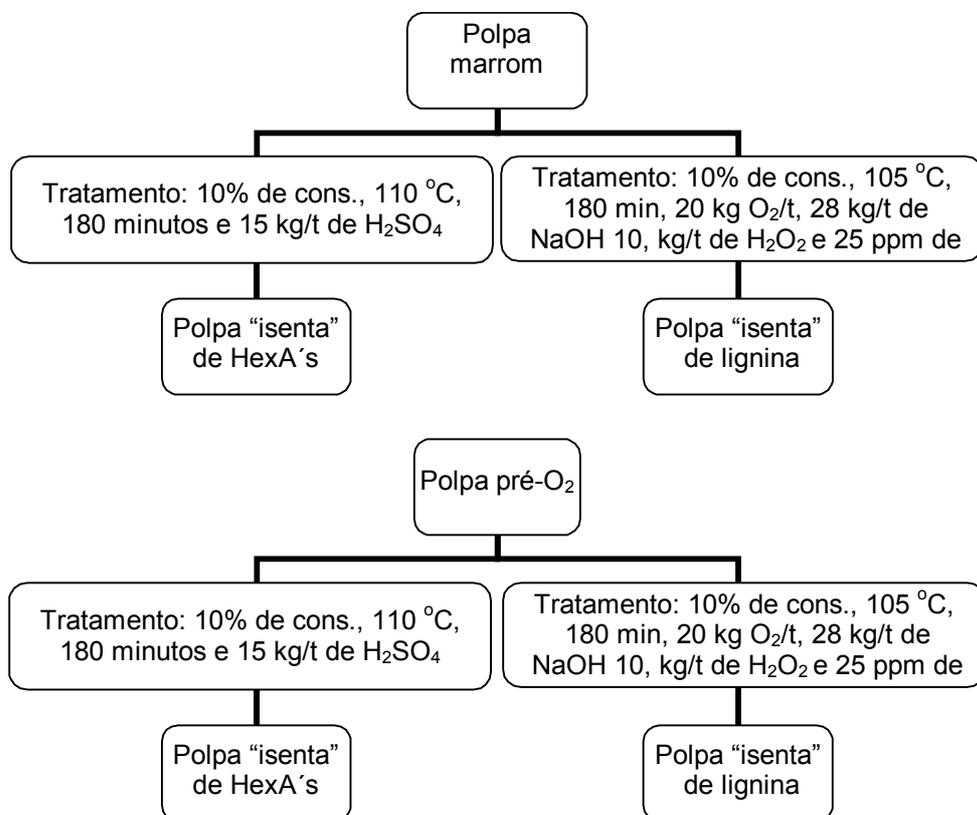
### **3.2.5. Tratamento para remoção seletiva da lignina da polpa**

Esta etapa foi realizada com amostras de 300 g a.s. (absolutamente seca) de polpa, nas seguintes condições: 10% de consistência, 105 °C, 180 minutos, 20 kg de O<sub>2</sub>/t, 28 kg/t de NaOH, 10 kg/t de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 25 ppm de cobre. O experimento foi conduzido num reator/misturador, modelo Mark V, fabricado pela Quantum Technologies. As cargas de oxigênio, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio foram adicionadas no reator depois de terem atingido a temperatura preestabelecida. A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, sob agitação intermitente; após completada a reação, a pressão foi aliviada, a polpa foi descarregada em uma caixa com peneira de 120 mesh e foram extraídos 300 mL do licor residual para análise de pH. Em seguida, a amostra foi lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Estes estágios foram conduzidos com quatro repetições.

### **3.2.6. Tratamento para remoção seletiva dos ácidos hexenurônicos de polpa**

Esta etapa foi efetuada num reator/misturador, modelo Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 300 g de polpa absolutamente seca, nas seguintes condições: 10% de consistência, 110 °C, 180 minutos e 15 kg/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foi injetada a carga preestabelecida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. A polpa foi lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

### 3.2.7. Fluxogramas das obtenções das polpas “isentas” de lignina e de ácidos hexenurônicos (HexA’s) provenientes das polpas (marrom e pré-O<sub>2</sub>)



### 3.3. Procedimentos analíticos

Exceto quando explicitamente descrito, os métodos de análise utilizados foram os padrões da TAPPI e CPPA, de acordo com o Quadro 1.5.

Quadro 1.5 – Métodos de análise utilizados

Parâmetro Analisado	Metodologia
Confecção de folhas	TAPPI – 205
Número kappa	TAPPI – 236
Número de permanganato	CPPA G. 17H
Lignina klason modificada (miniamostra)	GOMIDE e DEMUNER (1986)
Lignina solúvel	GOLDSCHIMID (1971)
Viscosidade	TAPPI – 230
Alvura	TAPPI – 525

### **3.3.1. Análise de ácidos hexenurônicos (HexA's)**

Os ácidos hexenurônicos foram quantificados por espectroscopia de UV no filtrado de hidrólise de polpa com ácido fórmico, de acordo com procedimento proposto por VUORINEM et al. (1996).

### **3.3.2. Cálculo da constante de velocidade**

A fórmula da velocidade é igual a  $V = - \Delta[A] / \Delta t$

em que:

$V$  = velocidade;

$\Delta[A]$  = concentração do reagente consumido; e

$\Delta t$  = variação do tempo.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Este estudo de cinética química foi realizado utilizando a lignina e os ácidos hexenurônicos como substrato em uma matriz celulósica e, como reagentes químicos, o dióxido de cloro, o ácido sulfúrico e o ozônio. Foram utilizadas uma polpa marrom e outra deslignificada com oxigênio, dividindo-se cada uma em três diferentes amostras: referência – com lignina e ácidos hexenurônicos; “isenta” de ácidos hexenurônicos; e “isenta” de lignina. Os parâmetros analisados na polpa após os tratamentos das amostras com dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio foram alvura, lignina total e ácidos hexenurônicos.

Os resultados experimentais deste estudo estão apresentados nos Quadros 1A a 6A.

### **4.1. Cinética da reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos contidos na polpa com dióxido de cloro**

#### **4.1.1. Referência (polpa contendo lignina e ácidos hexenurônicos)**

Os resultados da Figura 1.4 mostram que a velocidade máxima de reação do dióxido de cloro com a lignina ocorre nos primeiros minutos. No intervalo entre 0 e 1 minuto a velocidade foi de 57,2 mmol(lignina)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom e 26,7 e 32 mmol/kg/min na polpa

deslignificada com oxigênio com fatores kappa de 0,20 e 0,30, respectivamente. Nesse intervalo (0 e 1 min) a velocidade de reação foi 35 (polpa marrom), 10 (polpa pré-O<sub>2</sub> Fk=0,20) e 4 (polpa pré-O<sub>2</sub> Fk=0,30) vezes maior que no intervalo entre 1 e 2 minutos, decrescendo lentamente nos intervalos subsequentes. A polpa marrom apresenta maior conteúdo de lignina que a polpa deslignificada com oxigênio, a qual é o principal parâmetro para o aumento da velocidade da reação com o dióxido de cloro, o que está em conformidade com REEVE (1996). Já o aumento da carga de dióxido de cloro (Fk 0,2 para 0,3) aplicada na polpa deslignificada com oxigênio resultou num pequeno aumento na velocidade da reação.

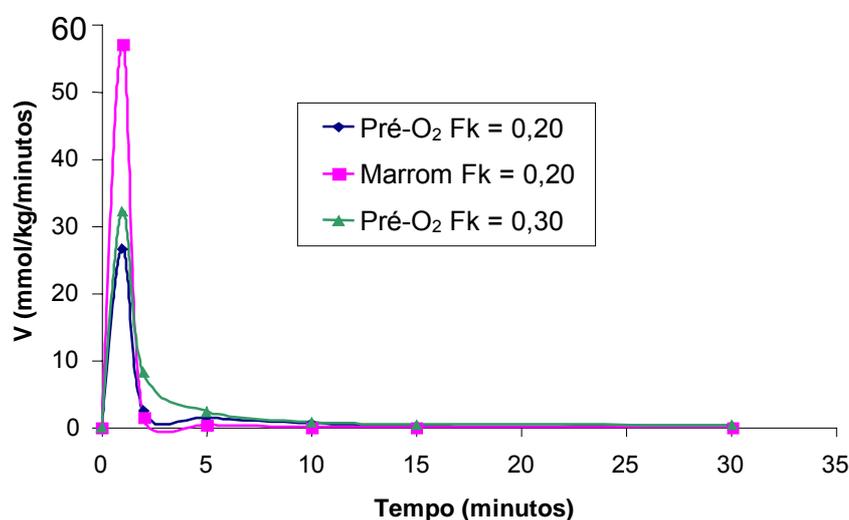


Figura 1.4 – Velocidade da reação da lignina com dióxido de cloro nas polpas marrom Fk = 0,20 e deslignificada com oxigênio Fk = 0,20 e 0,30.

Na Figura 1.5 são apresentados os resultados de alvura ao longo do tempo. O ganho de alvura, também, ocorre no primeiro minuto de reação, permanecendo praticamente constante no restante dos intervalos, sendo essa tendência verificada tanto para a polpa marrom quanto para a deslignificada com oxigênio.

Os resultados da Figura 1.6 mostram que no estágio da dioxidação a velocidade máxima de remoção dos ácidos hexenurônicos ocorre nos primeiros minutos de reação. No intervalo entre 0 e 1 minuto a velocidade foi de 26 mmol (de ácidos hexenurônicos)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom

e de 13 e 22 mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio com fatores kappa de 0,20 e 0,30, respectivamente. Nesse intervalo (0 e 1 min) ela foi 26 (polpa marrom), 4 (polpa pré-O<sub>2</sub> Fk=0,20) e 5,5 (polpa pré-O<sub>2</sub> Fk=0,30) vezes maior que no intervalo entre 1 e 2 minutos, decrescendo lentamente nos intervalos subsequentes.

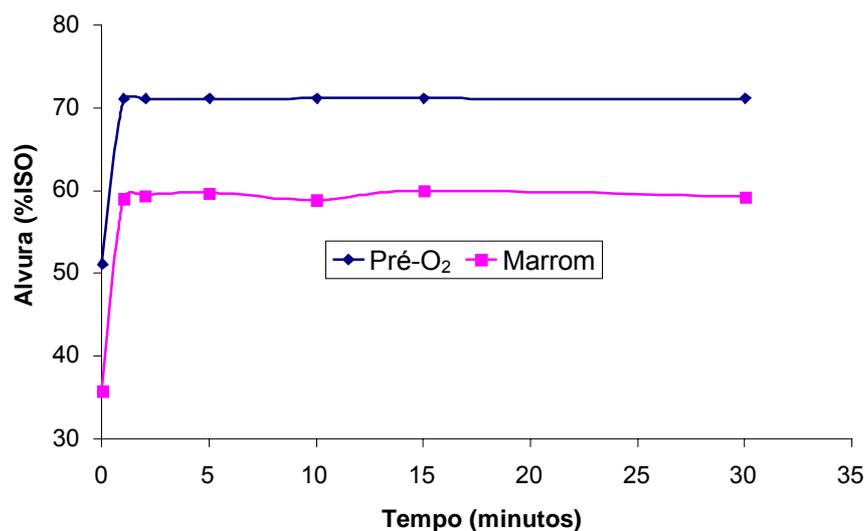


Figura 1.5 – Alvura ao longo do tempo de reação, medida após estágio DE, das polpas marrom e deslignificada com oxigênio Fk = 0,20.

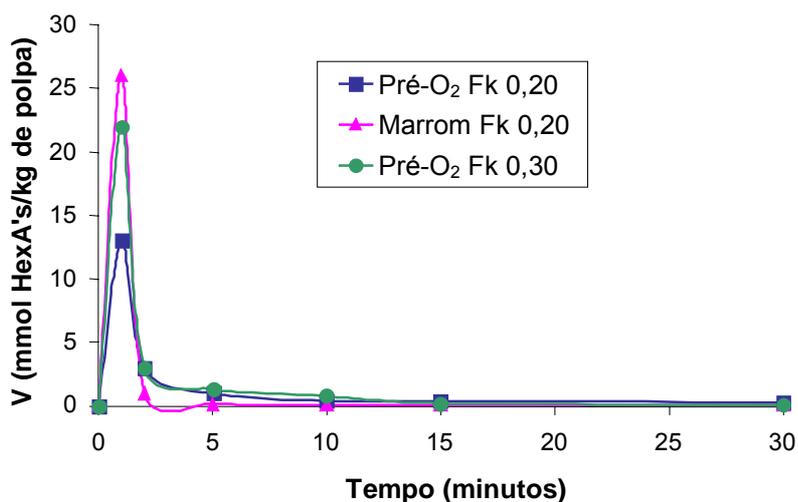


Figura 1.6 – Velocidade da reação dos ácidos hexenurônicos com dióxido de cloro nas polpas marrom Fk = 0,20 e deslignificada com oxigênio Fk = 0,20 e 0,30.

Deve-se esclarecer que o dióxido de cloro “per se” não reage com os ácidos hexenurônicos (COSTA, 2001). Entretanto, os reagentes que estão em equilíbrio com o dióxido de cloro ( $\text{Cl}_2$  e  $\text{HClO}$ ) no meio reacional são responsáveis pela reação.

Os ácidos hexenurônicos contidos na polpa marrom são removidos mais rapidamente com o dióxido de cloro que os contidos na polpa deslignificada com oxigênio. A explicação para esse fato é que a concentração de dióxido de cloro do meio reacional para polpa marrom foi maior, pois a polpa possuía maior número kappa inicial. Neste estudo foi fixado o fator kappa em 0,20 para ambas as polpas (fator kappa = % de cloro, base polpa absolutamente seca, dividido pelo número kappa da polpa). Então, para elucidar esse fato foi realizado um tratamento da polpa deslignificada com oxigênio com  $F_k = 0,30$ , que representa a mesma carga de dióxido de cloro aplicada na polpa marrom. A velocidade de remoção dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom foi maior que na polpa deslignificada com oxigênio. O aumento do fator kappa de 0,20 para 0,30 na polpa pré- $\text{O}_2$  aumentou a velocidade de reação de 13 para 22 mmol/kg/min.

#### **4.1.2. Polpas “isentas” de ácidos hexenurônicos**

As polpas marrom e pré- $\text{O}_2$  consideradas “isentas” de ácidos hexenurônicos foram preparadas pelo tratamento com ácido sulfúrico por 180 min a 95 °C em pH 2,0. Deve ser notado que não foi possível uma remoção total dos ácidos hexenurônicos (Quadros 1A e 2A), mas a quantidade de ácidos hexenurônicos remanescente foi muito baixa, de 6,2 mmol/kg para polpa marrom e 3,2 mmol/kg para polpa pré- $\text{O}_2$ . Os resultados da Figura 1.7 mostram que a velocidade máxima de reação do dióxido de cloro com a lignina ocorre nos primeiros minutos de reação. No intervalo entre 0 e 1 minuto a velocidade foi de 34,7 mmol(lignina)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom e 22,7 mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio. Nesse intervalo (0 e 1 min) ela foi 12,6 e 18 vezes maior, respectivamente, que no intervalo entre 1 e 2 minutos, decrescendo lentamente nos intervalos subsequentes. A maior velocidade da reação da lignina com o dióxido de cloro aconteceu com a polpa marrom, resultado da maior concentração de lignina e de dióxido de cloro no meio reacional.

Na Figura 1.8 são apresentados os resultados de alvura ao longo do tempo. O ganho de alvura ocorre no primeiro minuto de reação, permanecendo praticamente constante no restante dos intervalos, sendo essa tendência verificada tanto para a polpa marrom como para a deslignificada com oxigênio.

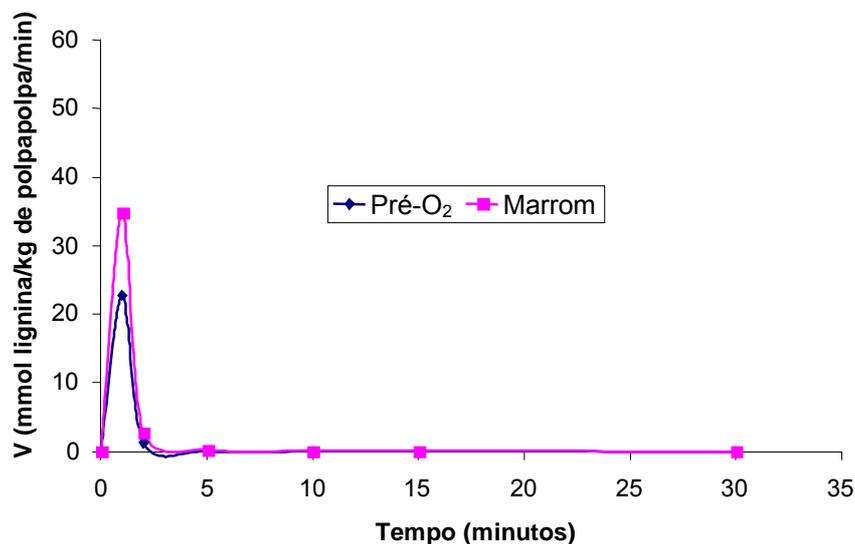


Figura 1.7 – Velocidade da reação da lignina com dióxido de cloro nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio  $F_k = 0,20$  “isentas” de ácidos hexenurônicos.

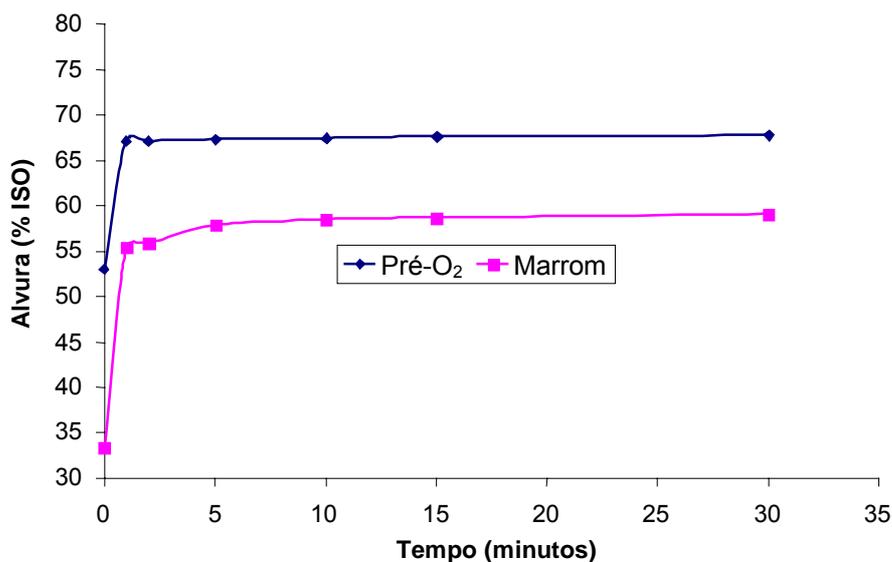


Figura 1.8 – Alvura ao longo do tempo, medida após estágio DE, das polpas marrom e deslignificada com oxigênio  $F_k = 0,20$  “isentas” de ácidos hexenurônicos.

#### 4.1.3. Polpas “isentas” de lignina

As polpas marrom e pré-O<sub>2</sub> consideradas “isentas” de lignina foram preparadas pelo tratamento com oxigênio, peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e cobre por 180 min a 105 °C. Deve ser notado que não foi possível uma remoção total da lignina (Quadros 1.6 e 1.7), porém a quantidade remanescente foi muito baixa, de 0,276% de lignina para polpa marrom e de 0,187% para polpa pré-O<sub>2</sub>. Os resultados da Figura 1.9 mostram que a velocidade máxima de reação do dióxido de cloro com os ácidos hexenurônicos ocorre nos primeiros minutos de reação. No intervalo entre 0 e 1 minuto a velocidade foi de 13 mmol(ácidos hexenurônicos)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom e 6 mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio. Nesse intervalo (0 e 1 min) ela foi 30 e 6 vezes maior, respectivamente, que no intervalo entre 1 e 2 minutos, decrescendo lentamente nos intervalos subseqüentes. Nota-se que os ácidos hexenurônicos presentes na polpa marrom reagiram mais eficientemente que aqueles da polpa pré-O<sub>2</sub>.

Na Figura 1.10 encontram-se os resultados de alvura ao longo do tempo. O ganho de alvura ocorre no primeiro minuto de reação, permanecendo praticamente constante no restante dos intervalos, sendo essa tendência verificada tanto para a polpa marrom como para a deslignificada com oxigênio.

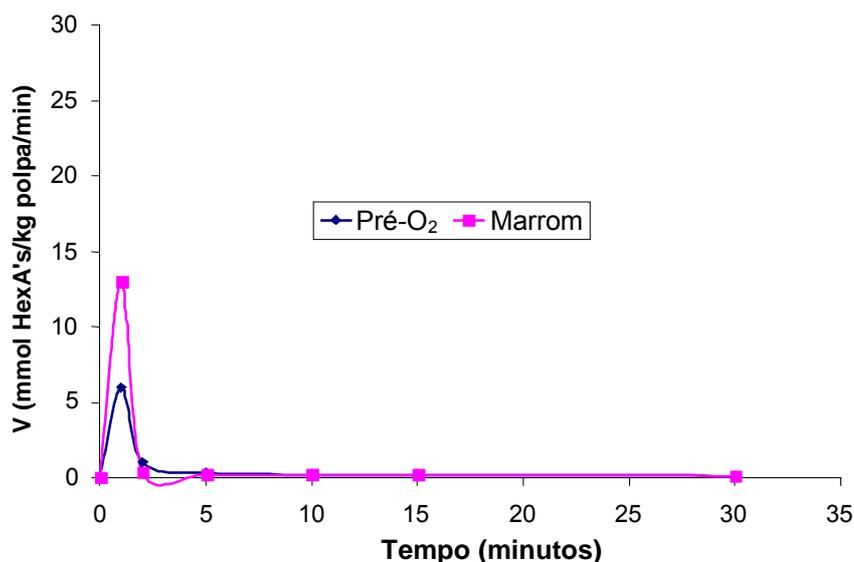


Figura 1.9 – Velocidade da reação dos ácidos hexenurônicos com dióxido de cloro nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio  $F_k = 0,20$  “isentas” de lignina.

Quadro 1.6 – Resultados experimentais do tratamento com dióxido de cloro (Fk = 0,20 e 0,30) de polpas pré-O<sub>2</sub> (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina)

Dióxido de cloro, na polpa pré-O <sub>2</sub> (Fk = 0,20)						
Referência (lignina e ácidos hexenurônicos)						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)	N de permanganato	HexA's (mmol/kg/min)	HexA's (mmol/kg)
0	1,000	0,00	51,2	5,5	0,00	51
1	0,520	26,71	70,8	2,0	13,00	38
2	0,473	2,52	71,1	2,0	3,00	35
5	0,390	1,54	71,0	2,0	1,00	32
10	0,327	0,71	71,2	1,8	0,40	30
15	0,300	0,30	71,2	1,7	0,40	28
30	0,220	0,30	71,0	1,5	0,27	24
Polpa “isenta” de ácidos hexenurônicos						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	0,802	0,000	53,1	2,8		
1	0,048	22,723	67,2	1,0		
2	0,025	1,271	67,2	1,0		
5	0,022	0,056	67,4	0,8		
10	0,018	0,044	67,5	0,6		
15	0,015	0,033	67,7	0,6		
30	0,014	0,003	67,8	0,5		
Polpa “isenta” de lignina						
Tempo (min)	HexA's (mmol/kg)	HexA's (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	0	37	63,2	3,1		
1	6,00	31	78,4	1,3		
2	1,00	30	78,6	1,1		
5	0,33	29	78,6	1,0		
10	0,20	28	78,7	1,0		
15	0,20	27	78,8	0,9		
30	0,13	25	79,0	0,8		
Dióxido de cloro, na polpa pré-O <sub>2</sub> (Fk = 0,30)						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)	N de permanganato	HexA's (mmol/kg/min)	HexA's (mmol/kg)
0	1,00	0,00	51,2	5,5	0	51
1	0,42	32,27	70,8	2,0	22,000	29
2	0,37	8,24	71,1	2,0	3,000	26
5	0,34	2,47	71,0	2,0	1,333	22
10	0,31	0,90	71,2	1,8	0,800	18
15	0,28	0,52	71,2	1,7	0,200	17
30	0,19	0,41	71,0	1,5	0,067	16

Polpa pré-O<sub>2</sub>, número kappa = 7,8.

Polpa pré-O<sub>2</sub>, “isenta” de ácidos hexenurônicos = 3,2 e kappa = 3,0.

Polpa pré-O<sub>2</sub>, “isenta” de lignina = 0,187% e kappa = 5,5.

Quadro 1.7 – Resultados experimentais do tratamento com dióxido de cloro de polpas marrons (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina)

Dióxido de cloro, na polpa marrom						
Referência (lignina e ácidos hexenurônicos)						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)	N de permanganato	HexA's (mmol/kg/min)	HexA's (mmol/kg)
0	1,430	0	35,8	11,0	52,0	0
1	0,400	57,200	59,0	3,4	26,0	26,00
2	0,370	1,644	59,4	3,4	25,0	1,00
5	0,343	0,515	59,7	3,3	24,5	0,17
10	0,330	0,133	58,8	3,3	24,0	0,10
15	0,320	0,104	60,0	3,2	23,5	0,10
30	0,295	0,094	59,2	3,1	22,5	0,07
Polpa “isenta” de ácidos hexenurônicos						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	1,2200	0	33,4	4,0		
1	0,1175	34,772	55,4	2,0		
2	0,0675	2,750	55,9	1,6		
5	0,0550	0,221	57,9	1,4		
10	0,0500	0,056	58,5	1,4		
15	0,0440	0,067	58,7	1,4		
30	0,0400	0,015	59,1	1,4		
Polpa “isenta” de lignina						
Tempo (min)	HexA's (mmol/kg)	HexA's (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	46,0	0	51,2	3,5		
1	33,0	13,0	72,3	2,6		
2	32,6	0,40	72,5	2,3		
5	32,0	0,20	72,5	2,0		
10	31,0	0,20	72,6	2,0		
15	30,0	0,20	72,8	2,0		
30	28,0	0,13	73,0	1,9		

Polpa Marrom, número kappa = 11,7.

Polpa Marrom, “isenta” de ácidos hexenurônicos = 6,2 e kappa = 8,0.

Polpa Marrom, “ isenta” de lignina = 0,276 kappa = 7,0.

Na Figura 1.10 encontram-se os resultados de alvura ao longo do tempo. O ganho de alvura ocorre no primeiro minuto de reação, permanecendo praticamente constante no restante dos intervalos, sendo essa tendência verificada tanto para a polpa marrom como para a deslignificada com oxigênio.

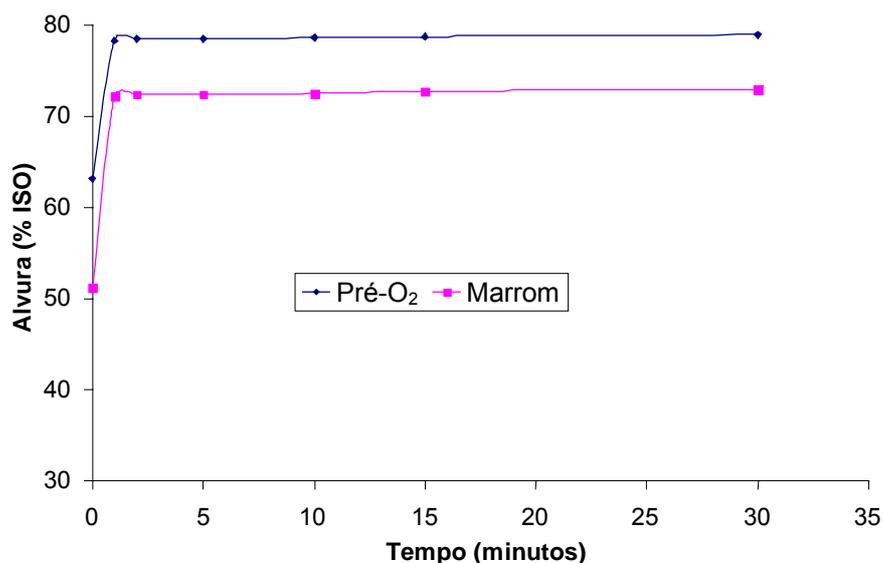


Figura 1.10 – Alvura ao longo do tempo, medida após estágio DE, das polpas marrom e deslignificada com oxigênio, “isentas” de lignina.

#### 4.1.4. Discussão da cinética da reação das polpas com dióxido de cloro

A polpa marrom utilizada como referência continha lignina e ácidos hexenurônicos e foi submetida a um estágio de dioxidação. Na polpa marrom, a velocidade de reação do dióxido de cloro com a lignina foi 2,2 vezes maior que com os ácidos hexenurônicos (Figura 1.11), enquanto na polpa deslignificada com oxigênio a velocidade da reação com a lignina foi 2,05 vezes maior (Figura 1.12).

Assumindo-se que o dióxido de cloro como tal não reage diretamente com os ácidos hexenurônicos, era esperada maior diferença de velocidade entre a lignina e os ácidos hexenurônicos. Aparentemente, uma fração muito significativa do dióxido de cloro é convertida em cloro e ácido hipocloroso no estágio de dioxidação, os quais reagem indiscriminadamente com a lignina e com os ácidos hexenurônicos. Embora várias formas de eliminar os ácidos hexenurônicos (exemplos:  $A_{HT}$ ,  $D_{HT}$ ,  $A/D_{HT}$ ) tenham sido sugeridas, um simples estágio de dioxidação possui grande capacidade de remover esses ácidos.

As ligninas contidas nas polpas marrom e pré-O<sub>2</sub> utilizadas como referências apresentaram reatividade 1,65 e 1,18 vezes maiores, respectivamente,

que aquelas das polpas “isentas” de ácidos hexenurônicos (Figuras 1.11 e 1.12). Vários podem ser os fatores que contribuíram para a redução da reatividade da lignina após remoção dos ácidos hexenurônicos:

- a) O tratamento de remoção dos ácidos hexenurônicos por hidrólise ácida – que pode ter afetado negativamente a reatividade da lignina.
- b) A menor concentração de dióxido de cloro no meio reacional devido ao menor número kappa.
- c) A presença dos ácidos hexenurônicos na polpa – que contribui, de alguma forma, para o aumento da velocidade de reação com a lignina.

Os ácidos hexenurônicos contidos nas polpas marrom e pré-O<sub>2</sub> utilizadas como referências apresentaram reatividades 2,0 e 2,16 vezes maiores, respectivamente, que aqueles das polpas “isentas” de lignina (Figuras 1.11 e 1.12). Os fatores responsáveis por esses resultados podem ser:

- a) O tratamento de remoção da lignina – que pode ter afetado negativamente a reatividade dos ácidos hexenurônicos.
- b) Os menores valores de número kappa das polpas “isentas” de ácidos hexenurônicos – que demandam menos cloro ativo, tendo como consequência uma menor concentração de dióxido de cloro no meio reacional e menor hidrólise do dióxido de cloro em cloro e ácido hipocloroso.
- c) A presença da lignina na polpa – que contribui, de alguma forma, para o aumento da velocidade de reação com os ácidos hexenurônicos.

A maior velocidade da reação da lignina com o dióxido de cloro ocorreu na polpa marrom, resultado que pode ser explicado pela maior concentração de lignina e de dióxido de cloro no meio reacional.

A maior concentração de dióxido de cloro no meio reacional para a polpa marrom pode ter facilitado a hidrólise do dióxido de cloro, aumentando a concentração de cloro e ácido hipocloroso no sistema.

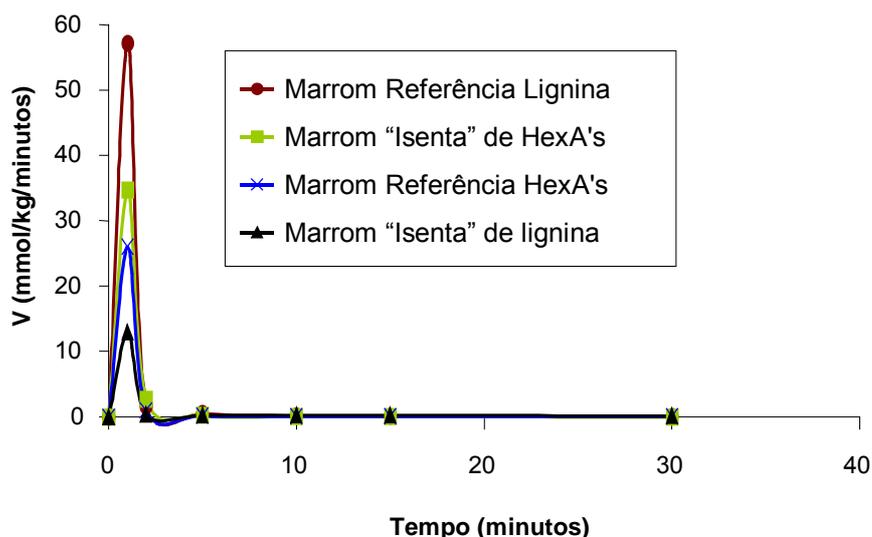


Figura 1.11 – Velocidade da reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos com dióxido de cloro nas polpas marrons (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina).

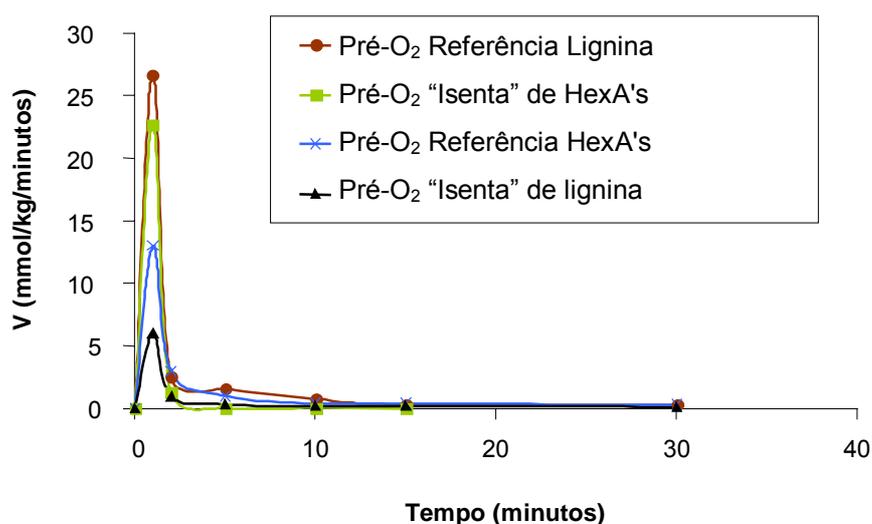


Figura 1.12 – Velocidade da reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos com dióxido de cloro nas polpas pré-O<sub>2</sub> (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina).

## 4.2. Cinética de reação da polpa com ácido sulfúrico

### 4.2.1. Referência (polpa contendo lignina e ácidos hexenurônicos)

Os resultados da Figura 1.13 mostram que a velocidade máxima de reação do ácido sulfúrico com a lignina ocorre nos primeiros 15 minutos

da reação. No intervalo entre 0 e 15 minutos a velocidade foi de 1,11 mmol(lignina)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom e de 1,95 mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio. Nesse intervalo (0 e 15) ela foi 2,2 e 8,7 vezes maior, respectivamente, que no intervalo entre 15 e 30 minutos, decrescendo lentamente nos intervalos subseqüentes. Note que a lignina da polpa pré-O<sub>2</sub> apresentou mais reatividade diante do ácido que a lignina da polpa marrom, contrariamente ao que foi mostrado no caso do dióxido de cloro (Figura 1.6).

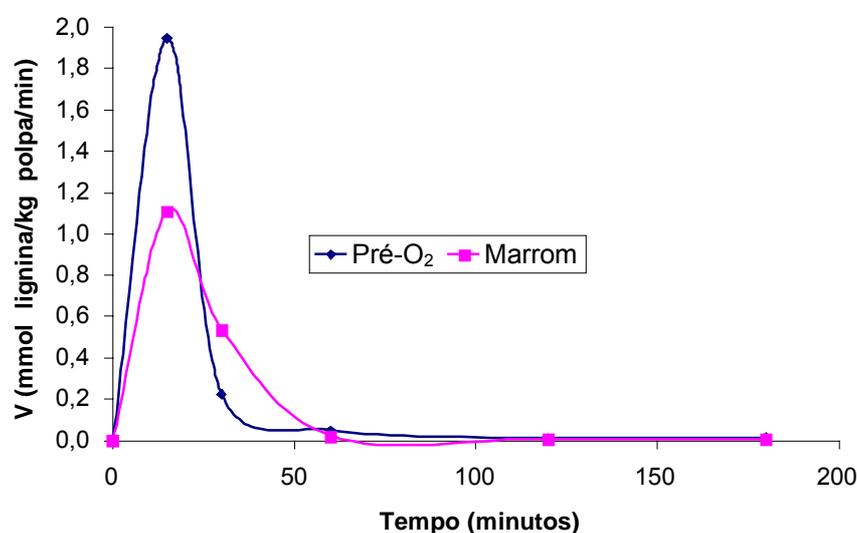


Figura 1.13 – Velocidade da reação da lignina com o ácido sulfúrico nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio.

Na Figura 1.14 encontram-se os resultados de alvura ao longo do tempo. A alvura permaneceu praticamente constante em todos os intervalos, tanto para a polpa marrom como para a deslignificada com oxigênio.

Os resultados da Figura 1.15 mostram que a velocidade máxima de reação dos ácidos hexenurônicos com o ácido sulfúrico também ocorre nos primeiros 15 minutos da reação. No intervalo entre 0 e 15 minutos a velocidade foi de 0,93 mmol(ácidos hexenurônicos)/kg (polpa absolutamente seca).min<sup>-1</sup> na polpa marrom e de 0,80 mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio. Nesse intervalo (0 e 15) ela foi 4,7 e 3 vezes maior, respectivamente, que no

intervalo entre 15 e 30 minutos, decrescendo lentamente nos intervalos subsequentes. Os ácidos hexenurônicos da polpa marrom apresentaram reatividade ligeiramente superior à daqueles da polpa pré-O<sub>2</sub>, similarmente ao ocorrido no caso do tratamento com dióxido de cloro.

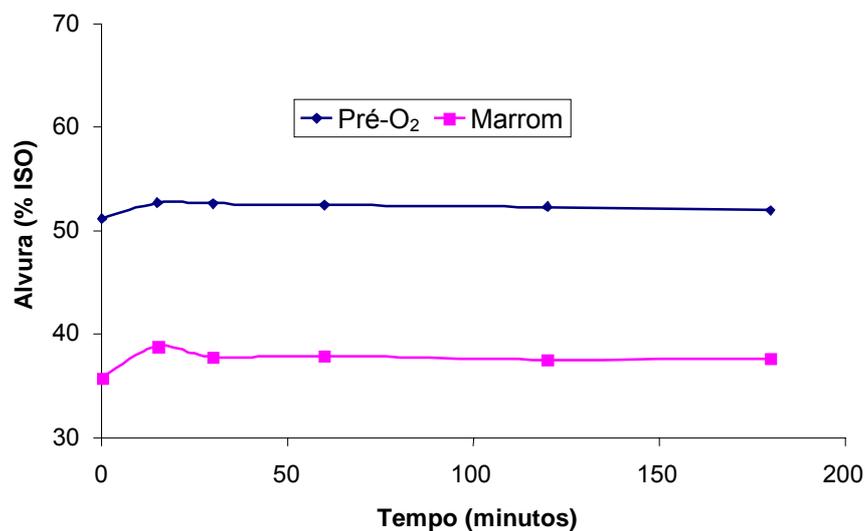


Figura 1.14 – Alvura ao longo do tempo, medida após o estágio A<sub>HT</sub>, das polpas marrom e deslignificada com oxigênio.

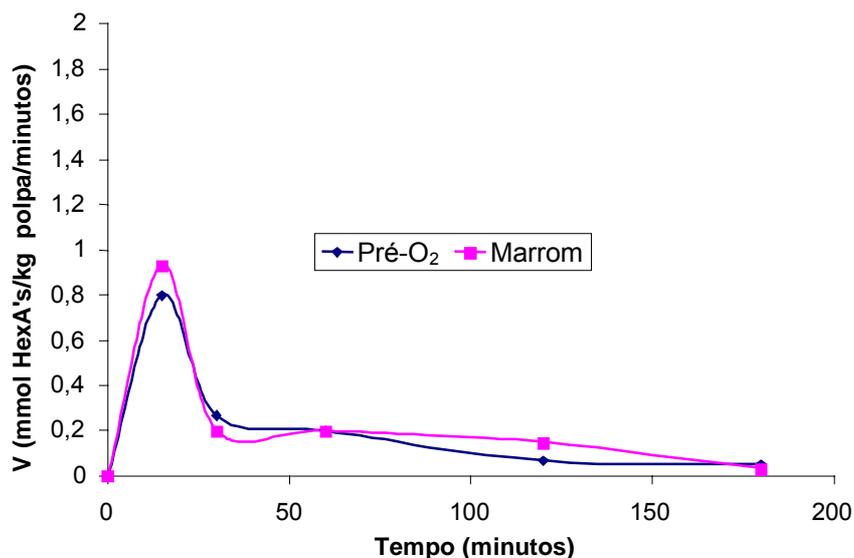


Figura 1.15 – Velocidade da reação dos ácidos hexenurônicos com ácido sulfúrico nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio.

#### 4.2.2. Polpas “isentas” de ácidos hexenurônicos

Os resultados da Figura 1.16 evidenciam que a velocidade máxima de reação do ácido sulfúrico com a lignina ocorre no início da reação. No intervalo entre 0 e 15 minutos a velocidade foi de 0,25 mmol(lignina)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom e de 0,48 mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio. Nesse intervalo (0 e 15) ela foi 1,1 e 1,2 vezes maior, respectivamente, que no intervalo entre 15 e 30 minutos, decrescendo lentamente nos intervalos subseqüentes. Isso mostra que a reação do ácido sulfúrico com a lignina ocorre nos primeiros minutos, mas é muito mais lenta que no caso da polpa referência (Figura 1.13). A menor reatividade desta lignina diante do ácido, em relação à polpa referência, é explicada por ela já ter sido previamente tratada com ácido por ocasião da remoção dos ácidos hexenurônicos.

A lignina da polpa marrom “isenta” de ácidos hexenurônicos apresenta reatividade inferior à da polpa pré-O<sub>2</sub> durante a hidrólise ácida. Tendência similar foi observada no caso da polpa referência (Figura 1.13).

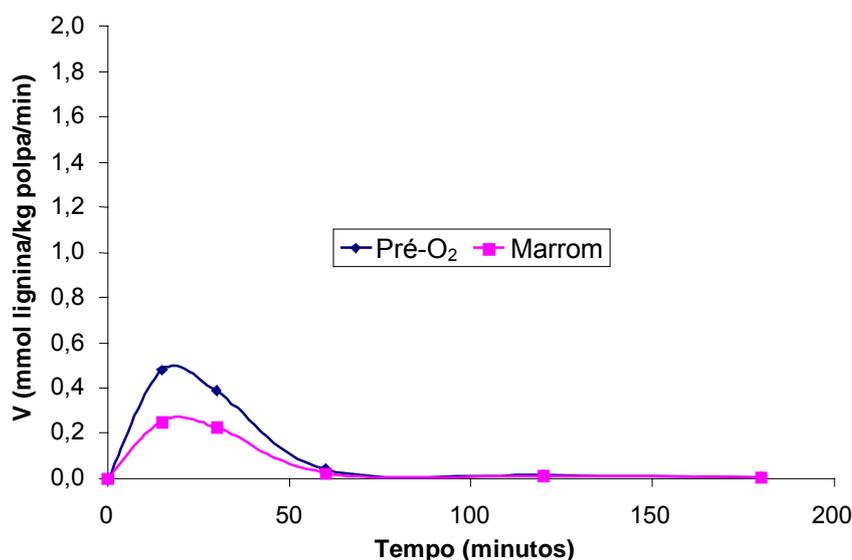


Figura 1.16 – Velocidade da reação da lignina com ácido sulfúrico nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio “isentas” de ácidos hexenurônicos.

Na Figura 1.17 são apresentados os resultados de alvura ao longo do tempo. A alvura permaneceu praticamente constante em todos os intervalos, o que foi verificado tanto para a polpa marrom como para a deslignificada com oxigênio.

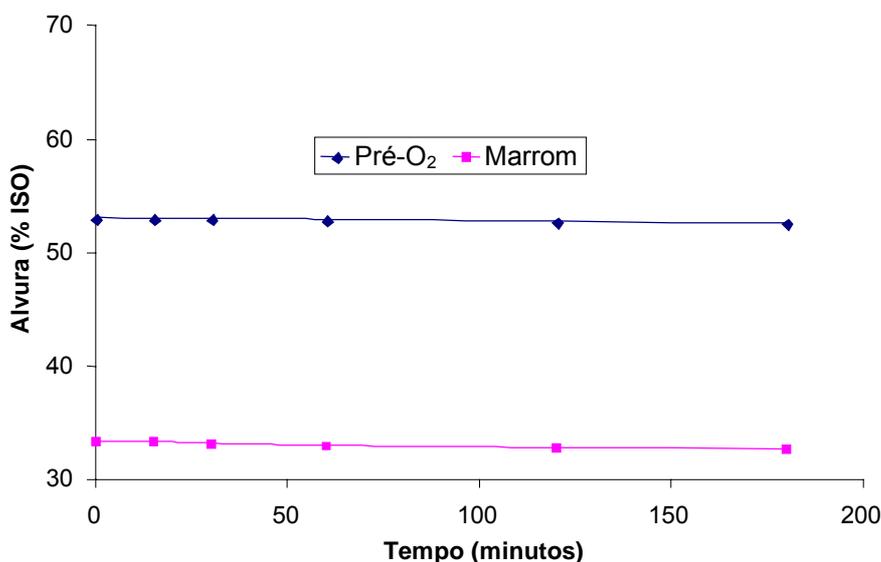


Figura 1.17 – Alvura ao longo do tempo, medida após estágio A<sub>HT</sub>, das polpas marrom e deslignificada com oxigênio “isentas” de ácidos hexenurônicos.

#### 4.2.3. Polpas “isentas” de lignina

Os resultados da Figura 1.18 mostram que a velocidade máxima de reação do ácido sulfúrico com os ácidos hexenurônicos ocorre no início da reação. No intervalo entre 0 e 15 minutos a velocidade foi de 0,87 mmol (ácidos hexenurônicos)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom e 0,73/mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio. Nesse intervalo (0 e 15 min) ela foi 6,5 e 2,74 vezes maior, respectivamente, que no intervalo entre 15 e 30 minutos, decrescendo lentamente nos intervalos subsequentes.

Os HexA's da polpa marrom apresentaram reatividade ligeiramente superior à daqueles da polpa pré-O<sub>2</sub>, similarmente ao demonstrado no caso da polpa referência (Figura 1.9). No entanto, essa diferença de reatividade é muito pouco significativa ao longo de 180 minutos de reação.

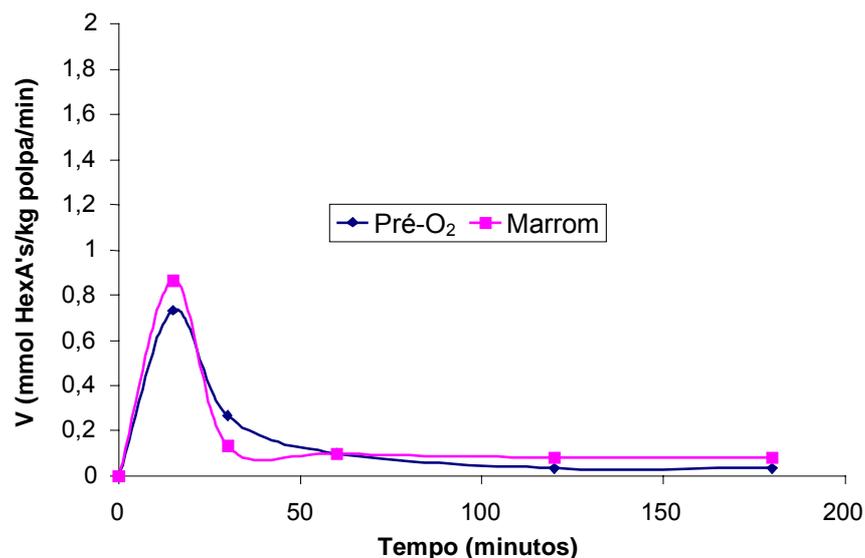


Figura 1.18 – Velocidade da reação dos ácidos hexenurônicos com ácido sulfúrico nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio “isentas” de lignina.

Na Figura 1.19 encontram-se os resultados de alvura ao longo do tempo. A alvura apresentou pequeno acréscimo nos primeiros minutos, permanecendo praticamente constante em todos os intervalos, tanto para a polpa marrom como para a deslignificada com oxigênio.

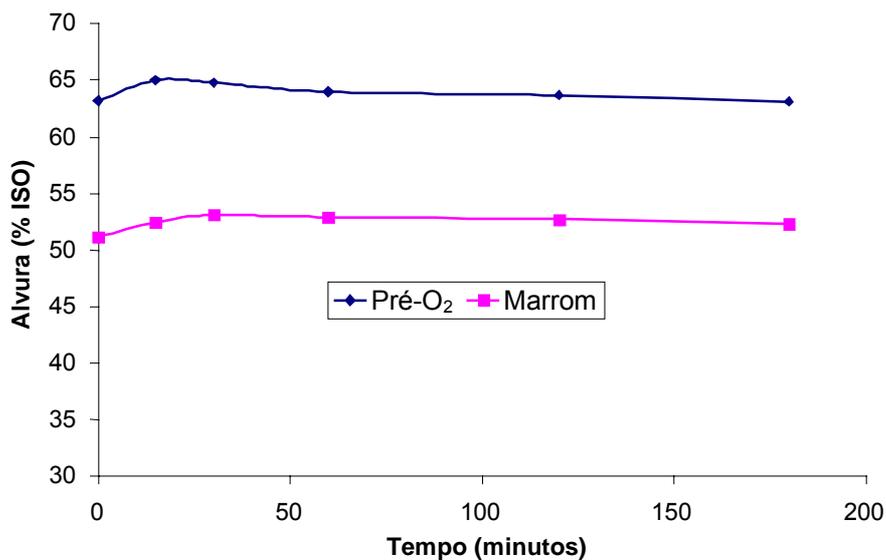


Figura 1.19 – Alvura ao longo do tempo, medida após estágio A<sub>HT</sub>, das polpas marrom e deslignificada com oxigênio “isentas” de lignina.

#### 4.2.4. Discussão da cinética da hidrólise ácida da polpa com ácido sulfúrico

A polpa marrom utilizada como referência contém lignina e ácidos hexenurônicos, os quais reagem com ácido sulfúrico simultaneamente. Na polpa marrom, a velocidade da reação do ácido sulfúrico com a lignina foi 1,2 vez maior que com os ácidos hexenurônicos (Figura 1.20), enquanto na polpa deslignificada com oxigênio a velocidade da reação da lignina foi de 2,44 vezes (Figura 1.21). Esse resultado é surpreendente, já que o estágio de hidrólise ácida possui como principal função a remoção dos ácidos hexenurônicos.

O estágio de hidrólise ácida ( $A_{HT}$ ) surgiu com a principal função de remover os ácidos hexenurônicos presentes na polpa. Os resultados deste estudo mostram que a velocidade da reação destes ácidos com o ácido sulfúrico é muito lenta. Dessa forma, a realização do estágio ácido na presença de dióxido de cloro (tecnologia DHT) é pouco efetiva do ponto de vista da cinética química, pois o dióxido de cloro reage primeiro e rapidamente com os ácidos hexenurônicos, diminuindo o benefício da hidrólise ácida que ocorre simultaneamente. A tecnologia  $A_{HT}D$  é aparentemente mais atrativa, visto que o dióxido de cloro não reage com os ácidos hexenurônicos, pois estes já foram hidrolisados pelo ácido sulfúrico. Entretanto, se a tecnologia  $A_{HT}D$  for praticada como tem sido sugerida, sem lavagem intermediária ( $A_{HT}/D$ ), o dióxido de cloro termina por reagir com a matéria orgânica proveniente do estágio de hidrólise ácida, apresentando resultados de branqueamento também pouco favoráveis. Contudo, caso haja uma lavagem intermediária entre o estágio de hidrólise ácida e uma dioxidação,  $A_{HT}D$ , o resultado do branqueamento torna-se atrativo, acompanhando a projeção da cinética química.

As ligninas das polpas marrom e pré- $O_2$  utilizadas como referências apresentaram velocidades diante do ácido sulfúrico 4,4 e 4,1 vezes maiores que a da lignina da polpa “isenta” de ácidos hexenurônicos (Figuras 1.20 e 1.21), respectivamente. Para esses resultados, podem ter contribuído os seguintes fatores:

- a) O tratamento de remoção dos ácidos hexenurônicos, que pode ter afetado negativamente a reatividade da lignina.
- b) O menor número kappa da polpa (menor teor de lignina).

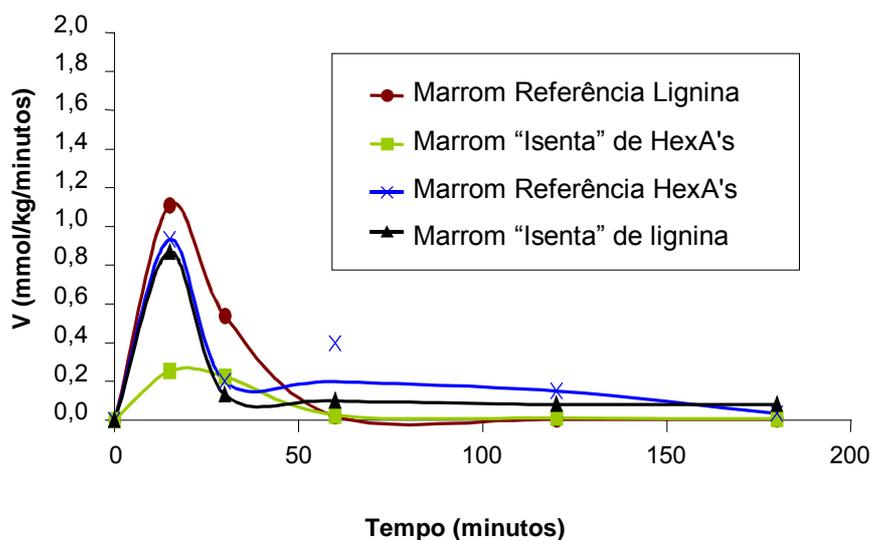


Figura 1.20 – Velocidade da reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos com ácido sulfúrico nas polpas marrons (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina).

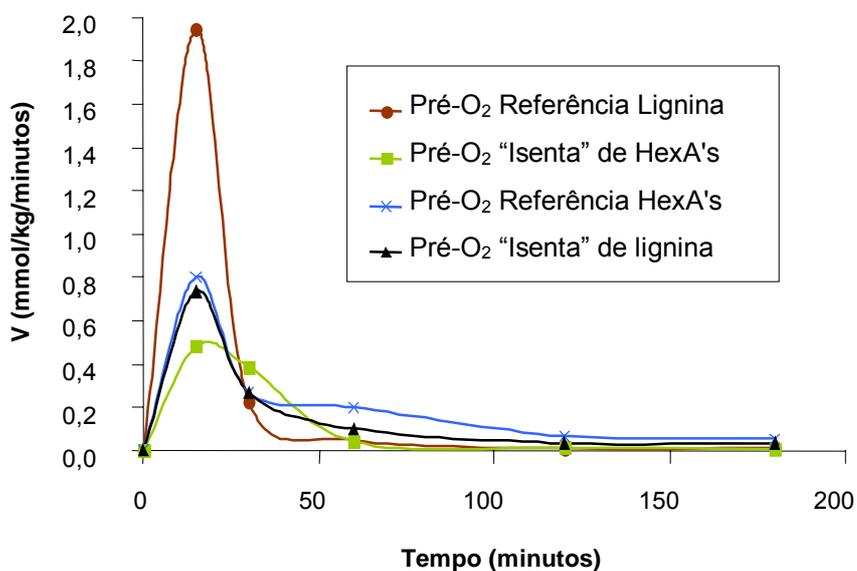


Figura 1.21 – Velocidade da reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos com ácido sulfúrico nas polpas pré-O<sub>2</sub> (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina).

Os ácidos hexenurônicos contidos nas polpas referências reagem mais rapidamente com o ácido sulfúrico que aqueles presentes nas polpas “isentas”

de lignina, apesar de estarem presentes nas polpas na mesma magnitude quantitativa (Figuras 1.20 e 1.21). Tal resultado indica que o processo de remoção de lignina decresce significativamente a reatividade dos ácidos hexenurônicos diante do ácido sulfúrico.

A velocidade da reação dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom com o ácido sulfúrico foi ligeiramente mais elevada que a daqueles da polpa deslignificada com oxigênio. Apesar de pouco significativo, esse resultado é de difícil explicação, já que as quantidades de ácidos hexenurônicos nas polpas marrom e pré-O<sub>2</sub> eram similares. Por outro lado, a concentração de ácido utilizada na hidrólise foi similar para ambas as polpas (pH 3,0). É possível que o tratamento da polpa com o oxigênio diminua a acessibilidade dos ácidos hexenurônicos, mas esse fenômeno está além da compreensão nesse momento.

Quanto à reatividade da lignina com o ácido sulfúrico, pode estar relacionada com o maior conteúdo de grupos carboxílicos da lignina da polpa pré-O<sub>2</sub>, que pode ter sido mais facilmente solubilizada pelo ácido.

### **4.3. Cinética de reação das polpas com ozônio**

#### **4.3.1. Referência (polpa contendo lignina e ácidos hexenurônicos)**

Os resultados da Figura 1.22 mostram que a reação do ozônio com a lignina é muito rápida, alcançando máxima velocidade nos primeiros segundos de reação. No intervalo entre 0 e 10 segundos a velocidade foi de 56,3 mmol (lignina)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom e de 56,8 mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio. Nesse intervalo (0 e 10) ela foi 3,4 e 4,3 vezes maior, respectivamente, que no intervalo entre 10 e 20 segundos, decrescendo lentamente nos intervalos subsequentes.

Na Figura 1.23 encontram-se os resultados de alvura ao longo do tempo. O ganho de alvura ocorre no primeiro minuto de reação, permanecendo praticamente constante no restante dos intervalos, tanto para a polpa marrom como para a polpa deslignificada com oxigênio.

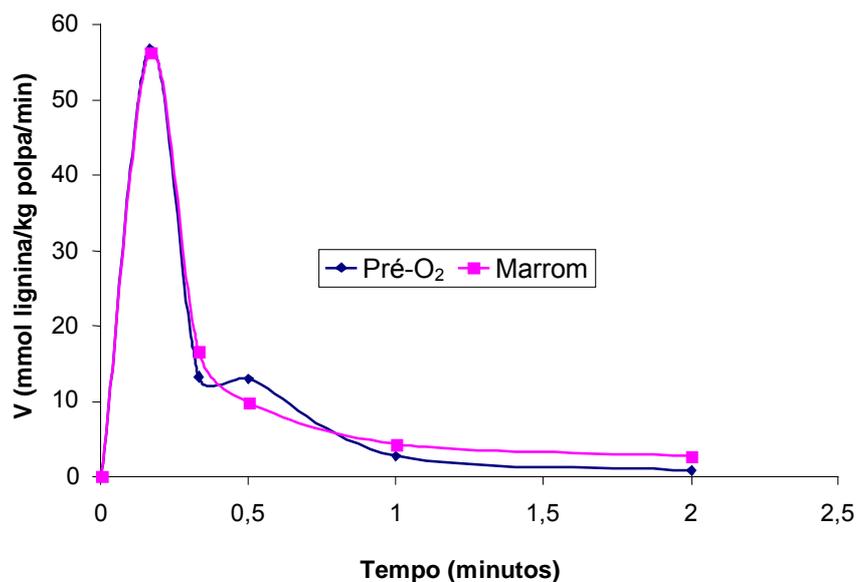


Figura 1.22 – Velocidade da reação da lignina com o ozônio nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio.

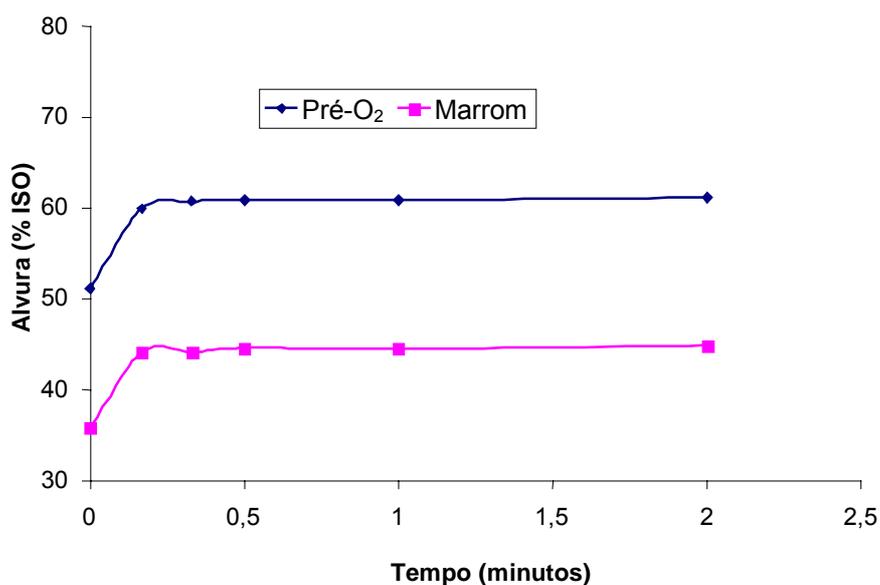


Figura 1.23 – Alvura ao longo do tempo, medida após estágio ZE, das polpas marrom e deslignificada com oxigênio.

Os resultados da Figura 1.24 mostram que a velocidade máxima de reação do ozônio com os ácidos hexenurônicos também ocorre nos primeiros segundos. No intervalo entre 0 e 10 segundos a velocidade foi de 131,7 mmol (ácidos hexenurônicos)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom e

de 134,7 mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio. Nesse intervalo (0 e 10) ela foi 22 e 10 vezes maior, respectivamente, que no intervalo entre 10 e 20 segundos, decrescendo lentamente nos intervalos subseqüentes.

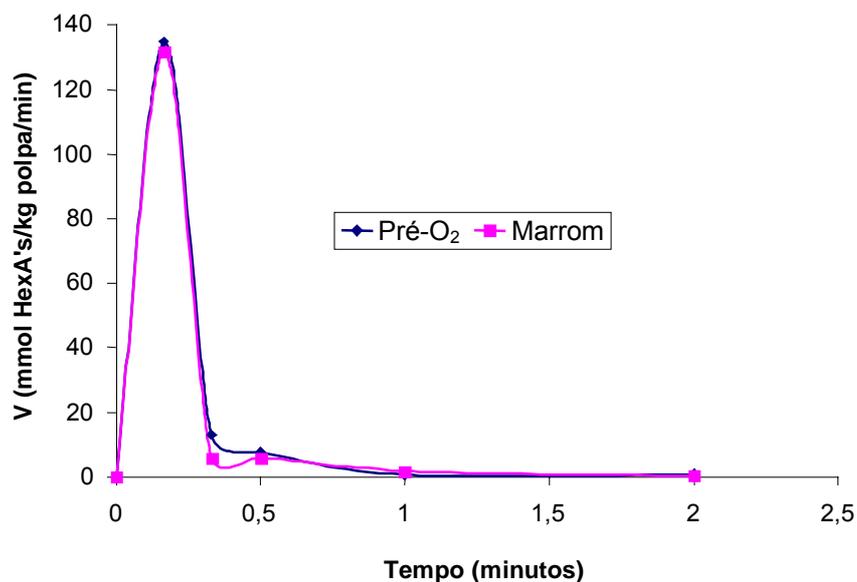


Figura 1.24 – Velocidade da reação dos ácidos hexenurônicos com ozônio nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio.

#### 4.3.2. Polpas “isentas” de ácidos hexenurônicos

Os resultados da Figura 1.25 mostram que a velocidade máxima de reação do ozônio com a lignina ocorre nos primeiros segundos. No intervalo entre 0 e 10 segundos a velocidade foi de 58,6 mmol(lignina)/kg (polpa absolutamente seca)/min na polpa marrom e de 51,2 mmol/kg/min na polpa deslignificada com oxigênio. Nesse intervalo (0 e 10) ela foi 4,3 e 2,4 vezes maior, respectivamente, que no intervalo entre 10 e 20 segundos, decrescendo lentamente nos intervalos subseqüentes.

Na Figura 1.26 são apresentados os resultados de alvura ao longo do tempo. O ganho de alvura ocorre nos primeiros segundos de reação, permanecendo praticamente constante para o restante dos intervalos, tanto para a polpa marrom como para a deslignificada com oxigênio.

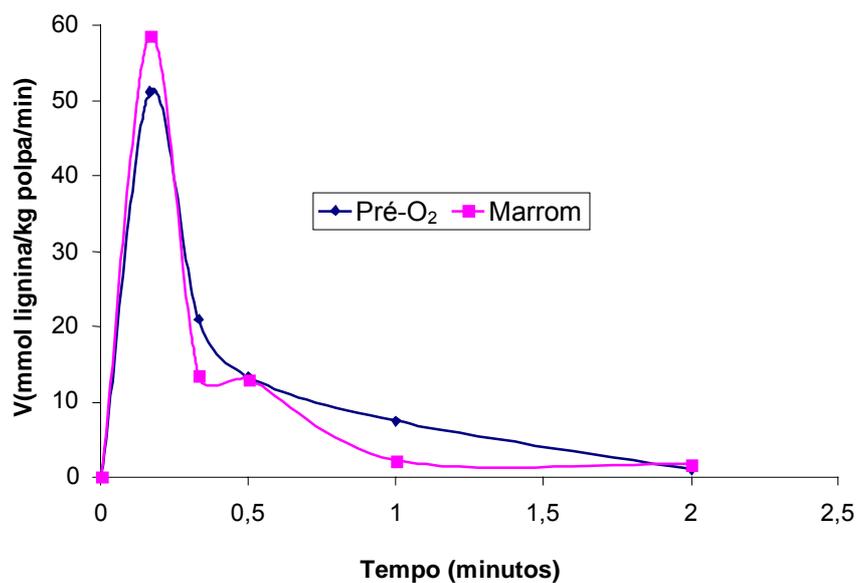


Figura 1.25 – Velocidade da reação da lignina com ozônio nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio, “isentas” de ácidos hexenurônicos.

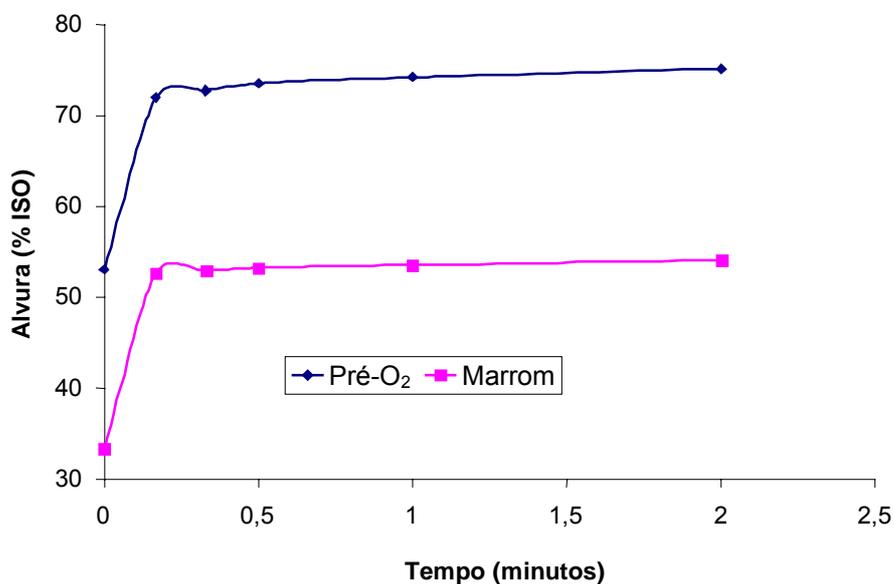


Figura 1.26 – Alvura ao longo do tempo, medida após estágio ZE, das polpas marrom e deslignificada com oxigênio, “isentas” de ácidos hexenurônicos.

### 4.3.3. Polpas “isentas” de lignina

Os resultados da Figura 1.27 mostram que a velocidade máxima de reação do ozônio com os ácidos hexenurônicos ocorre também nos primeiros segundos de reação. No intervalo entre 0 e 10 segundos a velocidade foi de 132,3 mmol (ácidos hexenurônicos)/kg (polpa absolutamente seca)/min tanto na polpa marrom como na polpa deslignificada com oxigênio, sendo aproximadamente 25 vezes maior que no intervalo entre 10 e 20 segundos, decrescendo lentamente nos intervalos subseqüentes.

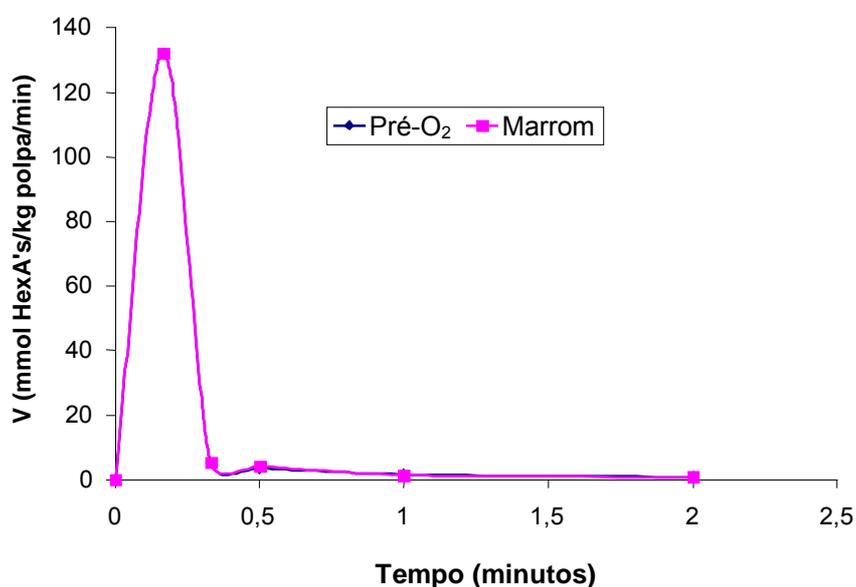


Figura 1.27 – Velocidade da reação dos ácidos hexenurônicos com ozônio nas polpas marrom e deslignificada com oxigênio, “isentas” de lignina.

Na Figura 1.28 encontram-se os resultados de alvura ao longo do tempo. O ganho de alvura ocorre no primeiro minuto de reação, permanecendo praticamente constante no restante dos intervalos, tanto para a polpa marrom como para a deslignificada com oxigênio.

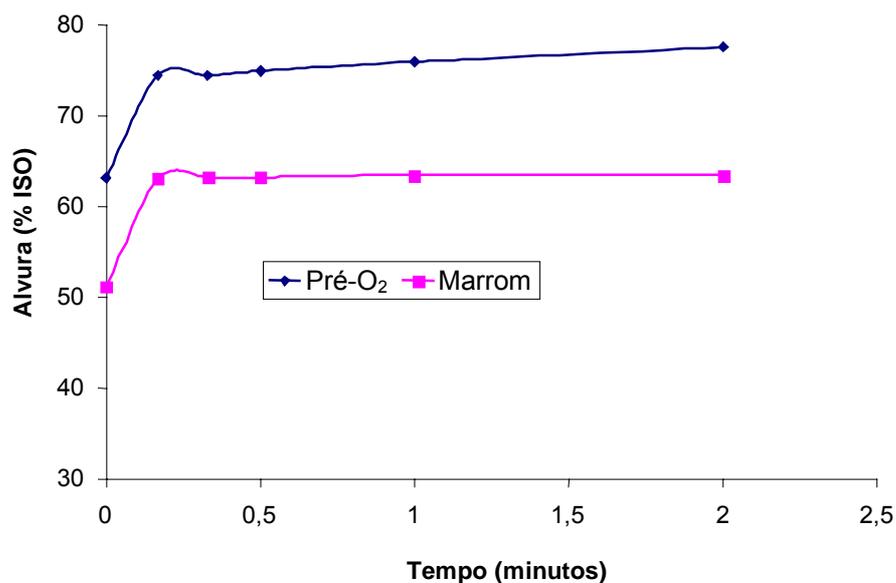


Figura 1.28 – Alvura ao longo do tempo, medida após estágio ZE, das polpas marrom e deslignificada com oxigênio, “isentas” de lignina.

#### 4.4. Discussão da cinética de reação da polpa com ozônio

As polpas marrom e pré-O<sub>2</sub> utilizadas como referência contêm lignina e ácidos hexenurônicos, os quais reagem com ozônio simultaneamente. As velocidades de reação dos ácidos hexenurônicos diante do ozônio foram 2,34 e 2,37 vezes maiores que com a lignina, para as polpas marrom e pré-O<sub>2</sub>, respectivamente (Figuras 1.29 e 1.30). Portanto, o estágio de ozônio deve ser utilizado em posições estratégicas na seqüência de branqueamento, onde há maior necessidade de reduzir o conteúdo dos ácidos hexenurônicos. Combinações de reagentes químicos, como (DZ) ou (ZD), têm sido realizadas para produzir polpa branqueada. Do ponto de vista da cinética química, a seqüência mais apropriada é a (DZ), pois, em relação ao dióxido de cloro, o ozônio apresenta maior velocidade de reação tanto com a lignina quanto com os ácidos hexenurônicos. Isso é verdadeiro no caso da polpa pré-O<sub>2</sub>. Essa estratégia (DZ) foi também proposta por TOVEN et al. (2002) com base na reatividade da lignina residual. Os autores explicam que o dióxido de cloro reage somente com estruturas fenólicas de lignina, enquanto o ozônio reage com ligninas fenólicas e não-fenólicas; portanto, o dióxido deve ser adicionado à polpa primeiro.

As ligninas contidas nas polpas marron e pré-O<sub>2</sub>, utilizadas como referência, apresentam as mesmas reatividades que as ligninas das polpas “isentas” de ácidos hexenurônicos (Figuras 1.29 e 1.30).

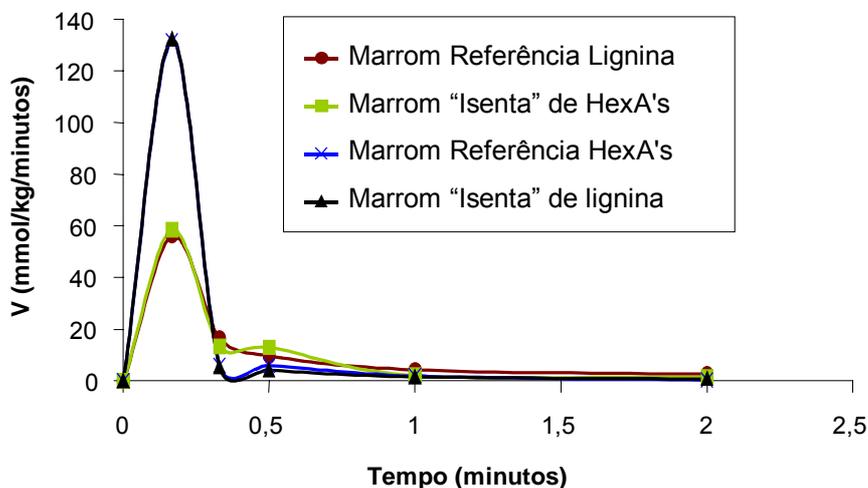


Figura 1.29 – Velocidade da reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos com ozônio nas polpas marrons (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina).

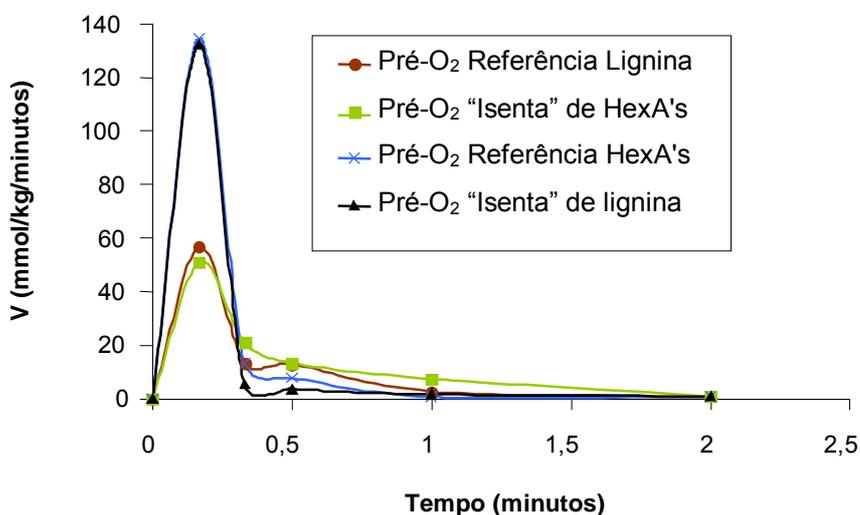


Figura 1.30 – Velocidade da reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos com ozônio nas polpas pré-O<sub>2</sub> (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina).

Os ácidos hexenurônicos contidos nas polpas marron e pré-O<sub>2</sub> utilizadas como referência apresentam as mesmas reatividades que os das polpas

“isentas” de lignina. Embora o ozônio reaja com os ácidos hexenurônicos e com a lignina simultaneamente, o teor de lignina presente na polpa não interfere na velocidade de reação com os ácidos hexenurônicos. Esses resultados sugerem que, mesmo sendo muito rápida a reação do ozônio com a lignina e com os ácidos hexenurônicos, a transferência de massa do ozônio na parede das fibras não influencia os resultados, os quais estão de acordo com os de CHAPMAN et al. (1997).

A lignina e os ácidos hexenurônicos contidos nas polpas marrom e pré-O<sub>2</sub> apresentam reatividades similares diante do ozônio. No caso da lignina, esses resultados mostram que a velocidade máxima da reação independe do teor de lignina da polpa. Para o caso da reatividade dos ácidos hexenurônicos com ozônio, a diferença da estrutura da fibra (polpa marrom x pré-O<sub>2</sub>) não interferiu na velocidade da reação, mas os teores de HexA's nas duas polpas eram similares.

#### **4.5. Comparação das velocidades máximas de reação da lignina e dos ácidos hexenurônicos com dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio**

No Quadro 1.8 é apresentado um sumário das velocidades máximas de reação (V<sub>max</sub>) da lignina e HexA's com dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio. Verifica-se que o ozônio reage muito mais rapidamente com os HexA's que o dióxido de cloro, que por sua vez reage mais rápido que o ácido sulfúrico, independentemente do tipo de polpa. Em geral, o ozônio reage mais rapidamente que o dióxido de cloro também com a lignina, exceto no caso da polpa referência marrom, onde não se diferem significativamente. Ambos, ozônio e dióxido de cloro, reagem muito mais rápido com a lignina que o ácido sulfúrico.

As velocidades máximas da lignina e dos ácidos hexenurônicos com o dióxido de cloro foram cerca de duas vezes menores para as polpas pré-O<sub>2</sub> em relação à polpa marrom. No caso da lignina, esse fato é explicado pelo maior teor de lignina da polpa marrom em relação à polpa pré-O<sub>2</sub>. Entretanto, no caso dos HexA's o assunto é de difícil explicação, já que os teores desses ácidos nas duas polpas eram similares. No caso da hidrólise com ácido sulfúrico, a velocidade máxima de remoção da lignina foi maior para a polpa pré-O<sub>2</sub> que para a polpa marrom, fato que pode ser explicado pelas maiores modificações

que a lignina da polpa pré-O<sub>2</sub> sofreu no processo. Por outro lado os HexA's da polpa marrom reagiram mais rapidamente com ácido sulfúrico que aqueles da polpa pré-O<sub>2</sub>. Surpreendentemente, a velocidade máxima de reação do ácido sulfúrico diante da lignina foi maior que com os ácidos hexenurônicos, independentemente do tipo de polpa.

A velocidade de reação do ozônio diante de lignina e HexA's não foi influenciada pelo tipo de polpa (marrom e pré-O<sub>2</sub>), sendo a reação do ozônio com os ácidos hexenurônicos cerca de 2,4 vezes mais rápida que com a lignina. A preferência do ozônio pelos HexA's se deve provavelmente à sua preferência por estruturas com ligação "PI", em que a reatividade de alquenos é maior que dos aromáticos, devido à sua estabilização do anel por ressonância.

Quadro 1.8 – Constante de máxima velocidade de reação do dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio com a lignina e/ou ácidos hexenurônicos, em polpas marrom e pré-O<sub>2</sub> (referência, "isentas" de ácidos hexenurônicos e "isentas" de lignina)

Polpa	V (mmol/kg/min)				
	Reagente	Polpa marrom		Polpa pré-O <sub>2</sub>	
		Lignina	HexA's	Lignina	HexA's
Referência, com Lignina e HexA's	ClO <sub>2</sub>	57,2	26	26,7	13
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,11	0,93	1,95	0,80
	O <sub>3</sub>	56,3	131,7	56,8	134,7
"Isenta" de HexA's (10% cst / 180 min / 110 °C / pH 3)	ClO <sub>2</sub>	34,7	-	22,7	-
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25	-	0,48	-
	O <sub>3</sub>	58,6	-	51,2	-
"Isenta" de lignina (10% cst / 180 min / O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Cu / 105 °C)	ClO <sub>2</sub>	-	13	-	6
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	0,87	-	0,73
	O <sub>3</sub>	-	132,3	-	132,3

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- O dióxido de cloro reage cerca de duas vezes mais rápido com a lignina do que com os ácidos hexenurônicos nas polpas marrom e pré-O<sub>2</sub>. No entanto, a velocidade da reação no estágio da dioxidação com os ácidos hexenurônicos é significativa.
- A velocidade de reação do dióxido de cloro com os ácidos hexenurônicos é mais alta na presença de lignina.
- A velocidade de reação dos ácidos hexenurônicos é significativamente mais alta com o dióxido de cloro do que com ácido sulfúrico puro.
- A hidrólise da polpa com ácido sulfúrico remove lignina a uma velocidade maior que a dos ácidos hexenurônicos.
- A delignificação com oxigênio diminui a reatividade dos ácidos hexenurônicos da polpa diante do ácido sulfúrico.
- O ozônio reage 2,4 vezes mais rápido com os ácidos hexenurônicos do que com a lignina, tanto para polpa marrom quanto para pré-O<sub>2</sub>.
- Dentre os reagentes investigados, o ozônio foi o que apresentou maior velocidade de reação com os ácidos hexenurônicos e lignina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROCA, M. J. M.; SIMÕES, R. M. S.; CASTRO, J. A. Kinetics of chlorine dioxide delignification of a hardwood kraft pulp. **Appita Journal**, v. 54, n. 2, p. 190-195, 2001.

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience, 1967. 828 p.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Technical section standard test methods**. Montreal: 1986.

CHAI, X.-S.; YOON, S.-H.; ZHU, J. Y.; LI, J. The fate hexenuronic acid groups during alkaline pulping of loblolly pine. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11. Volume II: **Poster Presentations...** France. June 11 to 14, 2001a. p. 243-247.

CHAI, X.-S.; LUO, Q.; YOON, S.-H.; ZHU, J. Y. The fate hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11. Volume II: **Poster Presentations...** France. June 11 to 14, 2001b. p. 257-260.

CHAKAR, F.; ALLISON, L.; RAGAUSKAS, T.; MCDONOUGH, J.; SEZGI, U. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. **Tappi Journal**, v. 83, n. 11, p. 62-68, 2000.

HANDRANUPAP, P.; NGUYEN, K. L. Effect of pH on kinetics and bleaching efficiency of chlorine dioxide delignification. **Appita Journal**, v. 53, n. 2, p. 108-110, 2000.

CHAPMAN, A. A.; NGUYEN, K. L.; COOK, R. A. Instantaneous effectiveness of ozone bleaching at high consistency. **Appita Journal**, v. 51, n.1, p.57-61, 1998.

- CHAPMAN, A. A.; NGUYEN, K. L.; COOK, R. A. Effect of fibre properties on ozone bleaching of oxygen-delignified eucalypt kraft at high consistency. **Appita Journal**, v. 50, n. 3, p. 245-247, 1997.
- COMPTON, R. G. **Chemical Kinetics**. Volume 32 – Kinetic Models of Catalytic Reactions. New York: Elsevier, Oxford, 1991. 302 p.
- COSTA, M. M. Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade de polpa Kraft –O<sub>2</sub> de eucalipto. 2001. 182 f. Tese (Doutorado em Ciência Floreal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.
- DAHLMAN, O.; MORCK, R.; LARSSON, P. T. Effects of TCF-bleaching on hemicelluloses. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, DC. **Proceedings...** Washinton, DC: Tappi, 1996. p. 371-376.
- DAVIS, M.; ROSIN, B.; LANDCCI, L. L.; JEFFRIES, T. W. Characterization of uv absorbing products released from kraft pulps by xylanases. San Francisco Marriott. Biological Sciences Symposium. 1997. p. 435-444.
- DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E. Uronic acid and metals control. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal. **Proceedings...** Montreal: PAPTAC, 1997. p. M5-1—M5-4.
- EVANS, J. E., VENKATESH, V., GRATZL, J. S., CHANG, H. **Tappi**, v. 62, n. 6, p. 37, 1979.
- HENRICSON, K. AHL Stage – A new bleaching stage for kappa reduction and metal profile control. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Proceedings...** Orlando: 1997. p. 9-13.
- GELLERSTEDT, G.; LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acids groups in chemical pulps. **Carbbohydrate Research**, v. 294, n. 6, p. 41-51, 1999.
- GERMGRD, U. **Tappi**, v. 65, n. 12, p. 81, 1982.
- GOLDSCHIMD, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEM, K. V.; LUDWIG, C. H. Lignins: Occurrence, formation, structure and reations. New York: John Wiley and Sons, 1971. p. 241-266.
- GUSTAVSSON, C. A-S.; AL-DAJANI, W. W. The influence of cooking conditions on the degration of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 15, n. 2, p. 160-167, 2000.
- JIANG, Z. H.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Jounal**, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

- LACHENAL, D.; CHIRAT, C. High temperature ClO<sub>2</sub> bleaching of kraft pulp. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM, 1998, ??Local??.  
**Proceedings...** ??Local??: Editora??, 1998. p. 95-98.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. Volume 1 – cinética química aplicada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1974. 211 p.
- PILLING, M. J. **Reaction kinetics**. New York: Oxford University Press, 1995. 305 p.
- REEVE, D. W. Chlorine dioxide in delignification. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching** – principles and practice. Atlanta: Tappi, 1996. p. 261-286.
- RONCERO, M. B.; COLOM, J. F.; VIDAL, T. Acido oxálico y cinética del blanqueo com ozono. **El Papel**, n. 89, p. 67-71, 2001.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1993. ??páginas??
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta: 1998-1999. paginação irregular.
- TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M.; VUORINEN, T. Identification of the acid and characterization of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NRM spectroscopy. **Carbohydr. Res.**, v. 2, n. 280, p. 197-208, 1996.
- TESSIER, P.; SAVOIE, M. Chlorine dioxide bleaching kinetics of hardwood kraft pulp. **Tappi Journal**, v. 83, n. 6, p. 50, 2000.
- TÖRNGREN, A.; GELLERSTEDT, G. The nature of organic bound chlorine from ECF-bleaching found in kraft pulp. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal.  
**Proceedings...**Montreal: CPPA, 1997. p. M2-1-M2-4.
- TOVEN, K.; GELLERSTEDT, G.; KLEPPE, P.; MOE, S. Use of chlorine dioxide and ozone in combination in prebleaching. **JPPS**, v. 28, n. 9, p. 305-310, 2002.
- VUORINEN, T.; BURCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, D.C. **Proceedings...** Washington, D.C.: Tappi, v. 1, 1996, p. 43-51.

## APÊNDICE A

Quadro 1A – Resultados experimentais do tratamento com dióxido de cloro de polpas pré-O<sub>2</sub> (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina)

Dióxido de cloro, na polpa pré-O <sub>2</sub>						
Referência (lignina e ácidos hexenurônicos)						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)	N de permanganato	HexA's (mmol/kg/min)	HexA's (mmol/kg)
0	1,000	0,00	51,2	5,5	0	51
1	0,520	26,71	70,8	2,0	13,00	38
2	0,473	2,52	71,1	2,0	3,00	35
5	0,390	1,54	71,0	2,0	1,00	32
10	0,327	0,71	71,2	1,8	0,40	30
15	0,300	0,30	71,2	1,7	0,40	28
30	0,220	0,30	71,0	1,5	0,27	24
Polpa “isenta” de ácidos hexenurônicos						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	0,802	0	53,1	2,8		
1	0,048	22,723	67,2	1,0		
2	0,025	1,271	67,2	1,0		
5	0,022	0,056	67,4	0,8		
10	0,018	0,044	67,5	0,6		
15	0,015	0,033	67,7	0,6		
30	0,014	0,003	67,8	0,5		
Polpa “isenta” de lignina						
Tempo (min)	HexA's (mmol/kg)	HexA's (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	0	37	63,2	3,1		
1	6,00	31	78,4	1,3		
2	1,00	30	78,6	1,1		
5	0,33	29	78,6	1,0		
10	0,20	28	78,7	1,0		
15	0,20	27	78,8	0,9		
30	0,13	25	79,0	0,8		

Polpa pré-O<sub>2</sub>, número kappa = 7,8.

Polpa pré-O<sub>2</sub>, “isenta” de ácidos hexenurônicos = 3,2 e kappa = 3,0.

Polpa pré-O<sub>2</sub>, “isenta” de lignina = 0,187% e kappa = 5,5.

Quadro 2A – Resultados experimentais do tratamento com dióxido de cloro de polpas marrons (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina)

Dióxido de cloro, na polpa marrom						
Referência (lignina e ácidos hexenurônicos)						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)	N de permanganato	HexA's (mmol/kg/min)	HexA's (mmol/kg)
0	1,430	0	35,8	11,0	52,0	0
1	0,400	57,200	59,0	3,4	26,0	26,00
2	0,370	1,644	59,4	3,4	25,0	1,00
5	0,343	0,515	59,7	3,3	24,5	0,17
10	0,330	0,133	58,8	3,3	24,5	0,10
15	0,320	0,104	60,0	3,2	23,5	0,10
30	0,295	0,094	59,2	3,1	22,5	0,07
Polpa “isenta” de ácidos hexenurônicos						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	1,2200	0,0000	33,4	4,0		
1	0,1175	34,772	55,4	2,0		
2	0,0675	2.750	55,9	1,6		
5	0,0550	0,221	57,9	1,4		
10	0,0500	0,056	58,5	1,4		
15	0,0440	0,067	58,7	1,4		
30	0,0400	0,015	59,1	1,4		
Polpa “isenta” de lignina						
Tempo (min)	HexA's (mmol/kg)	HexA's (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	46,0	0	51,2	3,5		
1	33,0	13,0	72,3	2,6		
2	32,6	0,40	72,5	2,3		
5	32,0	0,20	72,5	2,0		
10	31,0	0,20	72,6	2,0		
15	30,0	0,20	72,8	2,0		
30	28,0	0,13	73,0	1,9		

Polpa Marrom, número kappa = 11,7.

Polpa Marrom, “isenta” de ácidos hexenurônicos = 6,2 e kappa = 8,0.

Polpa Marrom, “ isenta” de lignina = 0,276 kappa = 7,0.

Quadro 3A – Resultados experimentais do tratamento com ácido sulfúrico de polpas pré-O<sub>2</sub> (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina)

Hidrólise ácida (A), na polpa pré-O <sub>2</sub>						
Referência (lignina e ácidos hexenurônicos)						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)	N de permanganato	HexA's (mmol/kg/min)	HexA's (mmol/kg)
0	1,000	0	51,2	5,5	0	51
15	0,475	1,947	52,7	3,5	0,800	39
30	0,415	0,223	52,6	3,5	0,267	35
60	0,390	0,048	52,5	3,2	0,200	29
120	0,380	0,010	52,3	3,2	0,067	25
180	0,367	0,012	52,0	3,0	0,050	22
Polpa “isenta” de ácidos hexenurônicos						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	0,802	0	53,1	2,8		
15	0,427	0,481	53,0	2,3		
30	0,322	0,389	53,0	2,3		
60	0,300	0,041	52,9	2,2		
120	0,283	0,016	52,7	2,1		
180	0,275	0,007	52,6	2,0		
Polpa “isenta” de lignina						
Tempo (min)	HexA's (mmol/kg)	HexA's (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	0	37	63,2	3,1		
15	0,733	26	65,0	2,0		
30	0,267	22	64,8	1,9		
60	0,100	19	64,0	1,9		
120	0,033	17	63,7	1,7		
180	0,033	15	63,1	1,5		

Quadro 4A – Resultados experimentais do tratamento com ácido sulfúrico de polpas marrons (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina)

Hidrólise ácida (A), na polpa marrom						
Referência (lignina e ácidos hexenurônicos)						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)	N de permanganato	HexA's (mmol/kg/min)	HexA's (mmol/kg)
0	1,430	0	35,8	11,0	52	0
15	1,130	1,108	38,8	8,9	38	0,933
30	0,983	0,539	37,8	8,7	35	0,200
60	0,971	0,022	37,9	8,2	29	0,200
120	0,864	0,006	37,5	7,8	20	0,150
180	0,958	0,006	37,6	7,4	18	0,033
Polpa “isenta” de ácidos hexenurônicos						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	1,220	0	33,4	4,0		
15	0,675	0,253	33,4	3,2		
30	0,639	0,227	33,2	3,2		
60	0,625	0,026	33,0	3,1		
120	0,611	0,013	32,8	3,1		
180	0,602	0,008	32,7	3,0		
Polpa “isenta” de lignina						
Tempo (min)	HexA's (mmol/kg)	HexA's (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	46	0	51,2	3,5		
15	33	0,867	59,9	2,5		
30	31	1,333	59,5	2,3		
60	28	0,100	58,2	2,2		
120	23	0,083	57,3	2,1		
180	18	0,083	56,6	2,0		

Quadro 5A – Resultados experimentais do tratamento com ozônio de polpas pré-O<sub>2</sub> (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina)

Ozônio (Z), na polpa pré-O <sub>2</sub>						
Referência (lignina e ácidos hexenurônicos)						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)	N de permanganato	HexA's (mmol/kg/min)	HexA's (mmol/kg)
0	1,000	0	51,2	5,5	0	51,0
0,167	0,830	56,820	60,0	3,2	134,731	28,5
0,330	0,790	13,240	60,8	3,2	13,174	26,3
0,500	0,760	13,041	60,9	3,0	7,784	25,0
1,000	0,735	2,733	60,9	3,0	0,800	24,6
2,000	0,720	0,800	61,2	3,0	0,800	23,8
Polpa “isenta” de ácidos hexenurônicos						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	0,802	0	53,1	2,8		
0,167	0,403	51,204	72,0	1		
0,330	0,340	20,965	72,8	1		
0,500	0,300	13,313	73,6	1		
1,000	0,233	7,451	74,3	1		
2,000	0,215	0,996	75,2	1		
Polpa “isenta” de lignina						
Tempo (min)	HexA's (mmol/kg)	HexA's (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	0	37,0	63,2	3,1		
0,167	132,335	14,9	74,5	1,0		
0,330	5,389	14,0	74,5	1,0		
0,500	3,593	13,4	75,0	1,0		
1,000	1,800	12,5	76,0	1,0		
2,000	0,900	11,6	77,6	1,0		

Quadro 6A – Resultados experimentais do tratamento com ozônio de polpas marrons (referência, “isentas” de ácidos hexenurônicos e “isentas” de lignina)

Ozônio (Z), na polpa marrom						
Referência (lignina e ácidos hexenurônicos)						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)	N de permanganato	HexA's (mmol/kg/min)	HexA's (mmol/kg)
0	1,43	0	35,8	11,0	52,0	0
0,167	1,26	56,3	44,2	6,6	30,0	131,70
0,330	1,21	16,6	44,2	6,5	29,0	5,99
0,500	1,18	9,8	44,6	6,5	28,0	5,99
1,000	1,14	4,3	44,5	6,3	27,0	2,00
2,000	1,09	2,7	44,9	6,1	26,6	0,40
Polpa “isenta” de ácidos hexenurônicos						
Tempo (min)	Lignina (%)	Lignina (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	1,22	0	33,4	4,0		
0,167	0,57	58,6	52,7	2,5		
0,330	0,53	13,5	53,0	2,1		
0,500	0,49	13,0	53,3	2,1		
1,000	0,47	2,2	53,6	1,8		
2,000	0,44	1,7	54,1	1,7		
Polpa “isenta” de lignina						
Tempo (min)	HexA's (mmol/kg)	HexA's (mmol/kg/min)	Alvura (% ISO)			
0	37,0	0	51,2	3,5		
0,167	14,9	132,3	63,1	2,0		
0,330	14,0	5,39	63,3	1,8		
0,500	13,3	4,19	63,3	1,8		
1,000	12,5	1,60	63,5	1,7		
2,000	11,6	0,90	63,5	1,6		

## **CAPÍTULO II**

### **INFLUÊNCIA DO NÚMERO KAPPA, DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS E DA LIGNINA NO DESEMPENHO DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO**

#### **RESUMO**

O objetivo deste estudo foi determinar a influência do número kappa, do conteúdo de HexA's e do conteúdo de lignina da polpa marrom no desempenho da deslignificação com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>). Num período de seis meses, foram selecionadas duas amostras industriais de polpas ITC e outra KobudoMARI de números kappa e de HexA's variando na faixa de 10,0 – 21,7 mmol/mg e 23,2 – 56,7 mmol/mg, respectivamente, as quais foram deslignificadas com oxigênio em condições fixas. O número kappa da polpa foi fracionado em lignina e HexA's e esta fração correlacionada com importante índice de desempenho da pré-O<sub>2</sub>. Concluiu-se que não há correlação significativa, em nível de 95% de probabilidade, do número kappa, teor de HexA's e teor de lignina de polpa marrom com a eficiência, a seletividade e o rendimento (medido por TOC) da pré-O<sub>2</sub>, para as amostras ITC e KobudoMARI. Foi verificada correlação significativa e negativa entre o teor de lignina da polpa marrom produzida pelo processo KobudoMARI e o ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub>, mas essa correlação não prevaleceu para as amostras ITC. Foi também detectada correlação positiva e significativa entre o número kappa da polpa marrom produzida pelo processo ITC e a DQO do filtrado da pré-O<sub>2</sub>, sendo essa correlação não-significativa para as amostras KobudoMARI.

## 1. INTRODUÇÃO

Tem sido relatado (DAHLMAN et al., 1996) que os ácidos hexenurônicos não reagem em meio alcalino e, por isso, afetam negativamente o desempenho da pré-O<sub>2</sub>. Por outro lado, há relatos de que somente as frações de lignina contendo grupos hidroxílicos fenólicos reagem com oxigênio (COLODETTE et al., 1999). Esta fração da lignina representa apenas 50% da lignina total presente na polpa kraft marrom (WHITE et al., 1996).

Os principais componentes do número kappa de polpa de fibra curta são os ácidos hexenurônicos e a lignina (COSTA e COLODETTE, 2002). A fração de lignina pode ser dividida em lignina lixiviável em álcali, composta principalmente de estruturas moleculares de baixo peso molecular que contêm grupos fenólicos livres, e uma fração de lignina não-lixiviável de maior peso molecular, que está quimicamente unida a outros componentes da parede celular (EIRAS et al., 2003). Estudos recentes indicam que o desempenho da deslignificação com oxigênio aumenta com o aumento do teor de lignina lixiviável da polpa e diminui com aumento do seu teor dos ácidos hexenurônicos (EIRAS et al., 2003).

Tem sido também relatado que polpas contendo altos teores de ácidos hexenurônicos perdem menos rendimento quando expostas a tratamento alcalino, como a deslignificação com oxigênio (JIANG et al., 2000). Argumenta-se que os ácidos hexenurônicos protegem as xilanas contra reações de despolimerização terminal (JIANG et al., 2000).

A composição da polpa marrom e pré-O<sub>2</sub>; quanto ao seu conteúdo de ácidos hexenurônicos, lignina lixiviável, lignina não-lixiviável, etc., depende grandemente do número kappa da polpa, do processo de cozimento, das condições de cozimento e do tipo de madeira. Por isso, no processo industrial ocorrem variações substanciais no desempenho da pré-O<sub>2</sub>, que é muito influenciado pela composição química da polpa.

Para melhor entender as causas das oscilações do desempenho da pré-O<sub>2</sub>, em nível industrial, foram selecionadas 11 amostras polpas industriais produzidas pelo “Iso Termal Cooking” (ITC) de diferentes números kappa e outras 11 produzidas pelo processo KobudoMARI, também de número kappa variado, para um estudo detalhado da etapa de deslignificação com oxigênio. O objetivo do estudo foi relacionar o número kappa, os teores de ácidos hexenurônicos e os teores de lignina das várias polpas com a eficiência, a seletividade e o rendimento da etapa de deslignificação com oxigênio.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Deslignificação com oxigênio

A deslignificação com oxigênio pode ser definida como uma etapa do processo em que se utiliza oxigênio em meio alcalino, visando remover uma fração substancial de lignina remanescente após cozimento e lavagem da polpa marrom. Nesse estágio, a remoção da lignina é monitorada através da redução do número kappa (ALA-KAILA e REILAMA, 2001; JOUTSIMO et al., 2002). Os tipos de fonte alcalina que podem ser usados durante o processo são: NaOH, licor branco parcialmente oxidado ou licor branco totalmente oxidado.

Conforme ZOU et al. (2000), vários fatores podem afetar a operabilidade do estágio com oxigênio. A carga de álcali e a temperatura são os parâmetros que mais influenciam a eficiência do estágio, enquanto o tempo da reação e a pressão de oxigênio são de menor importância. A correlação dos quatro parâmetros (dosagens de oxigênio e hidróxido de sódio, temperatura de reação e pressão do gás) com a eficiência da deslignificação, utilizando-se a regressão múltipla, resultou em um  $r^2 = 0,40$  (BENNINGTON et al., 1999).

Segundo COLODETTE et al. (2000) e ALA-KAILA e REILAMA (2001), o desempenho do estágio de deslignificação com oxigênio pode ser medido também pela quantidade de lignina lixiviável, pois o comportamento transitório da lignina residual nas fibras de polpa kraft consiste de uma combinação da

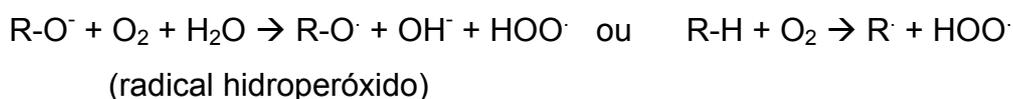
difusão natural e da lixiviação, a qual aumenta com a temperatura e com a carga de álcali. No entanto, a eficiência do estágio de deslignificação com oxigênio está diretamente relacionada com as condições de operação aplicadas no cozimento.

Cerca de 50% da lignina residual presente na polpa após o cozimento é constituída por estruturas contendo grupos hidroxílicos de fenóis livres (WHITE et al., 1996). Se o pH do cozimento terminar abaixo de 11, pode ocorrer uma precipitação de lignina sobre as fibras; esse fenômeno é mais acentuado se o pH final do cozimento baixar de 9 (WHITE et al., 1996). A precipitação de lignina pode ocorrer também durante a lavagem da polpa marrom, principalmente se ela for realizada em pH inferior a 9 (WHITE et al., 1996).

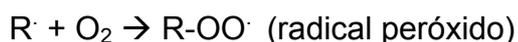
### 2.1.1. Cinética da etapa de deslignificação com oxigênio

A química da deslignificação com oxigênio é influenciada pela complexidade da estrutura da lignina e pelas diferentes espécies químicas de oxigênio formadas nas reações de deslignificação e branqueamento (Ljunggren e Johansson, 1994, citados por SHACKFORD et al., 1999). Conseqüentemente, existe uma tendência de início e propagação de reações paralelas entre as substâncias orgânicas e os radicais formados (Güven et al., 1995, citados por SHACKFORD et al., 1999).

Iniciação:



Propagação:



A oxidação se processa através de diversos produtos intermediários, que podem ser perhidróxidos ou radicais orgânicos. A formação desses

radicais de oxigênio deve ser controlada, pois eles são agentes oxidantes não-seletivos que acarretam severa degradação da celulose (Entwistle et al., 1949, e Ljunggren e Johansson, 1987, citados por SHACKFORD et al., 1999).

Importantes reações com a lignina são iniciadas quando o grupo hidroxílico fenólico da lignina reage com álcali para formar o íon fenolato. O íon então reage com o oxigênio para formar um hidroperóxido reativo intermediário. As reações primárias do oxigênio ocorrem através do radical fenol ressonante estabilizado, conforme ilustrado na Figura 2.1 (Entwistle et al., 1949, e Ljunggren e Johansson, 1987, citados por SHACKFORD et al., 1999).

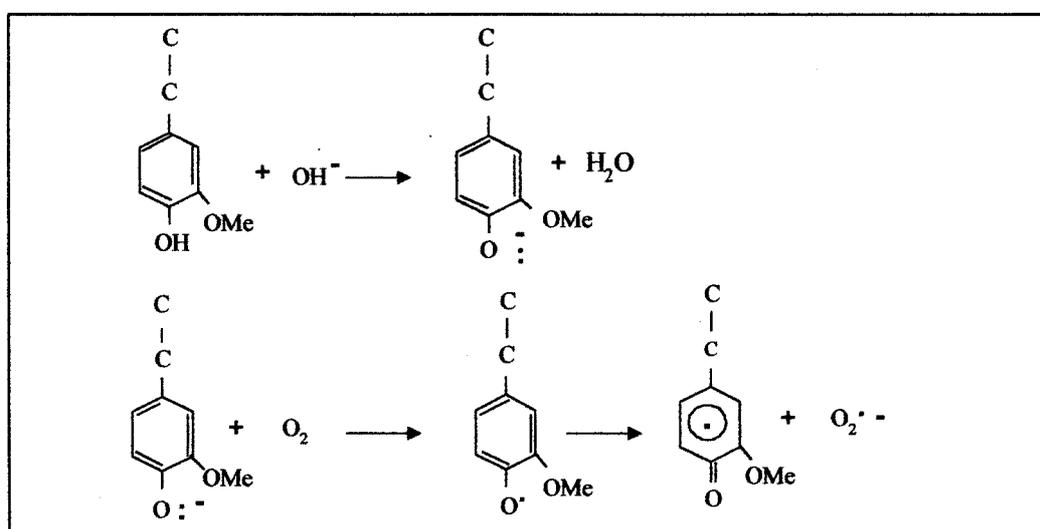


Figura 2.1 – Ataque inicial do oxigênio no núcleo fenol.

ZOU et al. (2000) afirmam que a deslignificação com oxigênio é complexa, sendo a taxa de reação específica para cada espécie de madeira e do processo de polpação aplicado. A velocidade de reação da etapa de deslignificação com oxigênio é rápida nos primeiros 5 – 10 minutos (1ª fase), diminuindo de velocidade no período subsequente (2ª fase). Conforme os autores, a cinética de deslignificação está relacionada com a transferência de oxigênio e álcali para dentro da parede celular e com a quantidade e composição de lignina residual presente na polpa após cozimento. A diminuição na taxa de reação após 5 – 10 minutos de reação está relacionada com a

limitação da transferência de oxigênio e álcali para o interior da parede celular, com as reações de condensação da lignina e com a presença de complexos lignina-carboidratos, que resistem à deslignificação sob condições alcalinas.

A solubilização da lignina residual é influenciada diretamente pela quantidade de grupos hidrofílicos, pois sem eles a lignina se tornaria praticamente insolúvel em soluções aquosas (GELLERSTEDT et al., 1999). Sendo assim, a remoção da lignina residual, durante a deslignificação com oxigênio, ocorre principalmente nas estruturas de lignina contendo fenóis livres, as quais são geradas através da clivagem das ligações éter-alquil-arila durante o cozimento kraft. A degradação e dissolução da lignina durante o branqueamento com oxigênio ocorrem por meio de reações dessa estrutura fenólica com os radicais perhidroxila (HOO.) e superóxidos (O<sub>2</sub>.) derivados do oxigênio. A reação do oxigênio com as estruturas fenólicas geram um intermediário, o hidroperóxido cicloexadienona, o qual pode sofrer ataque nucleofílico intramolecular pelo ânion hidroperóxido, anteriormente inserido na molécula de lignina (Figura 2.2). Dependendo da posição onde ocorreu o ataque ao anel aromático, pode ocorrer abertura do anel, formação de estruturas de oxirano ou eliminação da cadeia lateral. Essas reações podem conduzir à formação de ácidos orgânicos e dióxido de carbono (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1987).

Na etapa de deslignificação com oxigênio também ocorre desmetilação da lignina, levando à substancial formação de grupos de ácidos carboxílicos, os quais aumentam a hidrofiliabilidade da lignina. Isso ocorre pela oxidação dos anéis aromáticos, seguida pela abertura do anel e formação dos grupos carboxílicos conjugados, do tipo ácido mucônico (GELLERSTEDT et al., 1999). Esse aumento de hidrofiliabilidade é benéfico para a remoção da lignina durante a lavagem da polpa (JOUTSIMO et al., 2002; GELLERSTEDT e LINDFORS, 1987).

AGRYROPOULOS e LIU (2000) determinaram que estruturas fenólicas livres condensadas, como as bifenilas, apresentam baixa reatividade em relação ao oxigênio, devido à elevada energia de ativação requerida. Em seus experimentos, os autores observaram que a degradação dessas estruturas está também relacionada com o tempo e a temperatura. Sob condições extremas de temperatura/tempo (140 °C/80 min), utilizando polpa kraft de coníferas, observou-se redução de cerca de 50% do valor inicial da lignina fenólica livre condensada, porém a razão entre a quantidade desta lignina e a

quantidade de lignina fenólica total aumentou de 50 para 75% após a deslignificação com oxigênio, ou seja, grande parte da lignina residual após a etapa de deslignificação com oxigênio é composta por estrutura fenólica condensada; as estruturas não-condensadas correspondem apenas a 25%.

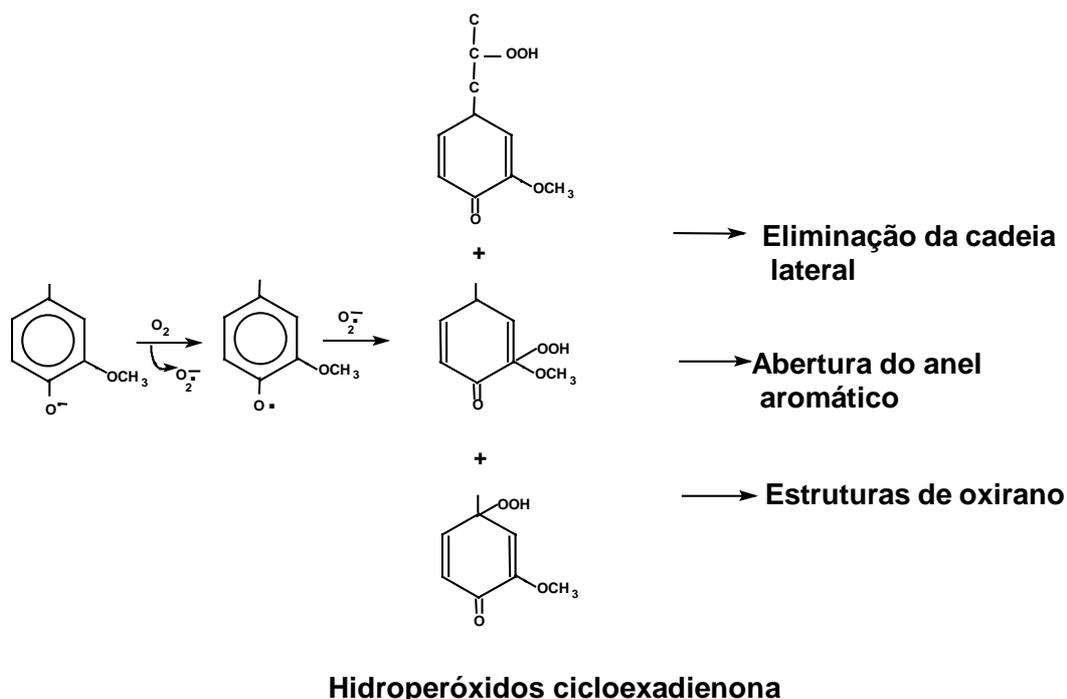


Figura 2.2 – Ilustração do mecanismo de dissolução da lignina durante o branqueamento com oxigênio.

### 2.1.2. Seletividade e eficiência da deslignificação com oxigênio

Foi realizada uma coletânea do desempenho da deslignificação com oxigênio de 78 diferentes linhas de branqueamento de polpa kraft no mundo. Os níveis de deslignificação variaram de 28 a 67% para madeira de conífera e de 29 a 55% para madeira de folhosa, com média de 47 e 40%, respectivamente. Os dados incluem informações sobre efeito do tipo de cozimento, número kappa de entrada da polpa, consistência de reação, número de estágios da pré-O<sub>2</sub> e outras variáveis. Os números kappa mínimos após o estágio de oxigênio foram de 10 para madeira de coníferas e 8 para madeira de folhosas (CARTER et al., 1997).

A seletividade e eficiência do processo de deslignificação com oxigênio podem ser melhoradas pela utilização de aditivos protetores dos carboidratos, como é o caso do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , cuja função é a prevenção da geração de radicais livres ou a minimização de seus efeitos sobre os carboidratos (COLODETTE et al., 1989). Também a realização do processo em dois estágios, com ou sem lavagem intermediária, melhora a seletividade. Estudos realizados por BARNA et al. (1996) mostraram que a viscosidade da polpa diminui quando não se aplica a lavagem intermediária, porém a eficiência da deslignificação aumenta.

O processo em duplo estágio apresenta alta flexibilidade de operação, permitindo alcançar melhores perfis de temperatura, álcali e oxigênio durante a deslignificação, podendo dessa forma maximizar os efeitos desta e minimizar a demanda por reagentes no branqueamento. A deslignificação com oxigênio acontece em duas fases distintas: uma fase rápida nos primeiros minutos e uma outra lenta até o tempo final da reação. Dessa forma, pode-se otimizar o processo construindo-se dois reatores, um para cada etapa da reação. O uso de sistemas em estágio duplo permite também receber polpas com um valor de número kappa maior, propiciando melhoria do rendimento e redução de sólidos destinados à caldeira de recuperação (CARTER et al., 1997; COLODETTE et al., 1999; SHACKORD et al., 1999).

Comparando os processos em simples e duplo estágio, COLODETTE et al. (1999) verificaram uma eficiência 3,3% maior para o processo em duplo estágio, quando aplicado à polpa kraft de eucalipto de número kappa 17-18. Os autores consideraram a diferença consistente, mas pouco significativa, para justificar o segundo estágio.

Dessa forma, o uso ou não de estágio duplo com oxigênio deve ser estudado com muito cuidado, avaliando caso a caso, pois, em se tratando de coníferas, cujo valor final de kappa após o cozimento é bem mais alto que o de folhosas, a deslignificação com oxigênio em dois estágios aumenta significativamente a capacidade da deslignificação. Um outro problema, no caso das folhosas, é a presença de ácidos hexenurônicos, que não reagem com oxigênio, embora façam parte da composição do número kappa.

Outra modificação sugerida para melhorar a seletividade da deslignificação com oxigênio foi a utilização de um estágio de álcali anteriormente à

etapa. Nesse processo, o álcali é adicionado em dois estágios: primeiramente a polpa é tratada com álcali em baixa consistência, 4 a 6%; posteriormente, ela é desaguada até consistência de 20 a 30%, afofada e, finalmente, deslignificada com oxigênio em alta consistência. A maior parte do álcali é adicionada na primeira etapa. Já na segunda etapa a quantidade de álcali adicionado varia de 0,7 a 0,8% em relação ao peso seco da polpa (TERRETT et al., 1992). VIPPONEN et al. (1993) observaram que a necessidade de reagente no estágio com oxigênio pode ser reduzida pelo tratamento prévio da polpa com álcali, uma vez que promove hidrólise alcalina da lignina lixiviável e, principalmente, o inchamento das fibras, o que facilita o estágio subsequente de oxigênio.

### **2.1.3. Os ácidos hexenurônicos e a lignina lixiviável na deslignificação com oxigênio**

Os ácidos hexenurônicos não são reativos no branqueamento alcalino com oxigênio e peróxido de hidrogênio. Tem sido demonstrado (DAHLMAN et al., 1996) que a fração de xilanas dissolvidas (extraíveis em sulfóxido de dimetila) durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio contém quantidades significativas de ácidos hexenurônicos (4-6 mol por 100 mol de xilose), o que confirma que estes ácidos são estáveis em relação ao peróxido.

Os ácidos hexenurônicos protegem as xilanas contra as reações de despolimerização terminal; portanto, sua presença na polpa preserva o rendimento em etapas alcalinas (JIANG et al., 2000).

Estudos recentes (EIRAS et al., 2003) indicam que o desempenho da deslignificação com oxigênio aumenta com o aumento do teor de lignina lixiviável da polpa e diminui com aumento do teor dos ácidos hexenurônicos. Por outro lado, aproximadamente 90% da lignina lixiviável em álcali da polpa é eliminada no estágio da pré-O<sub>2</sub>, enquanto praticamente não há eliminação dos ácidos hexenurônicos nesse estágio. Já para a lignina não-lixiviável, cerca de 40-60% são eliminadas na pré-O<sub>2</sub>, com raras exceções. Uma receita ideal para conseguir alta eficiência no estágio da pré-O<sub>2</sub> é produzir uma polpa com alto teor de lignina lixiviável em álcali e baixos teores de ácidos hexenurônicos. As polpas provenientes de cozimentos realizados com alto residual de álcali

efetivo apresentam baixo conteúdo de lignina lixiviável em álcali e vice-versa. As polpas procedentes de cozimentos produzidos com altos teores de álcali ativo, como Soda e Soda/AQ, apresentam níveis muito baixos de ácidos hexenurônicos.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Material

Foram utilizadas vinte e duas amostras de polpas industriais provenientes de dois processos de polpação (“Iso Termal Cooking” = ITC e Kobudo MARI), cujas características iniciais estão apresentadas nos Quadros 2.1 e 2.2.

Quadro 2.1 – Características das polpas marrons provenientes do cozimento ITC

Polpa	Característica das polpas provenientes do cozimento ITC				
	Número kappa	Viscosidade (mPa.s)	Alvura (% ISO)	Lignina klason (%)	HexA's (mmol/kg)
2A	15,8	41,3	39,8	1,32	52,5
2B	13,6	39,7	41,1	1,25	39,9
2C	11,4	32,4	41,0	1,05	35,5
2D	13,1	48,4	40,3	1,07	37,5
2E	12,9	33,7	36,9	1,05	35,5
2F	10,0	28,4	40,8	0,92	26,1
2G	14,1	32,9	35,6	1,29	29,6
2H	14,6	37,3	35,8	1,41	30,8
2I	14,8	33,5	34,6	1,40	23,2
2J	15,6	38,7	35,1	1,38	27,0
2L	18,0	30,0	32,6	1,60	

Quadro 2.2 – Características das polpas marrons provenientes do cozimento KobudoMARI

Polpa	Característica das polpas provenientes do cozimento <b>KobudoMARI</b>				
	Número kappa	Viscosidade (mPa.s)	Alvura (% ISO)	Lignina klason (%)	HexA's (mmol/kg)
1A	14,7	39,7	38,3	1,31	50,8
1B	13,2	33,6	38,9	1,00	48,6
1C	12,2	29,0	39,2	0,93	45,2
1D	14,6	37,0	33,8	1,18	51,1
1E	11,9	37,2	35,8	1,00	40,1
1F	14,4	34,5	34,0	1,30	49,9
1G	16,8	39,2	32,5	1,44	56,0
1H	15,7	33,3	35,0	1,41	50,3
1I	15,6	39,1	36,3	1,37	54,0
1J	17,8	46,6	33,4	1,24	56,7
1L	21,7	54,0	29,4	1,99	

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Deslignificação com oxigênio (O)

Esta etapa foi realizada com amostras de 300 g a.s. (absolutamente seca) de polpa, nas seguintes condições: 10% de consistência, 105 °C, 40 minutos, pressão de O<sub>2</sub> 600 kPa, 18 kg de O<sub>2</sub>/t e 18 kg/t de NaOH. Os experimentos foram conduzidos num reator/misturador, modelo Mark V, fabricado pela Quantum Technologies. As cargas de oxigênio e hidróxido de sódio foram adicionadas ao reator depois de este ter atingido a temperatura preestabelecida. A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, sob agitação intermitente, e, após completada a reação, a pressão foi aliviada, a polpa foi descarregada em uma caixa com peneira de 120 mesh e foram extraídos 300 mL do licor residual para análise de pH. Em seguida, a amostra foi lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca, em temperatura ambiente.

### 3.2.2. Procedimentos analíticos

Exceto quando explicitamente descrito, os métodos de análise utilizados foram os padrões TAPPI e STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, de acordo com o Quadro 2.3.

Quadro 2.3 – Normas utilizadas neste estudo

Parâmetro analisado	Metodologia
Confecção de folhas	TAPPI – 205
Número kappa	TAPPI – 236
Lignina klason modificada (miniamostra)	GOMIDE e DEMUNER (1986)
Viscosidade	TAPPI – 230 om 82
Alvura	TAPPI – 525 om 86
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Standard METHODS – 5220 - C
Carbono Orgânico Total (TOC)	Standard METHODS – 5310 - A
Coordenada de cor b*	TAPPI – 524 om 86

#### 3.2.2.1. Análise de ácidos hexenurônicos (HexA's)

##### 3.2.2.1.1. Preparação das amostras para análise de ácidos hexenurônicos

As polpas foram acondicionadas em sala com temperatura e umidade relativa constantes, para atingir uma consistência de aproximadamente 90%. Em seguida, a amostra foi moída em moinho do tipo Willey, sendo selecionado o material que foi retido em peneira ASTM com tela de 40 mesh.

O material moído foi novamente acondicionado em sala com temperatura e umidade relativa constantes. A pesagem das amostras para determinação do teor de umidade e para realização da análise foi efetuada em sala climatizada, para maior precisão dos resultados.

Foram pesados, aproximadamente, 300 mg de polpa, com precisão de 0,1 mg, que foram transferidos, quantitativamente, para um tubo de ensaio de cerca de 60 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro. Adicionaram-se, por

meio de pipeta, 3 mL de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10-15 °C) e manteve-se o conjunto a  $30 \pm 0,2$  °C, em banho-maria, por 60 minutos, misturando freqüentemente com bastão de vidro (130x4 mm). Após exatamente 60 minutos, transferiu-se quantitativamente a mistura para um frasco fechado hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio, utilizando um alicate apropriado para o fechamento. Colocaram-se os frascos numa autoclave calibrada para 118 °C e 27 psi (essa autoclave poderá ser uma panela de pressão doméstica). Em uma panela de pressão de 6 litros foram colocados cerca de 2,8 litros de água, podendo-se trabalhar com até 12 amostras de cada vez. Aqueceu-se a autoclave, mantendo-a na temperatura máxima por 60 minutos. A mistura foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado, previamente preparado com uma camada (2-3 mm) de amianto lavado com ácido.

#### **3.2.2.1.2. Análise cromatográfica dos HexA's por HPLC**

Passou-se o filtrado preparado através de uma membrana de celulose regenerada (0,45 mm de porosidade) e coletou-se a fração líquida. Foi injetada a amostra no cromatógrafo líquido de alta pressão, utilizando coluna Shim pack SCR - 102H. A análise dos cromatogramas foi efetuada utilizando-se um padrão de ácido furóico como referência, sendo a concentração do ácido hexenurônico calculada conforme equação apresentada a seguir.

#### **Condições cromatográficas**

Fase estacionária: coluna Shim pack SCR - 102H

Fase móvel: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,0 mmol/L

Fluxo: 1,5 mL/min

Temperatura: 60 °C

Detector: UV 254 nm

#### **Curva de calibração**

A curva de calibração foi construída com as seguintes concentrações de ácido 2-furóico: 12, 24, 48, 72, 96 e 120 micromol/L.

Cálculo:

$$[\text{HexA's}] = C \cdot 0,9259$$

em que:

C = concentração em micromol/L de ácido 2-furóico; e

0,9259 = transformação de micromol/L de ácido 2-furóico em milimol de HexA/kg de polpa.

### 3.2.2.2 Eficiência da deslignificação

O cálculo da eficiência da deslignificação é baseado no número kappa de entrada e de saída da pré-O<sub>2</sub>.

$$\text{A fórmula é: } (k_i - k_f / k_i) \times 100$$

sendo  $k_i$  = número kappa inicial e  $k_f$  = número kappa final

### 3.2.2.3. Seletividade da deslignificação

O cálculo da seletividade da deslignificação é baseado no número kappa e na viscosidade de entrada e de saída da pré-O<sub>2</sub>.

$$\text{A fórmula é: } k_i - k_f / V_i - V_f,$$

em que:

$V_i$  = viscosidade inicial;

$V_f$  = viscosidade final;

$k_i$  = número kappa inicial; e

$k_f$  = número kappa final.

Quanto maior o resultado dessa fórmula, maior é a seletividade.

### 3.2.2.4. Análises estatísticas

Para avaliar o grau de associação entre as variáveis, foram estimados e testados os coeficientes de correlações. As análises de correlação foram efetuadas utilizando o *software* Statistic. As correlações foram consideradas

significativas em nível de probabilidade de 95%, em que (P) é a probabilidade e (r) a correlação.

#### **3.2.2.5. Ganho de alvura**

O cálculo do ganho de alvura é: alvura final (depois do estágio de branqueamento) – alvura inicial.

#### **3.2.2.6. Transformação de % de lignina em mmol/kg**

A fórmula é % de lignina x 10.000/180

em que:

% = corresponde ao teor de lignina, em %;

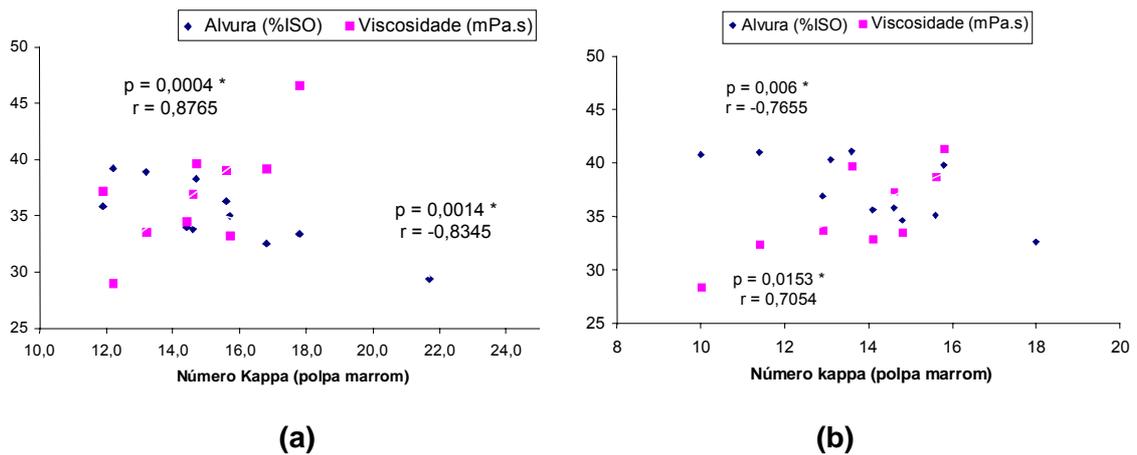
10.000 = transformação de unidades (mol para mmol) e % para unidade de milhar; e

180 = massa molar da lignina.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Características das polpas marrons

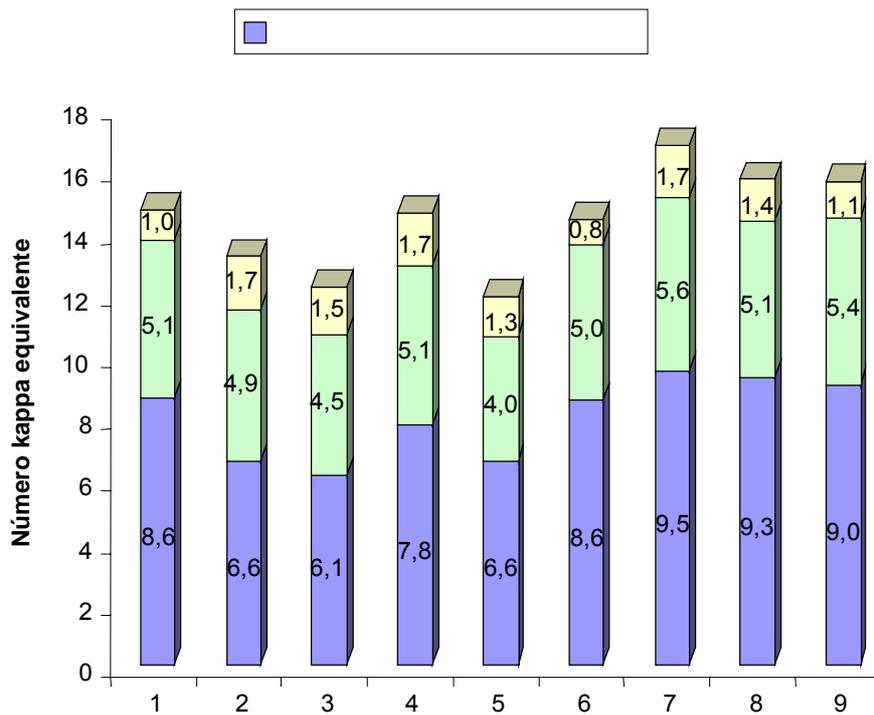
O número kappa das polpas marrons provenientes dos processos de cozimentos KobudoMARI e ITC variaram de 11,9-21,7 e 10-18, respectivamente. A Figura 2.3a, b apresenta um conjunto de pontos relacionando o número kappa com a alvura e viscosidade da polpa. A alvura apresentou correlação negativa, com coeficiente de 87 e 77% para as polpas KobudoMARI e ITC, respectivamente, isto é, um aumento do número kappa da polpa marrom leva a alvuras menores. Por outro lado, a viscosidade apresentou correlação positiva, com coeficiente de 83 e 71% para polpas KobudoMARI e ITC, respectivamente, ou seja, um aumento do número kappa da polpa marrom leva a viscosidades maiores. As correlações da alvura e da viscosidade com o número kappa foram significativas em nível de 95% de probabilidade. Essas tendências eram esperadas.



\* = significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.3 – Influência do número kappa na alvura e na viscosidade das polpas marrons. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

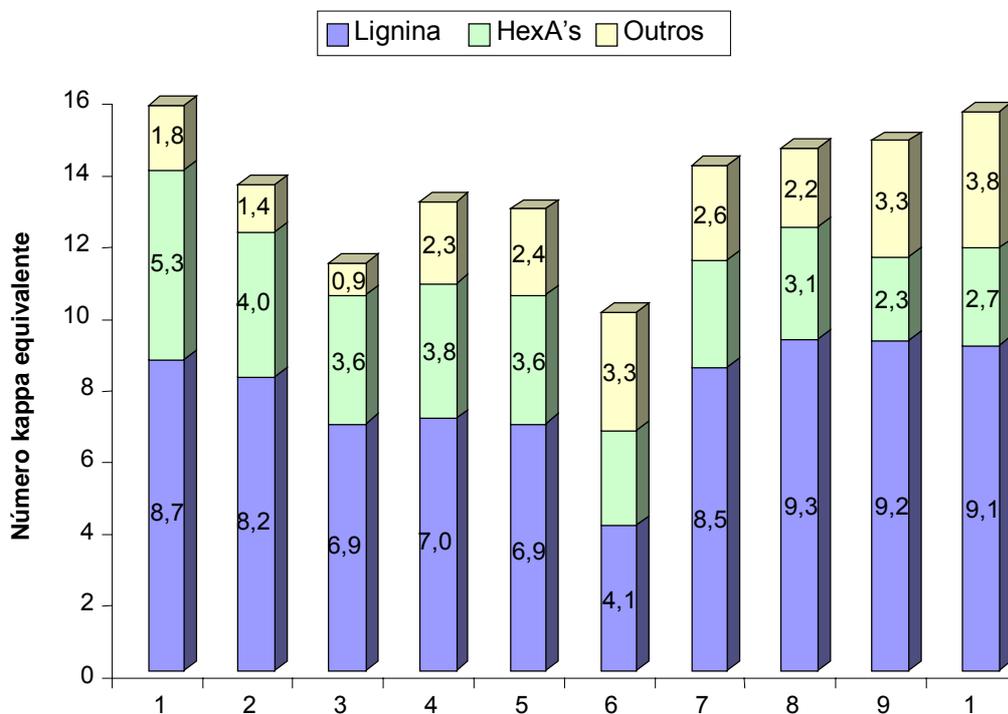
Na Figura 2.4a, b são apresentados os principais componentes do número kappa da polpa marrom. A maior fração é composta pela lignina klason, variando de 6,1 a 9,5 unidades de número kappa para o processo KobudoMARI e de 4,1-9,3 unidades de número kappa para o ITC. Os ácidos hexenurônicos também representam fração significativa do número kappa da polpa marrom, variando de 4,0 a 5,6 unidades de número kappa equivalente para o processo KobudoMARI e de 2,3 a 5,3 unidades para o ITC. A conversão dos teores de lignina e HexA's para unidade de número kappa foi efetuada utilizando-se as constantes de 8,44 e 9,94 mmol/kg/ud kappa, respectivamente, conforme citado por COSTA (2002). Essas amostras foram coletadas em dias e horas que apresentaram distúrbios no processo industrial de cozimento durante um período de seis meses. Os resultados da amostragem no cozimento ITC mostraram mais sensibilidade aos desvios do processo, como maior variabilidade dos conteúdos de lignina klason, dos ácidos hexenurônicos e de outras substâncias responsáveis pelo número kappa da polpa. No processo de cozimento ITC, polpas com números kappa semelhantes apresentaram diferentes teores de ácidos hexenurônicos. Tem sido relatado (CHAKAR et al., 2000) que cozimentos mais drásticos resultam em polpas com menores teores de HexA's.



(a)

\* 8,44 mmol de lignina equivale a uma unidade de número kappa (COSTA, 2002).

\* 9,94 mmol de ácido hexenurônico equivale a uma unidade de número kappa (COSTA, 2002).

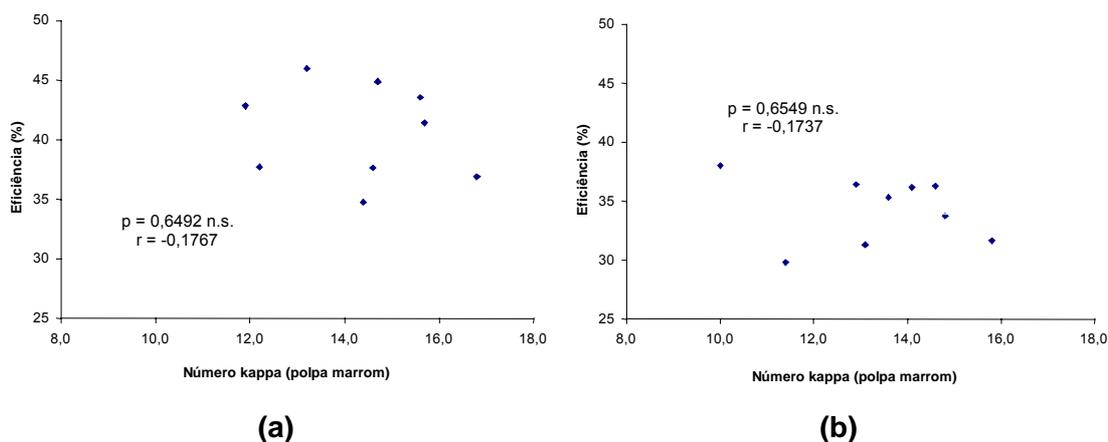


(b)

Figura 2.4 – Frações do número kappa das polpas marrons. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

#### 4.2. Efeito do número kappa da polpa marrrom no desempenho da pré-O<sub>2</sub>

São apresentados na Figura 2.5a, b os conjuntos de pontos que correlacionam o número kappa da polpa marrrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a eficiência da pré-O<sub>2</sub>. No Quadro 1B estão apresentados os resultados experimentais do teste da designificação com oxigênio. Verifica-se em ambos os conjuntos de pontos uma correlação negativa, com coeficiente de 17% (não-significante em nível de 95% de probabilidade). A eficiência da pré-O<sub>2</sub> variou de 34 a 46% e de 30 a 38% para as polpas KobudoMARI e ITC, respectivamente. Tais variações não podem ser explicadas pela variação do número kappa inicial das polpas. Há evidências na literatura (COLODETTE et al., 1996) indicando que polpas de maior número kappa apresentam maior eficiência na pré-O<sub>2</sub>. Essa tendência não foi verificada neste estudo.

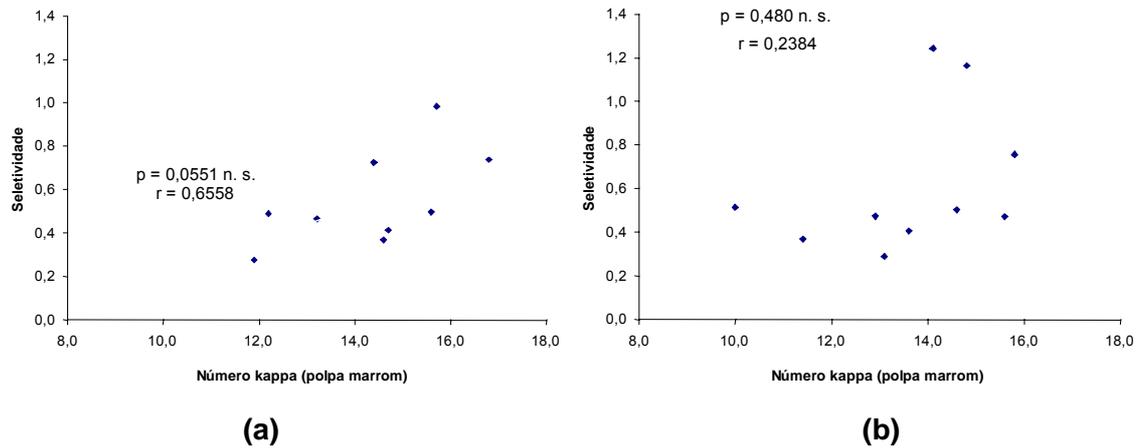


n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.5 – Correlação entre número kappa da polpa marrrom e eficiência da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

Na Figura 2.6a, b são mostrados conjuntos de pontos que correlacionam o número kappa da polpa marrrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a seletividade da pré-O<sub>2</sub>. Verifica-se em ambos os conjuntos de pontos correlação positiva, com coeficientes de 65 e 23%, respectivamente. Embora as polpas produzidas pelo processo KobudoMARI mostrem ligeira correlação entre o número kappa e seletividade, ela não foi significativa

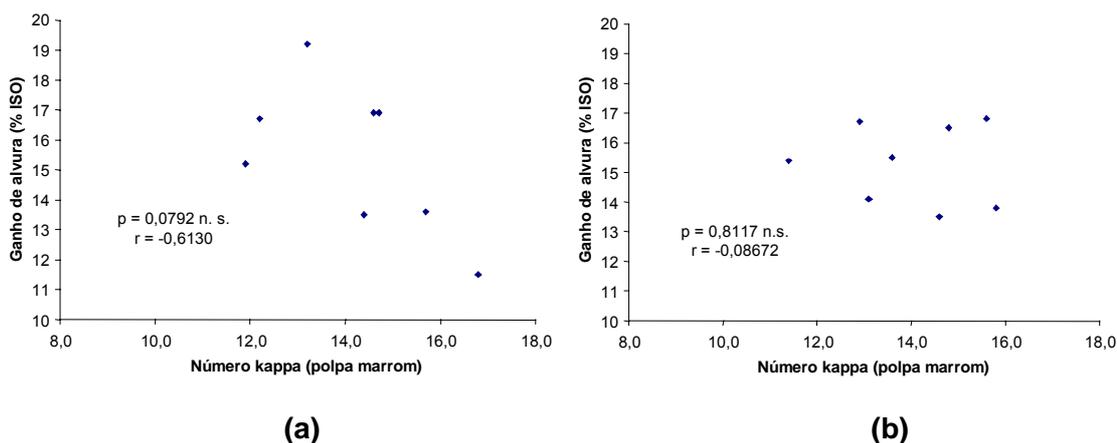
em nível de 95% de probabilidade. Polpas de maior número kappa apresentam maior viscosidade; por isso, antecipava-se uma menor seletividade para estas polpas, já que as de alta viscosidade tipicamente perdem mais viscosidade na pré-O<sub>2</sub>.



n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.6 – Correlação entre o número kappa da polpa marrom e a seletividade da pré-O<sub>2</sub>. (a) –KobudoMARI; (b) – ITC.

Na Figura 2.7a, b são apresentados conjuntos de pontos que correlacionam o número kappa da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com o ganho de alvura da pré-O<sub>2</sub>. Em ambos os casos é observada uma correlação negativa, com coeficientes de 61 e 9,0%, respectivamente. Embora exista uma ligeira tendência de o ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub> decrescer com o aumento do número kappa da polpa marrom, as correlações não foram significativas em nível de 95% probabilidade. Esperavam-se maiores ganhos de alvura nas polpas de número kappa maior, pois estas continham mais lignina. A pré-O<sub>2</sub> é, usualmente, mais eficiente em polpas mais ricas em lignina, porém essa tendência não foi observada aqui.

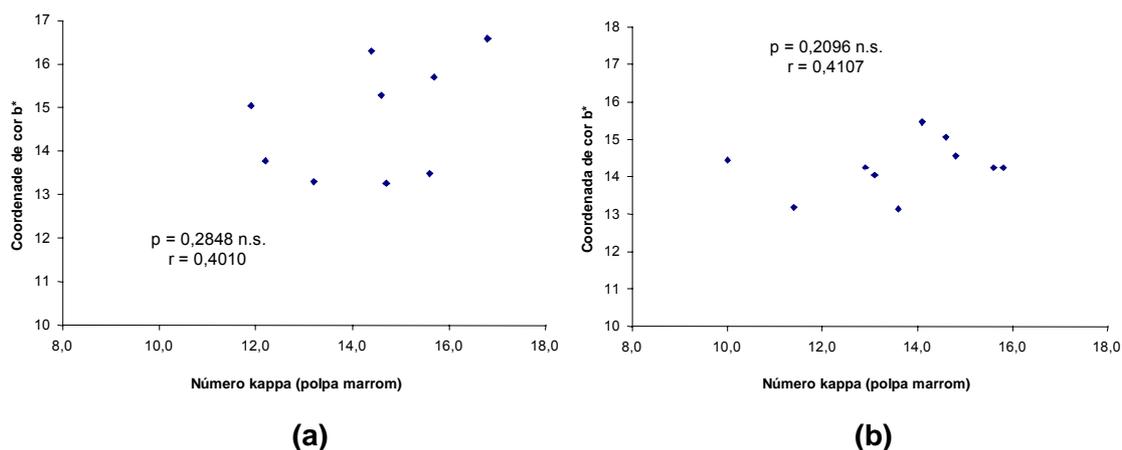


n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.7 – Correlação entre o número kappa da polpa marrom e o ganho de alvura da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

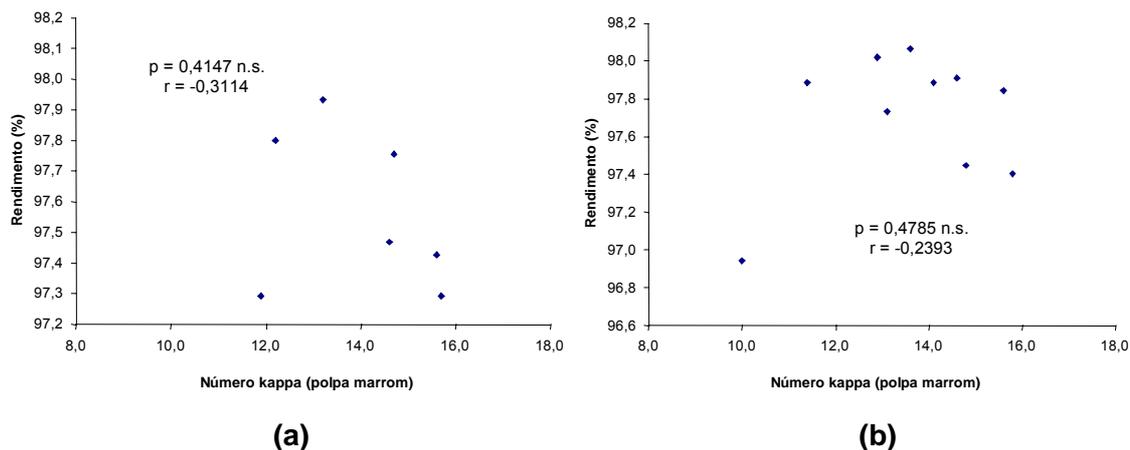
São apresentados na Figura 2.8a, b os conjuntos de pontos que correlacionam o número kappa da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a coordenada de cor b\* (quando o valor é positivo, corresponde ao amarelo, e negativo, ao azul) da polpa após pré-O<sub>2</sub>. Verifica-se em ambos os conjuntos de pontos correlação não-significativa, com coeficientes de 40 e 41%, respectivamente; portanto, o número kappa da polpa marrom não afeta a coordenada de cor b\* da polpa após pré-O<sub>2</sub>. A coordenada de cor b\* (positiva) mede a tonalidade amarela da polpa e está inversamente relacionada com a sua alvura. A falta de correlação entre os valores de b\* e o número kappa da polpa está de acordo com os resultados relatados para ganho de alvura (Figura 2.7a, b), que também não mostraram correlação com o número kappa.

Na Figura 2.9a, b são apresentados os conjuntos de pontos que correlacionam o número kappa da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com o rendimento da pré-O<sub>2</sub>. Verifica-se em ambos os casos uma correlação não-significativa, com coeficientes de 31 e 24%, respectivamente; portanto o rendimento da etapa da pré-O<sub>2</sub> independe do número kappa da polpa marrom de partida. A perda de rendimento na pré-O<sub>2</sub> está muito relacionada à eficiência do processo; como não houve efeito significativo do número kappa na eficiência, o rendimento também não foi afetado significativamente, em nível de 5% de probabilidade.



n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.8 – Correlação entre o número kappa da polpa marrom e a coordenada de cor b\* da polpa após pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

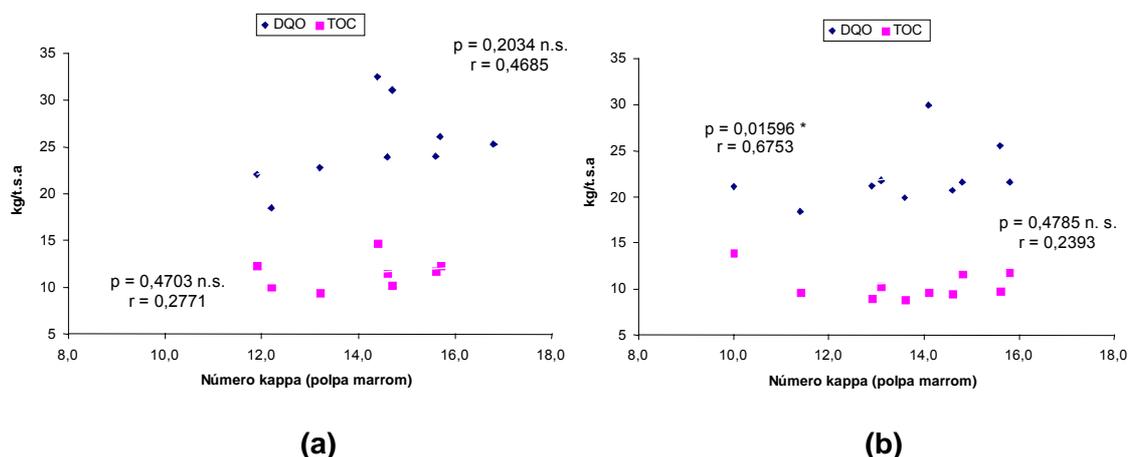


n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.9 – Correlação entre o número kappa da polpa marrom com o rendimento da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

O carbono orgânico total (TOC) e a demanda química de oxigênio (DQO) medem direta e indiretamente, respectivamente, o teor de matéria orgânica presente no filtrado da designificação com oxigênio. Na Figura 10a, b são mostrados os conjuntos de pontos que correlacionam o número kappa da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com os valores de TOC e DQO do efluente gerado na pré-O<sub>2</sub>, respectivamente.

Verifica-se em ambos os conjuntos de pontos uma correlação positiva, com coeficientes de 47 e 68% para DQO e 28 e 24% para TOC, respectivamente, para os processos de cozimento KobudoMARI e ITC. Esses resultados indicam não haver correlação entre o número kappa da polpa marrom e a carga orgânica dos filtrados da pré-O<sub>2</sub>, com exceção da DQO do processo ITC, que apresentou correlação significativa, em nível de 95% de probabilidade. A falta de correlação para os outros casos pode ser explicada pela não-influência do número kappa da polpa marrom na eficiência da pré-O<sub>2</sub> (Figura 2.5a e 2.5b). Tendo em vista que a redução do número kappa na pré-O<sub>2</sub> não foi influenciada pelo número kappa da polpa marrom, não era também de se esperar efeito significativo na carga orgânica dos filtrados.



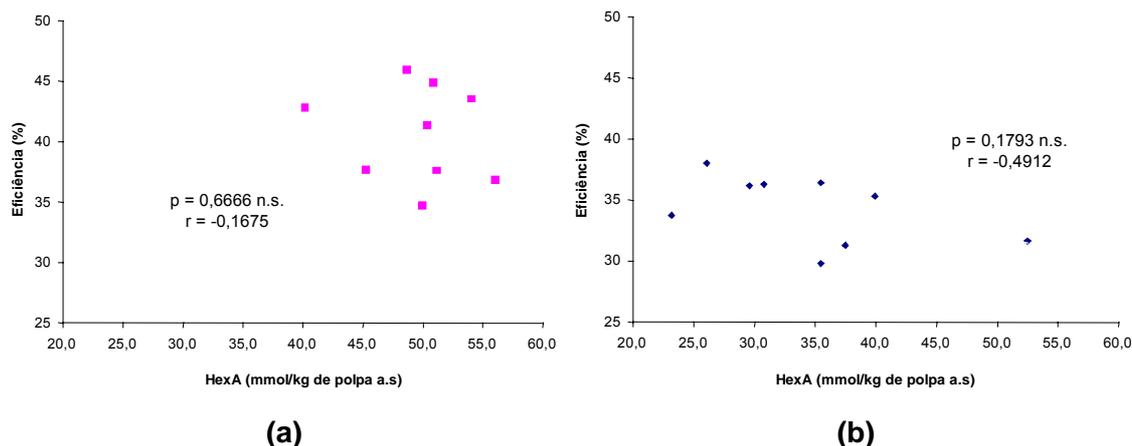
n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

\* = significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.10 – Correlação entre o número kappa da polpa marrom com a DQO e TOC do filtrado da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

### 4.3. Efeito do conteúdo dos ácidos hexenurônicos no desempenho da pré-O<sub>2</sub>

São apresentados na Figura 2.11a, b os conjuntos de pontos que correlacionam os teores de ácidos hexenurônicos das polpas marrons dos cozimentos KobudoMARI e ITC com a eficiência da pré-O<sub>2</sub>, respectivamente. Em ambos os casos é constatada uma correlação não-significativa, com coeficientes de 17 e 49%, respectivamente.



n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.11 – Correlação entre os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom e a eficiência da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

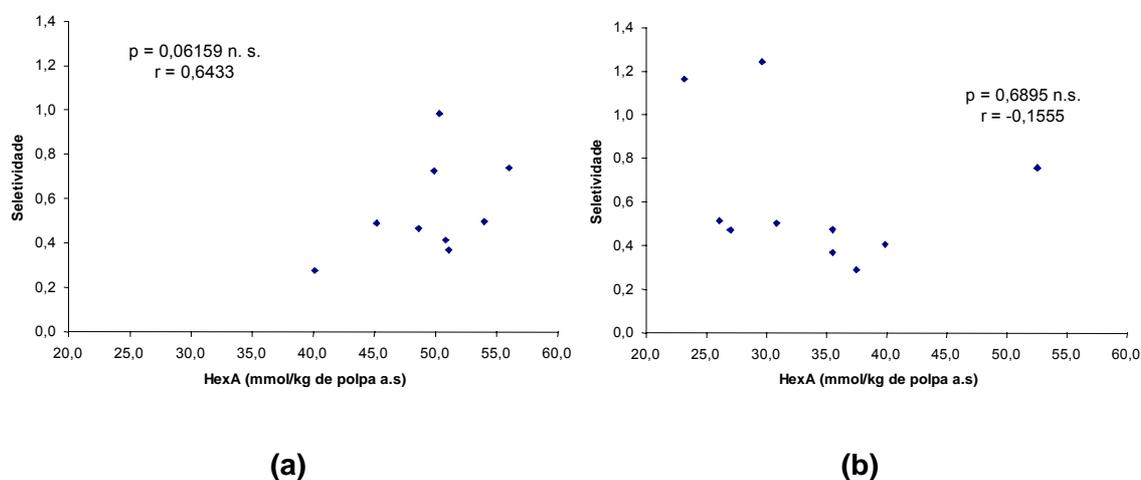
As correlações apresentadas não são significativas em nível de 95% de probabilidade, indicando que a eficiência da pré-O<sub>2</sub> independe do teor de ácidos hexenurônicos da polpa. Esses resultados não estão de acordo com os apresentados por EIRAS et al. (2003), que mostraram correlação negativa. Deve ser mencionado que as amplitudes de variação do teor dos ácidos hexenurônicos das polpas marrons utilizadas neste estudo foram muito estreitas: 40 a 57 mmol/kg e 23 a 51 mmol/kg para as polpas KobudoMARI e ITC, respectivamente. Embora não significativa, verifica-se ligeira correlação negativa para a polpa ITC, que apresentou amplitude maior de variação no teor dos ácidos hexenurônicos. Deve ser notado que no trabalho de EIRAS et al. (2003) a amplitude de variação no teor dos ácidos hexenurônicos foi de 10 a 70 mmol/kg.

Em princípio, o teor dos ácidos hexenurônicos deveria afetar negativamente a eficiência da pré-O<sub>2</sub>, já que estas substâncias não reagem com o oxigênio na pré-O<sub>2</sub>. Um fato que pode ter mascarado o estudo de correlação foram as diferenças entre os números kappa iniciais das polpas marrons. Idealmente, um estudo de correlação entre teor dos ácidos hexenurônicos e eficiência da pré-O<sub>2</sub> deve ser realizado com polpas de números kappa iguais ou muito similares.

Deve ser notado que maiores valores dos ácidos hexenurônicos foram encontrados nas polpas marrons produzidas pelo processo KobudoMARI. Tal

resultado está de acordo com a teoria de que polpas preparadas por este processo de cozimento contêm maiores conteúdos de xilanas e, por isso, têm maiores rendimentos e, naturalmente, maiores teores dos ácidos hexenurônicos.

Encontram-se na Figura 2.12a, b os conjuntos de pontos que correlacionam os HexA's da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a seletividade da pré-O<sub>2</sub>. Em ambos os casos, observa-se que as correlações foram não-significativas, com coeficiente de 64 e 16%, respectivamente. A seletividade é medida pela relação entre delta kappa e delta viscosidade. No caso do processo KobudoMARI que resultou em polpas mais ricas em ácidos hexenurônicos, constatou-se uma ligeira correlação, embora não significativa, entre o teor destes ácidos e a seletividade. Os ácidos hexenurônicos podem ter impedido a despolimerização terminal das xilanas, melhorando a seletividade do processo. Essa teoria foi proposta por JIANG et al. (2000).

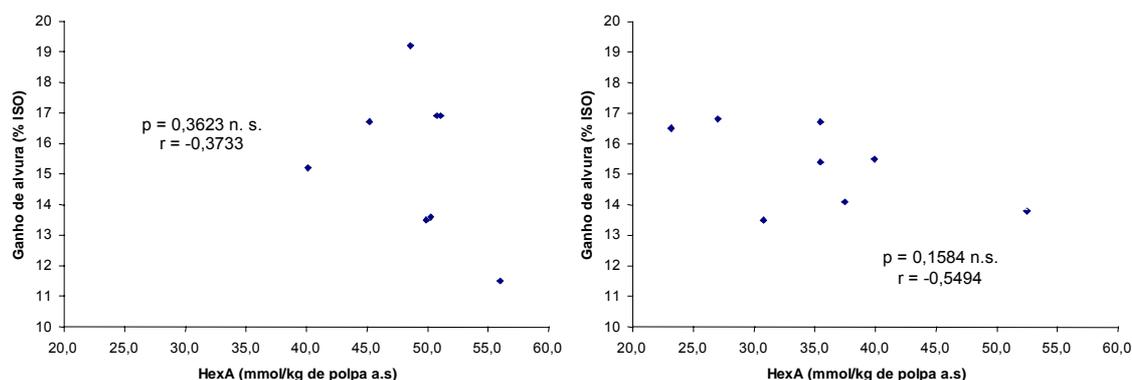


n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.12 – Correlação entre os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom e a seletividade da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

Na Figura 2.13a, b são apresentados os conjuntos de pontos que correlacionam os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com o ganho de alvura

da pré-O<sub>2</sub>. Verifica-se em ambos os casos correlação não-significativa, com coeficientes de 37 – 55%, respectivamente. O número kappa da polpa marrom é constituído de compostos cromóforos (lignina) e leocromóforos (ácidos hexenurônicos). Os leocromóforos não são os responsáveis pelo ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub>, já que esses ácidos não são responsáveis pela cor presente na polpa. Por outro lado, a remoção ou modificação da lignina é que causa o ganho de alvura. Portanto, quanto menor for o teor de lignina inicial da polpa, menor a chance de haver ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub>. Por isso, seria esperado que o ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub> decrescesse com o aumento do teor dos ácidos hexenurônicos, que tem como consequência uma redução do teor de lignina da polpa marrom para um dado valor de número kappa.



(a)

(b)

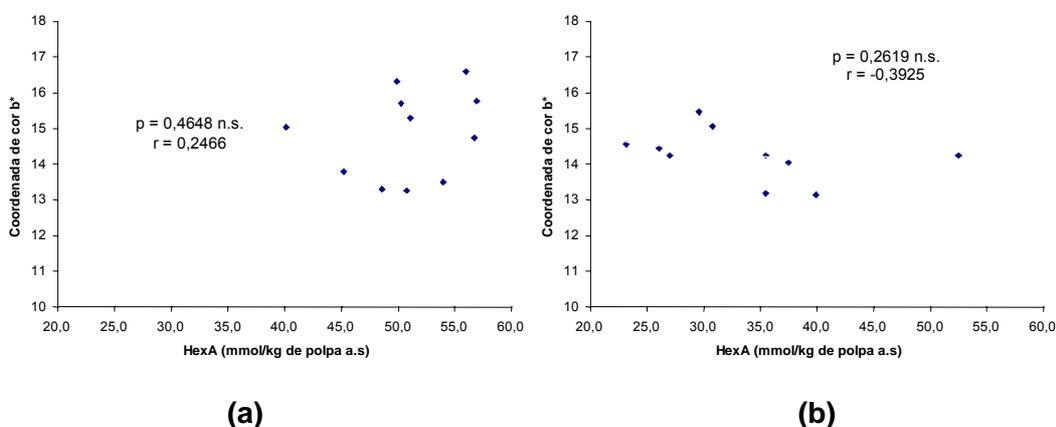
n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.13 – Correlação entre os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom e o ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

São apresentados na Figura 2.14a, b os conjuntos de pontos que correlacionam os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a coordenada de cor b\* da polpa após pré-O<sub>2</sub>. Em ambos os casos verifica-se correlação não-significativa, com coeficientes de 25 e 39%, respectivamente. Os ácidos hexenurônicos são estruturas leocromóforas que não fornecem a cor amarela. Portanto, não era mesmo esperada uma correlação significativa entre teor dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom e coordenada de cor b\* da polpa

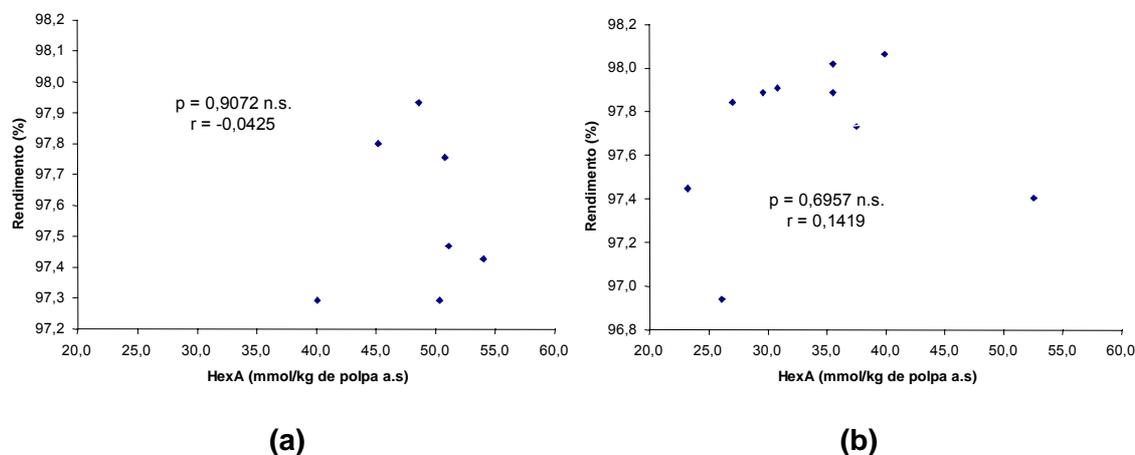
tratada com oxigênio, já que esses ácidos não são significativamente removidos na pré-O<sub>2</sub> e tampouco são quantificados pela coordenada de cor b\*.

Na Figura 2.15a, b são mostrados os conjuntos de pontos que correlacionam os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com o rendimento da pré-O<sub>2</sub>. Observa-se em ambos os casos correlação não-significativa, com coeficientes de 4 e 14%, respectivamente. O rendimento da etapa da pré-O<sub>2</sub> independe dos teores dos ácidos hexenurônicos presentes na polpa marrom, contrariando a teoria de JIANG et al. (2000).



n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.14 – Correlação entre os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom e a coordenada de cor b\* da polpa após pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.



n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.15 – Correlação entre os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom e o rendimento da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

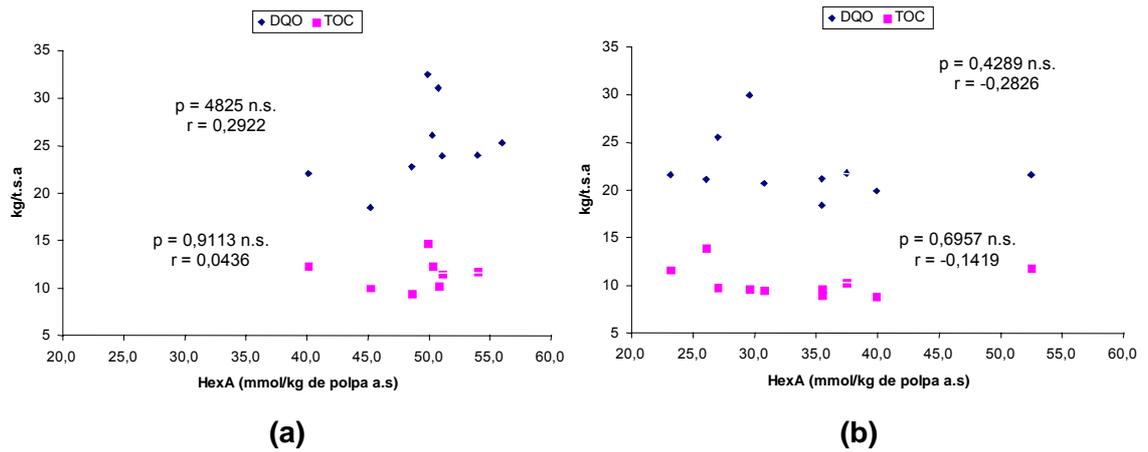
De acordo com DAHLMAN et al. (1996), os ácidos hexenurônicos não são reativos no branqueamento alcalino com oxigênio e peróxido de hidrogênio. Portanto, quanto maior o teor desses ácidos na polpa marrom, menor deveria ser a degradação das xilanas durante o estágio de deslignificação com oxigênio e maior deveria ser o rendimento do processo. Essa tendência não foi observada neste estudo.

Uma possível explicação para o fato de a correlação não ter sido verificada é que o oxigênio oxida as unidades terminais dos carboidratos, prevenindo, dessa forma, as reações de despolimerização terminal que causam perda de rendimento durante a deslignificação com oxigênio (COLODETTE et al., 1995). Essas reações independem da presença dos ácidos hexenurônicos. Em outras palavras, as xilanas não precisam da proteção dos ácidos hexenurônicos durante a pré-O<sub>2</sub>, pois existe um outro mecanismo que as protegem.

Também é possível que todas as polpas avaliadas possuíssem uma quantidade mínima de ácidos hexenurônicos suficiente para protegê-las contra a despolimerização alcalina. A comprovação ou reprovação da teoria de JIANG et al. (2000) requer experimentos com amostras de polpa contendo quantidades ínfimas de ácidos hexenurônicos, como é o caso da polpa soda, e polpas com valores excessivos dos ácidos hexenurônicos, como é o caso de polpas kraft obtidas de cozimento modificado conduzido em baixas temperaturas.

Uma maneira precisa de medir a perda de rendimento durante a pré-O<sub>2</sub> é através da determinação do total de compostos orgânicos contidos nos filtrados dessa etapa. A perda de rendimento no estágio é diretamente proporcional aos teores de matéria orgânica presente nos filtrados que podem ser quantificados pelos teores de TOC e DQO.

Nas Figuras 2.16a e 2.16b são apresentados conjuntos de pontos que correlacionam os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a DQO e TOC dos filtrados gerados na pré-O<sub>2</sub>. Em todos os casos não foram verificadas correlações significativas, com coeficiente variando na faixa de 4 a 25%. Por conseguinte, a falta de correlação entre o teor de HexA's da polpa marrom e o rendimento da pré-O<sub>2</sub> foi constatada também pelos resultados de DQO e TOC.



n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.16 – Correlação entre os teores de ácidos hexenurônicos da polpa marrom e a DQO e o TOC do filtrado da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

Na Figura 2.17a, b é mostrado o comportamento dos ácidos hexenurônicos durante a pré-O<sub>2</sub> para as várias amostras de polpa KobudoMARI e ITC, respectivamente. Nota-se uma taxa de remoção desses ácidos durante a pré-O<sub>2</sub>, indicando baixa reatividade dos ácidos hexenurônicos com o oxigênio. A pequena fração de HexA's removida provavelmente acompanha frações de xilana de baixo peso molecular, que são solúveis em álcali. Em razão de não serem removidos em grande extensão durante a pré-O<sub>2</sub>, os HexA's tiveram pouco efeito no rendimento desta etapa, medido gravimetricamente ou através das análises de TOC e DQO dos filtrados.

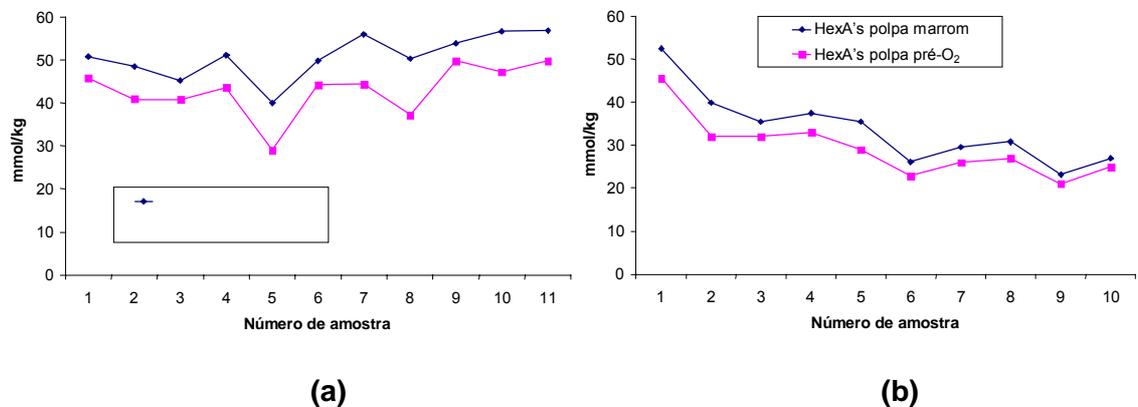
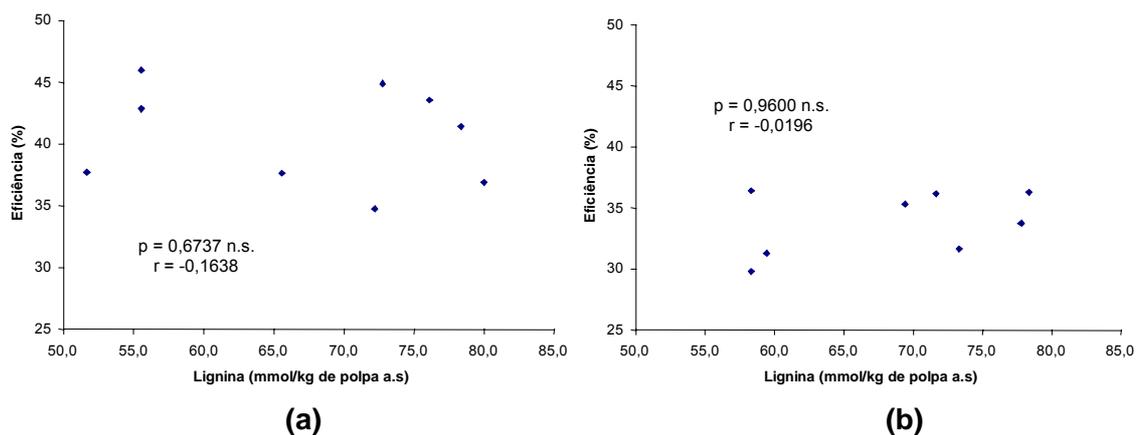


Figura 2.17 – Conteúdo dos ácidos hexenurônicos presentes na polpa marrom e na polpa designificada com oxigênio. (a) –KobudoMARI; (b) – ITC.

#### 4.4. Efeito da lignina klason no desempenho da pré-O<sub>2</sub>

São apresentados nas Figura 2.18a, b os conjuntos de pontos que correlacionam os teores de lignina das polpas marrons provenientes dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC na eficiência da pré-O<sub>2</sub>. Observa-se em ambos os casos correlação não-significativa, com coeficiente de 16 e 2%, respectivamente. Contrariamente ao que tem sido aceito, industrialmente, não se comprovou nesse estudo o fato de que polpas contendo maior teor de lignina resultam em mais alta eficiência na pré-O<sub>2</sub>. Deve ser notado que houve variações significativas nos teores de ligninas. No caso das polpas produzidas pelo processo KobudoMARI, o teor de lignina variou de 52 a 80 mmol(lignina)/kg(polpa absolutamente seca), variação esta que equivale a mais de três unidades de número kappa.



n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.18 – Correlação entre o teor de lignina da polpa marrom e a eficiência da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

Na Figura 2.19a, b são mostrados os conjuntos de pontos que correlacionam os teores de lignina da polpa marrom provenientes dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a seletividade da pré-O<sub>2</sub>. Em ambos os casos verifica-se correlação não-significativa, com coeficiente de 62 e 29%, respectivamente.

A princípio, a seletividade da pré-O<sub>2</sub> deveria mesmo melhorar com o aumento do teor de lignina da polpa, já que a ação do oxigênio e de radicais

livres dele derivados na lignina reduz suas ações nos carboidratos da polpa. Embora não significativa, no caso da polpa KobudoMARI houve certa correlação positiva entre teor de lignina e seletividade, indicando que a seletividade do processo aumentou com o acréscimo do teor de lignina.

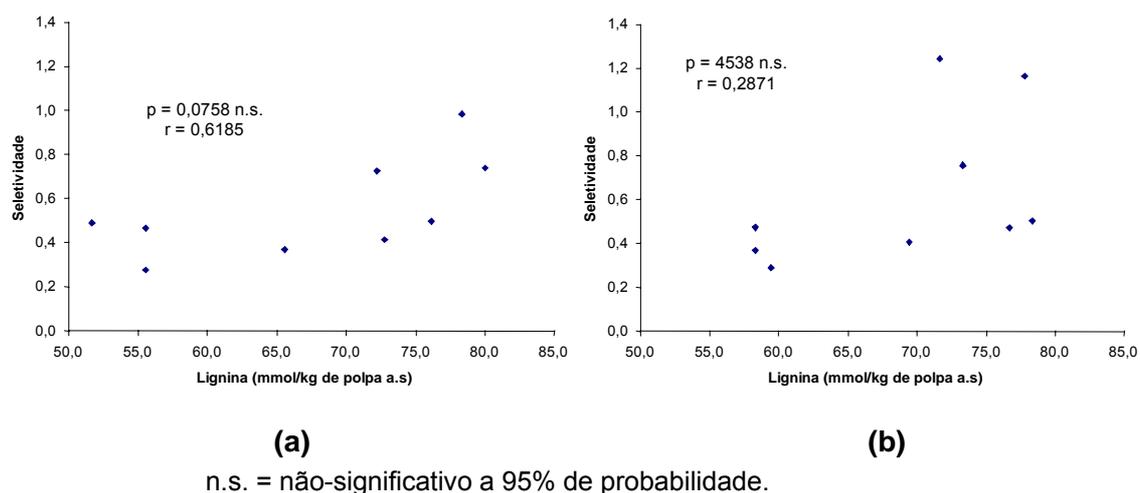


Figura 2.19 – Correlação entre o teor de lignina da polpa marrom e a seletividade da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

Na Figura 2.20a, e b são apresentados os conjuntos de pontos que correlacionam o teor de lignina da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com o ganho de alvura da pré-O<sub>2</sub>. Verifica-se uma correlação negativa e significativa, com coeficiente de 71%, para a polpa obtida pelo processo KobudoMARI e não-significativa no caso da polpa ITC. O ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub> está relacionado à remoção de lignina da polpa durante o processo. Polpas contendo mais lignina deveriam a princípio perder mais lignina durante a pré-O<sub>2</sub>. No entanto, essa tendência não foi observada, como mostrado na Figura 18a, b. Tendo em vista que a remoção de lignina na pré-O<sub>2</sub> não foi influenciada pelo teor de lignina inicial da polpa marrom, a falta de correlação no caso do ganho de alvura, para o processo ITC, não é surpreendente.

São apresentados na Figura 2.21a, b os conjuntos de pontos que correlacionam o teor de lignina da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a coordenada de cor b\* da polpa após a

pré-O<sub>2</sub>. Verifica-se em ambos os casos que as correlações foram não-significativas, com coeficientes de 49 e 45%, respectivamente. A falta de correlação entre a coordenada de cor b\* da polpa pré-O<sub>2</sub> e o teor de lignina da polpa marrom está de acordo com resultados de ganhos de alvura previamente apresentados (Figura 2.20b).

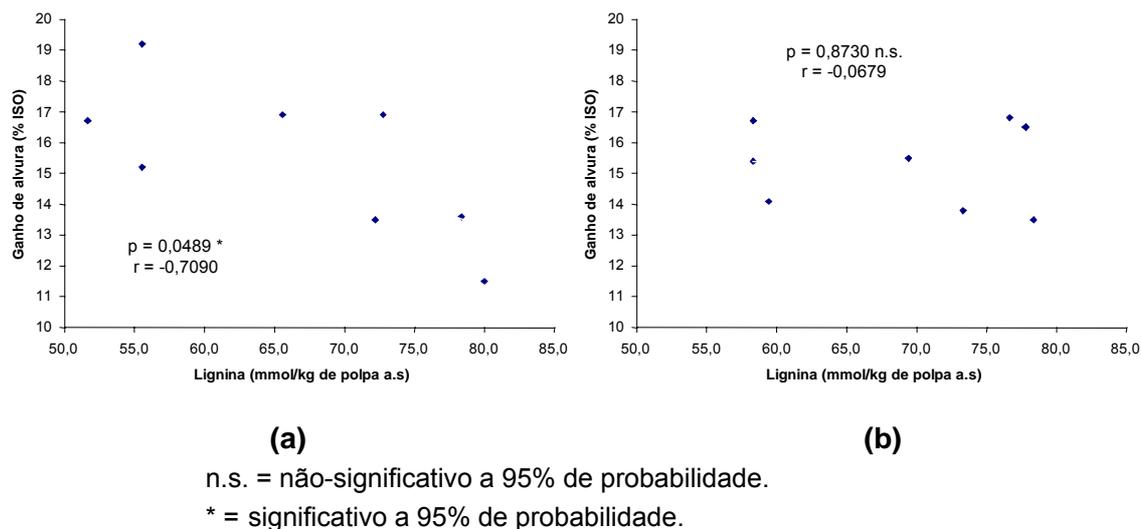


Figura 2.20 – Correlação entre o teor de lignina da polpa marrom e o ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

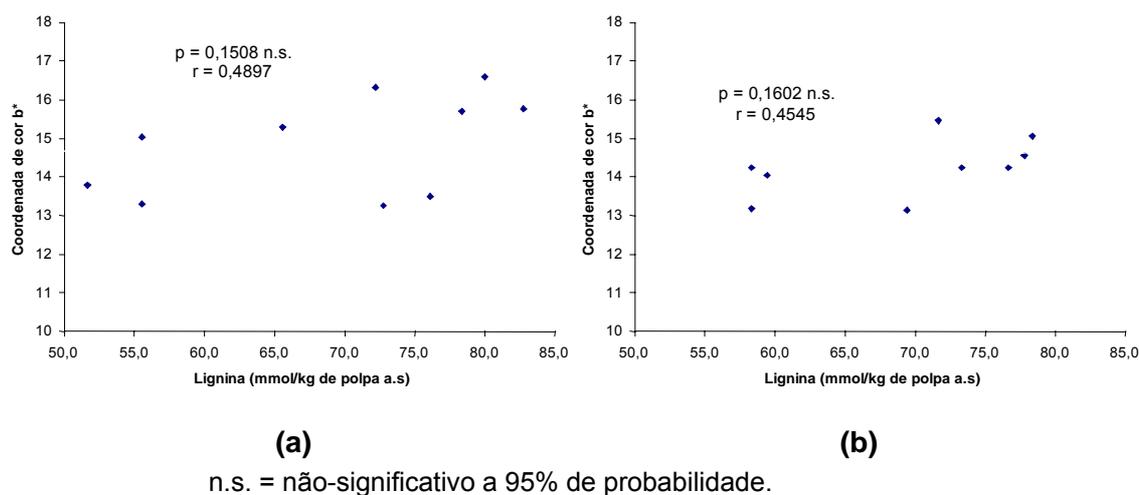
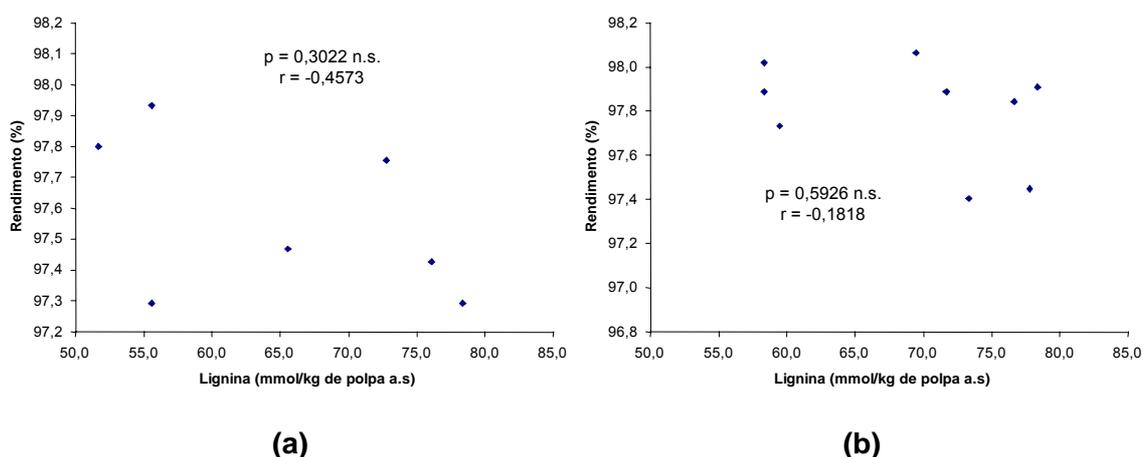


Figura 2.21 – Correlação entre o teor de lignina klason da polpa marrom e a coordenada de cor b\* das polpas após pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

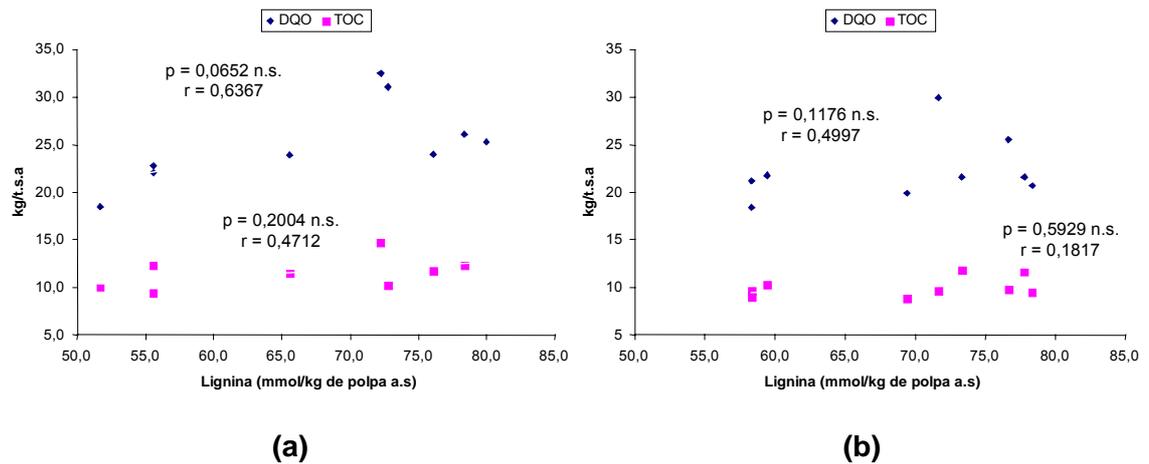
Na Figura 2.22a e 2.22b são mostrados os conjuntos de pontos que correlacionam o teor de lignina da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com o rendimento da pré-O<sub>2</sub>. Em ambos os casos observam-se correlações não-significativas, com coeficientes de 46 e 18%, respectivamente. Visto que o rendimento da etapa da pré-O<sub>2</sub> depende quase que exclusivamente da quantidade de lignina removida nesta etapa, esperavam-se melhores correlações entre rendimento e teor de lignina da polpa marrom. No entanto, esses resultados estão de acordo com a baixa correlação observada também para a eficiência de deslignificação (Figuras 2.18a, b). A eficiência mede a quantidade de lignina removida na pré-O<sub>2</sub> e, portanto, tem relação direta com o rendimento.



n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.22 – Correlação entre o teor de lignina da polpa marrom e o rendimento da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

Na Figura 2.23a, b são apresentados os conjuntos de pontos que correlacionam os teores de lignina da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a DQO e TOC dos filtrados gerados na pré-O<sub>2</sub>. Em ambos os casos foram verificadas correlações não-significativas, com coeficientes variando na faixa de 18 a 64%. Esses resultados corroboram a não-correlação entre teor de lignina da polpa marrom e rendimento da pré-O<sub>2</sub>.



n.s. = não-significativo a 95% de probabilidade.

Figura 2.23 – Correlação entre os teores de lignina da polpa marrom e os valores de DQO e TOC dos filtrados da pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

Os resultados da Figura 2.24a, b indicam que fração significativa da lignina (60-65%) é removida da polpa durante a pré-O<sub>2</sub>, apesar de não haver correlação entre o teor de lignina inicial da polpa e a quantidade removida de lignina durante o processo.

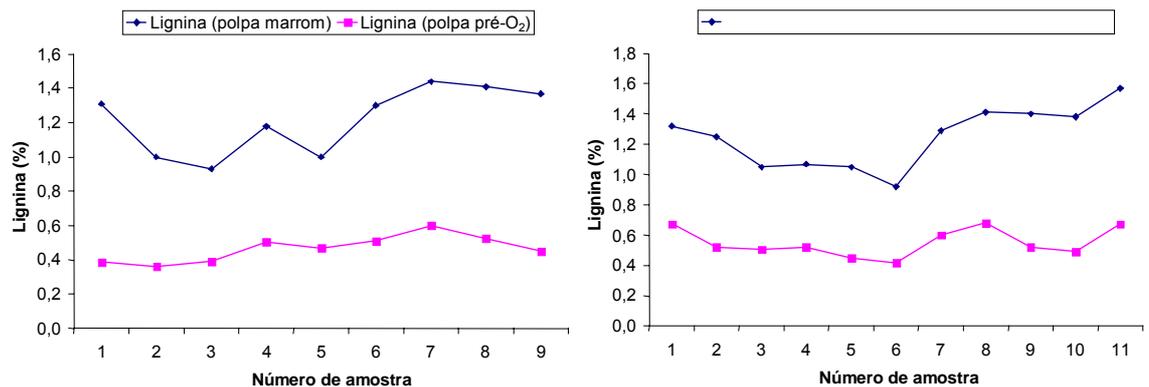


Figura 2.24 – Perfil de lignina da polpa marrom e pré-O<sub>2</sub>. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC.

## 5. CONCLUSÕES

- O valor do número kappa inicial, o teor de lignina e o teor dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom não apresentaram correlações significativas com a eficiência, seletividade, ganho de alvura e rendimento da pré-O<sub>2</sub>.

- O número kappa da polpa marrom apresentou correlação significativa e positiva com a viscosidade da polpa marrom e correlação significativa e negativa com a alvura de polpa marrom.

- Durante a pré-O<sub>2</sub> a redução do número kappa ocorreu, predominantemente, pela retirada de lignina da polpa, sendo mínima a remoção dos ácidos hexenurônicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALA-KAILA, K.; REILAMA, I. Step-wise delignification response in an industrial two-stage oxygen-alkali delignification process. **Pulp and Paper Canada**, v. 102, n. 6, p. 53-55, 2001.

AGRYROPOULOS, D. S.; LIU, Y. The role and fate of Lignin's condensed structures during oxygen delignification. **Journal Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 3, p. 107-113, 2000.

BARNA, J.; SALVADOR, E.; SALLES, D. V. C.; COLODETTE, J. L. Efeito adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na deslignificação com oxigênio em duplo estágio. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP, 29., 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 1996. p. 107-122.

BENNINGTON, C.P.J.; PINEAULT, I. Mass transfer in oxygen delignification systems: mill survey results, analysis and interpretation. **Pulp Paper Canada**. v.100, n.12, p.123-131, 1999.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Technical section standard test methods**. Montreal: 1986.

CARTER, D. N.; MCKENZIE, D. G.; JOHNSON, A. P.; IDNER, C. Performance parameters of oxygen delignification. **Tappi Journal**, v. 80, n. 10, p. 111-117, 1997.

CHAKAR, F.; ALLISON, L.; RAGAUSKAS, T.; MCDONOUGH, J.; SEZGI, U. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. **Tappi Journal**, v. 83, n. 11, p. 62-68, 2000.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; ARGYROPOULOS, D. S.; ROBLES, Y. A. M.; ALMEIDA, J. M.; MEHLMAN, S. K.; BRITO, A. G. H. Effect of pulping process on bleachability with ECF, Z-ECF and TCF bleaching. **Appita Journal**, v. 52, n. 5, p. 368-374, 1999.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; BATISTA, J. C. Efeitos de aditivos na deslignificação com oxigênio de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP, 22., 1989, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 1989. p. 217-236.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRAD, R.; JAASKELAINEN, A.; ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on hardwood pulp yield, quality and bleachability. In: TAPPI INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2000, Nova Scotia. **Proceedings...** Nova Scotia: Halifax. 2000. p. 41-48.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; SALLES, D. V. C.; BRITO, A. S. C. H.; OLIVEIRA FILHO, A. C. Deslignificação intensiva com oxigênio: uma alternativa para aumentar o rendimento da linha de fibra. **O Papel**, v. 56, n. 9, p. 40-49, 1995.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; SALLES, D. V. C.; BRITO, A. S. C. H. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: PRESENTED AT DE 1996 INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, Orlando. **Proceedings...** Orlando: FI, USA. 1996. p. 1-15.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. The effect of kraft pulp composition on its bleachability. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2002, Portland. **Proceedings...** Portland: The Hilton Portland. 2002. p. 195-213.

DAHLMAN, O.; MORCK, R.; LARSSON, P. T. Effects of TCF-bleaching on hemicelluloses. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, DC. **Proceedings...** Washinton, DC: Tappi. 1996. p. 371-376.

EIRAS, K. M. M.; MOUNTEER, A. H.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Efecto del contenido de hexasy de lignina lixiviable en la performancia de la fase-O de uma pasta. **El Papel**, v. 107, n. 10, 2003.

GELLERSTEDT G.; HEUTS, H.; ROBERT, D. Structural changes in lignin during a totally chlorine free bleaching sequence. Part II: An NMR study. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 4, p. 111-117, 1999.

GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E. L. Hydrophilic groups in lignin after oxygen bleaching. **Tappi Journal**, v. 70, n. 6, p. 119-122, 1987.

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

JOUTSIMO, O.; VUORENVIRTA, K.; FUHRMANN, A. Leaching phenomena in pulp – with and without oxygen delignification. In: TAPPI INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2002, Portland. **Proceedings...** Portland: 2002. p. 10.

LJUNGGREN, S. C.; JOHANSSON, E. C. Reaction kinetics of lignin structures during oxygen bleaching – effects of solvents, oxygen pressure and pH. In: INTERNATIONAL OXYGEN DELIGNIFICATION CONFERENCE, 1987, San Diego. **Proceedings...** San Diego: 1987. p. 125-132.

SHACKORD, L.; SULLIVAN, D. P.; MILLER, W. J.; SANTOS, C. A.; COLODETTE, J. L. Otimização da tecnologia de deslignificação com oxigênio. In: SEMINÁRIO DE DESLIGNIFICAÇÃO OTIMIZAÇÃO DA TECNOLOGIA DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO, 2., 1989, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 1999. p. 1-15.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods.** Atlanta: 1998-999. paginação irregular.

TERRETT, S. T.; EACHUS, S. W.; GRIGGS, B. F. Process for enhanced oxygen delignification using high consistency and a split alkali addition. **United States Patent 5,173,153**, Dec. 1992.

VIPPONEN, A.; GULLICHSEN, J.; LINDHOLM, C. A. Delignification by hot alkali extraction. **Tappi Journal**, v. 76, n. 2, p. 134-138, 1993.

WHITE, B. Carbon dioxide on pulp during washing in the minimum impact mill. In: TAPPI PULPING WASHING SYMPOSIUM, 1996. **Proceedings...** 1996. p. 53-56.

ZOU, H.; LIUKKONEN, A.; COLE, B.; GENCO, J.; MILLER, W. Influence of kraft pulping on the kinetics of oxygen delignification. **Tappi Journal**, v. 83, n. 2, p. 65-71, 2000.

## APÊNDICE B

Quadro 1B – Características da polpa marrom e designificada com oxigênio

Polpa	UKP					Pré-O <sub>2</sub>										
	visc.cP	Alv. (%)	Lig.K (%)	Hexa (mmol/kg)	#K	#K pré-O <sub>2</sub>	Delta #k	Lig.K (%)	Delta Lig.K (%)	Hexa (mmol/kg)	Viscos. préO <sub>2</sub> (mPa.s)	Alvura pré-O <sub>2</sub> (% ISO)	Delta Alvura préO <sub>2</sub> (% ISO)	Cor b*	DQO (kg/tsa)	TOC (kg C/tsa)
1A	39,7	38,3	1,31	50,8	14,7	8,1	6,60	0,387	0,92	44,27	23,80	55,2	16,9	13,26	31,1	10,2
1B	33,6	38,9	1,00	48,6	13,2	7,1	6,07	0,359	0,64	40,86	20,60	58,1	19,2	13,30	22,8	9,4
1C	29,0	39,2	0,93	45,2	12,2	7,6	4,60	0,392	0,54	40,95	19,60	55,9	16,7	13,78	18,5	10,0
1D	37,0	33,8	1,18	51,1	14,6	9,1	5,50	0,503	0,68	29,06	22,10	50,7	16,9	15,29	23,9	17,5
1E	37,2	35,8	1,00	40,1	11,9	6,8	5,10	0,467	0,53	45,82	18,70	51,0	15,2	15,04	22,1	12,3
1F	34,5	34,0	1,30	49,9	14,4	9,4	5,00	0,510	0,79	43,69	27,60	47,5	13,5	16,31	32,5	14,7
1G	39,2	32,5	1,44	56,0	16,8	10,6	6,20	0,602	0,84	49,88	30,80	44,0	11,5	16,59	25,3	10,7
1H	33,3	35,0	1,41	50,3	15,7	9,2	6,50	0,522	0,89	37,27	26,70	48,6	13,6	15,70	26,1	12,3
1I	39,1	36,3	1,37	54,0	15,6	8,8	6,80	0,450	0,92	44,38	25,40	56,5	20,2	13,49	24,0	11,7
1J	46,6	33,4	1,24	56,7	17,8	9,9	7,90	0,450	0,79	47,3	28,40	52,4	19,0	14,74	23,5	11,6
1L	54,0	29,4	1,99		21,7	11,9	9,80	0,645	1,35	49,85	32,2	48,8	19,4	15,76	39,9	
2A	41,30	39,80	1,32	52,50	15,8	10,8	5,0	0,675	0,65	44,65	34,7	53,6	13,8	14,24	21,6	11,8
2B	39,70	41,10	1,25	39,90	13,6	8,8	4,8	0,52	0,73	41,21	27,9	56,6	15,5	13,14	19,9	8,8
2C	32,40	41,00	1,05	35,50	11,4	8,0	3,4	0,505	0,55	45,21	23,2	56,4	15,4	13,18	18,4	9,6
2D	48,40	40,30	1,07	37,50	13,1	9,0	4,1	0,52	0,55	43,27	34,3	54,4	14,1	14,05	21,8	10,3
2E	33,7	36,9	1,05	35,50	12,9	8,2	4,7	0,45	0,60	39,79	23,8	53,6	16,7	14,25	21,2	9,0
2F	28,4	40,8	0,62	26,10	10,0	6,2	3,8	0,415	0,21	45,51	21,0	55,0	14,2	13,43	21,1	13,9
2G	32,9	35,6	1,29	29,60	14,1	9,0	5,1	0,6	0,69		28,8	46,8	11,2	15,46	29,9	9,6
2H	37,3	35,8	1,41	30,80	14,6	9,3	5,3		1,41	39,91	26,8	49,3	13,5	15,06	20,7	9,5
2I	33,5	34,6	1,40	23,20	14,8	9,8	5,0	0,52	0,88	45,12	29,2	51,1	16,5	14,56	21,6	11,6
2J	38,7	35,1	1,38	27,00	15,6	8,9	6,7	0,49	0,89	46,95	24,5	51,9	16,8	14,24	25,5	9,8
2L	30,0	32,6	1,60		18,0	9,9	8,1	0,674	0,93	42,55	27,3	47,8	15,2	14,94	33,0	14,7

## **CAPÍTULO III**

### **EFEITO DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS E DA LIGNINA NO DESEMPENHO DA OZONÓLISE, COM FOCO ESPECIAL NO pH DA REAÇÃO**

#### **RESUMO**

Foi avaliado o efeito do pH da ozonólise em amostras de polpa marrom e pré-deslignificada com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>), tratadas ou não com um estágio de hidrólise ácida a quente (A<sub>HT</sub>). O objetivo principal do estudo foi determinar o efeito dos teores HexA's e da lignina no pH ideal de operação da ozonólise. O estágio da ozonólise foi estudado numa ampla faixa de pH (2,5-9,0), considerando-se alguns fatores importantes: número kappa da polpa que entra na ozonólise; relação lignina/HexA's que compõe o número kappa; tratamento da polpa previamente à ozonólise (estágio ácido); e tratamento da polpa após a ozonólise (extração ou dioxidação). Assim, o pH da ozonólise foi investigado em processos de branqueamento como Z/E e A<sub>HT</sub>Z/E, Z/D(EOP) e A<sub>HT</sub>Z/D(EOP), Z/D(EOP)D e A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D. Os resultados foram interpretados com base na eficiência e seletividade da ozonólise e no desempenho global do branqueamento, medido pelo consumo de reagentes químicos, pela qualidade da polpa e pelo impacto ambiental. Concluiu-se que a reação do ozônio com os

HexA's requer menor acidez que com a lignina. A eficiência e a seletividade da ozonólise decrescem significativamente quando os HexA's da polpa são previamente removidos por um tratamento de hidrólise ( $A_{HT}$ ). O aumento do pH da ozonólise (Z) de 2,5 para 7,0 é justificável para seqüências do tipo Z/D(EOP)D e inviável para as do tipo Z/ED(PO). Essa prática resulta em significativa redução do consumo de ácido sulfúrico (8,5 kg/tsa) e hidróxido de sódio (5 kg/tsa) para controle de pH na planta de branqueamento.

## 1. INTRODUÇÃO

É bem documentado na literatura o fato de que o branqueamento com ozônio deve ser efetuado em pH na faixa de 2,5-3, já que em valores acima destes ocorre significativa decomposição do ozônio, catalisada por íons  $\text{OH}^-$ , o que resulta em perda de eficiência e seletividade do reagente (SHACKFORD, 1993; BOUCHARD, 1995; LIEBERGOTT, 1992; COLODETTE, 1993). A perda de eficiência deriva das perdas de ozônio, e a perda de seletividade, do ataque aos carboidratos pelos radicais livres ( $\text{HOO}^\cdot$ ,  $\text{HO}^\cdot$ ) provenientes da decomposição do ozônio.

As conclusões supracitadas foram obtidas em experimentos e experiências industriais realizados, principalmente, com polpa kraft de fibra longa e de kappa elevado (30), sendo este número kappa essencialmente constituído de produtos de degradação da lignina. Poucos estudos existem com relação ao efeito do pH da ozonólise em se tratando de polpas de fibra curta de baixo número kappa (10), sendo este baixo kappa constituído principalmente de ácidos hexenurônicos (HexA's).

Por ser a lignina um propagador de reações radicalares, é fácil entender o impacto negativo que polpas com níveis altos de lignina sofrem mediante uma reação com ozônio em pH acima do ideal. Entretanto, os ácidos hexenurônicos não têm o mesmo comportamento da lignina durante o branqueamento

com ozônio, podendo não sofrer os mesmos efeitos quando oxidados por este em faixas de pH mais elevadas.

Estudos da cinética química do ozônio revelam que a sua velocidade de reação diante dos ácidos hexenurônicos é duas vezes maior que diante da lignina (Capítulo I desta tese).

Do ponto de vista prático operacional, o branqueamento de polpa com ozônio é mais fácil e mais barato se efetuado em valores de pH mais elevados que o considerado ideal (2,5-3,0), já que a polpa que chega a um estágio de ozonólise provém, usualmente, de uma etapa de deslignificação com oxigênio efetuada em meio alcalino. Assim, a operação da etapa de ozônio em pH neutro ou alcalino certamente requer menor consumo de reagentes para ajuste prévio de pH e ajuste posterior de pH, no caso de a etapa subsequente ser realizada em pH também mais elevado.

Para clarificar essa dúvida, o estágio da ozonólise foi estudado numa ampla faixa de pH (2,5-9,0), considerando-se alguns fatores importantes: (1) número kappa da polpa que entra na ozonólise, (2) relação lignina/HexA's que compõe o número kappa, (3) tratamento da polpa previamente à ozonólise (estágio ácido) e (4) tratamento da polpa após a ozonólise (extração, dioxidação). Os fatores (3) e (4) permitiram determinar a interação entre pH e localização da etapa de ozônio na sequência.

O objetivo principal do estudo foi determinar o efeito dos teores de HexA's e de lignina no pH ideal de operação da ozonólise, visando reduzir o consumo de ácido e soda. Tal objetivo foi atingido através da determinação do efeito do pH de reação (faixa de 2,5 a 9,0) na eficiência e seletividade do branqueamento de polpas de eucalipto com ozônio – as que continham níveis variáveis de lignina e de HexA's (ácidos hexenurônicos) – em seqüências do tipo Z/D(EOP)D e A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D, Z/E e A<sub>HT</sub>Z/E.

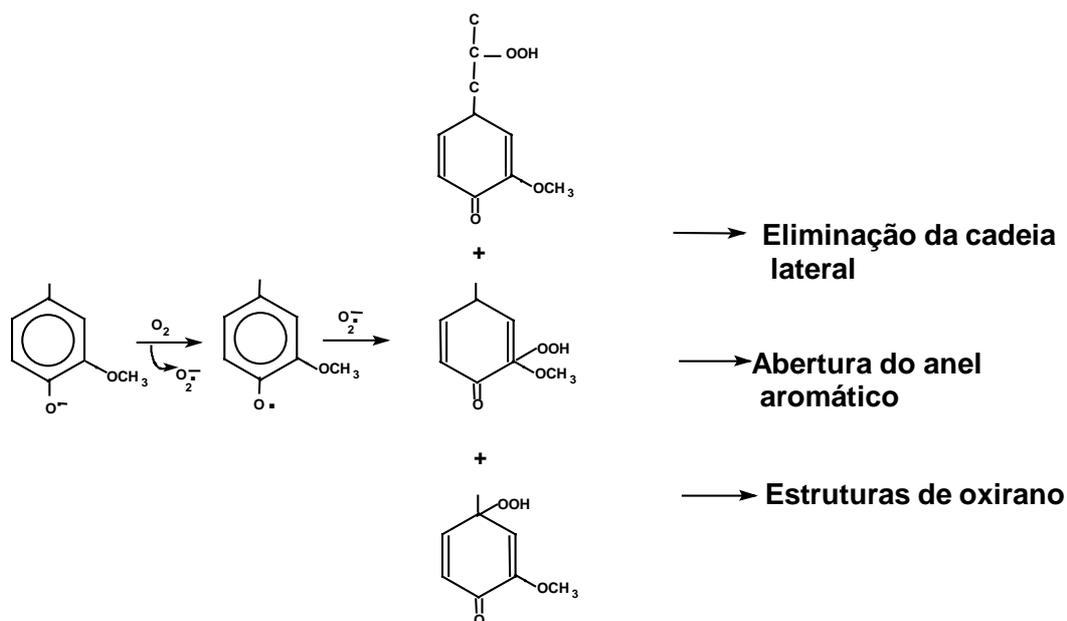
## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Efeito da lignina residual no branqueamento com ozônio

Em processos de cozimento kraft, cerca de 97% da lignina da madeira é removida e em torno cerca de 50% das estruturas da lignina residual são fenólicas (LACHENAL et al., 1998). Esse valor é significativamente reduzido quando a polpa é tratada com O<sub>2</sub>, visto que este reage preferencialmente com estruturas de lignina fenólicas, causando abertura do anel aromático e formação de estruturas de oxirano, ou, então, eliminação da cadeia lateral (Ljunggren, citado por VAN LIEROP, 1995; GIERER, 1982) (Figura 3.1).

A literatura reporta controvérsias quanto ao verdadeiro efeito da lignina na degradação de carboidratos durante o branqueamento com ozônio. Isso porque se encontram citadas as hipóteses de que a lignina pode proteger, assim como acelerar, as reações de degradação.

Segundo GODSAY (1985) e Hoigné et al., citados por CHIRAT e LACHENAL (1994), a hipótese de proteção dos carboidratos é baseada no fato de que o ozônio reage preferencialmente com a lignina (10<sup>5</sup> a 10<sup>6</sup> vezes mais rápido) e, ainda, radicais hidroxilas adicionam-se em estruturas aromáticas de lignina cerca de cinco a seis vezes mais rapidamente, em relação à abstração de átomos de hidrogênio em carboidratos (EK et al., 1989).



### Hidroperóxidos cicloexadienona

Fonte: GIERER (1982)

Figura 3.1 – Reações entre oxigênio e estruturas fenólicas de lignina.

JACOBSON et al. (1991) verificaram, através de estudos em polpas de diferentes números kappa (26, 18, 3 e 0), que a lignina residual de polpa kraft não somente atua como seqüestradora de radicais hidroxilas, mas também como iniciadora das reações que levam à formação de tais radicais, sendo os radicais formados das reações entre o ozônio e a lignina os maiores responsáveis pela degradação de carboidratos da polpa.

MAGARA et al. (1998), investigando o efeito de compostos-modelo de lignina na degradação de compostos-modelo de carboidratos, observaram que a presença de estruturas de lignina fenólicas pode acelerar a degradação de carboidratos. Por outro lado, esses autores verificaram que a presença de modelos não-fenólicos de lignina retarda a degradação da celobiose, indicando que estruturas fenólicas podem levar à formação de radicais hidroxilas que promovem a degradação de carboidratos.

Segundo KANG et al. (1995), estruturas fenólicas e não-fenólicas podem acelerar ou suprimir a degradação de carboidratos durante o branqueamento com ozônio. Para altas concentrações de modelos de lignina, o mecanismo predominante é o de competição entre as reações de ozônio com carboidra-

tos e lignina. Como o ozônio reage preferencialmente com a lignina, acaba ocorrendo uma proteção dos carboidratos. Para baixas concentrações, o mecanismo predominante é o de formação de radicais através de estruturas fenólicas via abstração de hidrogênio de compostos fenólicos ou via formação do ânion fenolato com transferência de um elétron (ERIKSSON e REITBERGER, 1995). A degradação via estruturas não-fenólicas se dá devido à formação de radicais hidroxilas via degradação de peróxidos que são gerados durante a ozonólise de compostos modelos de lignina (KANG et al., 1995).

A eficiência do branqueamento com ozônio também está relacionada à lignina presente na polpa. Entretanto, neste caso, a quantidade de lignina ainda presente na polpa seria o fator de maior importância, uma vez que o ozônio possui elevado potencial de oxidação, sendo capaz de reagir com estruturas de lignina fenólicas e não-fenólicas.

Parece lógico que polpas com maiores teores de lignina estariam mais propensas a reagir com o ozônio, aumentando a eficiência do estágio; no entanto, esse fato não é tão simples assim.

LIEBERGOTT et al. (1992) avaliaram a influência do kappa inicial na redução percentual de número kappa durante o branqueamento com ozônio em polpas kraft marrom e kraft-O<sub>2</sub> de coníferas e folhosas e verificaram maior eficiência para as polpas inicialmente tratadas com oxigênio, ou seja, polpas que possuíam menores números kappa. Todavia, em termos de decréscimo de unidades de número kappa, o tratamento com ozônio apresentou maior redução para as polpas kraft marrons.

COLODETTE et al. (1996), avaliando a eficiência do tratamento com ozônio em polpas kraft e kraft-O de diferentes graus de deslignificação, verificaram que estas últimas foram mais eficientemente deslignificadas pelo ozônio que as polpas kraft. Para esses autores, a explicação para os resultados obtidos seria de que o ozônio é mais eficiente e mais seletivo se houver na polpa menor fração de lignina altamente reativa e facilmente acessível (COLODETTE et al., 1993; KANG et al., 1995; MAGARA et al., 1998). Subentende-se como lignina altamente reativa e facilmente acessível aquela fração da lignina que contém estruturas de fenol livre. O ozônio é, provavelmente, mais eficiente e seletivo quando reage somente, ou em maior intensidade, com estruturas de lignina não-fenólicas.

SONNENBERG e POOL (1994), trabalhando com polpas kraft (kappa 22) e polpas kraft-O (kappa 16 e 12), constataram que, em baixas cargas de ozônio, a deslignificação com ozônio foi mais eficiente para as polpas pré-tratadas com oxigênio. Para dosagens elevadas de ozônio, as polpas kraft e kraft-O não apresentaram diferenças significativas em termos de eficiência, sendo a polpa kraft-O de kappa 16 a mais resistente à degradação de carboidratos. Ainda segundo esses autores, as polpas tratadas com oxigênio deveriam apresentar menor eficiência quando tratadas com ozônio, uma vez que a introdução de grupos retiradores de elétrons do anel fenólico da lignina, como carboxílico e carbonílico, e a remoção de substituintes ativadores, como grupos hidroxílicos fenólicos, durante a deslignificação com oxigênio, deveriam reduzir a reatividade do ozônio com relação à lignina. Entretanto, segundo COLODETTE et al. (1996), é possível que a introdução de grupos carboxílicos durante a deslignificação com oxigênio promova maior inchamento da fibra, facilitando o acesso do ozônio à lignina residual na etapa subsequente, resultando numa maior eficiência do tratamento com ozônio.

### **2.1.1. Efeito dos HexA's no branqueamento com ozônio**

Embora o ozônio e o dióxido de cloro reajam tanto com a lignina quanto com os ácidos hexenurônicos, os mecanismos de reação desses dois reagentes são marcadamente diferentes. Enquanto o dióxido de cloro reage primariamente com a lignina, os HexA's são os principais sítios de reação para o ozônio. Tendo em vista que radicais livres não são formados durante a reação do ozônio com os HexA's, o uso do ozônio no branqueamento de polpas ricas em HexA's é um processo muito seletivo. Entretanto, a redução do número do kappa reflete ações diferentes nos branqueamentos Z/E e D/E. O aumento da alvura correlaciona bem com a remoção da lignina, visto que a remoção de HexA's parece não afetar a melhoria da alvura. Quando o ozônio reage com a lignina, o resultado é a formação extensiva de radicais livres, conduzindo a uma severa queda de viscosidade. A remoção de uma unidade de kappa devido a HexA's requer significativamente menos OXE (equivalente de oxidação), talvez a metade, do que a remoção de uma unidade de kappa devido à lignina. Portanto, o estágio D/Z/E tem possibilidade de ser mais

seletivo e eficiente na redução do kappa do que os estágios D/E, Z/E, ou Z/D/E na mesma carga de OXE. Assim, a carga do ozônio é um parâmetro crucial, devendo ser escolhida de modo que seja bastante para degradar somente os HexA's da polpa. Se uma carga diferente do ozônio fosse escolhida, resultados superiores poderiam ser obtidos usando alguma outra alternativa supracitada (RAGNAR, 2000).

No branqueamento de polpas de fibra curta com ozônio, este reagente é consumido principalmente por HexA's que não dão origem a radicais livres no sistema. Quando os HexA's são removidos da polpa antes do branqueamento com ozônio, a perda de viscosidade é maior para polpas de fibra curta que para as de fibra longa, o que está de acordo com o fato de as ligninas de coníferas propagarem as reações radicalares menos intensamente, por conterem menores teores de grupos fenólicos hidroxílicos (RAGNAR, 2000).

## **2.2. Efeito de metais no branqueamento com ozônio**

Os metais de transição Mn, Cu, Co e Fé – os quais possuem significativa atividade catalítica sobre oxidantes derivados do oxigênio – encontram-se na polpa kraft, provavelmente, ligados aos grupos de ácidos 4-O-metil glicurônicos e hexenurônicos das hemiceluloses e a grupos carboxílicos da celulose e da lignina. Esses metais devem ser removidos da polpa com quelantes com pH entre 4 e 7, ou por lavagem ácida em pH inferior a 3 (DEVENYNS et al., 1994), antes do branqueamento com oxidantes derivados do oxigênio.

É fato bastante conhecido que a presença de metais de transição pode comprometer o branqueamento de polpas celulósicas com peróxido de hidrogênio, devido à decomposição desse reagente (SMITH e McDONOUGH, 1985; DEVENYNS et al., 1994; BROW, 1995; LAPIERRE et al., 1995). Entretanto, o efeito de metais no branqueamento com ozônio é ainda bastante controverso.

Segundo Henricson e Lindholm (1993), citados por KANG et al. (1996), o tempo de reação de branqueamento de polpa com ozônio é muito curto e o metal de transição não tem o tempo necessário para atuar.

PAN et al. (1984), estudando o efeito de metais de transição na estabilidade do ozônio em soluções aquosas (temperatura de 23 °C e pH 3,0),

verificaram que, em baixas concentrações (~ 0,5 ppm), somente o cobalto decompõe o ozônio significativamente. Em contraste, em concentrações elevadas (~ 3 ppm), os metais Ca, Cr, Fe, Co, Ni e Cu contribuem para a decomposição de ozônio, e o Fe e Co têm efeito mais pronunciado, quando comparados aos dos outros elementos. Segundo esses autores, a presença de metais de transição na polpa também contribui para a baixa eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio. As reações de decomposição não apenas consomem ozônio, como também resultam na formação de radicais que reduzem a viscosidade da polpa.

Conforme GRATZL (1990), os metais de transição exercem efeito negativo no branqueamento com peróxido de hidrogênio e, ou, ozônio, pois podem decompô-los, gerando radicais hidroxilas, que são de baixa seletividade em relação à celulose. O manganês, apesar de ser efetivo catalisador da decomposição do peróxido de hidrogênio, não reduz a seletividade do branqueamento com peróxido, ozônio e oxigênio, porque não gera radicais hidroxilas durante a decomposição desses reagentes. No entanto, o ferro e o cobre, além de catalisarem a decomposição desses reagentes, resultam na formação de radicais hidroxilas, ocasionando perda na seletividade (BRYANT, 1996).

PARTHASARTHY e PETERSON (1990), investigando o efeito de pH, temperatura e metais de transição na decomposição do ozônio em água, constataram que o ozônio se decompõe rapidamente em água na presença de traços de metais de transição. Neste estudo foram testados os efeitos de Mn, Fe, Cu e Co, e o de maior efeito deletério foi o cobalto, enquanto o cobre apresentou o menor potencial na decomposição de ozônio.

KANG et al. (1996), estudando o efeito de Fe, Cu e Mn, verificaram que o manganês, dependendo da concentração, pode proteger a degradação de carboidratos, mas não influencia a deslignificação. Os resultados apresentados por CHIRAT e LACHENAL (1994) também mostram que a presença de Mn diminui a degradação de carboidratos. A explicação para o fato é que parte da degradação da polpa se dá via decomposição do peróxido de hidrogênio pelo manganês com transferência de dois elétrons, isto é, sem gerar radicais livres (eqs. 1 e 2).



Resultados contraditórios a estes foram observados por GIERER e ZHANG (1993), pois esses autores verificaram que a produção de radicais hidroxilas durante a ozonólise era aumentada quando se adicionavam Fe, Mn e Cu ao sistema.

COLODETTE et al. (1996), estudando a seletividade, a eficiência e os ganhos de alvura em polpas queladas e não-queladas, constataram que, embora a remoção de metais seja desejável, não é absolutamente necessária ao tratamento com ozônio.

KANG et al. (1996), avaliando o efeito da adição de metais de transição na aceleração da degradação de carboidratos durante o branqueamento com ozônio em polpa totalmente branqueada pela seqüência DEDED, observaram que a presença de  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  aumenta substancialmente o consumo de ozônio, indicando que estes metais, provavelmente, aumentam a decomposição do ozônio. Por outro lado, o aumento na degradação de carboidratos foi pequeno. O efeito do  $\text{Mn}^{+2}$  também foi estudado, e os autores constataram que a adição de 100 ppm de  $\text{Mn}^{+2}$  resulta em maior degradação da polpa que a adição de 500 ppm, quando uma mesma quantidade de ozônio é aplicada.

### **2.3. Efeito do pH no branqueamento com ozônio**

Segundo SHACKFORD et al. (1993), o pH da polpa é a variável mais importante durante o branqueamento com ozônio, sendo o pH de 2 a 3 considerados, o ideal. Ainda segundo estes autores, a temperatura também tem papel importante, pois o aumento da temperatura proporciona aumento no consumo de ozônio. Idealmente, o estágio Z deveria ser conduzido em temperatura ambiente, mas, em termos industriais, essa prática é inviável, uma vez que a polpa precisaria ser resfriada.

O efeito do pH tem sido atribuído a três fatores: alto potencial de oxidação do ozônio em meio ácido, baixa decomposição do ozônio em meio ácido e instabilidade dos carboidratos na presença de íons  $\text{H}^+$  (BOUCHARD et al., 1995). Normalmente, o estágio de ozonólise é realizado em pH na faixa

de 2 a 3 – isso porque nesta faixa ocorrem as maiores taxa de deslignificação e as menores perdas de viscosidade (LIEBERGOTT et al., 1992).

Muito pouco se sabe sobre a interação de metais de transição e pH de ozonólise na eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio. De acordo com Lachenal e Bokstron, citados por COLODETTE et al. (1993), a melhores eficiência e seletividade observadas quando a polpa é tratada com ozônio em condições ácidas se devem à remoção de metais, sendo o efeito do pH apenas marginal. Segundo estes autores, desde que sejam removidos previamente os metais de transição da polpa, o ozônio poderá ser utilizado em valores mais elevados de pH. Assumindo-se como correta esta afirmativa, valores de pH mais elevados na ozonólise deveriam ser utilizados, pois normalmente o ozônio é aplicado após um estágio alcalino de deslignificação com oxigênio. Pela utilização de menor acidez na ozonólise, o consumo de ácido e de base durante o branqueamento seria substancialmente reduzido, devido às menores oscilações de pH do processo. Adicionalmente, a recirculação dos filtrados do estágio de ozonólise seria facilitada porque tais filtrados seriam mais compatíveis com os da deslignificação com oxigênio e do cozimento.

COLODETTE et al. (1993) verificaram que a eficiência e a seletividade do tratamento com ozônio foram negativamente afetadas pelo aumento da concentração de metais e do pH da reação de 2,0 para 6,0. Todavia, a queda de eficiência e seletividade devida ao aumento do pH foi reduzida quando a polpa continha pequena quantidade de metais de transição. Isso indica que a ozonólise poderia ser realizada em valores de pH mais elevados, desde que a polpa estivesse livre de metais de transição.

GHOSH (1996), investigando o efeito do pH e de metais no branqueamento com ozônio, constatou que o aumento do pH da ozonólise de 2 para 6 reduz a viscosidade final da polpa em cerca de 17%. No entanto, após tratamento de remoção de metais com 0,5% DTPA e pH 6,0, a perda de viscosidade devido ao aumento de pH reduziu para 11%, indicando que o efeito de metais está relacionado ao efeito de pH da reação. Ainda segundo este autor, a acidificação da polpa antes da ozonólise remove significativas quantidades de metais da polpa e um tratamento ácido adicional não resulta em ganhos significativos de seletividade.

Estudos de branqueamento realizados por MUGUET e SUNDAR (1996), com uma amostra de fibras secundárias na faixa de pH de 2,5 a 10, indicam que maiores ganhos de alvura são obtidos em pH alcalino. Esses resultados, aparentemente contraditórios, não foram explicados pelos autores. Outros estudos (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, 1996) relatam que, em geral, o ozônio é mais eficiente em meio ácido, embora para alguns tipos de fibras secundárias bons resultados sejam também obtidos em condições neutras ou alcalinas.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Material**

Foram utilizadas polpas marrons e kraft-O industriais de eucalipto, cujas características são relatadas no Quadro 3.1.

#### **3.2. Métodos**

##### **3.2.1. Branqueamento com ozônio e dióxido de cloro em média consistência (Z/D)**

O branqueamento com ozônio e dióxido de cloro em média consistência foi realizado num reator/misturador Mark V (Quantum Technologies) acoplado a um compressor de ozônio (Ozone Cart), com amostras de 280 gramas de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas nos quadros de resultados (Apêndice). A polpa foi acidificada com  $H_2SO_4$  4N até o pH desejado e a dosagem preestabelecida de ozônio foi injetada no reator através do Ozone Cart. Em seguida, o dióxido de cloro foi adicionado à polpa. Terminada a reação, o ozônio residual foi coletado em uma solução de KI 5% e titulado por iodometria. O ozônio consumido pela polpa foi calculado pela diferença entre as concentrações de ozônio aplicada e residual. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor para análises de pH final e ozônio/dióxido residual, e a polpa foi lavada com água destilada. O estágio Z/D foi efetuado em duplicata.

Quadro 3.1 – Caracterização das polpas

Característica da Polpa	Polpa Marrom	Polpa pré-O <sub>2</sub>
Número kappa	17,0	9,4
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	1123	992
Alvura (% ISO)	37,8	56,2
HexA's (mmol/kg)	53,2	51,0
HexA's (ud kappa)	5,3	5,1
Lignina solúvel (%)	0,62	0,78
Lignina Insolúvel (%)	1,3	0,60
Metais (mg/kg de polpa):		
Fe	35,9	26,0
Mn	13,9	9,3
Cu	1,9	0,8
Ca	1370	352
Mg	345	327

### 3.2.2. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido (EOP)

Esta etapa foi efetuada num reator/misturador Mark V revestido de teflon, com amostras de 250 g de polpas absolutamente secas, nas condições apresentadas nos quadros de resultados (Apêndice C). A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O<sub>2</sub> até o valor desejado. Após quinze minutos de reação, o sistema foi despressurizado e a reação foi continuada por um período preestabelecido. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH e residual de peróxido. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com água destilada. As extrações oxidativas foram efetuadas em duplicata.

### 3.2.3. Branqueamento com dióxido de cloro (D)

O estágio final de branqueamento com dióxido de cloro foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 40 g (D) de polpas absolutamente secas, nas condições apresentadas nos quadros de resultados (Apêndice C). O licor de branqueamento contendo ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de ácido sulfúrico ou NaOH

para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro, e a polpa foi lavada com água destilada. Após o estágio D final, o pH da polpa foi corrigido para 5,5-6,0 com NaOH. Todas as etapas de branqueamento com dióxido foram efetuadas em duplicata.

#### **3.2.4. Hidrólise ácida a quente ( $A_{HT}$ )**

Esta etapa foi efetuada num reator/misturador Mark V de hastelloy (Quantum Technologies) com amostras de 250 g de polpas absolutamente secas, nas condições apresentadas nos quadros de resultados (Apêndice C). A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de  $H_2SO_4$ . Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com água destilada. As hidrólises ácidas a quente foram efetuadas em duplicata.

#### **3.2.5. Branqueamento com ozônio (Z)**

O branqueamento com ozônio em média consistência foi realizado num reator/misturador Mark V (Quantum Technologies) acoplado a um compressor de ozônio (Ozone Cart), com amostras de 280 gramas de polpas absolutamente secas, nas condições apresentadas nos quadros de resultados (Apêndice C). A polpa foi acidificada com  $H_2SO_4$  4N até o pH desejado e a dosagem preestabelecida de ozônio foi injetada no reator através do Ozone Cart. Terminada a reação, o ozônio residual foi coletado em uma solução de KI 5% e titulado por iodometria. O ozônio consumido pela polpa foi calculado pela diferença entre as concentrações de ozônio aplicada e residual. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor para análises de pH final e ozônio

residual, e a polpa foi lavada com água destilada. O estágio Z foi efetuado em duplicata.

### 3.2.6. Extração alcalina simples (E)

A extração alcalina simples foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 50 g (D) de polpas absolutamente secas, nas condições apresentadas nos quadros de resultados (Apêndice C). O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH, e a polpa foi lavada com água destilada. Todas as extrações foram efetuadas em duplicata.

### 3.3. Procedimentos analíticos

As análises da polpa e dos licores residuais de branqueamento foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da Tappi, CPPA e SCAN, conforme descrito a seguir. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Número kappa	TAPPI um 245
Viscosidade	TAPPI T230 om 82
Alvura	TAPPI T525 om 86
Reversão de alvura	4 h, 105 C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada
Ácidos hexenurônicos	Proprietário LCP
Lignina Insolúvel	GOMIDE e DEMUNER (1986)
Lignina solúvel	Goldschmid, O. (1971) In Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions. p. 241-266, Editors K.V. Sarkanen and C.W. Ludwig. Wiley-Interscience, New York, USA.
OX da polpa	SCAN-W9:89
Análise de metais	SCAN-CM 38:96
DQO do efluente	CPPA H.3
Cor do efluente	CPPA H.5
TOC do efluente	Standard Methods
AOX da polpa e efluente	SCAN-W9:89
Titulação de soluções e residuais de branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725
Titulação do ozônio	Iodometria

Nota 1: Todas as dosagens de reagentes estão expressas com base no peso da polpa seca ao ar.

### **3.3.1. Cálculo do Equivalente de Oxidação (OXE)**

A seguir estão descritos os passos para o cálculo do OXE.

- 1) Deve-se calcular a massa molecular do composto.
- 2) Deve-se conhecer a quantidade de elétrons transferida na reação do composto em questão.
- 3) Então, divide-se a massa molecular pelo número de elétrons transferidos determinando-se o número de equivalentes do composto.
- 4) O OXE é o produto da divisão de 1 kg do composto, dado em grama, pelo número de equivalente.
- 5) Para determinar o OXE da seqüência de branqueamento, basta apenas multiplicar o OXE de cada composto pela carga aplicada (kg/t) em cada estágio.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento da polpa pré-deslignificada com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>) pela seqüência Z/D(EOP)D

Um sumário do efeito do pH do estágio Z no desempenho do branqueamento da polpa pré-O<sub>2</sub> pela seqüência Z/D(EOP)D é apresentado nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4. No Quadro IC estão apresentados os resultados médios e no Quadro 1C-5C encontram-se os resultados experimentais obtidos por estágio do branqueamento.

Verifica-se que os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 8,5 kg/tsa (~80%) e 5 kg/tsa (~30%), respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0. Essa economia de reagentes se deve à menor oscilação do pH entre os estágios Z/D e (EOP), quando o estágio Z foi efetuado em pH 7 (Figura 3.2).

Surpreendentemente, o consumo total de oxidantes (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>) requeridos para se obter alvura final de 91% ISO não foi influenciado pelo pH da ozonólise até um valor de 7,0, contrariamente ao que tem sido amplamente divulgado na literatura especializada (SHACKFORD et al., 1993) (Figura 3.3). No entanto, a polpa investigada apresentava aproximadamente cinco unidades de número kappa devidas aos ácidos hexenurônicos, os quais reagem rapidamente com ozônio – velocidade de reação de 130 mmol HexA's/kg polpa/min (Capítulo 1 desta tese). Essa alta velocidade de reação explica a pouca importância do pH.

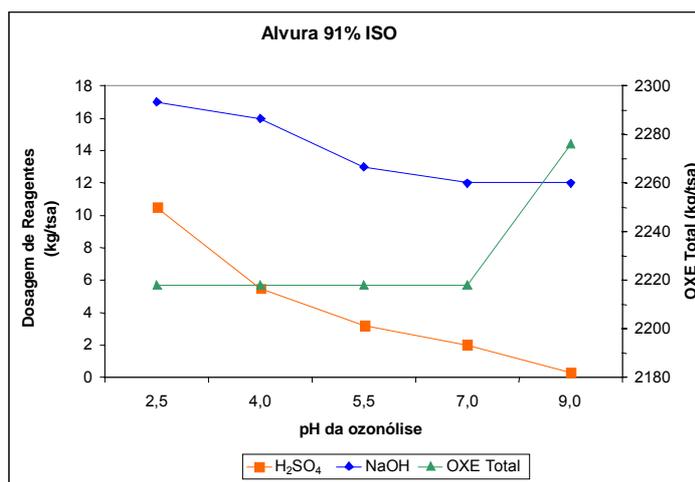


Figura 3.2 – Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e oxidantes pela seqüência Z/D(EOP)D - polpa pré-O<sub>2</sub>.

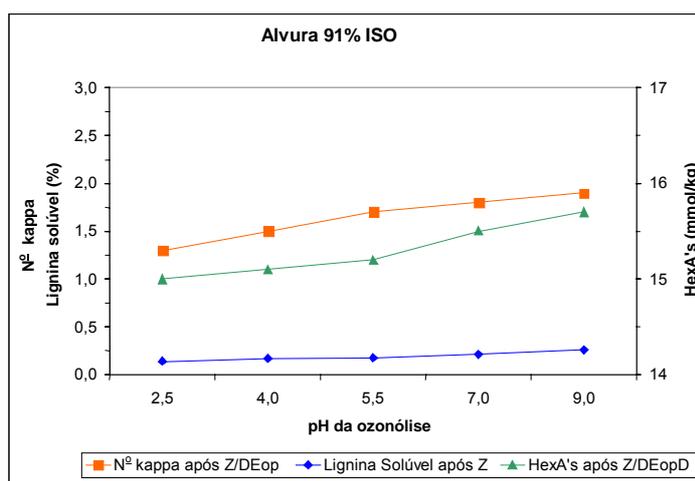


Figura 3.3. Efeito do pH da ozonólise no número kappa após Z/D(EOP), no teor de lignina solúvel após Z e no teor de HexA's após Z/D(EOP)D - polpa pré-O<sub>2</sub>.

Uma avaliação do kappa da polpa medido após (EOP) indica ligeira perda de eficiência da ozonólise com o aumento do pH de 2,5 para 9, que resultou num aumento do kappa (EOP) de 1,3 para 1,9. Por outro lado, a alvura após (EOP) tendeu a crescer com o aumento do pH da ozonólise de 2,5 para 5,5 (de 85,9 para 88,2% ISO), decrescendo posteriormente com o aumento do pH acima de 5,5. Aparentemente, a menor eficiência de deslignificação em pH

elevado foi compensada pela maior eficiência de alvejamento em valores de pH até 5,5. Deve ser notado que o teor de lignina total e o de HexA's, medidos após a ozonólise, tenderam a aumentar ligeiramente com o aumento do pH da ozonólise.

Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente com o aumento do pH, havendo uma perda de 67 dm<sup>3</sup>/kg com a elevação do pH de 2,5 para 9 (Figura 3.4). A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC, não foi influenciada significativamente pelo pH da ozonólise (Quadro IC e Figura 3.4).

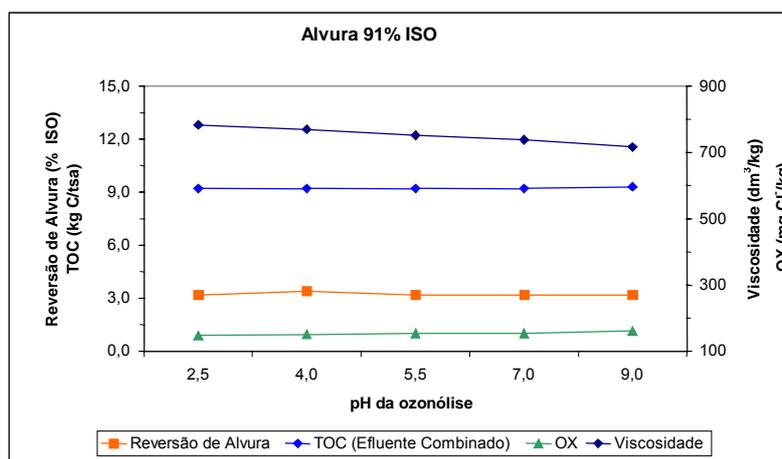


Figura 3.4 – Efeito do pH da ozonólise na reversão de alvura ( $\Delta R_{457}$ ), na viscosidade final e teor de OX da polpa branqueada e no TOC do efluente combinado da seqüência Z/D(EOP)D - polpa pré-O<sub>2</sub>.

Estudos realizados por outros investigadores com polpa de fibra longa (Bouchard, Liebergott, etc.) também mostraram perdas de eficiência e seletividade da ozonólise com o aumento do pH de reação, porém elas foram muito mais severas que as verificadas aqui. A razão para essas diferenças pode estar relacionada ao teor de HexA's da polpa utilizada por esses investigadores.

#### 4.2. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento da polpa pré-deslignificada com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>) pela seqüência A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D

Um sumário do efeito do pH do estágio Z no desempenho do branqueamento da polpa pré-O<sub>2</sub> pela seqüência A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D é apresentado nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7. No Quadro 2C estão apresentados os resultados médios, e nos Quadros 6C a 10C encontram-se os resultados experimentais obtidos por estágio do branqueamento.

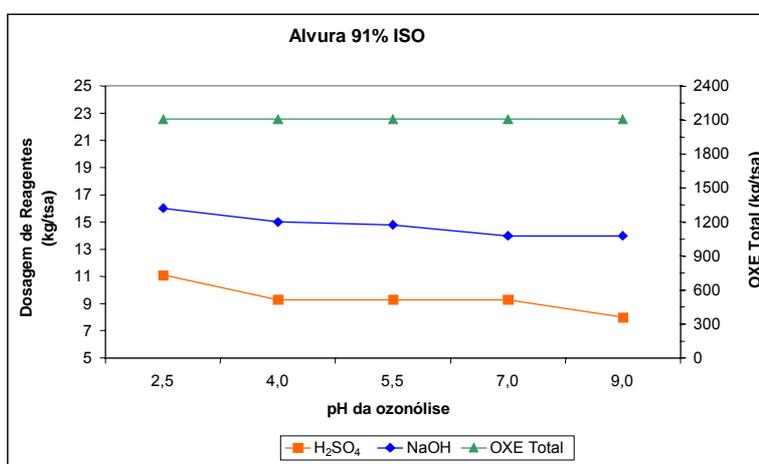


Figura 3.5 – Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e oxidantes pela seqüência A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D - polpa pré-O<sub>2</sub>.

Nesse caso, verifica-se que o consumo total de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceu apenas 3,1 kg/tsa (~16%) e 2 kg/tsa (~12%), respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 9,0 (Figura 3.5). Essa economia de reagentes se deve à menor oscilação do pH entre os estágios Z/D e (EOP), quando o estágio Z foi efetuado em pH mais elevado. Deve ser notado que a economia de ácido sulfúrico devida ao aumento do pH da ozonólise foi menor nesse caso, em relação aos resultados com a seqüência sem o estágio ácido (Figura 3.2). Isso porque o estágio ácido *per se* requer uma fração significativa do total de ácido necessário, sendo esta etapa totalmente independente da etapa de ozonólise.

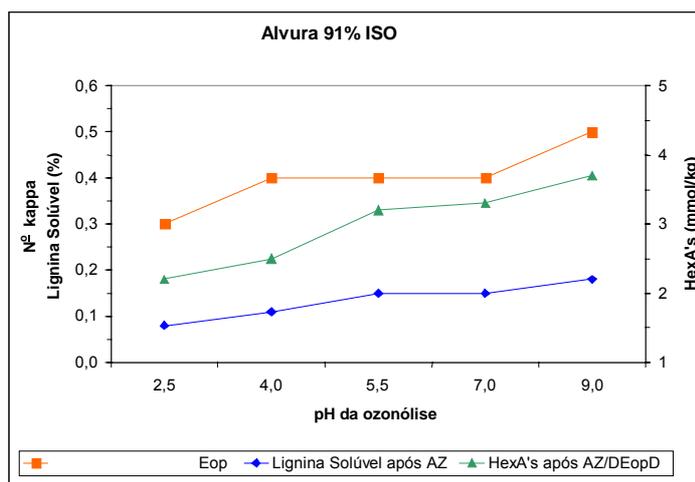


Figura 3.6 – Efeito do pH da ozonólise no número kappa após  $A_{HT}Z/D(EOP)$ , no teor de lignina solúvel após Z e no teor de HexA's após  $A_{HT}Z/D(EOP)D$  - polpa pré- $O_2$ .

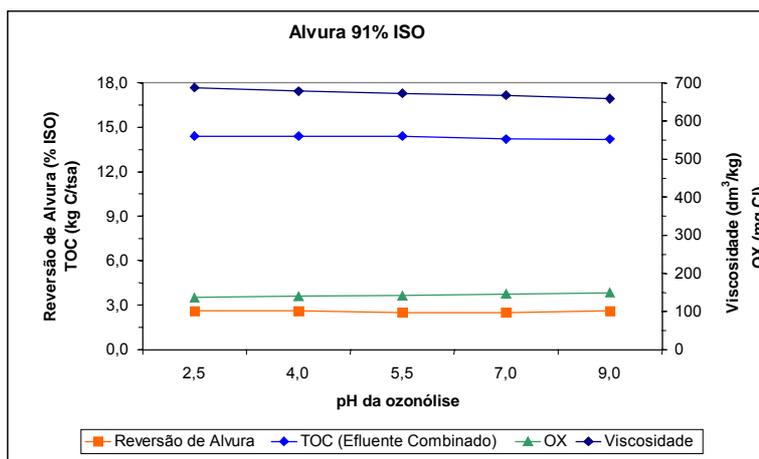


Figura 3.7 – Efeito do pH da ozonólise na reversão de alvura ( $\Delta R_{457}$ ), na viscosidade final e teor de OX da polpa branqueada e no TOC do efluente combinado da seqüência  $A_{HT}Z/D(EOP)D$  - polpa pré- $O_2$ .

O consumo total de oxidantes ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $ClO_2$ ) requeridos para se obter alvura final de 91% ISO não foi influenciado pelo pH da ozonólise na faixa de 2,5 a 9,0. Esse resultado não está inteiramente coerente com os valores de número kappa, lignina total, HexA's e alvura após  $A_{HT}Z/D(EOP)$ , que tenderam a crescer com o aumento do pH da ozonólise, e com a alvura, que tendeu a decrescer (Figura 3.6).

Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente com o aumento do pH, havendo perda de 29 dm<sup>3</sup>/kg com a elevação do pH de 2,5 para 9 (Figura 3.7). A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC, não foi influenciada pelo pH da ozonólise (Quadro 2C e Figura 3.7).

#### **4.3. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento da polpa marrom pela seqüência Z/D(EOP)D**

Nas Figuras 3.8, 3.9 e 3.10 é apresentado sumário do efeito do pH do estágio Z no desempenho do branqueamento da polpa marrom pela seqüência Z/D(EOP)D. No Quadro 1D estão apresentados os resultados médios, e nos Quadros 1D a 4D encontram-se os resultados experimentais obtidos por estágio do branqueamento.

Em se tratando da polpa marrom, observa-se que os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 8,7 kg/tsa (~92%) e 6,5 kg/tsa (~27%), respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0 (Figura 3.8). Essa economia de reagentes se deve à menor oscilação do pH entre os estágios Z/D e (EOP), quando o estágio Z foi efetuado em pH mais elevado.

O consumo total de oxidantes (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>) requeridos para se obter alvura final de 90% ISO não foi significativamente influenciado pelo pH da ozonólise. Uma avaliação do kappa da polpa medido após (EOP) indica ligeira perda de eficiência da deslignificação com o aumento do pH de 2,5 para 7, que resultou num aumento do kappa (EOP) de 1,8 para 2,1. Por outro lado, a alvura após (EOP) tendeu a decrescer com o aumento do pH da ozonólise de 84,0 para 83,0% ISO (Quadro 1D). Deve ser notado que os teores de lignina total e de HexA's medidos após a ozonólise, que são os principais componentes do número kappa, tenderam a aumentar ligeiramente com o aumento do pH da reação (Figura 3.9).

Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente como o aumento do pH,

havendo perda de 21 dm<sup>3</sup>/kg com a elevação do pH de 2,5 para 7 (Figura 3.10). A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC, não foi influenciada pelo pH da ozonólise (Quadro 1D e Figura 3.10).

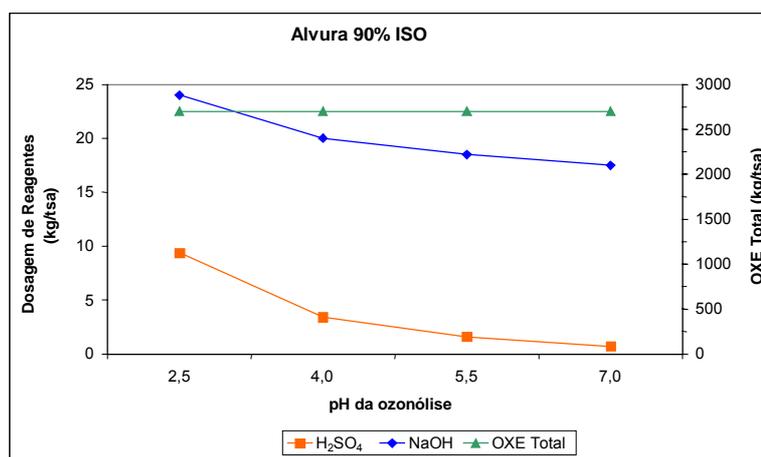


Figura 3.8 – Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e oxidantes pela seqüência Z/D(EOP)D - polpa marrom.

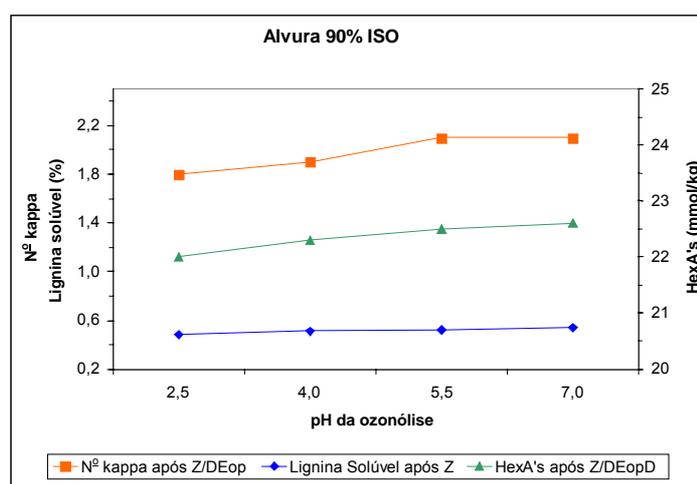


Figura 3.9 – Efeito do pH da ozonólise no número kappa após Z/D(EOP), no teor de lignina solúvel após Z e no teor de HexA's após Z/D(EOP)D - polpa marrom.

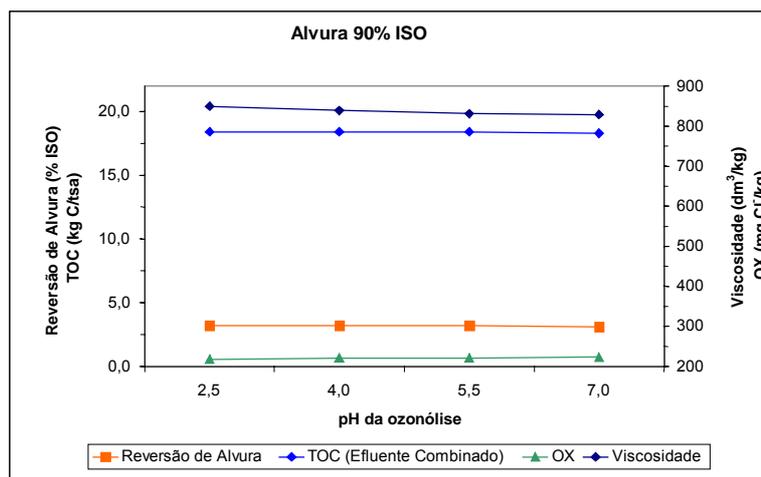


Figura 3.10 – Efeito do pH da ozonólise na reversão de alvura ( $\Delta R_{457}$ ), na viscosidade final e teor de OX da polpa branqueada e no TOC do efluente combinado da seqüência Z/D(EOP)D - polpa marrom.

#### 4.4. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento da polpa marrom pela seqüência $A_{HT}Z/D(EOP)D$

Um sumário do efeito do pH do estágio Z no desempenho do branqueamento da polpa marrom pela seqüência  $A_{HT}Z/D(EOP)D$  está apresentado nas Figuras 3.11, 3.12 e 3.13. No Quadro 2D encontram-se os resultados médios e nos Quadros 4D a 8D estão apresentados os resultados experimentais obtidos por estágios do branqueamento.

No caso da polpa marrom, verifica-se que o consumo total de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceu apenas 3 kg/tsa (~27%) e 3 kg/tsa (~13%), respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0 (Figura 3.11). Essa economia de reagentes se deve à menor oscilação do pH entre os estágios Z/D e (EOP), quando o estágio Z foi efetuado em pH mais elevado. A economia de ácido sulfúrico devida ao aumento do pH da ozonólise foi menor nesse caso, em relação aos resultados com a seqüência sem o estágio ácido (Figura 3.8).

O consumo total de oxidantes ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $ClO_2$ ) requeridos para se obter alvura final de 90% ISO não foi influenciado pelo pH da ozonólise. Esse resultado não está inteiramente coerente com os valores de número kappa e alvura após  $A_{HT}Z/D(EOP)$ , que tenderam a crescer e decrescer, respectivamente, com o aumento do pH da ozonólise (Figura 3.12).

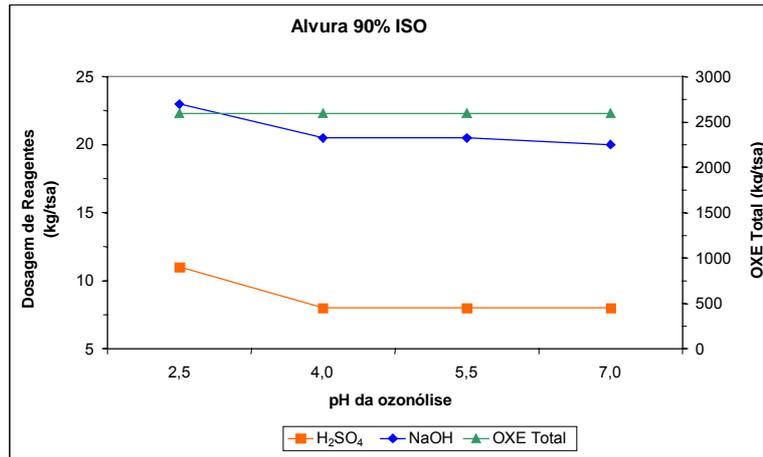


Figura 3.11 – Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e oxidantes pela seqüência A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D - polpa marrom.

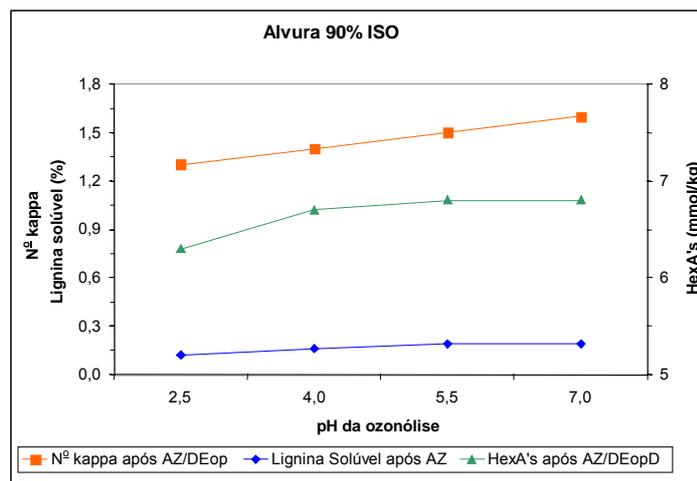


Figura 3.12 – Efeito do pH da ozonólise no número kappa após A<sub>HT</sub>Z/D(EOP), no teor de lignina solúvel após Z e no teor de HexA's após A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D - polpa marrom.

Os valores de reversão de alvura de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente como o aumento do pH, havendo perda de 20 dm<sup>3</sup>/kg com a elevação do pH de 2,5 para 7 (Figura 3.13). A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC, não foi influenciada pelo pH da ozonólise (Quadro 2D e Figura 3.13).

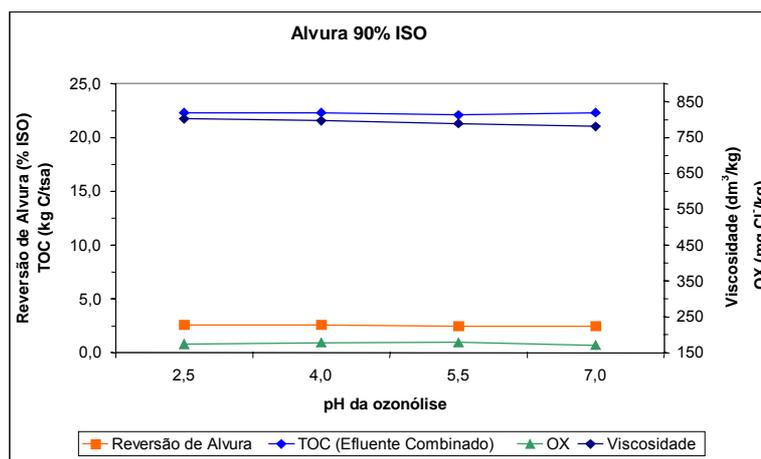


Figura 3.13 – Efeito do pH da ozonólise na reversão de alvura ( $\Delta R_{457}$ ), na viscosidade final e teor de OX da polpa branqueada e no TOC do efluente combinado da seqüência  $A_{HT}Z/D(EOP)D$  - polpa marrom.

#### 4.5. Impacto do conteúdo de HexA's da polpa no pH ótimo da ozonólise

Os resultados das Figuras 3.14 e 3.15 mostram o efeito do pH da ozonólise efetuada em duas amostras de polpa marrom – uma normal e outra tratada com ácido ( $A_{HT}$ ) para remoção parcial dos HexA's – sendo a ozonólise seguida de extração alcalina simples em vez de dioxidação. No Quadro 1E estão representados os resultados médios e nos Quadros 1E a 8E encontram-se os resultados experimentais obtidos por estágios do branqueamento.

Verifica-se na Figura 3.15 que a remoção parcial dos HexA's da polpa por um tratamento ácido resulta em decréscimo substancial da eficiência desta etapa, fato este explicado pela grande preferência do ozônio pelos HexA's da polpa. No capítulo 1 deste estudo foi mostrado que a velocidade de reação do ozônio diante dos HexA's é duas vezes maior que com a lignina. De acordo com RAGNAR (2000), quando estes ácidos estão em menor quantidade na polpa, o ozônio tende a reagir mais com os carboidratos, reduzindo assim a seletividade da ozonólise. O autor explica o fenômeno pela maior formação de radicais livres no sistema quando o ozônio reage com uma polpa contendo alta relação lignina/HexA's, isto é, uma polpa pré-tratada com ácido. No entanto, nesse mesmo capítulo foi mostrado que a velocidade da reação da lignina

diante do ozônio não foi influenciada pela presença dos HexA's na polpa. Note que a eficiência da ozonólise é medida pela redução do número kappa por kg de O<sub>3</sub> aplicado ao sistema (4 kg/tsa), e a seletividade, em unidades de número kappa perdido por unidade de viscosidade removida. Deve ser notado também que a remoção de metais propiciada pelo estágio ácido (Figuras 3.16 e 3.17) não teve impacto positivo na eficiência e seletividade da ozonólise, ou esse efeito foi contrabalançado pelo impacto negativo da remoção dos HexA's. Segundo DEVENYNS et al. (1994) e GRATZL (1990), os metais têm efeito negativo na ozonólise. COLODETTE et al. (1996) relatam que a remoção de metais é desejável, mas não absolutamente necessária. Henricson e Lindholm (1993), citado por KANG et al. (1995), reportam que os metais não possuem tempo necessário para atuar devido à alta velocidade de reação do ozônio diante dos HexA's e da lignina.

Contrariamente ao que fora notado anteriormente, para o caso da ozonólise seguida de dioxidação, processos Z/D(EOP) e A<sub>HT</sub>Z/D(EOP) (Figuras 3.2 a 3.13), observa-se na Figura 3.15 que a eficiência e a seletividade da ozonólise seguida de simples extração, processos Z/E e A<sub>HT</sub>Z/E, decrescem significativamente com o aumento do pH da reação, sendo o efeito negativo mais pronunciado na polpa tratada com ácido, isto é, na polpa contendo menor teor de HexA's. O aumento do pH de 2,5 para 7,0 decresceu a eficiência da ozonólise de 1,33 para 1,18 na polpa marrom (~11%) e de 1,03 para 0,63 na polpa marrom previamente tratada com ácido (~40%). Tendência similar foi observada no caso da seletividade. Portanto, não se recomenda operar a ozonólise em valores de pH acima do ideal (2,5-3,0), se esta etapa for seguida de extração alcalina simples em vez de dioxidação, especialmente para polpas com baixos teores de HexA's (ex. polpas tratadas com um estágio de hidrólise ácida a quente).

O fato de o aumento do pH ter efeito muito negativo na seletividade da ozonólise quando esta é seguida de extração simples e pouco negativo quando esta é seguida de uma dioxidação pode ser explicado pela elevada formação de carbonilas na polpa durante a etapa de ozonólise. Nos casos de Z/E e A<sub>HT</sub>Z/E as carbonilas geradas nos carboidratos durante a ozonólise são eliminadas na etapa de extração (pH alto), tendo como consequência uma redução significativa da viscosidade – a eliminação de carbonilas em meio

alcalino é sempre acompanhada de quebra da cadeia de celulose. Quando a ozonólise é seguida de dioxidação, como nos processos Z/D(EOP) e  $A_{HT}Z/D$ (EOP), tais carbonilas são oxidadas pelo dióxido de cloro antes da (EOP), o que reduz o risco de perda de viscosidade na etapa alcalina.

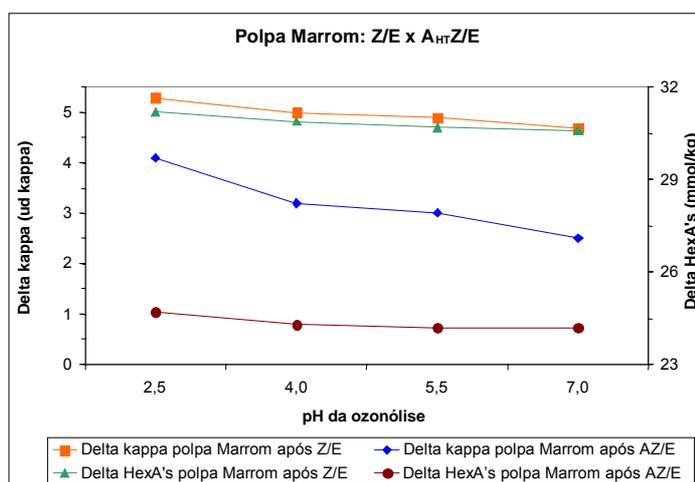


Figura 3.14 – Efeito do pH nos resultados da ozonólise, medida após extração simples (10% cst, 60 °C, 90 min, pH 11,0), de uma polpa marrom de eucalipto não-tratada (Z/E) e tratada com ácido ( $A_{HT}Z/E$ ).

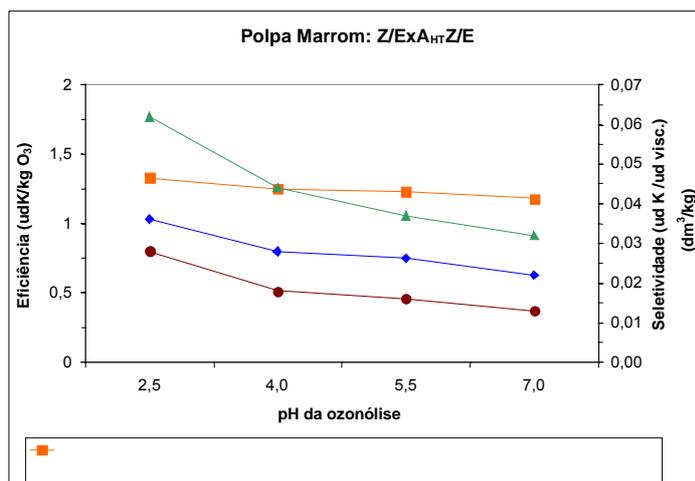


Figura 3.15 – Efeito do pH nos resultados da ozonólise, medida após extração simples (10% cst, 60 °C, 90 min, pH 11,0), de uma polpa marrom de eucalipto não-tratada (Z/E) e tratada com ácido ( $A_{HT}Z/E$ ).

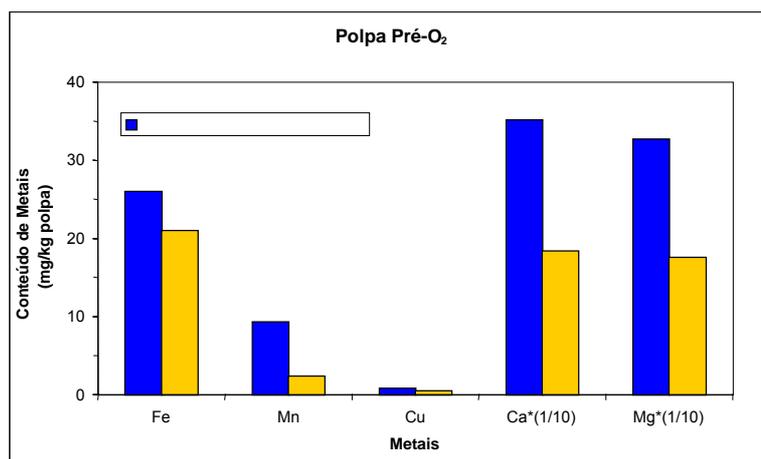


Figura 3.16 – Conteúdo de metais, medido na polpa marrom normal e pré-tratada com um estágio de hidrólise ácida a quente (10% cst, 95 °C, 120 min, pH 3).

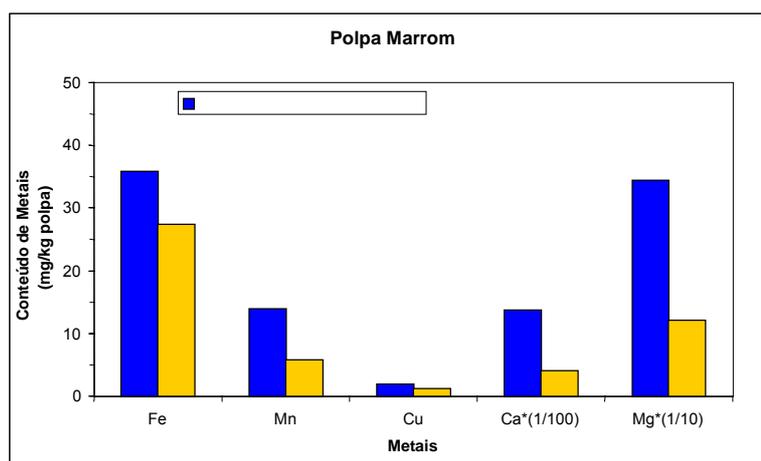


Figura 3.17 – Conteúdo de metais, medido na polpa pré-O<sub>2</sub> normal e pré-tratada com um estágio de hidrólise ácida a quente (10% cst, 95 °C, 120 min, pH 3).

A eficiência da ozonólise tende a ser maior quando ela é seguida de extração simples em vez de dioxidação, devido à saponificação pelo álcali das estruturas de lignina oxidadas pelo ozônio. A eficiência dessa saponificação é tanto maior quanto mais baixo for o pH da ozonólise. Por conseguinte, quando o pH da ozonólise é elevado de 2,5 para 7,0, a eficiência desta etapa, medida após Z/E ou A<sub>HT</sub>Z/E, é decrescida significativamente. No caso dos processos

Z/D(EOP) e  $A_{HT}Z/D(EOP)$  não ocorre saponificação após a ozonólise, pois a etapa seguinte é de dioxidação, uma etapa ácida. Por isso, o efeito do pH da ozonólise é menos importante nesse caso. Deve ser notado que a eficiência global da ozonólise é sempre muito maior se esta etapa for seguida de extração alcalina.

#### **4.6. Impacto do conteúdo de lignina da polpa no pH ótimo da ozonólise**

Os resultados do Quadro 3E e das Figuras 3.18 e 3.19 mostram o efeito do pH na redução do número kappa e do conteúdo de ácido hexenurônico, medida após o estágio Z/D(EOP), quando efetuada em duas amostras de polpa, uma pré-O<sub>2</sub> com 4,3 unidades de kappa devido à lignina e outra marrom contendo 11,7 unidades de kappa devido à lignina. O conteúdo de HexA's das amostras de polpa pré-O<sub>2</sub> e marrom eram similares – respectivamente 51 e 53,2 mmol/kg de polpa (Figura 3.18). Nos Quadros 1C a 4C e Quadros 1D a 4D estão apresentados os resultados experimentais obtidos nos estágios Z/D e (EOP), para as duas amostras de polpa pré-O<sub>2</sub> e marrom.

Verifica-se na Figura 3.19 que, muito embora os teores de HexA's das polpas pré-O<sub>2</sub> e marrom fossem similares, a eficiência e a seletividade da ozonólise foram maiores para a polpa marrom, devido ao seu maior teor de lignina. A eficiência para a polpa marrom variou de 0,90 a 0,92, enquanto a da polpa pré-O<sub>2</sub> ficou na faixa de e 0,70 a 0,75. Por outro lado, a seletividade para a polpa marrom foi melhor, variando de 15,3 a 17,4, ao passo que a da polpa pré-O<sub>2</sub> variou de 16,2 a 24,2. Deve-se lembrar que menores valores de seletividade significam maiores seletividades, visto que esta é expressa em unidades de viscosidade perdidas por unidade de número kappa removido. Note que, nesse caso, a eficiência da ozonólise foi medida pela redução do número kappa por kg de ClO<sub>2</sub> ativo aplicado ao sistema. No caso da polpa pré-O<sub>2</sub> o ClO<sub>2</sub> ativo total aplicado foi de 10,84 kg/tsa (4 kg/tsa de O<sub>3</sub> aplicado em Z mais 6,84 kg/tsa de ClO<sub>2</sub> aplicado em D). No caso da polpa marrom, o total aplicado foi de 16,2 (4 kg/tsa de O<sub>3</sub> aplicado em Z mais 12,2 kg/tsa de ClO<sub>2</sub> aplicado em D).

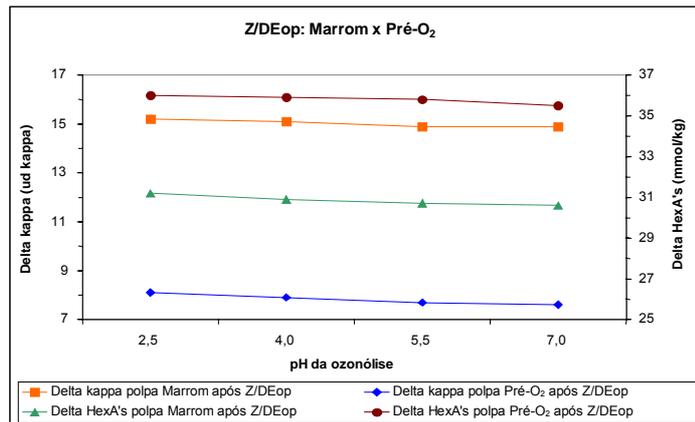


Figura 3.18 – Resultados de redução do kappa e do teor de HexA's durante a ozonólise, medidos após Z/D(EOP), de uma polpa pré-O<sub>2</sub> e outra marrom de eucalipto.

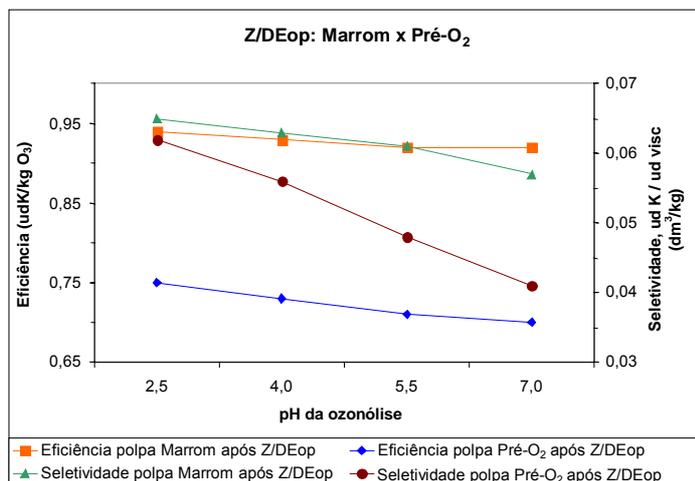


Figura 3.19 – Resultados de eficiência e seletividade da ozonólise, medidos após Z/D(EOP), de uma polpa pré-O<sub>2</sub> e outra marrom de eucalipto.

Observa-se também no Quadro 3E e na Figura 3.19 que a eficiência e a seletividade da ozonólise decrescem ligeiramente com o aumento do pH da reação, sendo o efeito negativo mais pronunciado na polpa pré-O<sub>2</sub>, isto é, naquela com menor teor de lignina. O aumento do pH de 2,5 para 7,0 decresceu a eficiência da ozonólise de 0,75 para 0,70 na polpa pré-O<sub>2</sub> (~7%) e de 0,94 para 0,92 na polpa marrom (~2%). Tendência similar foi observada no caso da seletividade. Deve ser notado que o efeito do pH na eficiência e na

seletividade (na faixa de 2,5-7,0) foi pouco significativo, sendo o seu impacto tecnológico ao final do branqueamento de menor importância, como mostrado nos Quadros 1C, 2C, 1D, 2D e 1E.

Os resultados do Quadro 4E e das Figuras 3.20 e 3.21 mostram o efeito do pH no desempenho da ozonólise, medida após o estágio  $A_{HT}Z/D(EOP)$ , quando efetuada em duas amostras de polpa, uma pré- $O_2$  com 4,3 unidades de kappa devido à lignina e outra marrom contendo 11,7 unidades de kappa devido à lignina (Figura 3.20). No que tange ao efeito do pH da ozonólise, as mesmas tendências discutidas anteriormente, medidas após  $Z/D(EOP)$ , são válidas para as polpas previamente tratadas com um estágio de hidrólise ácida, i.e., medidas após  $A_{HT}Z/D(EOP)$ . Nota-se no Quadro 4E e na Figura 3.21 que as eficiências da ozonólise são menores nas polpas tratadas com ácido em relação às aquelas não-tratadas (Quadro 3E e Figura 3.19). Observa-se também que as diferenças na eficiência da ozonólise para polpas marrom e pré- $O_2$  são muito mais pronunciadas nas amostras tratadas com o estágio ácido (Quadros 4E - Figura 3.21 *versus* Quadro 3E - Figura 3.19).

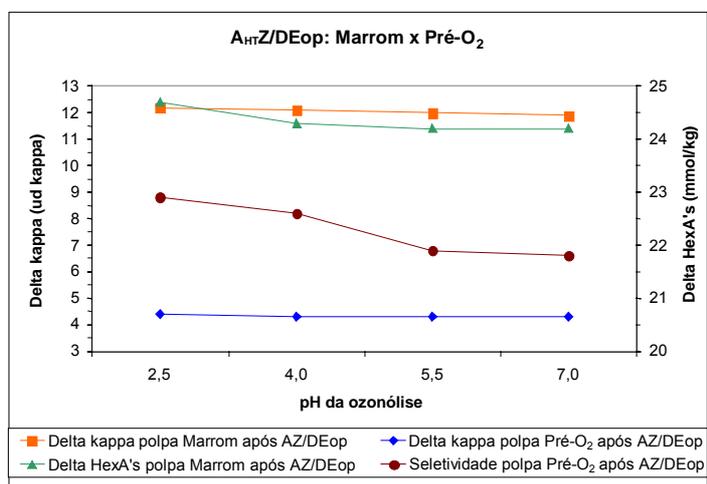


Figura 3.20 – Resultados de redução do kappa e do teor de HexA's durante a ozonólise, medida após  $A_{HT}Z/D(EOP)$ , de uma polpa pré- $O_2$  e outra marrom de eucalipto.

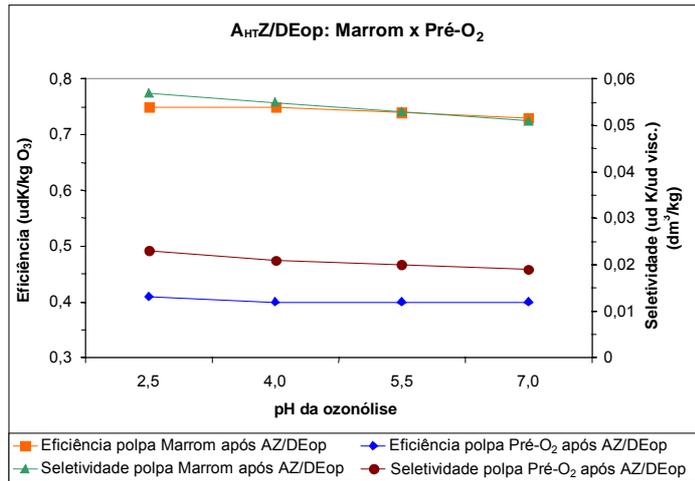


Figura 3.21 – Resultados de eficiência e seletividade da ozonólise, medidas após A<sub>HT</sub>Z/D(EOP), de uma polpa pré-O<sub>2</sub> e outra marrom de eucalipto.

## 5. CONCLUSÕES

- O aumento do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0 é justificável para seqüências do tipo Z/D(EOP)D.
- A reação do ozônio com os HexA's requer menor acidez (pH=2,5-7,0) que com a lignina.
- A eficiência e seletividade da ozonólise decrescem significativamente quando os HexA's da polpa são previamente removidos por um estágio ácido ( $A_{HT}$ ).
- Para a seqüência Z/D(EOP)D a elevação do pH de 2,5 para 7,0 reduz o consumo de ácido sulfúrico em 8,5 kg/tsa e da soda em 5 kg/tsa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOUCHARD, J.; NUGENT, H. M.; BERRY, R. The role of water and hydrogen ion concentration in ozone bleaching of kraft pulp at medium consistency. **Tappi Journal**, v. 78, n. 1, p. 74 -78, 1995.

BROW, D. G.; ABBOT, J. Effects of metal ions and stabilisers on peroxide decomposition during bleaching. **Journal Wood Chemistry Technology**, v. 15, n. 1, p. 85-11, 1995.

BRYANT, P. Metals management in the fiberline. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM, 1996, Atlanta. **Anais...** Atlanta: TAPPI, 1996. p. 95-100.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Technical section standard test methods**. Montreal: 1986.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Fundamentals of ozone bleaching. In: EMERGING PULPING & BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. **Anais...** Durham: TAPPI, 1995. p. 99-140.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Minimizing pulp degradation during totally chlorine free bleaching sequences including an ozone stage. **Pulp and Paper Journal**, v. 21, n. 9, p. 316-321, 1995.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Others ways to use ozone in a bleaching sequence. In: PULPING CONFERENCE, 1995, Washington. **Anais...** Washington: TAPPI, 1995. p. 415- 419.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; SALLES, D. V. C.; BRITO, A. S. C. H. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, 1996. **Anais...** Orlando: PULP & PAPER, 1996. p. 20.

COLODETTE, J. L.; SINGH, U. P.; GHOSH, A. K. et al. Ozone bleaching research focuses on reducing high cost and poor selectivity. **Pulp and Paper Journal**, v. 67, n. 6, p. 139-145, 1993.

DEVENYNS, J.; DESPREZ, F.; TROUGHTON, N. et al. Metals control in TCF bleaching - implications for kraft bleaching sequence design. In: PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. **Anais...** San Diego: Tappi, 1994. v.1, p. 233-247.

EK., M.; GIERER, J.; JANSBO, K.; REITBERGER, T. Study on the selectivity of bleaching with oxygen - containing species. **Holzforschung**, v. 43, n. 6, p. 391-396, 1989.

ERIKSSON, T.; RAGNAR, M.; REITBERGER, T. Studies on the radicals formation in ozone reactions with lignin and carbohydrate model compounds. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1998, Finlândia. **Anais...** Finlândia: SPCI, 1998. p.119-126.

ERIKSSON, T.; REITBERGER, T. Formation of hydroxyl radicals from direct ozone reactions with pulps constituents. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 1995, Helsinki. **Anais...** Helsinki: 1995. p. 349-354.

GHOSH, A. K. **The role of ozone in multistage TCF bleaching process.** 96 f. Thesis (Ph.D. - Wood and Paper Science) – North Caroline University State, Raleigh, 1996.

GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 2. **Holzforschung**, v. 36, n. 1, p. 43-51, 1982.

GIERER, J.; ZHANG, Y. The role of hydroxyl radicals in ozone bleaching process. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, China, 1993. **Anais...** China, 1993. p. 951-960.

GODSAY, M. P. **Ozone-cellulose studies:** Physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic materials. 1985. 239 f. Thesis (Ph.D. Ciência e Engenharia de Polímeros) – Polytechnic Institute of New York, New York:, 1985.

JACOBSON, B.; LINDBLAD, P.; NILVEBRANT, N. Lignin reactions affect the attack of ozone on carbohydrates. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Estocolmo, 1991. **Anais...** Estocolmo: SPCI, 1991. p. 46-58.

KANG, G.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A. R. P. Influence of transition metal ions on high consistency O<sub>3</sub> bleaching. In: PULPING CONFERENCE, 1996, Atlanta. **Anais...** Atlanta: Tappi, 1996. p. 93-97.

KANG, G.; ZHANG, Y.; NI, Y.; HEININGEN, A. Influence of lignins on the degradation of cellulose during ozone treatment. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 15, n. 4, p. 413-430, 1995.

LACHENAL, D.; SEVILLANO, R. M.; GEORGE, J. Understanding the structure of residual lignin. A key to process in pulping and bleaching. In: FORUM ASSOCIATE MEMBERS, 3., 1998, Grenoble. **Anais...** Grenoble: CTP, 1998. 15 p.

L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, Jack Kogan, Michelle Steiner. **Method of reducing fluorescence in deinked pulp by treating pulp with ozone and a bleaching agent.** Int. Cl6D21C 5/02. US Patent 5,529,660.15 April 1994; 25 June 1996.

LAPIERRE, L.; BOUCHARD, J.; BERRY, R. M. et al. Chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps: An overview. PREPRINTS. **SPRING CONFERENCE - CANADIAN PULP & PAPER ASSOCIATION**, 1995. n.p.

LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. A survey of the use of ozone in bleaching pulps - Part 1. **Tappi Journal**, v. 75, n. 1, p. 145-152, 1992.

MAGARA, K.; IDEDA, T.; TOMIMURA, Y. et al. Accelerated degradation of cellulose in the presence of lignin during ozone bleaching. **Pulp and Paper Journal**, v. 24, n. 8, p. 264-268, 1998.

MUGUET, M., SUNDAR, M. **Ozone bleaching of secondary fibers.** [S.l.: s.n.], Internal Report. 1996. 23 p.

PAN, G. Y.; CHEN, C. L.; CHANG, H. M. et al. Studies on ozone bleaching. I. The effect of pH, temperature, buffer system and heavy metal-ions on stability of ozone in aqueous solution. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 4, n. 3, p. 367-387, 1984.

PARTHASARTHY, V. R.; PETERSON, R. C. The decomposition of ozone in aqueous solution- Influence of pH, temperature and transition metals on the rate kinetics of ozone decomposition. In: OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, Toronto, 1990. **Anais...** Toronto: Tappi, 1990. p. 23-52.

RAGNAR, M. **On the importance of radical formation in ozone bleaching.** Ph.D. Thesis, KTH. 2000.

SMITH, P. K.; McDONOUGH, T. J. Transition metal ions catalysis of the reaction of a residual lignin-related compound with alkaline hydrogen peroxide. **Svensk Papperstindning**, n. 1, p. 106-112, 1985.

SONNENBERG, L. B.; POOL, K. M. Studies of high consistency ozone delignification of oxygen bleached pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Vancouver, 1994. **Anais...**, Vancouver: Tappi, 1994. p.101-108.

STROMBERG, B.; SZOPINSKI, R. Pressurized hydrogen peroxide bleaching for improved TCF bleaching. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Vancouver, 1994. **Anais...** Vancouver, s.d., 1994. p.199-209.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta, 1998-1999. paginação irregular.

SHACKFORD, L. D.; MILLER, W. J.; MINAMI, S. TCF bleaching in the modern pulp mill. In: ABTCP International Workshop. São Paulo, 1993. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1995. n.p.

VAN LIEROP, B. Oxygen delignification: basics and new developments. In: EMERGING PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. **Anais...** Durham: Tappi, 1995. n.p.

ZHANG, Y.; KANG, Y.; NI, Y. et al. Degradation of wood polisaccharide model compounds during ozone treatment. **Pulp and Paper Journal**, v. 23, n. 1, p. 23-27, 1995.

## APÊNDICE C

Quadro 1C – Resultados médios do branqueamento da polpa pré-O<sub>2</sub> (ver Quadro 1) pela seqüência Z/D(EOP)D, com o pH do estágio Z variando de 2,5 a 9,0

Resultados do Branqueamento	pH do Estágio Z				
	2,5	4,0	5,5	7,0	9,0
Consumo de Reagentes para 91% ISO (kg/t <sub>sa</sub> ):					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,5	5,5	3,2	2,0	0,3
NaOH	17	16	13	12	12
O <sub>2</sub>	6	6	6	6	6
O <sub>3</sub>	4	4	4	4	4
ClO <sub>2</sub>	9,1	9,1	9,1	9,1	9,88
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	5	5	5	5
Características da Polpa a 91% ISO:					
Reversão de Alvura (% ISO)	3,2	3,4	3,2	3,2	3,2
OX (mg Cl <sup>-</sup> /kg)	148	151	154	154	161
Lignina insolúvel após Z (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Lignina solúvel após Z (%)	0,14	0,17	0,18	0,21	0,26
Lignina total após Z (%)	0,64	0,67	0,68	0,71	0,76
HexA's após Z/D(EOP)D (mmol/kg)	15,0	15,1	15,2	15,5	15,7
Número kappa Z/D(EOP)	1,3	1,5	1,7	1,8	1,9
Alvura após Z/D(EOP) (% ISO)	85,9	86,6	88,2	87,8	87,4
Viscosidade final (dm <sup>3</sup> /kg)	783	769	752	738	716
Características do Efluente Combinado:					
TOC (kg C/t <sub>sa</sub> )	9,2	9,2	9,2	9,2	9,3
DQO (kg O <sub>2</sub> /t <sub>sa</sub> )	22,2	22,2	22,2	22,2	22,3
Cor (kg Pt/t <sub>sa</sub> )	6,6	6,5	6,5	6,6	6,6

Quadro 2C – Resultados médios do branqueamento da polpa pré-O<sub>2</sub> (ver Quadro 1) pela seqüência A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D, com o pH do estágio Z variando de 2,5 a 9,0

Resultados do Branqueamento	pH do Estágio Z				
	2,5	4,0	5,5	7,0	9,0
<b>Consumo de Reagentes para 91% ISO (kg/tsa):</b>					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,1	9,3	9,3	9,3	8,0
NaOH	16,0	15,0	14,8	14,0	14,0
O <sub>2</sub>	6	6	6	6	6
O <sub>3</sub>	4	4	4	4	4
ClO <sub>2</sub>	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	5	5	5	5
<b>Características da Polpa a 91% ISO:</b>					
Reversão de Alvura (% ISO)	2,6	2,6	2,5	2,5	2,6
OX (mg Cl <sup>-</sup> /kg)	137	140	141	146	149
Lignina insolúvel após A <sub>HT</sub> Z (%)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Lignina solúvel após A <sub>HT</sub> Z (%)	0,08	0,11	0,15	0,15	0,18
Lignina total após A <sub>HT</sub> Z (%)	0,38	0,41	0,45	0,45	0,48
HexA's após Z/D(EOP)D (mmol/kg)	2,2	2,5	3,2	3,3	3,7
Número kappa Z/D(EOP)	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5
Alvura após Z/D(EOP) (% ISO)	89,3	89,1	88,8	89,4	88,4
Viscosidade final (dm <sup>3</sup> /kg)	688	679	672	668	659
<b>Características do Efluente Combinado:</b>					
TOC (kg C/tsa)	14,4	14,4	14,4	14,2	14,2
DQO (kg O <sub>2</sub> /tsa)	32,0	32,0	32,2	32,1	32,2
Cor (kg Pt/tsa)	7,8	7,8	7,8	7,8	7,9

Quadro 3C – Z/D(EOP)D pH = 2,5 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	9,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	10	-	-	1,0	<b>0,5</b>	0,3
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	6,84	-	1,52	<b>2,28</b>	3,04
pH Inicial	2,5	-	-	-	-	-
pH Final	2,5	4,0	10,6	4,5	<b>4,5</b>	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	70,8	78,8	85,9	89,8	<b>91,0</b>	91,4
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	86,4	<b>87,8</b>	88,3
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>148</b>	-
Lignina Insolúvel (%)	0,5	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,14	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	15	-	-	-	-	-
Consumo (%)	89,3	89	91	100	<b>100</b>	100
Número kappa	-	-	1,3	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	861	-	<b>783</b>	-
TOC C (kg/t)	-	4,6	4,0	-	<b>0,7</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>9,2</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>22,2</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,6</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,7</b>	-

Alvura A.D. (% ISO) = 56,2 ; Número kappa = 9,4 e Viscosidade (dm<sup>3</sup>/kg) = 992.

Metais: Fe = 26, Cu = 0,8, Mn = 9,3, Ca = 352 e Mg = 327ppm.

Ácido hexenurônico = 51 mmol/kg.

Lignina Insolúvel = 0,6 e Lignina Solúvel = 0,78.

Quadro 4C – Z/D(EOP)D pH = 4,0 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	8,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	5,0	-	-	1,0	<b>0,5</b>	0,3
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	6,84	-	1,52	<b>2,28</b>	3,04
pH Inicial	4,0	-	-	-	-	-
pH Final	4,0	4,0	10,5	4,2	<b>4,4</b>	4,4
Alvura A.D. (% ISO)	69,9	78,4	86,6	89,8	<b>91,0</b>	91,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	86,5	<b>87,6</b>	87,9
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>151</b>	-
Lignina insolúvel (%)	0,5	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,17	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	15,1	-	-	-	-	-
Consumo (%)	89,8	92,1	89,8	100	<b>100</b>	100
Número kappa	-	-	1,5	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	851	-	<b>769</b>	-
TOC C (kg/t)	-	4,6	4,0	-	<b>0,7</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>9,2</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>22,2</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,5</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,7</b>	-

Quadro 5C – Z/D(EOP)D pH = 5,5 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	5,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	2,7	-	-	1,0	<b>0,5</b>	0,3
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	6,84	-	1,52	<b>2,28</b>	3,04
pH Inicial	5,5	-	-	-	-	-
pH Final	5,5	4,0	10,6	4,5	<b>4,5</b>	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	68,9	80,2	88,2	90,0	<b>91,0</b>	91,2
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	86,7	<b>87,8</b>	88,2
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>154</b>	-
Lignina insolúvel (%)	0,5	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,18	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	15,2	-	-	-	-	-
Consumo (%)	89,4	92,3	89,2	100	<b>100</b>	100
Número kappa	-	-	1,7	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	831	-	<b>752</b>	-
TOC C (kg/t)	-	4,6	4,0	-	<b>0,7</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>9,2</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>22,2</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,5</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,7</b>	-

Quadro 6C – Z/D(EOP)D pH = 7,0 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	4,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	1,5	-	-	1,0	<b>0,5</b>	0,3
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	6,84	-	1,52	<b>2,28</b>	3,04
pH Inicial	7,0	-	-	-	-	-
pH Final	7,0	4,0	10,6	4,5	<b>4,5</b>	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	68,5	80,1	87,8	90,3	<b>91,0</b>	91,4
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	87,1	<b>87,8</b>	88,3
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>154</b>	-
Lignina insolúvel (%)	0,5	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,21	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	15,5	-	-	-	-	-
Consumo (%)	88,7	89,9	88,2	100	<b>100</b>	100
Número kappa	-	-	1,8	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	808	-	<b>738</b>	-
TOC C (kg/t)	-	4,6	4,1	-	<b>0,7</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>9,2</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>22,2</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,6</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,7</b>	-

Quadro 7C – Z/D(EOP)D pH = 9,0 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	12	<b>12</b>
Temperatura (°C)	55	60	85	84	84	<b>84</b>
Tempo (min)	2	40	40	60	60	<b>60</b>
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	4,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	-	-	1,0	0,5	<b>0,3</b>
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	6,84	-	1,52	2,28	<b>3,04</b>
pH Inicial	9,0	-	-	-	-	-
pH Final	9,0	4,0	10,7	4,5	4,5	<b>4,5</b>
Alvura A.D. (% ISO)	66,0	78,5	87,4	89,7	90,6	<b>91,0</b>
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	86,9	87,6	<b>87,8</b>
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	-	<b>161</b>
Lignina insolúvel (%)	0,5	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,26	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	15,7	-	-	-	-	-
Consumo (%)	87,3	90,4	89,3	100	100	<b>100</b>
Número kappa	-	-	1,9	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	786	-	-	<b>716</b>
TOC C (kg/t)	-	4,5	4,2	-	-	<b>0,8</b>
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	-	<b>9,3</b>
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	-	<b>22,3</b>
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	-	<b>6,6</b>
pH filtrado combinado	-	-	-	-	-	<b>6,7</b>

Quadro 8C – A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D pH = 2,5 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento						
	A <sub>HT</sub>	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	12	10	12	<b>12</b>	12	12
Temperatura (°C)	95	55	60	85	<b>84</b>	84	84
Tempo (min)	120	2	40	40	<b>60</b>	60	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	-	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	-	8,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	8,0	1,8	-	-	<b>1,3</b>	1,0	0,3
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,84	-	<b>0,76</b>	1,52	3,04
pH Inicial	3,1	2,5	-	-	-	-	-
pH Final	3,0	2,5	4,0	10,6	<b>4,5</b>	4,5	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	59,8	-	83,8	89,3	<b>91,0</b>	91,8	92,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	<b>88,4</b>	89,5	89,7
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>137</b>	-	-
Lignina insolúvel (%)	0,45	0,30	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,38	0,08	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	25,1	2,2	-	-	-	-	-
Consumo (%)	-	86,2	91,2	89,8	<b>100</b>	100	100
Número kappa	4,7	-	-	0,3	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	923	-	-	727	<b>688</b>	-	-
TOC C (kg/t)	5,4	-	4,0	4,2	<b>0,6</b>	-	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>14,4</b>	-	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>32</b>	-	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>7,8</b>	-	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,1</b>	-	-

Metais após o estágio ácido (A): Fe = 21, Cu = 0,5, Mn = 2,4, Ca = 184 e Mg = 176 ppm.

Quadro 9C – A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D pH = 4,0 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento						
	A <sub>HT</sub>	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	12	10	12	<b>12</b>	12	12
Temperatura (°C)	95	55	60	85	<b>84</b>	84	84
Tempo (min)	120	2	40	40	<b>60</b>	60	60
Pressão inicial (kPa)	-	1005	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	-	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	1,0	6,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	8,0	-	-	-	<b>1,3</b>	1,0	0,3
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,84	-	<b>0,76</b>	1,52	3,04
pH Inicial	3,1	-	-	-	-	-	-
pH Final	3,0	4,0	4,0	10,7	<b>4,5</b>	4,5	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	59,8	-	84,0	89,1	<b>91,0</b>	91,8	92,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	<b>88,4</b>	89,3	89,7
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>140</b>	-	-
Lignina insolúvel (%)	0,45	0,30	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,38	0,11	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	25,1	2,5	-	-	-	-	-
Consumo (%)	-	85,4	91,3	91,3	<b>100</b>	100	100
Número kappa	4,7	-	-	0,4	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	923	-	-	714	<b>679</b>	-	-
TOC C (kg/t)	5,4	-	4,0	4,2	<b>0,6</b>	-	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>14,4</b>	-	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>32</b>	-	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>7,8</b>	-	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,1</b>	-	-

Quadro 10C – A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D pH = 5,5 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento						
	A <sub>HT</sub>	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	12	10	12	<b>12</b>	12	12
Temperatura (°C)	95	55	60	85	<b>84</b>	84	84
Tempo (min)	120	2	40	40	<b>60</b>	60	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	-	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	2,3	4,5	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	8,0	-	-	-	<b>1,3</b>	1,0	0,3
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,84	-	<b>0,76</b>	1,52	3,04
pH Inicial	3,1	5,5	-	-	-	-	-
pH Final	3,0	5,5	4,0	10,7	<b>4,5</b>	4,5	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	59,8	-	83,4	88,8	<b>91,0</b>	91,7	92,2
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	<b>88,5</b>	89,2	89,6
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>141</b>	-	-
Lignina insolúvel (%)	0,45	0,30	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,38	0,15	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	25,1	3,2	-	-	-	-	-
Consumo (%)	-	86,8	91,2	93,1	<b>100</b>	100	100
Número kappa	4,7	-	-	0,4	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	923	-	-	709	<b>672</b>	-	-
TOC C (kg/t)	5,4	-	4,0	4,2	<b>0,6</b>	-	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>14,4</b>	-	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>32,2</b>	-	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>7,8</b>	-	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,1</b>	-	-

Quadro 11C – A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D pH = 7,0 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento						
	A <sub>HT</sub>	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	12	10	12	<b>12</b>	12	12
Temperatura (°C)	95	55	60	85	<b>84</b>	84	84
Tempo (min)	120	2	40	40	<b>60</b>	60	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	-	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	3,0	3,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	8,0	-	-	-	<b>1,3</b>	1,0	0,3
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,84	-	<b>0,76</b>	1,52	3,04
pH Inicial	3,1	7,0	-	-	-	-	-
pH Final	3,0	7,0	4,0	10,7	<b>4,5</b>	4,5	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	59,8	-	85,2	89,4	<b>91,0</b>	91,9	92,4
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	<b>88,5</b>	89,3	89,5
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>146</b>	-	-
Lignina insolúvel (%)	0,45	0,30	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,38	0,15	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	25,1	3,3	-	-	-	-	-
Consumo (%)	-	86,4	92,3	88,1	<b>100</b>	100	100
Número kappa	4,7	-	-	0,4	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	923	-	-	697	<b>668</b>	-	-
TOC C (kg/t)	5,4	-	4,0	4,2	<b>0,6</b>	-	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>14,2</b>	-	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>32,1</b>	-	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>7,8</b>	-	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,1</b>	-	-

Quadro 12C – A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D pH = 9,0 (polpa pré-O<sub>2</sub>)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento						
	A <sub>HT</sub>	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	12	10	12	<b>12</b>	12	12
Temperatura (°C)	95	55	60	85	<b>84</b>	84	84
Tempo (min)	120	2	40	40	<b>60</b>	60	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	-	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	3,0	3,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	8,0	-	-	-	<b>1,3</b>	1,0	0,3
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,84	-	<b>0,76</b>	1,52	3,04
pH Inicial	3,1	9,0	-	-	-	-	-
pH Final	3,0	9,0	4,0	10,7	<b>4,5</b>	4,5	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	59,8	-	84,7	88,4	<b>90,9</b>	91,7	91,9
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	<b>88,3</b>	89,0	89,1
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>149</b>	-	-
Lignina insolúvel (%)	0,45	0,30	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,38	0,18	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	25,1	3,7	-	-	-	-	-
Consumo (%)	-	85,3	91,1	87,3	<b>100</b>	100	100
Número kappa	4,7	-	-	0,5	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	923	-	-	683	<b>659</b>	-	-
TOC C (kg/t)	5,4	-	4,1	4,2	<b>0,7</b>	-	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>14,2</b>	-	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>32,2</b>	-	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>7,9</b>	-	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,1</b>	-	-

Quadro 13C – Z/D(EOP)D pH = 7,0 (polpa pré-O<sub>2</sub>) – redistribuição do dióxido de cloro

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	4,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	1,5	-	-	1,3	<b>1,0</b>	0,5
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	8,35	-	0,76	<b>1,52</b>	2,28
pH Inicial	7,0	-	-	-	-	-
pH Final	7,0	4,0	10,5	4,5	<b>4,5</b>	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	68,5	80,9	88,1	90,2	<b>91,0</b>	91,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	87,3	<b>87,9</b>	88,5
OX (mg Cl <sup>-</sup> /kg)	-	-	-	-	<b>163</b>	-
Lignina insolúvel (%)	0,5	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,21	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	15,5	-	-	-	-	-
Consumo (%)	88,7	88,3	88,7	100	<b>100</b>	100
Número kappa	-	-	1,6	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	793	-	<b>723</b>	-
TOC C (kg/t)	-	4,9	4,2	-	<b>0,6</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>9,6</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>23,7</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,9</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,8</b>	-

Quadro 14C – Z/D(EOP)D pH = 9,0 (polpa pré-O<sub>2</sub>) - redistribuição do dióxido de cloro

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	4,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	1,5	-	-	1,3	<b>1,0</b>	0,5
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	8,35	-	0,76	<b>1,52</b>	2,28
pH Inicial	9,0	-	-	-	-	-
pH Final	9,0	4,0	10,5	4,5	<b>4,5</b>	4,5
Alvura A.D. (% ISO)	66,0	79,3	87,9	90,4	<b>90,9</b>	91,2
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	87,3	<b>88,0</b>	88,1
OX (mg Cl <sup>-</sup> /kg)	-	-	-	-	<b>156</b>	-
Lignina insolúvel (%)	0,5	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,26	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	15,7	-	-	-	-	-
Consumo (%)	87,3	90,1	90,5	100	<b>100</b>	100
Número kappa	-	-	1,6	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	798	-	<b>722</b>	-
TOC C (kg/t)	-	4,9	4,2	-	<b>0,7</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>9,5</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>22,3</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,8</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,7</b>	-

## APÊNDICE D

Quadro 1D – Resultados médios do branqueamento da polpa marrom (ver Quadro 1) pela seqüência Z/D(EOP)D, com o pH do estágio Z variando de 2,5 a 7,0

Resultados do Branqueamento	pH do Estágio Z			
	2,5	4,0	5,5	7,0
Consumo de Reagentes para 90% ISO (kg/t <sub>sa</sub> ):				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,4	3,4	1,6	0,7
NaOH	24	20	18,5	17,5
O <sub>2</sub>	6	6	6	6
O <sub>3</sub>	4	4	4	4
ClO <sub>2</sub>	15,6	15,6	15,6	15,6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	5	5	5
Características da Polpa a 90% ISO:				
Reversão de Alvura (% ISO)	3,2	3,2	3,2	3,1
OX (mg Cl <sup>-</sup> /kg)	218	221	221	223
Lignina insolúvel após Z (%)	1,15	1,15	1,15	1,15
Lignina solúvel após Z (%)	0,48	0,51	0,52	0,54
Lignina total após Z (%)	1,63	1,66	1,67	1,69
HexA's após Z/D(EOP)D (mmol/kg)	22	22,3	22,5	22,6
Número kappa Z/D(EOP)	1,8	1,9	2,1	2,1
Alvura após Z/D(EOP) (% ISO)	84,0	83,7	83,5	83,0
Viscosidade final (dm <sup>3</sup> /kg)	850	839	831	829
Características do Efluente Combinado:				
TOC (kg C/t <sub>sa</sub> )	18,4	18,4	18,4	18,3
DQO (kg O <sub>2</sub> /t <sub>sa</sub> )	27,1	27,2	27,1	27,2
Cor (kg Pt/t <sub>sa</sub> )	8,1	8,1	8,1	8,1

Quadro 2D – Resultados médios do branqueamento da polpa marrom (ver Quadro 1) pela seqüência A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D, com o pH do estágio Z variando de 2,5 a 7,0

Resultados do Branqueamento	pH do Estágio Z			
	2,5	4,0	5,5	7,0
<b>Consumo de Reagentes para 90% ISO (kg/tsa):</b>				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11	8	8	8
NaOH	23	20,5	20,5	20,0
O <sub>2</sub>	6	6	6	6
O <sub>3</sub>	4	4	4	4
ClO <sub>2</sub>	14,2	14,2	14,2	14,2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	5	5	5
<b>Características da Polpa a 90% ISO:</b>				
Reversão de Alvura (% ISO)	2,6	2,6	2,5	2,5
OX (mg Cl <sup>-</sup> /kg)	174	178	179	171
Lignina insolúvel após Z (%)	1,05	1,05	1,05	1,05
Lignina solúvel após Z (%)	0,12	0,16	0,19	0,19
Lignina total após Z (%)	1,17	1,21	1,24	1,24
HexA's após Z/D(EOP)D (mmol/kg)	6,3	6,7	6,8	6,8
Número kappa Z/D(EOP)	1,3	1,4	1,5	1,6
Alvura após Z/D(EOP) (% ISO)	85,8	85,6	85,6	84,2
Viscosidade final (dm <sup>3</sup> /kg)	802	797	789	781
<b>Características do Efluente Combinado:</b>				
TOC (kg C/tsa)	22,3	22,3	22,1	22,3
DQO (kg O <sub>2</sub> /tsa)	38	38	38,4	38,2
Cor (kg Pt/tsa)	8,3	8,3	8,3	8,3

Quadro 3D – Z/D(EOP)D pH = 2,5 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	12,0	12,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	9,0	-	-	1,0	<b>0,4</b>	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	12,2	-	2,05	<b>3,42</b>	4,79
pH Inicial	2,5	-	-	-	-	-
pH Final	2,5	4,0	10,8	4,0	<b>4,0</b>	4,0
Alvura A.D. (% ISO)	45,7	68,8	84,0	89,3	<b>90,2</b>	91,0
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	86,0	<b>87,0</b>	87,8
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>218</b>	-
Lignina insolúvel (%)	1,15	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,48	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	22,0	-	-	-	-	-
Consumo (%)	92,2	100	100	100	<b>100</b>	100
Número kappa	12,8	-	1,8	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	890	-	<b>850</b>	-
TOC C (kg/t)	-	8,0	7,4	-	<b>3,1</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>18,4</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>27,1</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>8,1</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,9</b>	-

Alvura A.D. (% ISO) = 37,8, Número kappa = 17,0 e Viscosidade (dm<sup>3</sup>/kg) = 1123.

Metais: Fe = 35,9, Cu = 1,9, Mn = 13,9, Ca = 1370 e Mg = 345 ppm

Ácido hexenurônico = 53,2 mmol/kg.

Lignina Insolúvel = 1,3% e Lignina Solúvel = 0,62%.

Quadro 4D – Z/D(EOP)D pH = 4,0 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	8,0	12,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	3,0	-	-	1,0	<b>0,4</b>	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	12,2	-	2,05	<b>3,42</b>	4,79
pH Inicial	4,0	-	-	-	-	-
pH Final	4,0	4,0	10,8	4,0	<b>4,0</b>	4,0
Alvura A.D. (% ISO)	45,0	67,2	83,7	89,0	<b>90,0</b>	91,0
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	86,0	<b>86,8</b>	87,8
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>221</b>	-
Lignina insolúvel (%)	1,15	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,51	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	22,3	-	-	-	-	-
Consumo (%)	91,7	100	100	100	<b>100</b>	100
Número kappa	13,1	-	1,9	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	882	-	<b>839</b>	-
TOC C (kg/t)	-	8,1	7,4	-	<b>3,1</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>18,4</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>27,2</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>8,1</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,9</b>	-

Quadro 5D – Z/D(EOP)D pH = 5,5 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	6,5	12,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	1,2	-	-	1,0	<b>0,4</b>	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	12,2	-	2,05	<b>3,42</b>	4,79
pH Inicial	5,5	-	-	-	-	-
pH Final	5,5	4,0	10,8	4,0	<b>4,0</b>	4,0
Alvura A.D. (% ISO)	44,6	67,0	83,5	89,0	<b>90,0</b>	91,0
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	86,0	<b>86,8</b>	87,8
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>221</b>	-
Lignina insolúvel (%)	1,15	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,52	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	22,5	-	-	-	-	-
Consumo (%)	91,2	100	100	100	<b>100</b>	100
Número kappa	13,2	-	2,1	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	877	-	<b>831</b>	-
TOC C (kg/t)	-	8,0	7,4	-	<b>3,1</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>18,4</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>27,1</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>8,1</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,9</b>	-

Quadro 6D – Z/D(EOP)D pH = 7,0 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento					
	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	10	12	12	<b>12</b>	12
Temperatura (°C)	55	60	85	84	<b>84</b>	84
Tempo (min)	2	40	40	60	<b>60</b>	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	5,5	12,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	0,3	-	-	1,0	<b>0,4</b>	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	12,2	-	2,05	<b>3,42</b>	4,79
pH Inicial	7,0	-	-	-	-	-
pH Final	7,0	4,0	10,8	4,0	<b>4,0</b>	4,0
Alvura A.D. (% ISO)	43,2	67,0	83,0	88,8	<b>89,9</b>	91,0
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	85,7	<b>86,8</b>	87,8
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>223</b>	-
Lignina insolúvel (%)	1,15	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,54	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	22,6	-	-	-	-	-
Consumo (%)	90,3	100	100	100	<b>100</b>	100
Número kappa	13,3	-	2,1	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	-	863	-	<b>829</b>	-
TOC C (kg/t)	-	8,0	7,3	-	<b>3,1</b>	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>18,3</b>	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>27,2</b>	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>8,1</b>	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,9</b>	-

Quadro 7D – A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D pH = 2,5 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento						
	A <sub>HT</sub>	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	12	10	12	<b>12</b>	12	12
Temperatura (°C)	95	55	60	85	<b>84</b>	84	84
Tempo (min)	120	2	40	40	<b>60</b>	60	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	-	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	-	11,0	12,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	7,0	3,0	-	-	<b>1,0</b>	0,4	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	12,2	-	<b>2,05</b>	3,42	4,79
pH Inicial	3,0	2,5	-	-	-	-	-
pH Final	3,0	2,5	4,0	10,8	<b>4,0</b>	4,0	4,0
Alvura A.D. (% ISO)	39,8	48,8	72,4	85,8	<b>90,3</b>	91,0	91,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	<b>87,7</b>	88,4	88,5
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>174</b>	-	-
Lignina insolúvel (%)	1,25	1,05	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,30	0,12	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	31,0	6,3	-	-	-	-	-
Consumo (%)	-	90,8	100	100	<b>100</b>	100	100
Número kappa	13,5	-	-	1,3	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	1070	-	-	858	<b>802</b>	-	-
TOC C (kg/t)	5,6	-	6,7	7,6	<b>2,4</b>	-	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>22,3</b>	-	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>38</b>	-	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>8,3</b>	-	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,3</b>	-	-

Quadro 8D – A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D pH = 4,0 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento						
	A <sub>HT</sub>	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	12	10	12	<b>12</b>	12	12
Temperatura (°C)	95	55	60	85	<b>84</b>	84	84
Tempo (min)	120	2	40	40	<b>60</b>	60	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	-	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	1,0	7,5	12,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	7,0	-	-	-	<b>1,0</b>	0,4	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	12,2	-	<b>2,05</b>	3,42	4,79
pH Inicial	3,0	4,0	-	-	-	-	-
pH Final	3,0	4,0	4,0	10,8	<b>4,0</b>	4,0	4,0
Alvura A.D. (% ISO)	39,8	47,7	70,7	85,6	<b>90,2</b>	91,0	91,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	<b>87,6</b>	88,4	88,5
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>178</b>	-	-
Lignina insolúvel (%)	1,25	1,05	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,30	0,16	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	31,0	6,7	-	-	-	-	-
Consumo (%)	-	89,3	100	100	<b>100</b>	100	100
Número kappa	13,5	-	-	1,4	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	1070	-	-	851	<b>797</b>	-	-
TOC C (kg/t)	5,6	-	6,8	7,6	<b>2,4</b>	-	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>22,3</b>	-	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>38</b>	-	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>8,3</b>	-	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,3</b>	-	-

Quadro 9D – A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D pH = 5,5 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento						
	A <sub>HT</sub>	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	12	10	12	<b>12</b>	12	12
Temperatura (°C)	95	55	60	85	<b>84</b>	84	84
Tempo (min)	120	2	40	40	<b>60</b>	60	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	-	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	2,5	6,0	12,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	7,0	-	-	-	<b>1,0</b>	0,4	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	12,2	-	<b>2,05</b>	3,42	4,79
pH Inicial	3,0	5,5	-	-	-	-	-
pH Final	3,0	5,5	4,0	10,8	<b>4,0</b>	4,0	4,0
Alvura A.D. (% ISO)	39,8	46,3	70,1	85,6	<b>90,0</b>	91,0	91,2
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	<b>87,5</b>	88,4	88,5
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>179</b>	-	-
Lignina insolúvel (%)	1,25	1,05	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,30	0,19	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	31,0	6,8	-	-	-	-	-
Consumo (%)	-	88,4	100	100	<b>100</b>	100	100
Número kappa	13,5	-	-	1,5	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	1070	-	-	844	<b>789</b>	-	-
TOC C (kg/t)	5,6	-	6,7	7,7	<b>2,1</b>	-	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>22,1</b>	-	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>38,4</b>	-	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>8,3</b>	-	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,3</b>	-	-

Quadro 10D – A<sub>HT</sub>Z/D(EOP)D, pH = 7,0 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento						
	A <sub>HT</sub>	Z/D		(EOP)	D		
Consistência (%)	12	12	10	12	<b>12</b>	12	12
Temperatura (°C)	95	55	60	85	<b>84</b>	84	84
Tempo (min)	120	2	40	40	<b>60</b>	60	60
Pressão inicial (kPa)	-	-	-	200	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	5,0	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	6,0	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/t)	-	4,0	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	3,0	5,0	12,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	7,0	-	-	-	<b>1,0</b>	0,4	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	12,2	-	<b>2,05</b>	3,42	4,79
pH Inicial	3,0	7,0	-	-	-	-	-
pH Final	3,0	7,0	4,0	10,8	<b>4,0</b>	4,0	4,0
Alvura A.D. (% ISO)	39,8	46,2	69,6	84,2	<b>90,1</b>	91,0	91,2
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	<b>87,6</b>	88,4	88,5
OX (mg Cl/kg)	-	-	-	-	<b>171</b>	-	-
Lignina insolúvel (%)	1,25	1,05	-	-	-	-	-
Lignina solúvel (%)	0,30	0,19	-	-	-	-	-
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	31,0	6,8	-	-	-	-	-
Consumo (%)	-	86,1	100	100	<b>100</b>	100	100
Número kappa	13,5	-	-	1,6	-	-	-
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	1070	-	-	838	<b>781</b>	-	-
TOC C (kg/t)	5,6	-	6,7	7,6	<b>2,3</b>	-	-
TOC C (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>22,3</b>	-	-
DQO O <sub>2</sub> (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>38,2</b>	-	-
Cor Pt (kg/t) filtrado combinado	-	-	-	-	<b>8,3</b>	-	-
pH filtrado combinado	-	-	-	-	<b>6,2</b>	-	-

## APÊNDICE E

Quadro 1E – Resultados da ozonólise, medida após extração simples (10% cst, 60 °C, 90 min, pH 11,0), de uma polpa marrom de eucalipto não-tratada (Z/E) e pré-tratada com ácido (A<sub>HT</sub>Z/E)

Resultado	Polpa Marrom - Z/E				Polpa Marrom Tratada com A* - A <sub>HT</sub> Z/E			
	2,5	4,0	5,5	7,0	2,5	4,0	5,5	7,0
<b>pH da Ozonólise</b>								
Kappa Original	17	17	17	17	13,5	13,5	13,5	13,5
Visc. Original (dm <sup>3</sup> /kg)	1123	1123	1123	1123	1070	1070	1070	1070
Alvura Original (% ISO)	37,8	37,8	37,8	37,8	39,8	39,8	39,8	39,8
HexA's Original (mmol/kg)	53,2	53,2	53,2	53,2	31	31	31	31
HexA's Original (%)	31	31	31	31	23	23	23	23
Lignina Original (%)	69	69	69	69	77	77	77	77
N <sup>o</sup> kappa após E	11,7	12	12,1	12,3	9,4	10,3	10,5	11
Viscosidade após E (dm <sup>3</sup> /kg)	1037	1009	992	978	922	891	887	871
Alvura após E (% ISO)	42,9	42,7	42,3	41,9	47,3	46,9	45,7	45,5
HexA's após Z (mmol/kg)	22	22,3	22,5	22,6	6,3	6,7	6,8	6,8
Delta kappa (ud kappa)	5,3	5	4,9	4,7	4,1	3,2	3	2,5
Delta Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	86	114	131	145	148	179	183	199
Delta Alvura (% ISSO)	5,1	4,9	4,5	4,1	7,5	7,1	5,9	5,7
Delta HexA's (mmol/kg)	31,2	30,9	30,7	30,6	24,7	24,3	24,2	24,2
Eficiência (udK/kg O <sub>3</sub> )	1,33	1,25	1,23	1,18	1,03	0,80	0,75	0,63
Seletividade (ud K/ud) Visc. (dm <sup>3</sup> /kg)	0,062	0,044	0,037	0,032	0,028	0,018	0,016	0,013

\* 10% cst, 95 °C, 120 min, pH 3.

Quadro 2E – Conteúdo de metais, medido nas polpas marrons e pré-O<sub>2</sub> normais e pré-tratadas com um estágio de hidrólise ácida a quente (10% cst, 95 °C, 120 min, pH 3)

Metal (mg/kg polpa)	Polpa pré-O <sub>2</sub>		Polpa Marrom	
	Normal	Tratada com A	Normal	Tratada com A <sub>HT</sub>
Fe	26	21	35,9	27,4
Mn	9,3	2,4	13,9	5,8
Cu	0,8	0,5	1,9	1,2
Ca	352	184	1370	408
Mg	327	176	345	121

Quadro 3E – Resultados da ozonólise, medida após Z/D(EOP), de uma polpa pré-O<sub>2</sub> e outra marrom de eucalipto (Ref.: Quadros 1C-4C e 3D-6D)

Resultados	Polpa pré-O <sub>2</sub> - Z/D(EOP)				Polpa Marrom - Z/D(EOP)			
	2,5	4,0	5,5	7,0	2,5	4,0	5,5	7,0
<b>pH da Ozonólise</b>								
Kappa Original	9,4	9,4	9,4	9,4	17	17	17	17
Visc Original (dm <sup>3</sup> /kg)	992	992	992	992	1123	1123	1123	1123
Alvura Original (% ISO)	56,2	56,2	56,2	56,2	37,8	37,8	37,8	37,8
HexA's Original (mmol/kg)	51	51	51	51	53,2	53,2	53,2	53,2
Kappa Devido à Lignina	4,3	4,3	4,3	4,3	11,7	11,7	11,7	11,7
HexA's Original (%)	54	54	54	54	31	31	31	31
Lignina Original (%)	46	46	46	46	69	69	69	69
N <sup>o</sup> kappa após (EOP)	1,3	1,5	1,7	1,8	1,8	1,9	2,1	2,1
Viscosidade após (EOP) (dm <sup>3</sup> /kg)	861	851	831	808	890	882	877	863
Alvura após (EOP) (% ISO)	85,9	86,6	88,2	87,8	84	83,7	83,5	83
HexA's após Z/D(EOP) (mmol/kg)	15	15,1	15,2	15,5	22	22,3	22,5	22,6
Delta kappa (ud kappa)	8,1	7,9	7,7	7,6	15,2	15,1	14,9	14,9
Delta Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	131	141	161	184	233	241	246	260
Delta Alvura (% ISO)	29,7	30,4	32	31,6	46,2	45,9	45,7	45,2
Delta HexA's (mmol/kg)	36	35,9	35,8	35,5	31,2	30,9	30,7	30,6
Eficiência (udK/kg) ClO <sub>2</sub> ativo*	0,75	0,73	0,71	0,70	0,94	0,93	0,92	0,92
Seletividade (ud K /ud) Visc. (dm <sup>3</sup> /kg)	0,062	0,056	0,048	0,041	0,065	0,063	0,061	0,057

\* 1 kg O<sub>3</sub> = 1 kg ClO<sub>2</sub> ativo.

Quadro 4E – Resultados da ozonólise, medida após A<sub>HT</sub>Z/D(EOP), de uma polpa pré-O<sub>2</sub> e outra marrom de eucalipto (Ref.: Quadros 5C-8C e 7D-10D)

Resultados	Polpa pré-O <sub>2</sub> Tratada com A <sub>HT</sub> - A <sub>HT</sub> Z/D(EOP)				Polpa Marrom Tratada com A <sub>HT</sub> - A <sub>HT</sub> Z/D(EOP)			
	2,5	4,0	5,5	7,0	2,5	4,0	5,5	7,0
<b>pH da Ozonólise</b>								
Kappa Original	4,7	4,7	4,7	4,7	13,5	13,5	13,5	13,5
Visc Original (dm <sup>3</sup> /kg)	923	923	923	923	1070	1070	1070	1070
Alvura Original (% ISO)	59,8	59,8	59,8	59,8	39,8	39,8	39,8	39,8
HexA's Original (mmol/kg)	25,1	25,1	25,1	25,1	31	31	31	31
HexA's Original (%)	53	53	53	53	23	23	23	23
Lignina Original (%)	47	47	47	47	77	77	77	77
Nº kappa após (EOP)	0,3	0,4	0,4	0,4	1,3	1,4	1,5	1,6
Viscosidade após (EOP) (dm <sup>3</sup> /kg)	727	714	709	697	858	851	844	838
Alvura após (EOP) (% ISO)	89,3	89,1	88,8	89,4	85,8	85,6	85,6	84,2
HexA's após Z/D(EOP) (mmol/kg)	2,2	2,5	3,2	3,3	6,3	6,7	6,8	6,8
Delta kappa (ud kappa)	4,4	4,3	4,3	4,3	12,2	12,1	12	11,9
Delta Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	196	209	214	226	212	219	226	232
Delta Alvura (% ISO)	29,5	29,3	29	29,6	46	45,8	45,8	44,4
Delta HexA's (mmol/kg)	22,9	22,6	21,9	21,8	24,7	24,3	24,2	24,2
Eficiência (udK/kg) ClO <sub>2</sub> ativo*	0,41	0,40	0,40	0,40	0,75	0,75	0,74	0,73
Seletividade (ud K /ud) Visc. (dm <sup>3</sup> /kg)	0,023	0,021	0,02	0,019	0,057	0,055	0,053	0,051

\* 1 kg O<sub>3</sub> = 1 kg ClO<sub>2</sub> ativo.

Quadro 5E – Z/E pH = 2,5 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento	
	Z/E	
Consistência (%)	12	10
Temperatura (°C)	55	60
Tempo (min)	2	90
O <sub>3</sub> (kg/t.s.a)	4,0	-
NaOH (kg/t.s.a)	-	10,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t.s.a)	9,0	-
pH Inicial	2,5	-
pH Final	2,5	11,0
Alvura A.D. (% ISO)	45,7	42,9
Consumo (%)	92,2	-
Número kappa	12,8	11,7
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	1037

Quadro 6E – Z/E pH = 4,0 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento	
	Z/E	
Consistência (%)	12	10
Temperatura (°C)	55	60
Tempo (min)	2	90
O <sub>3</sub> (kg/t.s.a)	4,0	-
NaOH (kg/t.s.a)	-	6,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t.s.a)	3,0	-
pH Inicial	4,0	-
pH Final	4,0	11,0
Alvura A.D. (% ISO)	45,0	42,7
Consumo (%)	91,7	-
Número kappa	13,1	12,0
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	1009

Quadro 7E – Z/E pH = 5,5 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento	
	Z/E	
Consistência (%)	12	10
Temperatura (°C)	55	60
Tempo (min)	2	90
O <sub>3</sub> (kg/t.s.a)	4,0	-
NaOH (kg/t.s.a)	-	5,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t.s.a)	1,2	-
pH Inicial	5,5	-
pH Final	5,5	11,0
Alvura A.D. (% ISO)	44,6	42,3
Consumo (%)	91,2	-
Número kappa	13,2	12,1
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	992

Quadro 8E – Z/E pH = 7,0 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento	
	Z/E	
Consistência (%)	12	10
Temperatura (°C)	55	60
Tempo (min)	2	90
O <sub>3</sub> (kg/t.s.a)	4,0	-
NaOH (kg/t.s.a)	-	4,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t.s.a)	0,3	-
pH Inicial	7,0	-
pH Final	7,0	11,0
Alvura A.D. (% ISO)	43,2	41,9
Consumo (%)	90,3	-
Número kappa	13,3	12,3
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	-	978

Quadro 9E – A<sub>HT</sub>Z/E pH = 2,5 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento		
	A <sub>HT</sub>	Z/E	
Consistência (%)	10	12	10
Temperatura (°C)	95	55	60
Tempo (min)	120	2	90
O <sub>3</sub> (kg/t.s.a)	-	4,0	-
NaOH (kg/t.s.a)	-	-	10,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t.s.a)	7,0	3,0	-
pH Inicial	3,0	2,5	-
pH Final	3,0	2,5	11,0
Alvura A.D. (% ISO)	39,8	48,8	47,3
Consumo (%)	-	90,8	-
Número kappa	13,5	-	9,4
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	1070	-	922

Quadro 10E – A<sub>HT</sub>Z/E pH = 4,0 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento		
	A <sub>HT</sub>	Z/E	
Consistência (%)	10	12	10
Temperatura (°C)	95	55	60
Tempo (min)	120	2	90
O <sub>3</sub> (kg/t.s.a)	-	4,0	-
NaOH (kg/t.s.a)	-	1,0	6,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t.s.a)	7,0	-	-
pH Inicial	3,0	4,0	-
pH Final	3,0	4,0	11,0
Alvura A.D. (% ISO)	39,8	47,7	46,9
Consumo (%)	-	89,3	-
Número kappa	13,5	-	10,3
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	1070	-	891

Quadro 11E – A<sub>HT</sub>Z/E pH = 5,5 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento		
	A <sub>HT</sub>	Z/E	
Consistência (%)	10	12	10
Temperatura (°C)	95	55	60
Tempo (min)	120	2	90
O <sub>3</sub> (kg/t.s.a)	-	4,0	-
NaOH (kg/t.s.a)	-	2,5	4,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t.s.a)	7,0	-	-
pH Inicial	3,0	5,5	-
pH Final	3,0	5,5	11,0
Alvura A.D. (% ISO)	39,8	46,3	45,7
Consumo (%)	-	88,4	-
Número kappa	13,5	-	10,5
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	1070	-	887

Quadro 12E – A<sub>HT</sub>Z/E pH = 7,0 (polpa marrom)

Condição e Resultado	Estágio de Branqueamento		
	A <sub>HT</sub>	Z/E	
Consistência (%)	10	12	10
Temperatura (°C)	95	55	60
Tempo (min)	120	2	90
O <sub>3</sub> (kg/t.s.a)	-	4,0	-
NaOH (kg/t.s.a)	-	3,0	4,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t.s.a)	7,0	-	-
pH Inicial	3,0	7,0	-
pH Final	3,0	7,0	11,0
Alvura A.D. (% ISO)	39,8	46,2	45,5
Consumo (%)	-	86,1	-
Número kappa	13,5	-	11,0
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	1070	-	871