

MARCELO RODRIGUES DA SILVA

**ESTUDO LABORATORIAL E INDUSTRIAL DO ESTÁGIO DE HIDRÓLISE  
ÁCIDA NO BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

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  
2001

MARCELO RODRIGUES DA SILVA

**ESTUDO LABORATORIAL E INDUSTRIAL DO ESTÁGIO DE HIDRÓLISE  
ÁCIDA NO BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

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: 13 de agosto de 2001.

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Conselheiro)

---

Prof. Rubens Chaves de Oliveira  
(Conselheiro)

---

Dra. Ana Márcia M. L. Carvalho

---

Prof. Cláudio Mudado Silva

---

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)



## 1. INTRODUÇÃO

Na década passada, o meio técnico-científico do setor de celulose e papel, tinha como um dos principais alvos de estudos, as causas da variação da branqueabilidade entre diferentes polpas. O tipo de madeira, as diferentes tecnologias de cozimento e sistemas de lavagens eram as principais causas avaliadas. Até então, havia muita controvérsia e dúvidas sobre o que realmente influenciava a propriedade de branqueabilidade da polpa marrom. Por exemplo, qual a influência da estrutura da lignina residual na branqueabilidade da polpa? Qual o kappa ideal para se terminar um cozimento? Qual o limite de arraste de matéria orgânica dissolvida para a planta de branqueamento?

Em 1995, descobriu-se que os ácidos hexenurônicos (AHex) poderiam ser gerados durante cozimentos alcalinos e que esses possuíam a propriedade de consumir reagentes químicos do branqueamento. Nessa mesma época, foi sugerida a hidrólise ácida a quente para removê-los. Desta descoberta, surgiram algumas explicações para os problemas de branqueabilidade de diferentes polpas, além de elucidações para os problemas de reversão de alvura e incrustações à base de oxalato de cálcio.

Embora a hidrólise ácida possa remover a quase totalidade dos AHex, ainda existem dúvidas quanto à melhor forma de utilizá-la no processo de branqueamento, especialmente de polpa kraft de eucalipto. Por exemplo, a hidrólise ácida melhora a branqueabilidade da polpa? Qual o impacto na

qualidade da polpa? Qual o desempenho da hidrólise ácida numa planta de branqueamento com um estágio de ozônio, OZD(PO)?

O objetivo deste estudo foi avaliar, em nível industrial e laboratorial, a utilização da hidrólise ácida no branqueamento de polpa de eucalipto, considerando os seguintes aspectos: 1) as condições ótimas para implementá-lo; 2) seu impacto no branqueamento ECF e TCF; 3) sua implementação numa seqüência de branqueamento industrial de 1.300 t/d; e 4) sua influência nas propriedades físico-químicas e morfológicas da polpa branqueada.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### **2.1. Comportamento de ácidos hexenurônicos durante o branqueamento**

Por causa de sua estrutura química, que inclui duplas ligações, os AHex podem reagir com vários oxidantes convencionalmente utilizados no branqueamento. Após serem oxidados, os AHex são subseqüentemente hidrolisados em estágios alcalinos da seqüência de branqueamento (TELEMAN et al., 1996). O Quadro 1 ilustra como os vários estágios de branqueamento afetam o teor de AHex da polpa kraft (BUCHERT et al., 1995).

Quadro 1 - Efeito de diferentes estágios de branqueamento no teor de AHex e alvura de polpa kraft (BUCHERT et al., 1995)

Seqüência	AHex (mmol/100 mol de xilose)	Alvura (% ISO)
Q	5,6	32,6
QO	5,6	49,8
QOQP	5,4	75,5
QOQPPP	5,1	82,2
QOQZ	1,5	62,5
QOQDEDED	0,5	88,1

Os AHex 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 AHex (4-6 mol por 100 mol de xilose), o que confirma que os AHex são estáveis em relação ao peróxido. Contudo, eles são degradados pelo dióxido de cloro e pelo ozônio, que são reagentes de branqueamento eletrofílicos (VUORINEN et al., 1996). Os AHex têm se mostrado tão reativos quanto a lignina para com os reagentes de branqueamento eletrofílicos (VUORINEN et al., 1997).

### 2.1.1. Reações com dióxido de cloro

Os AHex são degradados pelo dióxido de cloro (BUCHERT et al., 1995; TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997), o que minimiza sua contribuição ao teor de organoclorados na polpa branqueada (TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997). Os principais produtos da degradação dos AHex pelo dióxido de cloro são os ácidos dicarboxílicos clorados e não-clorados, sendo os principais os ácidos tetrárico, pentárico, 2-cloro-2-deoxipentárico e o 3-deoxi-3,3-dicloro-2-oxohexárico (Figura 1) (VUORINEN et al., 1997). De modo geral, a soma desses compostos corresponde à quantidade de AHex consumida durante a reação com o dióxido de cloro, sendo a intensidade de formação bastante influenciada pelo pH do meio reacional.



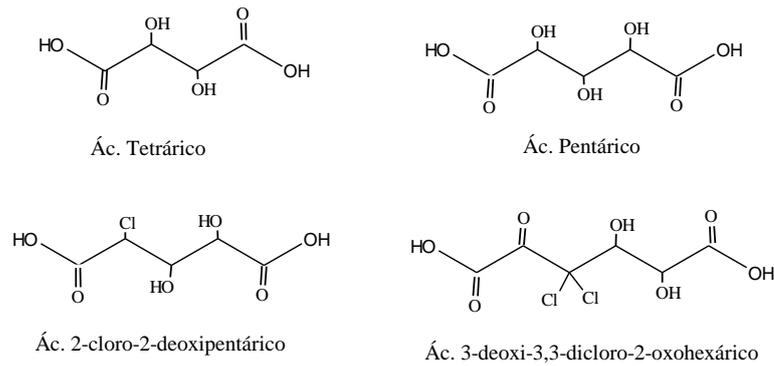


Figura 1 - Principais produtos da reação entre os AHex e o dióxido de cloro (VUORINEN et al., 1997).

## 2.1.2. Reações com ozônio

O ozônio, por ser um reagente altamente eletrofílico, ataca os sítios de alta densidade eletrônica na estrutura dos AHex. Para as reações com ozônio, existem dois diferentes mecanismos de oxidação dos AHex, que dão origem ao ácido oxálico, à dialdose e aos derivados de ácidos urônicos (Figura 2) (VUORINEN et al., 1997).

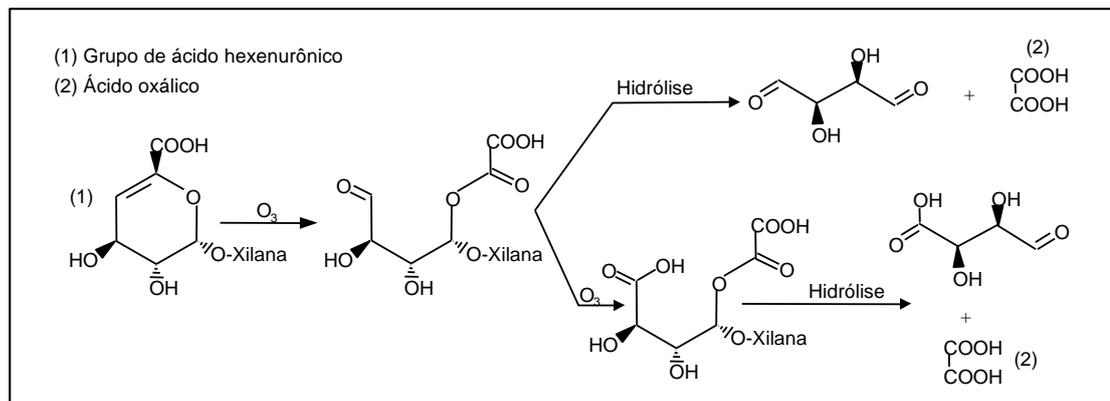


Figura 2 - Formação de ácido oxálico (2) pela degradação de ácidos hexenu-rônicos (1) com ozônio (VUORINEN et al., 1997).

O ácido oxálico reage com íons de cálcio, formando sais insolúveis de oxalato de cálcio. Incrustações à base de oxalato de cálcio trazem sérias conseqüências ao processo de produção de celulose branqueada, especialmente àquelas com circuitos de água parcialmente fechados. O ácido oxálico é proveniente das reações de oxidação da lignina e dos AHex, mas as reações com a lignina são a principal fonte durante o branqueamento da polpa celulósica (ELSANDER et al., 2000).

## 2.2. Remoção de ácidos hexenurônicos

A existência de ligações covalentes entre a lignina residual e os carboidratos em polpa kraft (Figura 3), tem sido proposta como a responsável, pelo menos em parte, pela baixa velocidade de deslignificação encontrada na fase final do cozimento kraft e também pela baixa

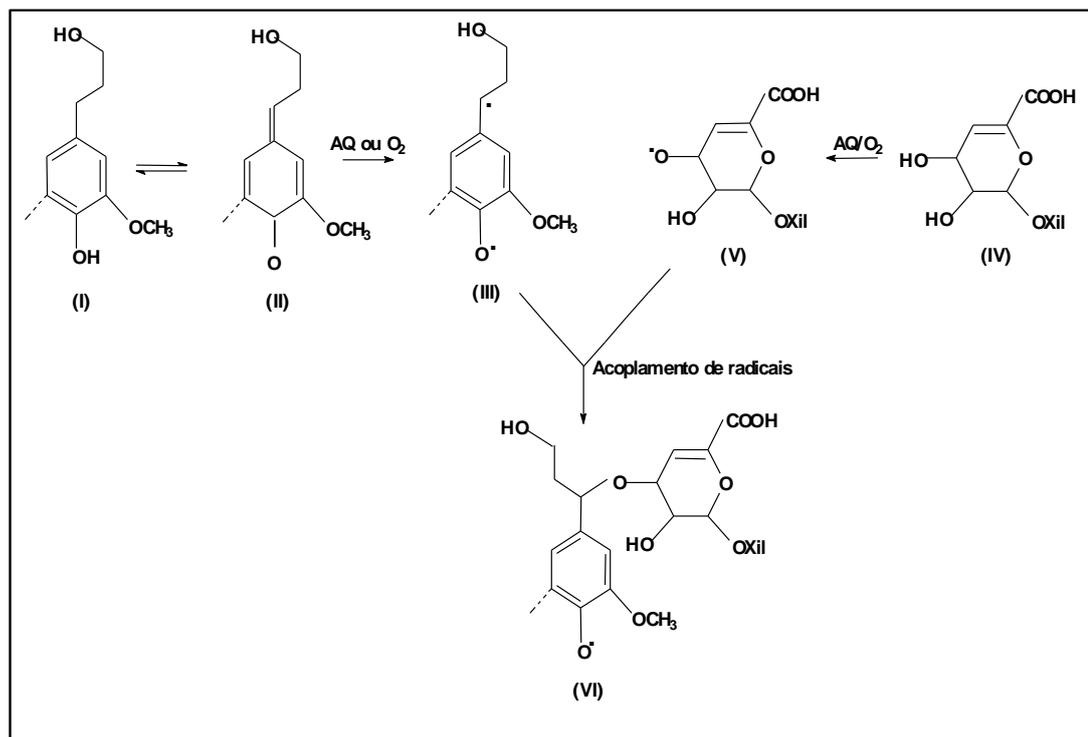


Figura 3 - Formação de ligação covalente entre AHex e a lignina, conforme proposto por JIANG et al. (2000b). (I) lignina, (II) quinona metídeo, (III) e (V)

## radicais intermediários, (IV) AHex e (VI) produto contendo ligação covalente.

branqueabilidade de certas polpas kraft (JIANG et al., 2000b). Partindo do pressuposto de que a lignina residual de polpas kraft está ligada aos carboidratos por meio de ligações de éter e que estas ligações são mais ou menos instáveis durante a hidrólise ácida, um tratamento ácido pode melhorar a deslignificação e aumentar a branqueabilidade da polpa (JIANG et al., 2000a).

Um tratamento ácido suave da polpa kraft marrom ou pré-deslignificada com  $O_2$  remove de 20 a 60 mmol/kg de AHex e leva à redução de 2 a 7 unidades do número kappa, dependendo do tipo de polpa (VUORINEN et al., 1996). Uma experiência industrial na Finlândia mostrou uma redução de número kappa no estágio ácido de 3,5 unidades, em média, correspondendo à remoção de 70% dos AHex (SILTALA et al., 1998). Em outra experiência industrial finlandesa, a utilização do estágio ácido reduziu 2,5 unidades no número kappa, com uma redução de 24,8 mmol/kg de AHex (OLAVI et al., 1999). Em fábrica brasileira de polpa kraft de eucalipto, o estágio ácido localizado após a pré-deslignificação com  $O_2$  resultou em redução média de número kappa de 2,4 unidades (RATNIEKS et al., 2000). Neste caso, os autores não reportaram a redução equivalente no teor de AHex.

Os dois principais produtos identificados nos filtrados de um estágio ácido foram o ácido 2-furóico e o 5-formil-2-furóico, derivados da degradação dos AHex (VUORINEN et al., 1996). Não foram identificados produtos de degradação provenientes da lignina, o que confirma que a queda do número kappa durante a hidrólise ácida se deve à degradação dos AHex presentes nas xilanas, e não à remoção de lignina.

A quantidade de derivados furanos produzidos durante a hidrólise ácida da polpa correspondeu diretamente à diminuição no número kappa, tanto nas polpas marrons quanto nas polpas pré-deslignificadas com  $O_2$  (VUORINEN et al., 1996).

A hidrólise ácida pode ser realizada em estágio simples ou duplo (RATNIEKS et al., 1997) em polpa marrom, ou após a pré-deslignificação com O<sub>2</sub> (VUORIENEN et al., 1996). A pressurização do estágio ácido aumenta ainda mais a branqueabilidade da polpa (UCHIDA et al., 1999). As condições do primeiro estágio de dioxidação de seqüências ECF podem ser ajustadas (pH baixo, temperatura alta e tempo de reação prolongado) para incorporar os benefícios do estágio ácido (LACHENAL e CHIRAT, 2000).

### 2.3. Impacto sobre a branqueabilidade

Considerando que os AHex respondem por uma certa fração do número kappa, sua remoção da polpa representa economia de reagentes químicos durante o branqueamento, e esta economia é proporcional à quantidade de AHex presente na polpa. No entanto, o teor de AHex não pode ser utilizado indiscriminadamente como um indicador de branqueabilidade. A análise deve ser feita entre polpas oriundas de um mesmo processo de cozimento, uma vez que já foi demonstrado que a branqueabilidade depende do tipo de cozimento (GELLERSTEDT e AL-DAJANI, 1997). Pode-se observar no Quadro 2, que uma polpa soda, praticamente livre de AHex, apresenta branqueabilidade inferior a uma polpa kraft que contém 25 mmol/kg de AHex. Por outro lado, uma polpa

Quadro 2 - Teores de AHex e branqueabilidades de polpas produzidas por diferentes processos de polpação e branqueadas pelo mesmo

processo e com dosagens de reagentes similares (GELLERSTEDT e AL-DAJANI, 1997)

Cozimento	Nº Kappa	Ác. Hexen. (mmol/kg)	Alvura (% ISO)
Kraft Conv.	25,5	22,7	89,5
Lo-Solids®	21,0	15,3	88,1
Soda	25,0	0,5	89,1
Soda-AQ	21,0	3,7	85,1
Polissulfeto	24,2	4,6	88,9

## Kraft polissulfeto, praticamente livre de AHex, apresentou branqueabilidade similar à da polpa kraft convencional.

Os grupos de AHex estão presentes em polpas kraft de fibra curta em quantidades suficientemente altas para consumir uma quantidade expressiva de dióxido de cloro (JIANG et al., 2000b). Os autores verificaram que cerca de 5,5 mmol/100g de AHex na polpa seriam responsáveis pelo consumo de 11 mmol ClO<sub>2</sub>/100 g de polpa kraft convencional de bétula. (JIANG et al., 2000a). A remoção dos AHex da polpa kraft de fibra curta antes do branqueamento pode levar a uma economia significativa de dióxido de cloro. As economias são menores para polpas de fibra longa, uma vez que estas contêm um número menor de AHex (SJÖSTRÖM, 1993). A adição de uma hidrólise ácida antes da seqüência de branqueamento ODED resultou em economia de 18 kg/t de cloro ativo para produzir polpa de bétula com alvura final de 88% ISO, o que representa uma economia média de dois equivalentes de dióxido de cloro para cada equivalente de AHex removido (VUORINEN et al., 1996). Em outro estudo (BUCHERT et al., 1995), foi demonstrado que o uso de um tratamento ácido para remoção seletiva dos AHex de polpa kraft de fibra curta resultou em redução de consumo de ClO<sub>2</sub> de 6,8 kg/t.

Recentemente, foi sugerido que a hidrólise ácida da polpa aumenta o conteúdo de grupos fenólicos livres da lignina residual presente na polpa (UCHIDA et al., 1999). Em razão dessa alteração química da lignina, a polpa pré-tratada com ácido responde melhor ao branqueamento com dióxido de cloro.

O tratamento ácido pode ser usado em seqüências isentas de reagentes à base de cloro (TCF), para remover metais de transição e melhorar a eficiência do branqueamento com peróxido ou ozônio (BOUCHARD et al., 1995; LAPIERRE et al., 1997). A branqueabilidade de uma polpa por processos TCF é negativamente influenciada pelo seu teor de metais de transição, que promovem a degradação de reagentes oxidativos derivados de oxigênio. Estes metais estão ligados aos grupos carboxílicos em polpa kraft (DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997). A hidrólise ácida reduz o número de sítios de ligação dos metais de transição por meio da remoção dos AHex, minimizando o conteúdo de metais na polpa e, conseqüentemente, aumentando a eficiência do branqueamento com oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio.

Tem sido postulado que dois estágios de ozonólise e dois estágios de peroxidação são necessários para produzir uma polpa kraft de bétula completamente branqueada. Porém, se a polpa é hidrolisada de forma seletiva com ácido, o segundo estágio de ozonólise e de peroxidação, como também o uso de quelantes, tornam-se desnecessários (VUORINEN et al., 1996). Esta conclusão foi obtida quando se comparou a seqüência (OQ)ZPZP com as seqüências (AO)ZP e (OA)ZP. A realização de estágio ácido antes do branqueamento TCF, pela seqüência O(ZQ)(OP)(ZQ)(PO), permitiu uma redução de 20% na carga de peróxido para produzir polpa de maior alvura final (SILTALA et al., 1998).

A remoção dos AHex antes de uma ozonólise resulta em economia significativa de ozônio, uma vez que este reagente oxida os AHex. Os ácidos furanocarboxílicos formados durante a hidrólise ácida podem consumir ozônio, portanto, a redução em seu consumo depende da eficiência de lavagem entre os estágios de hidrólise e de ozonólise. A redução teórica no consumo de ozônio, devido à hidrólise ácida, é de 2,5 kg/tas de polpa kraft de bétula (VUORINEN et al., 1996). Por outro lado, tem sido postulado que os ácidos furanocarboxílicos produzidos no estágio de hidrólise ácida não consomem dióxido de cloro (HENRICSON, 1997).

## **2.4. Impacto sobre a qualidade da polpa**

### **2.4.1. Viscosidade**

O uso de um estágio ácido brando é favorecido pela sua seletividade. O estágio ácido pode ser localizado antes ou após a deslignificação com oxigênio, sem grandes prejuízos para o rendimento e a viscosidade, tanto para madeiras de fibra longa como curta (VUORINEN et al., 1996). A seletividade da hidrólise mostrou-se alta para uma polpa kraft de bétula. Para remoção de 90% dos AHex sob condições otimizadas, o número kappa diminuiu em cerca de 5,5 unidades, enquanto a viscosidade decresceu apenas 50-60 dm<sup>3</sup>/kg. Polpas diferentes podem se comportar diferentemente. A viscosidade de uma polpa pré-branqueada com oxigênio decresceu somente de 20 a 25 dm<sup>3</sup>/kg, enquanto o número kappa foi reduzido em cinco unidades (VUORINEN et al., 1996). No entanto, uma queda de 240 dm<sup>3</sup>/kg na viscosidade foi reportada quando uma polpa de bétula foi submetida a um tratamento ácido industrial (SILTALA et al., 1998). Os autores atribuíram essa queda à dificuldade de atingir um regime ótimo de escoamento, no interior da torre de estocagem que foi adaptada para a realização do estágio ácido.

Um estágio ácido após a pré-deslignificação com O<sub>2</sub> de polpa kraft de eucalipto leva à redução de 20 dm<sup>3</sup>/kg de viscosidade para cada unidade de número kappa reduzida, portanto este é um processo de alta seletividade (RATNIEKS et al., 2000).

### **2.4.2. Resistências físico-mecânicas**

A utilização do estágio ácido leva à redução da flexibilidade das fibras, comprovada pelo desenvolvimento da densidade com o menor tempo de refino (VUORINEN et al., 1996). Em um mesmo nível de densidade, o índice de tração não foi alterado pelo estágio ácido, o que significa que não houve nenhuma mudança na força de entrelaçamento entre as fibras (VUORINEN et al., 1996). Em um mesmo valor de índice de tração, o índice de rasgo foi reduzido, ligeiramente, devido à hidrólise ácida. Esta pequena queda no índice de rasgo pode ser explicada pela menor viscosidade das polpas

tratadas pela hidrólise ácida (VUORINEN et al., 1996). Uma polpa branqueada após um estágio ácido industrial apresentou índice de rasgo 6% menor que o de uma polpa que não foi submetida à hidrólise (SILTALA et al., 1998), quando as duas foram comparadas ao mesmo índice de tração (50 N.m/g). Os autores atribuíram esta diferença à hidrólise de uma fração dos carboidratos. A incorporação de um estágio ácido resultou em um aumento de 10% na resistência à tração a 30°SR de polpa kraft branqueada de eucalipto (RATNIEKS et al., 1997).

### 2.4.3. Reversão de alvura

Os AHex, por meio de sua estrutura que contém ligações duplas conjugadas, afetam negativamente a estabilidade de alvura de polpas kraft (BUCHERT et al., 1997), sendo a hidrólise ácida um método efetivo para minimizar a reversão de alvura de polpa kraft branqueada (VUORINEN et al., 1996). Essa melhoria é atribuída à eliminação das duplas ligações conjugadas presentes nos AHex (BUCHERT et al., 1997) e à remoção de metais complexados com os AHex da polpa (JIANG et al., 2000a). As polpas de bétula tratadas com ozônio e dióxido de cloro apresentam menores níveis de grupos carboxílicos e são mais estáveis contra a reversão que aquelas branqueadas somente com peróxido, por exemplo (BUCHERT et al., 1996). A redução nos níveis de grupos carboxílicos pode ser atribuída à degradação dos AHex, pelo ozônio e dióxido de cloro, conforme mostrado no Quadro 3.

Quadro 3 - Efeito de diferentes reagentes sobre a reversão de alvura (BUCHERT et al, 1996)

Tratamento	Alvura (% ISO)	Grupos COOH (mmol/kg)	NCP <sup>1</sup>
O	51,4	136	33,5
OQP	76,6	139	33,5
ODE	69,5	124	29,0
OAZE	66,6	103	15,2

<sup>1</sup> NCP = número de cor posterior (80°C, 80 % RH e 72 horas).

A implantação de estágio ácido em fábrica de polpa kraft branqueada de eucalipto foi responsável por uma queda no número de cor posterior de 0,35 para 0,25 (RATNIEKS et al., 2000).

A alta reversão de alvura das polpas kraft TCF, especialmente as de fibra curta, é um fato conhecido e bem documentado. Uma fração significativa dessa reversão pode ser derivada dos AHex presentes na polpa, o que significa que, geralmente, não é possível produzir polpas TCF com uma alta estabilidade de alvura, sem remover esses ácidos. Esta remoção pode ser realizada quer seja por uma hidrólise ácida ou pelo uso de reagentes eletrofílicos de branqueamento, como perácidos e ozônio (VUORINEN et al, 1996).

## **2.5. Impacto no processo**

### **2.5.1. Rendimento**

Existe o risco de uma perda significativa de rendimento e viscosidade da polpa, se condições inapropriadas forem utilizadas no estágio ácido. Uma vez que os AHex protegem contra o descascamento alcalino, haverá perda de rendimento se os grupos de ácido hexenurônico forem removidos antes de um estágio alcalino realizado sob condições severas ( $>120^{\circ}\text{C}$ ) (JIANG et al., 2000b). No entanto, se esse estágio for aplicado após a designificação com oxigênio, ele preserva o rendimento global do branqueamento ECF (DED ou DEDED) de polpas de fibra curta e longa, conforme mostra o Quadro 4 (VUORINEN et al., 1996).

## **Quadro 4 - Efeito da hidrólise seletiva dos AHex no branqueamento ECF de polpas kraft originada de madeira de fibra curta e longa (VUORINEN et al, 1996)**

	Tipo de Madeira*							
	Polpa de Fibra Curta				Polpa de Fibra Longa			
Estágios da seqüência	O	DED	OA	DED	O	DED	AO	DED
Nº kappa	10,3	-	5,1	-	20,3	-	16,8	-
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1.050	965	945	885	1.065	-	1.000	970
Rendimento da etapa, % b.p.	97,6	95,2	95,6	96,9	96,6	94,5	96,2	96,2
Rendimento total, % b.p.	-	92,9	-	92,6	-	91,3	-	92,5

\* Polpa marrom de fibra curta: nº kappa -16,9 e viscosidade -1.215 dm<sup>3</sup>/kg.

\* Polpa marrom de fibra longa: nº kappa -32,1 e viscosidade -1.310 dm<sup>3</sup>/kg.

Quando realizada em dois estágios, a hidrólise ácida mostrou-se mais efetiva para preservar o rendimento de polpa kraft de eucalipto que em estágio único (RATNIEKS et al., 1997). Quando a hidrólise foi realizada em estágio único a 120 °C e 60 minutos, o número kappa da polpa caiu 4,4 unidades, aproximadamente, enquanto a viscosidade e o rendimento foram reduzidos em cerca de 40 dm<sup>3</sup>/kg e 8%, respectivamente. Porém, quando a hidrólise foi realizada em dois estágios, o primeiro à 120 °C e 10 minutos e o segundo a 90 °C e 50 minutos, a mesma redução do número kappa foi alcançada para uma queda na viscosidade de 60 dm<sup>3</sup>/kg e uma perda de rendimento de apenas 1% (RATNIEKS et al., 1997).

### 2.5.2. Remoção de metais

O tratamento ácido realizado à alta temperatura reduz, significativamente, os níveis de metais de transição da polpa (LAPIERRE et al., 1997). Um tratamento ácido da polpa marrom remove seus íons metálicos de forma mais eficiente do que uma etapa de lavagem ácida mais suave, o que reforça a teoria de que esses íons estão ligados, principalmente, a grupos de AHex da polpa (VUORINEN et al., 1996; DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997). Os efeitos da lavagem ácida e do estágio de hidrólise seletiva ( $A_{hot}$ ) dos AHex no perfil de manganês e na relação dos metais cálcio/manganês e magnésio/manganês em polpa kraft não-branqueada de bétula estão comparados na Figura 4 (VUORINEN et al., 1996). Observa-se certa seletividade na remoção do manganês pelo estágio de hidrólise ácida a quente ( $A_{hot}$ ), o que é explicado pela liberação do Mn<sup>2+</sup> complexado aos AHex e aos ácidos carboxílicos furanosídicos, durante a hidrólise ácida (VUORINEN et al., 1996).

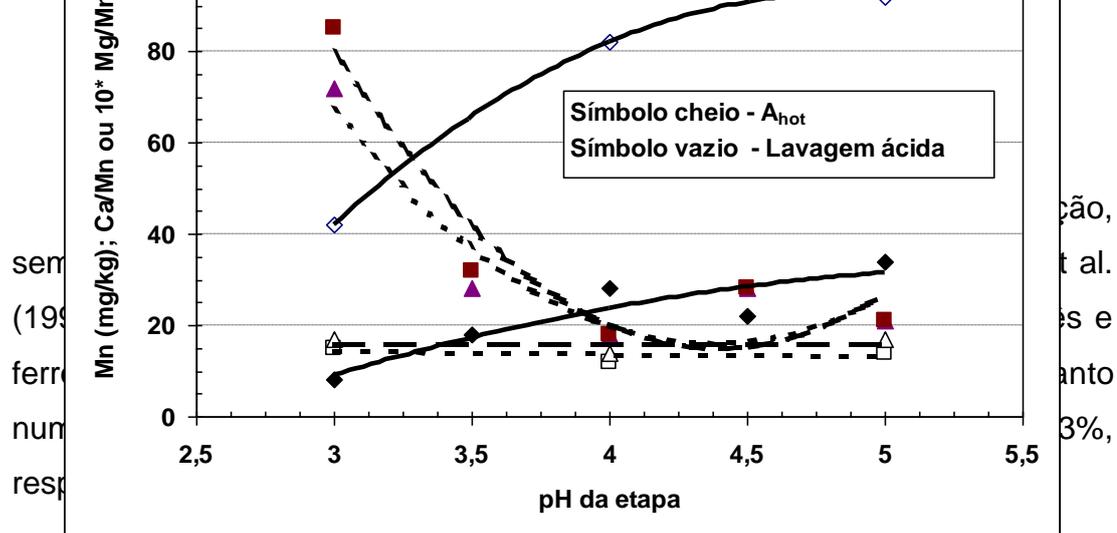


Figura 4 - Efeito da lavagem ácida (70 °C, 60min) e do  $A_{hot}$  (95 °C, 90% de remoção) no perfil de manganês (—), Mg/Mn (- - -) e Ca/Mn (· · ·) de polpa marrom de bétula (VUORINEN et al., 1996).

Uma parte significativa dos metais alcalinos terrosos contidos na polpa, principalmente cálcio e magnésio, é removida durante o estágio ácido. A remoção desses metais afeta negativamente os estágios subsequentes de branqueamento com peróxido de hidrogênio e torna mais difícil a recirculação de filtrados dentro da planta de branqueamento. Portanto, uma estratégia foi avaliada para controlar o perfil de metais na polpa, empregando o estágio ácido em conjunto com um estágio de quelação, no chamado processo ANQ (DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997). Para evitar a lixiviação dos íons de cálcio e magnésio, foi utilizada uma etapa de neutralização logo após o estágio ácido, para redepositar esses metais sobre as fibras, enquanto os metais de transição foram eliminados no estágio subsequente de quelação.

### 2.5.3. Remoção de ácido oxálico

Uma das principais motivações para o desenvolvimento do branqueamento TCF tem sido a sua maior flexibilidade para o

fechamento do circuito de águas da planta de branqueamento. Um dos principais obstáculos para o fechamento de plantas de branqueamento TCF é a formação de depósitos de oxalato de cálcio. O ácido oxálico é o produto mais importante formado quando o ozônio oxida os AHex, correspondendo a até 10 kg de oxalato de cálcio por tonelada de polpa, dependendo do teor de AHex (VUORINEN et al., 1996). A formação de oxalato nos filtrados dos vários estágios da seqüência QZEopZP foi medida da seguinte forma: em mmol/L: Q = 0,87; Z = 0,41; Eop = 2,14; e P = 0,58. Postula-se que os AHex são oxidados no estágio de ozonólise (Z) e o oxalato é formado por meio da hidrólise no estágio subsequente de extração alcalina (Eop). Este mesmo mecanismo é aplicável para a oxidação com dióxido de cloro (D).

A remoção de cálcio durante a hidrólise ácida reduz a formação de depósitos de oxalato de cálcio, minimizando os problemas de incrustações nos equipamentos da planta de branqueamento (PRESLEY et al., 1997; COSTA et al., 1999). A introdução de uma hidrólise ácida (A) anterior ao estágio de ozonólise ou dioxidação reduz a formação de incrustações de oxalato, quando os filtrados são recirculados na planta de branqueamento

(HENRICSON, 1997), especialmente quando o filtrado do estágio ácido é eliminado de alguma forma.

Em fábrica brasileira de polpa kraft de eucalipto, a implantação do estágio ácido levou à redução na intensidade de formação de incrustações, mediante a maior remoção de cálcio do sistema (RATNIEKS et al., 2000). Em uma fábrica finlandesa, houve queda de 63% na quantidade de oxalato de cálcio nos filtrados após implantação de estágio ácido. Nessa fábrica, parte do filtrado do estágio ácido é enviada para diluir a polpa após os lavadores da deslignificação com oxigênio, sendo o restante (3,5 m<sup>3</sup>/tsa) enviado para a estação de tratamento de efluente (SILTALA et al., 1998).

#### 2.5.4. Manuseio dos filtrados

Tem sido postulado, e também muito questionado, que o filtrado do estágio ácido não consome dióxido de cloro de forma significativa, o que evidencia que um estágio de lavagem entre os estágios de acidificação e de dioxidação não é necessário. Em uma comparação das seqüências ADED e (A/D)ED, um menor número kappa após a extração foi obtido na segunda seqüência, sem lavagem (HENRICSON, 1997). Depois do segundo estágio de dioxidação, as duas polpas apresentaram valores de número kappa e alvura aproximadamente iguais.

Em escala industrial, seria interessante usar o processo A/D como o primeiro estágio do branqueamento. A torre de branqueamento do estágio ácido seria seguida pelo reator da dioxidação, sem qualquer lavagem intermediária. O dióxido de cloro e outros reagentes químicos seriam adicionados num misturador localizado entre as duas torres. Quando a

tecnologia de mistura MC for utilizada, a torre do estágio ácido pode ser pressurizada, e esta pressão pode ser usada para transferir a polpa para a torre de dioxidação. Assim, a instalação industrial consistiria em duas torres alimentadas por uma bomba. As condições de processo nas duas torres podem ser controladas de forma independente, pela adição dos reagentes em misturadores antes de cada torre (HENRICSON, 1997).

O filtrado do estágio ácido numa fábrica finlandesa é parcialmente utilizado para diluir a polpa na saída da prensa lavadora após a pré-O<sub>2</sub>, e o excesso é enviado para o sistema de tratamento de efluentes. Relata-se que o baixo peso molecular dos compostos orgânicos desse filtrado facilita o seu tratamento, com significativa redução na Demanda Química de Oxigênio (SILTALA e WINBERG, 1999).

### **2.5.5. Experiências Industriais**

HENRICSON (1997), reportou que um estágio ácido industrial consiste de um reator dimensionado para um tempo de retenção de 1 - 3 horas e uma temperatura de 90 - 110 °C. Segundo o autor, visando uma economia de vapor na instalação industrial, seria vantajoso usar equipamentos lavadores capazes de manusear filtrados quentes antes e depois do estágio ácido.

O estágio ácido patenteado pela Ahlstrom Machinery (patente nº WO 97/15713) é equipado para aquecer a suspensão de polpa a uma temperatura de 90 - 110 °C e para adicionar ácido, a fim de reduzir o pH a uma faixa de 3 - 4. Uma boa mistura do vapor, do ácido e da polpa é tida como importante para garantir um tratamento uniforme das fibras no interior do reator.

OLAVI et al. (1999) relataram a experiência industrial de duas fábricas finlandesas, com o estágio ácido. A primeira fábrica, produzindo cerca de 800 tsa/dia, utiliza o estágio ácido nas seguintes condições: 90 °C; pH 3,3; 5 horas; 10,2% de consistência e uma carga de ácido sulfúrico de 10,4 kg/tsa. Nestas condições, a fábrica atingiu uma remoção de cerca de 86% no teor de AHex, aproximadamente 35 mmol/kg de polpa. Esta redução no teor de AHex correspondeu a uma queda no número kappa de 2,5 unidades. Neste caso,

cada unidade de número kappa reduzida correspondeu à remoção de 14 mmol/kg de AHex, o que é superior aos resultados de 10 mmol/kg, relatados por VUORINEN et al. (1996). Apesar de não remover a lignina, o estágio ácido aumentou a alvura da polpa em 7 pontos, elevando de 34 para 41 % ISO. A seletividade atingida no estágio ácido foi de 20 dm<sup>3</sup>/kg, ou seja, cada unidade de número kappa reduzida correspondeu à uma redução de 20 unidades de viscosidade. Acompanhamentos realizados na máquina de papel, operando com uma polpa tratada pelo estágio ácido, mostraram um decréscimo significativo da reversão de alvura e nenhum impacto no volume específico e na “refinabilidade” da polpa.

A segunda fábrica filandesa possui uma capacidade de produção de 1.000 tsa/dia e utiliza o estágio ácido em condições mais brandas do que a primeira fábrica (84 °C; pH 3,1; 2 horas; 10,5% de consistência e uma carga de ácido sulfúrico de 11,2 kg/tsa). Uma queda de 1,6 unidade no número kappa correspondeu a uma diferença de 14,8 mmol/kg de AHex. Estes resultados mostram que 9,2 mmol/kg de AHex contribuem para uma unidade de número kappa, o que está de acordo com os resultados laboratoriais verificados por VUORINEN et al. (1996). O ganho de alvura durante o estágio ácido foi de somente 3,3 pontos, enquanto que a seletividade atingiu um valor de 1,9 dm<sup>3</sup>/kg, ou seja, cada unidade de número kappa reduzida corresponde ao decréscimo de 1,9 unidade de viscosidade.

RATNIEKS et al. (2000) relataram uma experiência industrial brasileira, referente à implementação do estágio ácido num processo de branqueamento de polpa kraft de eucalipto. Os autores reportaram uma redução média de número kappa de 2,4 unidades, mas com uma variação de 1 a 4 unidades. Esta variação se deve à diferença de nível de polpa no interior da torre utilizada para o estágio ácido, que varia de acordo com a estratégia de produção e com o controle integrado de estoques entre departamentos. Verificou-se que a seletividade do estágio ácido é da ordem de 20 dm<sup>3</sup>/kg, ou seja, o decréscimo de uma unidade de número kappa corresponde à redução de 20 unidades de viscosidade. Esta seletividade pode ser considerada alta, quando comparada com a de outros estágios de branqueamento, como pré-deslignificação com oxigênio, ozonólise e peroxidação. Os autores relataram os seguintes benefícios derivados da instalação do estágio ácido: 1) aumento

de 10% na produção de polpa branqueada; 2) aumento de 10% na polpa refinada até 30 ° SR; 3) queda na reversão de alvura de 0,35 para 0,25 número de cor posterior; e 4) redução na intensidade de formação de incrustações, mediante a maior remoção de cálcio do sistema.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

Quadro 1A - Otimização da hidrólise ácida pH = 2,5

	Temperatura (°C)					
	95			110		
	60	120	180	60	120	180
<b>Tempo (minutos)</b>						
Nº kappa	4,9	3,8	3,5	3,3	3,0	2,8
Viscosidade, mPa.s	18,3	16,0	15,6	15,4	14,8	11,3
Alvura, % ISSO	58,0	57,4	59,8	58,8	57,7	57,0
Rendimento, %	98,8	98,2	97,8	98,2	97,8	97,4

Quadro 2A - Otimização da hidrólise ácida pH = 3,0

	Temperatura (°C)					
	95			110		
	60	120	180	60	120	180
<b>Tempo (minutos)</b>						
Nº kappa	5,2	3,7	3,4	3,8	3,0	2,9
Viscosidade, mPa.s	19,4	17,4	16,2	16,9	14,9	12,3
Alvura, % ISO	58,4	57,6	59,3	58,4	57,4	56,5
Rendimento, %	98,6	98,1	98,0	97,9	97,3	96,0

Quadro 3A - Otimização da hidrólise ácida pH = 4,0

	Temperatura (°C)					
	95			110		
	60	120	180	60	120	180
<b>Tempo (minutos)</b>						
Nº kappa	6,4	4,8	4,2	4,0	3,3	3,0
Viscosidade, mPa.s	20,0	18,7	17,7	17,1	16,1	15,4
Alvura, % ISO	57,4	57,0	56,2	56,3	56,1	54,9
Rendimento, %	99,1	99,0	98,9	97,4	97,3	96,1

Quadro 4A - Otimização da hidrólise ácida pH = 5,0

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)					
	95			110		
	60	120	180	60	120	180
Nº kappa	7,3	6,8	6,8	5,7	5,1	4,6
Viscosidade, mPa.s	21,7	20,2	18,6	17,7	16,1	15,5
Alvura, % ISO	54,5	54,1	53,9	56,9	55,1	54,2
Rendimento, %	98,8	98,6	98,2	98,9	98,3	97,8

Quadro 5A - Otimização da hidrólise ácida em duplo estágio (AA)

Tempo a 110°C	5	10	20	30
Tempo a 95°C	55	50	40	30
Nº kappa	4,4	3,7	3,6	3,3
Viscosidade, mPa.s	20,5	17,9	17,2	16,8
Alvura, % ISO	56,7	57,9	58,0	56,7
Rendimento, %	97,2	97,1	97,0	96,6

Quadro 6A - Resultados obtidos no segundo estágio de oxigênio no processo referência OO e no processo OAO\*

	Ref.	Temperatura da Hidrólise Ácida	
	OO	95°C	110°C
Nº kappa	7,3	4,6	3,4
Viscosidade, mPa.s	19,8	18,5	15,6
Alvura, % ISO	60,3	63,0	63,2

Quadro 7A - Resultados obtidos no segundo estágio de oxigênio no processo referência OOp e no processo OAOp\*

	Ref.	Temperatura da Hidrólise Ácida	
	OO	95°C	110°C
Nº kappa	7,2	4,2	2,7
Viscosidade, mPa.s	19,1	17,2	14,7
Alvura, % ISO	66,4	71,5	72,5

## APÊNDICE B

Quadro 1B - Resultados obtidos pela seqüência OZD(PO)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento				
	Z	D	(PO)		
Consistência, %	10	10	10		
Temperatura, °C	50	80	95		
Tempo, min	1,0	60	60		
Carga O <sub>3</sub> , kg/adt	5	-	-		
Carga ClO <sub>2</sub> , kg/adt	-	15	-		
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	4	8	12
pH final	2,5	3,0	9,4	9,6	9,6
Número kappa	4,1	1,7	-	-	-
Viscosidade, cP	-	-	19,0	17,9	16,9
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	892	867	844
Alvura, %ISO	-	84,0	89,9	91,5	92,1
Residual, ppm	93% (consumo)	0	65	197	860

Quadro 2B - Resultados obtidos pela seqüência OAZD(PO)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	Z	D	(PO)		
Consistência, %	10	10	10	10		
Temperatura, °C	95	50	80	95		
Tempo, min	120	1,0	60	60		
Carga O <sub>3</sub> , kg/adt	-	5	-	-		
Carga ClO <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	15	-		
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	-	2	4	6
pH final	2,7	2,6	3,0	10,3	10,4	10,8
Número kappa	6,9	2,3	1,2	-	-	-
Viscosidade, cP	26,6	-	-	13,7	13,4	12,6
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1032	-	-	757	747	722
Alvura, %ISO	-	-	85,3	89,8	90,7	91,3
Residual, ppm	-	-	0	0	65	122

Quadro 3B - Resultados obtidos pela seqüência OA(ZD)(PO)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	(Z	D)	(PO)		
Consistência, %	10	10	10	10		
Temperatura, °C	95	50	50	95		
Tempo, min	120	1,0	60	60		
Carga O <sub>3</sub> , kg/adt	-	5,0	-	-		
Carga ClO <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	15	-		
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	-	2	4	6
pH final	2,7	2,5	2,2	9,6	8,9	9,3
Número kappa	6,5	-	1,8	-	-	-
Viscosidade, cP	24,8	-	-	15,8	14,5	14,1
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	-	816	780	768
Alvura, %ISO	-	-	83,4	86,9	88,8	89,9
Residual, ppm	-	-	106	34	17	10

Quadro 4B - Resultados obtidos pela seqüência OA(ZD<sub>HT</sub>)(PO)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	(Z	D <sub>HT</sub> )	(PO)		
Consistência, %	10	10	10	10		
Temperatura, °C	95	50	80	95		
Tempo, min	120	1,0	60	60		
Carga O <sub>3</sub> , kg/adt	-	5	-	-		
Carga ClO <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	15	-		
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	-	2	4	6
pH final	2,7	2,6	1,9	9,6	8,9	9,3
Número kappa	6,5	-	1,4	-	-	-
Viscosidade, cP	24,8	-	-	15,8	14,5	14,1
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	-	816	780	768
Alvura, %ISO	-	-	82,3	85,8	87,5	88,9
Residual, ppm	-	-	0	0	4	10

Quadro 5B - Resultados obtidos pela seqüência O(ZQ)(PO)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento				
	(Z)	Q)	(PO)		
Consistência, %	10	10	10		
Temperatura, °C	50	50	95		
Tempo, min	1,0	60	60		
Carga O <sub>3</sub> , kg/adt	5	-	-		
Carga DTPA, kg/adt	-	2,0	-		
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	15	20	25
pH final	2,5	5,0	10,5	10,2	10,4
Número Kappa	-	3,9	-	-	-
Viscosidade, cP	-	-	19,3	19,0	17,5
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	899	892	858
Alvura, %ISO	-	72,3	87,3	88,6	89,4
Residual, ppm	93%	-	782	843	976
	(consumo)				

Quadro 6B - Resultados obtidos pela seqüência OA(ZQ)(PO)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	(Z	Q)	(PO)		
Consistência, %	10	10	10	10		
Temperatura, °C	95	50	50	95		
Tempo, min	120	1,0	60	60		
Carga O <sub>3</sub> , kg/adt	-	5	-	-		
Carga DTPA, kg/adt	-	-	2,0	-		
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	-	10	15	20
pH final	2,7	2,6	5,2	10,4	10,4	10,3
Número kappa	6,5	-	2,0	-	-	-
Viscosidade, cP	24,8	-	-	18,5	16,2	16,0
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	-	881	826	821
Alvura, %ISSO	-	-	75,4	88,3	89,5	89,9
Residual, ppm	-	-	-	483	666	884

**Quadro 7B - Propriedades de qualidade da polpa branqueada pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO)**

Propriedades, Óticas, Morfológicas e Químicas	Seqüências	
	ZD(PO)	AZD(PO)
Viscosidade intrínseca, cm <sup>3</sup> /g	859	739
Alvura ISO, % ISO	90,98	90,22
Número de cor posterior, 18 h, n <sup>o</sup>	0,37	0,32
Coordenadas C.I.E.:		
L*	98,01	97,69
a*	-0,26	-0,20
b*	3,06	3,06

Coarseness, mg/100m	8,40	7,80
Número de fibras/grama, n° x 106	24,40	22,37
Comprimento médio ponderado, mm	0,67	0,67
Finos (Kajaani), %	6,55	6,80
Largura da fibra, µm	16,35	16,55
Espessura de parede, µm	5,00	4,90
Fração parede, %	61,19	60,42
Diâmetro do lúmen, µm	6,35	6,55
Finos (Britt Jar), %	10,90	11,16
Extrativos em DCM, %	0,13	0,12
Cinza, %	0,31	0,34
Insolúveis em HCl, %	0,06	0,00
Pentosanas, %	14,71	14,4
Teor de cálcio, ppm	801,96	372,03
Teor de ferro, ppm	14,95	18,41
Teor de cobre, ppm	0,51	0,56
Teor de magnésio, ppm	153	75
Teor de manganês, ppm	ND	0,38
Teor de sódio, ppm	217,48	879,35

Propriedades Físico-Mecânicas	Seqüências	
	ZD(PO)	AZD(PO)
Zero Revoluções PFI		
Drenabilidade, °SR	18,00	22,00
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	527,23	563,91
Volume específico, cm <sup>3</sup> g	1,90	1,77
Opacidade, %	80,03	79,74
Coefficiente de espalhamento da luz, m <sup>2</sup> /kg	43,27	43,00
Índice de tração, Nm/g	21,86	27,44
Alongamento, %	2,79	3,58
<i>Tensile Stiffness</i> , MNm/kg	3,36	3,90
Comprimento de auto-ruptura, km	2,23	2,80
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	1,20	1,58
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	4,23	5,17
Resistência ao ar, s/100 mL	0,76	1,43
Capilaridade Klemm, mm/10 min	100,00	86,00

## Quadro 7B, Cont.

Propriedades Físico-Mecânicas	Seqüências	
	ZD(PO)	AZD(PO)
1.500 Revoluções PFI		
Drenabilidade, °SR	28,00	32,00
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	661,57	677,00
Volume específico, cm <sup>3</sup> g	1,51	1,48
Opacidade, %	75,93	75,69
Coefficiente de espalhamento da luz, m <sup>2</sup> /kg	34,82	34,67

Índice de tração, Nm/g	59,92	61,21
Alongamento, %	4,17	4,64
<i>Tensile Stiffness</i> , MNm/kg	6,29	6,38
Comprimento de auto-ruptura, km	5,83	6,24
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	3,50	4,23
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	8,88	8,70
Resistência ao ar, s/100 mL	2,90	7,90
Capilaridade Klemm, mm/10 min	64,00	47,00
<b>3.000 REVOLUÇÕES PFI</b>		
Drenabilidade, °SR	34,00	42,00
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	716,08	750,29
Volume específico, cm <sup>3</sup> /g	1,40	1,33
Opacidade, %	73,99	73,12
Coefficiente de espalhamento da luz, m <sup>2</sup> /kg	31,07	29,75
Índice de tração, Nm/g	75,79	78,04
Alongamento, %	4,67	4,99
<i>Tensile Stiffness</i> , MNm/kg	7,10	7,11
Comprimento de auto-ruptura, km	7,73	7,96
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	5,05	5,38
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	10,24	9,37
Resistência ao ar, s/100 mL	7,39	18,85
Capilaridade Klemm, mm/10 min	42,00	35,00

**Quadro 8B - Propriedades de qualidade da polpa  
branqueada pelas seqüên-cias O(ZQ)(PO)  
e AO(ZQ)(PO)**

<b>Propriedades Óticas, Morfológicas e Química</b>	<b>Seqüências</b>	
	<b>(ZQ)(PO)</b>	<b>A(ZQ)(PO)</b>
Viscosidade intrínseca, cm <sup>3</sup> /g	872	791

Alvura ISO, % ISO	89,42	89,51
Número de cor posterior, 18 h, n <sup>o</sup>	0,73	0,40
Coordenadas C.I.E.:		
L*	97,67	97,64
a*	-0,18	-0,18
b*	3,63	3,50
Coarseness, mg/100m	8,25	7,80
Número de fibras/grama, n <sup>o</sup> x 10 <sup>6</sup>	23,09	24,43
Comprimento médio ponderado, mm	0,68	0,66
Finos (Kajaani), %	7,20	6,15
Largura da fibra, µm	16,45	16,55
Espessura de parede, µm	5,00	4,80
Fração parede, %	60,79	60,99
Diâmetro do lúmen, µm	6,45	6,45
Finos ( <i>Britt Jar</i> ), %	10,46	10,57
Extrativos em DCM, %	0,16	0,07
Cinza, %	0,41	0,26
Insolúveis em HCl, %	0,00	0,03
Pentosanas, %	14,89	13,72
Teor de cálcio, ppm	1048,90	729,75
Teor de ferro, ppm	19,74	16,64
Teor de cobre, ppm	0,91	1,13
Teor de magnésio, ppm	146	113
Teor de manganês, ppm	0,18	ND
Teor de sódio, ppm	643,23	499,10

Propriedades Físico-Mecânicas	Seqüências	
	(ZQ)(PO)	A(ZQ)(PO)
Zero Revoluções PFI		
Drenabilidade, °SR	20,00	19,00
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	556,67	532,22
Volume específico, cm <sup>3</sup> /g	1,80	1,88
Opacidade, %	79,95	80,52
Coeficiente de espalhamento da luz, m <sup>2</sup> /kg	42,19	43,62
Índice de tração, Nm/g	28,21	22,18
Alongamento, %	3,57	3,26
<i>Tensile Stiffness</i> , MNm/kg	3,85	3,30
Comprimento de auto-ruptura, km	2,88	2,26
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	1,49	1,35
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	5,32	4,65
Resistência ao ar, s/100 mL	1,02	0,86
Capilaridade Klemm, mm/10 min	87,00	98,00

Quadro 8B, Cont.

Propriedades Físico-Mecânicas	Seqüências	
	(ZQ)(PO)	A(ZQ)(PO)
1.500 Revoluções PFI		

Drenabilidade, °SR	27,00	25,00
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	688,77	665,94
Volume específico, cm <sup>3</sup> g	1,45	1,50
Opacidade, %	75,61	76,53
Coefficiente de espalhamento da luz, m <sup>2</sup> /kg	33,24	35,01
Índice de tração, Nm/g	61,82	57,22
Alongamento, %	4,21	4,32
<i>Tensile Stiffness</i> , MNm/kg	6,52	6,14
Comprimento de auto-ruptura, km	6,30	5,83
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	3,72	3,49
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	9,00	8,60
Resistência ao ar, s/100 mL	4,50	3,37
Capilaridade Klemm, mm/10 min	60,00	59,00
<b>3.000 Revoluções PFI</b>		
Drenabilidade, °SR	31,00	32,00
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	735,19	717,02
Volume específico, cm <sup>3</sup> g	1,36	1,39
Opacidade, %	73,33	73,55
Coefficiente de espalhamento da luz, m <sup>2</sup> /kg	29,82	31,15
Índice de tração, Nm/g	75,24	72,66
Alongamento, %	4,90	4,37
<i>Tensile Stiffness</i> , MNm/kg	7,00	7,02
Comprimento de auto-ruptura, km	7,67	7,41
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	5,20	4,92
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	9,51	9,83
Resistência ao ar, s/100 mL	13,53	8,21
Capilaridade Klemm, mm/10 min	38,00	42,00

## APÊNDICE C

Quadros 1C - Resultados obtidos no processo Digestor e Pré-O2

Período 1			
Digestor		Pré-O2	
Kappa	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	Kappa	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)
14,0	1.282,0	9,2	1.045
14,1	1.311,7	9,3	1.066
14,0	1.327,7	9,3	1.069
13,0	1.190,3	8,8	1.034
13,6	1.314,7	8,8	1.030
14,6	1.378,3	9,3	1.028
14,9	1.368,0	10,2	1.092
14,0	1.375,3	9,9	1.082
14,4	1.336,0	9,8	1.038
13,5	1.306,0	9,3	1.049
13,9	1.327,0	9,5	947
14,2	1.306,7	9,8	1.109
14,2	1.305,7	9,7	1.078
14,1	1.290,3	10,1	999
14,1	1.304,0	9,6	1.042
14,0	1.258,0	9,8	990
14,1	1.259,3	9,5	994
13,9	1.189,3	9,6	962
13,8	1.247,7	9,3	1.007
14,1	1.249,3	10,0	998
14,1	1.297,3	9,6	992
13,9	1.266,3	9,6	1.045
14,4	1.352,8	9,5	1.043
14,3	1.321,7	10,4	1.048
13,7	1.235,3	9,2	1.018
14,1	1.308,5	9,1	1.034
14,2	1.384,7	9,1	1.085
13,5	1.287,7	8,8	1.026
14,0	1.280,0	8,2	1.047

Quadros 1C, Cont.

Período 2			
-----------	--	--	--

<b>Digestor</b>		<b>Pré-O2</b>	
<b>Kappa</b>	<b>Viscosidade, dm<sup>3</sup>/kg</b>	<b>Kappa</b>	<b>Viscosidade, dm<sup>3</sup>/kg</b>
15,3	1.276	10,9	1.076
15,3	1.298	10,1	1.059
14,4	1.214	9,4	1.037
14,7	1.270	9,1	1.040
15,4	1.350	10,1	1.122
16,3	1.374	10,2	1.092
15,6	1.391	9,9	1.094
16,0	1.425	10,2	1.151
15,6	1.397	10,6	1.169
16,2	1.399	10,6	1.101
16,0	1.339	10,3	1.038
15,3	1.347	9,6	1.066
15,3	1.310	10,1	1.040
16,1	1.381	11,2	1.173
16,2	1.275	10,7	1.112
15,2	1.240	10,1	1.035
15,2	1.292	10,2	1.016
15,3	1.250	10,2	1.019
15,6	1.297	10,9	1.096
15,7	1.299	10,5	1.048
16,2	1.318	10,3	1.035
15,9	1.268	10,3	1.041

Quadros 1C, Cont.

Período 3			
Digestor		Pré-O2	
Kappa	Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	Kappa	Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg
15,5	1.369	10,2	1.188
15,3	1.371	10,2	1.147
15,3	1.292	10,6	1.185
15,6	1.365	10,4	1.149
15,7	1.442	10,7	1.144
15,2	1.318	9,9	1.111
15,3	1.396	10,4	1.170
15,4	1.383	9,9	1.195
15,9	1.418	10,8	1.200
15,3	1.406	9,7	1.139
16,0	1.389	11,0	1.200
15,7	1.370	10,1	1.196
15,4	1.376	10,3	1.131
15,6	1.274	10,9	1.135
16,2	1.371	11,4	1.159
15,4	1.306	10,1	1.199
14,9	1.303	10,9	1.156
14,8	1.374	10,5	1.151
15,5	1.321	10,6	1.189
15,3	1.372	11,0	1.151
15,1	1.351	10,3	1.140
15,5	1.333	10,6	1.183
16,1	1.361	11,6	1.160
15,4	1.260	10,9	1.132
15,5	1.301	9,6	1.038
15,1	1.300	9,4	1.010
14,5	1.290	9,6	1.070
14,4	1.362	10,3	1.090
15,5	1.349	10,7	1.079
15,5	1.347	10,6	1.140
15,0	1.348	10,3	1.131

## Quadros 2C - Resultados obtidos no processo hidrólise ácida nos períodos 2 e 3

Período 2		Período 3	
Hidrólise Ácida		Hidrólise Ácida	
Kappa	Viscosidade	Kappa	Viscosidade
8,2	1.020	7,8	1.034
7,6	935	7,8	965
7,1	954	8,9	1.061
7,3	998	7,7	1.058
8,2	1.055	7,6	1.044
7,7	1.008	8,8	1.041
7,3	950	8,2	1.013
7,6	1.014	7,9	1.097
7,8	1.079	8,4	1.053
7,5	1.022	7,5	1.024
7,3	988	8,4	1.063
6,5	994	7,7	1.047
7,7	1.017	7,5	1.006
8,1	1.014	8,4	1.045
7,3	999	8,7	1.042
7,4	962	7,3	1.044
7,0	976	6,8	967
7,4	947	7,4	999
7,6	984	7,7	1.045
7,4	942	7,4	1.048
7,6	955	7,3	1.012
8,3	945	7,1	1.001
<b>7,5</b>	<b>989,0</b>	7,9	1.023
		6,9	947
		6,7	926
		7,3	883
		8,2	963
		7,9	973
		7,1	961
		7,6	1.043
		6,6	1.028
		<b>7,7</b>	<b>1.014,7</b>

Quadros 3C - Resultados obtidos no estágio de ozonólise nos períodos 1, 2 e 3

Período 1		Período 2		Período 3	
Carga (kg/adt)	Kappa	Carga (kg/adt)	Kappa	Carga (kg/adt)	Kappa
4,4	6,1	4,4	6,3	4,3	5,7
4,4	6,2	4,4	6,1	4,3	5,7
4,3	5,8	4,3	5,8	4,2	6,6
4,4	4,5	4,4	5,6	4	6,2
4,6	5,2	4,6	6,7	4,6	5,6
4,8	6,1	4,8	5,9	4,3	6,2
4,7	6,6	4,7	5,7	4,1	6,4
4,7	6,2	4,7	5,9	4,3	5,8
4,8	6,6	4,8	6,0	4,2	6,5
4,7	6,6	4,7	5,8	4,1	5,6
4,8	6,7	4,8	5,8	4,1	6,7
4,8	6,2	4,8	4,9	4,3	6,1
4,7	5,8	4,7	5,9	4	6,2
4,8	6,4	4,8	6,7	3,9	6,5
4,7	6,0	4,7	5,9	3,6	6,5
4,8	6,2	4,8	5,9	3,4	5,8
4,6	6,3	4,6	5,5	4	5,2
4,7	6,6	4,7	5,7	3,4	5,6
4,6	6,0	4,6	5,9	3,9	5,8
4,6	6,1	4,6	5,4	3,6	6,4
4,7	6,6	4,7	6,2	3,1	5,6
4,7	5,8	4,7	6,5	3,4	5,4
4,6	5,6			3,6	6,4
4,5	6,5			3,3	5,2
4,6	5,7			3,5	4,7
4,6	6,4			2,9	4,2
4,7	5,6			3,4	5,1
4,8	5,7			3,5	5,2
4,8	5,2			3,6	5
4,7	5,6			3,7	4,8
4,7	6,0			2,9	4,4

## Quadros 4C - Resultados obtidos no estágio de dioxidação e peroxidação

Período 1		
Estágio Dioxidação		Estágio Peroxidação
Carga (kg/adt)	Kappa	Carga (kg/adt)
24,5	1,8	17,0
21,5	1,9	14,6
21,3	1,6	14,9
20,1	1,2	14,2
21,1	1,6	9,2
21,9	2,1	13,5
23,0	2,0	13,5
24,6	2,1	16,3
25,0	2,1	16,8
23,3	1,8	13,6
26,2	1,9	13,4
26,9	1,7	12,5
20,8	1,5	10,9
22,6	1,7	8,9
23,7	1,7	13,6
24,3	2,1	9,1
23,4	2,1	13,1
27,2	1,9	16,1
26,9	1,7	10,3
22,9	1,7	10,2
22,9	1,7	11,4
24,1	1,6	16,8
20,5	1,6	10,3
21,3	2,2	14,6
20,2	1,8	12,1
18,2	2,0	9,1
37,0	1,4	12,8
24,4	1,2	14,4
21,8	1,7	13,9

## Quadros 4C, Cont.

Período 2		
Estágio Dioxidação		Estágio Peroxidação
Carga (kg/adt)	Kappa	Carga (kg/adt)
18,3	1,1	10,8
19,7	1,1	10,3
19,1	1,2	9,0
18,5	1,1	8,2
21,0	1,6	10,8
18,0	1,3	9,3
18,0	1,1	8,3
18,8	1,2	8,3
19,2	1,4	9,0
18,6	1,2	8,8
18,0	1,4	9,0
18,0	1,1	8,2
18,0	1,3	8,0
24,2	1,4	10,4
22,0	1,2	9,5
21,4	1,3	9,8
22,1	1,2	9,7
20,0	1,1	8,5
21,5	1,3	9,1
22,0	1,1	9,2
21,7	1,3	10,5
22,0	1,3	9,6

## Quadros 4C, Cont.

Período 3		
Estágio Dioxidação		Estágio Peroxidação
Carga (kg/adt)	Kappa	Carga (kg/adt)
15,0	1,3	8,4
15,7	1,2	8,4
17,0	1,3	8,6
17,1	1,1	8,5
16,9	1,1	8,1
13,0	1,3	9,1
14,3	1,5	11,4
17,4	1,1	10,3
18,1	1,2	7,8
16,6	1,1	8,7
17,3	1,7	11,4
17,3	1,1	8,8
17,1	1,2	8,9
20,3	1,3	10,6
22,4	1,3	10,5
21,5	0,8	9,7
19,8	1,1	7
18,1	1,1	7
17,1	1,1	8,2
19,6	1,1	9,4
17,6	1,1	8,5
15,6	1,2	10,2
19,0	1,2	10,9
17,5	0,9	8
15,5	1,1	7
12,7	1,2	9,1
14,8	1,3	9,5
19,1	1,4	10,5
24,2	1,4	11,8
23,3	1,2	11,4
22,9	1,1	12

Quadros 5C - Resultados de produção obtidos (adt/hora) na linha de branqueamento B, nos diferentes períodos

Período 1	Período 2	Período 3
35,4	39,7	38,1
34,0	40,8	38,6
34,5	40,8	39,6
33,5	40,8	40,4
33,3	38,6	36,1
35,2	37,5	35,1
34,4	37,5	38,9
35,4	37,5	37,8
35,4	37,5	37,8
35,4	37,5	39,3
33,6	37,5	38,2
34,2	36,8	34,5
33,3	36,9	36,4
33,1	37,2	39,6
33,3	37,5	36,5
34,9	37,5	38,7
35,4	37,5	36,0
34,2	37,5	37,0
35,4	37,5	40,8
35,4	37,5	38,8
35,4	37,5	37,5
34,7	36,8	37,4
34,2		39,9
34,2		40,8
32,4		37,0
34,6		37,9
26,3		40,8
30,7		40,1
35,4		37,4
		40,5
		37,3

Quadros 6C - Resultados de oxalato de cálcio na alimentação da prensa do estágio de ozonólise, em dois períodos diferentes

Período 1	Período 2
1,96	0,83
2,09	0,97
1,98	1,11

Quadros 7C - Resultados de elementos não-processuais no licor negro fraco, nos diferentes períodos

Períodos	Cálcio	Magnésio	Ferro	Manganês	Potássio	Cloreto	SS <sup>2</sup> (%)
1	21,5	17,0	4,3	2,6	581	25,0	2,79
2	38,4	37,8	13,1	4,9	318	22,1	2,68
3	16,9	31,9	5,3	2,9	170	181	1,47







## Quadros 11C - Resultados de qualidade de efluente

<b>Branqueamento</b>	<b>Período 1</b>	<b>Período 2</b>	<b>Período 3</b>
Vazão, m³/adt	5,2	-	10,3
DQO solúvel, mg/L	2615	-	1854
DBO, mg/L	1173	-	748
Fábrica			
Vazão, m³/adt	39,1	40,2	44,8
DQO solúvel, mg/L	558	635	619
DBO, mg/L	504	557	644

## Quadros 8C - Resultados de cloretos (%) nas diversas seções da recuperação química

	<b>Período 1</b>			<b>Período 2</b>
LPD do digestor	2,28	2,87	2,51	1,52
LPD entrada da evaporação	2,35	1,84	2,04	1,80
LPC	2,87	5,62	2,49	1,54
Cinza evaporador CR	6,08	3,23	6,06	5,20
Cinza eco 1	6,79	3,11	6,04	5,00
Cinza eco 2	4,00	1,49	6,12	5,90
Cinza PE Câmara 1	6,48	6,74	6,63	6,00
Cinza PE Câmara 2	6,61	6,31	6,82	4,80

LBC

3,21

2,99

2,96

2,00

---

## Quadros 9C - Resultados das propriedades químicas, morfológicas e óticas

	Período (1)						
Extrativos em DCM, %	0,07	0,08	0,10	0,10	0,10	0,10	0,0
Cinza, %	0,37	0,43	0,46	0,54	0,51	0,47	0,4
Insolúveis em HCl, %	0,12	0,11	0,24	0,19	0,24	0,21	0,2
Pentosanas, %	15,06	14,85	13,88	13,96	14,61	14,99	14,6
Teor de cálcio, ppm	152,9	129,7	128,9	117,8	176,7	186,3	25,
Teor de ferro, ppm	21,1	33,5	39,8	29,6	32,8	33,0	21,
Teor de cobre, ppm	0,25	0,40	0,28	0,31	0,18	0,29	0,1
Teor de magnésio, ppm	324	476	479	439	506	502	52
Teor de manganês, ppm	0,63	0,49	0,67	0,51	0,76	0,82	0,5
Teor de sódio, ppm	943	1137	1068	1076	1106	973	104
Alvura ISO, % ISO	90,0	90,0	90,0	90,0	90,3	90,4	91,
<b>Viscosidade intrínseca, cm<sup>3</sup>/g</b>	<b>758</b>	<b>772</b>	<b>771</b>	<b>798</b>	<b>786</b>	<b>783</b>	<b>77</b>
<b>Reversão 4 h, % ISO</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,19</b>	<b>2,03</b>	<b>2,06</b>	<b>2,11</b>	<b>1,6</b>
Nº cor posterior, n°	0,578	0,518	0,504	0,523	0,428	0,514	0,29
Coordenadas CIE L*	97,90	97,87	97,80	97,73	97,93	97,96	98,0
Coordenadas CIE a*	-0,28	-0,25	-0,27	-0,21	-0,24	-0,27	-0,2
Coordenadas CIE b*	3,60	3,58	3,48	3,33	3,24	3,44	3,1
Coarseness, mg/100m	7,98	8,04	8,09	8,11	8,06	8,28	8,6
Nº fibras/grama, n° x 10 <sup>6</sup>	23,12	23,01	23,11	22,66	22,66	22,46	22,0
Comp. médio ponderado, mm	0,71	0,72	0,71	0,72	0,72	0,72	0,7
Finos (Kajaani), %	8,74	8,83	9,04	9,10	9,19	9,31	9,6
Finos (Britt Jar), %	10,59	10,99	10,90	10,26	9,95	10,90	9,2
Largura da fibra, µm	15,69	15,86	15,28	15,21	15,21	15,15	14,7
Espessura de parede, µm	4,39	4,58	4,33	4,18	4,18	4,18	3,9
Diâmetro do lúmen, µm	6,90	6,84	6,75	6,87	6,87	6,95	6,9
Fração parede, %	55,9	56,8	55,8	54,8	54,8	54,1	53,
AOX, g/admt	4,12	4,07	7,56	4,50	3,09	4,94	6,9
OX, g/admt	65,4	79,4	84,4	60,4	58,6	87,8	88,
<i>Fiber bundles</i> , n <sup>o</sup> /g	56,0	86,4	61,4	35,6	24,9	27,6	72,

## Quadros 10C - Resultados das propriedades físico-mecânicas

	Período 1					
<b>Zero Revoluções PFI</b>						
Drenabilidade, °SR	20,8	20,5	20,8	21,0	20,4	21,0
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	536	526	517	520	505	504
Bulk, cm <sup>3</sup> /g	1,86	1,90	1,93	1,92	1,98	1,98
Resistência ao ar, s/100 mL	1,56	1,47	1,33	1,48	1,34	1,38
Índice de tração, Nm/g	25,54	24,00	24,30	25,74	25,20	23,27
Alongamento, %	1,74	1,82	1,67	1,66	1,64	1,70
<i>Tensile stiffness</i> , MNm/kg	4,59	4,28	4,33	4,61	4,55	4,18
Comp. de auto-ruptura, km	2,61	2,45	2,48	2,63	2,57	2,37
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	1,21	1,18	0,98	1,13	1,07	0,97
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	4,17	4,08	3,95	4,03	4,02	3,62
Coef. Esp. Da Luz, m <sup>2</sup> /kg	44,81	45,12	44,98	43,77	45,38	45,61
Opacidade, %	80,53	80,41	80,56	80,29	80,81	81,05
Capilaridade Klemm, mm/10 minutos	92,8	95,0	100,0	92,0	99,8	100,8

<b>1.500 Revoluções PFI</b>						
Drenabilidade, °SR	27,75	28,75	29,25	29,25	29,30	28,63
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	660	657	647	644	640	633
Bulk, cm <sup>3</sup> /g	1,52	1,52	1,55	1,55	1,56	1,58
Resistência ao ar, s/100 mL	5,60	6,79	5,78	6,55	5,96	5,42
Índice de tração, Nm/g	62,52	63,73	64,81	67,01	65,40	63,95
Alongamento, %	3,46	3,67	3,46	3,43	3,41	3,49
<i>Tensile Stiffness</i> , MNm/kg	7,09	6,99	7,14	7,51	7,33	7,19
Comp. de auto-ruptura, km	6,38	6,50	6,61	6,83	6,67	6,52
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	3,90	3,95	3,68	3,83	3,80	3,48
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	9,32	9,15	9,40	9,63	9,53	9,28
Coef. esp. da Luz, m <sup>2</sup> /kg	34,90	35,03	34,82	34,62	35,74	36,32
Opacidade, %	76,11	76,05	76,14	76,19	76,55	76,89
Capilaridade Klemm, mm/10 minutos	60,0	56,8	61,3	57,8	59,6	64,5

### Quadro 10C, Cont.

<b>Período 1</b>						
<b>3.000 Revoluções PFI</b>						
Drenabilidade, °SR	36,75	37,50	39,50	39,75	39,10	38,38
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	714	713	708	705	699	693
Bulk, cm <sup>3</sup> /g	1,40	1,40	1,41	1,42	1,43	1,44
Resistência ao ar, s/100 mL	14,60	18,01	20,80	19,78	16,67	14,69
Índice de tração, Nm/g	82,93	82,51	83,82	85,03	83,63	85,02
Alongamento, %	4,09	4,21	4,16	4,12	4,13	4,01
<i>Tensile Stiffness</i> , MNm/kg	8,03	7,78	7,83	8,19	7,99	8,29
Comp. de auto-ruptura, km	8,46	8,42	8,55	8,67	8,53	8,67
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	5,42	5,46	5,25	5,43	5,31	4,93
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	9,84	9,86	9,60	10,23	9,97	9,67
Coef. esp. da luz, m <sup>2</sup> /kg	30,71	30,72	30,67	30,20	31,67	32,10
Opacidade, %	73,56	73,44	73,84	73,20	74,16	74,46
Capilaridade Klemm, mm/10 minutos	42,3	38,5	39,8	38,5	41,2	46,0
<b>6.000 Revoluções PFI</b>						
Drenabilidade, °SR	61,75	62,00	67,25	67,00	64,40	64,13
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	777	779	783	778	767	767
Bulk, cm <sup>3</sup> /g	1,29	1,28	1,28	1,29	1,30	1,30
Resistência ao ar, s/100 mL	118,8	148,3	245,2	222,3	182,5	126,7
Índice de tração, Nm/g	95,89	96,06	97,93	101,3	97,70	104,1
Alongamento, %	4,61	4,62	4,50	4,34	4,54	4,39
<i>Tensile Stiffness</i> , MNm/kg	8,38	10,03	8,49	9,04	8,62	9,21
Comp. de auto-ruptura, km	9,78	9,80	9,99	10,33	9,96	10,62
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	6,83	6,82	6,68	6,88	6,64	6,47
Índice de rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	9,21	9,49	9,43	9,28	9,46	9,21
Coef. esp. da Luz, m <sup>2</sup> /kg	26,80	26,45	26,00	25,77	27,20	27,62
Opacidade, %	70,50	70,20	70,41	69,84	71,00	71,55
Capilaridade Klemm, mm/10 minutos	21,0	20,0	18,8	17,5	19,6	24,3

## CAPÍTULO 1

### OTIMIZAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA

#### 1. INTRODUÇÃO

Em 1977, descobriu-se que durante a polpação kraft os grupos de ácidos 4-O-metilglucurônico aderidos às xilanas são, em parte, convertidos a grupos de ácidos 4-deoxy-4-hexenurônico (hexenurônico). A quantidade dos grupos de AHex na polpa depende da temperatura de cozimento, do tempo, da concentração de íons hidroxila e da força iônica. Os AHex contêm uma dupla ligação muito reativa, que consome reagentes eletrofílicos de branqueamento, como ozônio, dióxido de cloro ou perácidos (BUCHERT et al., 1995). A eficiência e a seletividade do branqueamento podem ser melhoradas ao remover os AHex da polpa por meio de uma hidrólise ácida, tendo como resultado uma economia de reagentes na linha de fibras.

VUORINEN et al. (1996), avaliando o efeito do pH da hidrólise ácida, observaram que a remoção de AHex aumenta com a redução do pH, atingindo um nível máximo em pH 3,0. Neste nível de pH, podem ser atingidas máxima de eficiência (30-50% de redução de AHex) e seletividade (maior rendimento e menor perda de viscosidade), nas seguintes condições de tempo e temperatura: 1) 100 °C e 70 minutos; 2) 95 °C e 120 minutos; e 3) 90 °C e 180 minutos (HENRICSON, 1997).

A hidrólise ácida pode ser mais facilmente otimizada quando realizada em duas etapas (HENRICSON, 1997). Por outro lado, tem sido identificada uma maior seletividade na hidrólise ácida realizada a 120 °C por 10 minutos + 90 °C por 50 minutos, do que quando comparada com a hidrólise ácida realizada num único estágio a 120 °C por 60 minutos (RATNIEKS et al., 1997).

A deslignificação com oxigênio pode remover cerca de 50% da lignina, sem afetar significativamente os carboidratos. Por outro lado, um estágio de cloração realizado com cloro ou dióxido de cloro, ou pela combinação de ambos, pode remover

mais de 90% da lignina. Entretanto, mesmo possuindo uma baixa eficiência de remoção da lignina, o uso da deslignificação com oxigênio tem crescido muito nos últimos anos, motivado principalmente por restrições ambientais. A redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), da demanda química de oxigênio (DQO) e da cor do efluente tornou-se uma necessidade no final dos anos 60, e o uso do oxigênio foi a principal alternativa para atingir este objetivo (SILVA, 1996). De acordo com COLODETTE et al. (1998), a deslignificação com oxigênio em duplo estágio tem sido a tendência nos últimos dois anos. Um tratamento de ativação entre os dois estágios tem sido investigado, mas nenhum até agora obteve sucesso. A ativação com compostos à base de cloro é eficiente, mas não tem sido aceita por razões ambientais.

Os objetivos deste estudo foram otimizar os parâmetros operacionais (pH, temperatura e tempo de reação) da hidrólise ácida aplicada à polpa kraft de eucalipto; investigar o potencial de utilizar a hidrólise ácida entre dois estágios de deslignificação com oxigênio; avaliar a hidrólise ácida em duplo estágio; e verificar o impacto da introdução de uma hidrólise ácida em seqüências de branqueamento ECF e TCF.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

## 2.1. Material

Foram utilizadas duas amostras de polpa kraft de eucalipto, pré-deslignificadas, industrialmente, com oxigênio, com as características apresentadas no Quadro 1. A amostra A foi utilizada nos estudos de otimização da hidrólise ácida e a B, nas investigações de branqueamento.

Quadro 1 - Características iniciais das amostras

Características	Amostras	
	A	B
Número kappa	8,1	8,9
Viscosidade, mPa.s	23,2	30,6
Alvura, % ISO	54,7	52,3

Foram utilizados reagentes químicos grau p.a., à exceção de peróxido de hidrogênio, que foi usado na forma do produto comercial a 50% de concentração, e do dióxido de cloro, que foi produzido a 10 g/L em laboratório, pela acidificação do clorito de sódio.

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Otimização da hidrólise ácida em um estágio (A)

A hidrólise ácida foi otimizada, considerando três variáveis: pH (2,5, 3,0, 4,0 e 5,0), temperatura (95 e 110 °C) e tempo (60, 120 e 180 minutos). A consistência da reação foi mantida constante a 10%.

Essa etapa foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela *Quantum Technologies*, com amostras de 250 g a.s. de polpa. A polpa foi depositada no reator, na consistência adequada, e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a

temperatura e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de ácido sulfúrico, para ajuste do pH. A mistura foi mantida sob agitação intermitente, pelo tempo desejado, e após completado o tempo de reação, 40mL de amostra de licor foram retirados da polpa, para análise de pH. A polpa foi lavada com excesso de água destilada, à temperatura ambiente. Após os vários tratamentos, foram determinados o rendimento do processo e os valores de número kappa, viscosidade e alvura da polpa. As hidrólises ácidas em um único estágio foram realizadas em duplicata.

### **2.2.2. Otimização da hidrólise ácida em duplo estágio (AA)**

A hidrólise ácida em duplo estágio foi realizada em pH 3,0, na consistência 10%. O tempo total de reação (60 minutos) foi subdividido em dois estágios, variando o tempo de reação do primeiro estágio a 110 °C e do segundo estágio a 95 °C, conforme a seguir:

- 1º tratamento: 5 minutos a 110 °C e 55 minutos a 95°C.
- 2º tratamento: 10 minutos a 110 °C e 50 minutos a 95°C.
- 3º tratamento: 20 minutos a 110 °C e 40 minutos a 95°C.
- 4º tratamento: 30 minutos a 110 °C e 30 minutos a 95°C.

Essa etapa foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela *Quantum Technologies*, com amostras de 250 g a.s. de polpa. A polpa foi depositada no reator, na consistência adequada, e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas pré-estabelecidas de ácido sulfúrico, para ajuste do pH. A mistura foi mantida sob agitação intermitente, pelo tempo desejado, e após completado o tempo de reação 40 mL de amostra de licor foram retirados da polpa, para análise de pH. A polpa foi lavada com excesso de água destilada, à temperatura ambiente. Após os vários tratamentos, foram determinados o rendimento do processo e os valores de número kappa, viscosidade e alvura da polpa. As hidrólises ácidas em duplo estágio foram realizadas em duplicata.

### **2.2.3. Hidrólise ácida entre dois estágios de deslignificação com oxigênio (OAO) ou (OAOp)**

O tratamento ácido foi realizado em seguida à deslignificação com oxigênio, em pH 3,0, na consistência de 10%, no tempo de 60 minutos, variando a temperatura entre 95 e 110 °C. O segundo estágio de deslignificação foi realizado imediatamente após o primeiro (OO), ou após o tratamento ácido (OAO e OAOp), com amostras de 75 g de polpa absolutamente seca, nas seguintes condições: 95°C, 60 minutos, 10% cst, pH 12, 500 kPa, 10 kg/tsa O<sub>2</sub> (O) ou 10 kg/tsa O<sub>2</sub> e 5 kg/tsa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Op). Foram adicionados H<sub>2</sub>O, NaOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à polpa. Após mistura manual, a polpa foi transferida para células de vidro, que foram fechadas com um tecido de náilon. Posteriormente elas foram inseridas em reatores, previamente aquecidos, de uma autoclave rotativa dotada de termômetro, manômetro e válvulas, para injeção de gases e desgaseificação. Ao atingir a temperatura de reação, o sistema foi pressurizado com oxigênio e o tempo de reação foi iniciado. Terminado o tempo de reação, 50 mL de amostra do licor foram retirados da polpa, para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com excesso de água destilada, à temperatura ambiente. Após os vários tratamentos, foram determinados o rendimento do processo e os valores de número kappa, viscosidade e alvura da polpa. As hidrólises ácidas realizadas entre estágios de pré-deslignificação com oxigênio, com ou sem peróxido de hidrogênio, foram executadas em duplicata.

#### **2.2.4. Estudos de branqueamento**

As seqüências de branqueamento simuladas foram:

- O Z D (PO) – referência-ECF;
- O A Z D (PO) – alternativa-ECF1;
- O A (ZD) (PO) – alternativa-ECF2;
- O A (AD<sub>HT</sub>) (PO) – alternativa-ECF3;
- O (ZQ) (PO) – referência-TCF1;
- O Z (PO) – referência-TCF2;
- O A (ZQ) (PO) – alternativa-TCF1; e
- O A Z (PO) – alternativa TCF2.

#### 2.2.4.1 Branqueamento com dióxido de cloro (D)

Os estágios de branqueamento com dióxido de cloro foram realizados com 100 g a.s. de polpa, às temperaturas de 80 (D<sub>HT</sub>) e 50 °C (D), a 10% de consistência, em pH inicial 4,0 e 60 minutos de retenção e uma carga fixa de dióxido de cloro, como cloro ativo, de 15 kg/tsa. O licor de branqueamento, contendo água, hidróxido de sódio e dióxido de cloro, foi adicionado à polpa, à temperatura ambiente, e o pH inicial da reação foi monitorado. 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, exaustivamente, lavada com água destilada. Os estágios de dioxidação foram realizados em duplicata.

#### 2.2.4.2. Branqueamento com ozônio

Os estágios de branqueamento com ozônio foram efetuados em média consistência, no sistema Quantum Mark-V/Ozone Cart, com amostras de 220 g a.s. de polpa, à temperatura de 50 °C, em pH inicial de 3,0, a 10% de consistência e no tempo de reação de aproximadamente 1 minuto, para uma carga fixa de ozônio de 5 kg/tsa. A amostra foi acidificada com ácido sulfúrico e a dosagem desejada de ozônio foi comprimida para o reator, por meio do *Ozone Cart*. A concentração do ozônio injetado foi monitorada continuamente, por meio de um sistema que utiliza luz ultravioleta. Após terminada a reação, a pressão do reator foi liberada e os gases foram coletados em solução de KI 5%, para determinação do residual de ozônio. O ozônio consumido pela polpa foi determinado pela diferença entre o ozônio aplicado e o residual. A polpa foi lavada, exaustivamente, com água destilada. Os estágios de ozonólise foram realizados em duplicata.

#### 2.2.4.3. Branqueamento com peróxido pressurizado (PO)

Os tratamentos com peróxido de hidrogênio foram realizados com amostras de 30 g de polpa absolutamente seca, nas seguintes condições: 95 °C, 10% cst, pH inicial 12,0, 300 kPa, 3 kg/tsa O<sub>2</sub> e de 2 a 25 kg/tsa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foram adicionados H<sub>2</sub>O,

NaOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à polpa. Após mistura manual, a polpa foi transferida para células de vidro, que foram fechadas com um tecido de náilon. Posteriormente, elas foram inseridas em reatores, previamente aquecidos, de uma autoclave rotativa dotada de termômetro, manômetro e válvulas para injeção de gases e desgaseificação. Ao atingir a temperatura de reação, o sistema foi pressurizado com oxigênio e o tempo de reação iniciado. Terminado o tempo de reação, 50 mL de amostra do licor foram retirados da polpa, para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com excesso de água destilada, à temperatura ambiente. Após o tratamento, foram determinados os valores de viscosidade e alvura da polpa. Os tratamentos com peróxido de hidrogênio foram realizados em duplicata.

### **2.2.5. Refino da polpa**

As polpas branqueadas pelas seqüências OZD(PO), OAZD(PO), O(ZQ)(PO) e AO(ZQ)(PO) foram refinadas em moinho PFI, numa consistência de 10%, a 1.500, 3.000 e 6.000 revoluções. Dessas amostras refinadas e de amostras não-refinadas, foram formadas folhas manuais, com aproximadamente 60 g/m<sup>2</sup> de gramatura, em formador-padrão TAPPI.

### **2.2.6. Procedimentos analíticos**

As análises físico-químicas e anatômicas da polpa e dos licores residuais foram realizadas de acordo com os procedimentos da TAPPI, CPPA, Scan ou ISO, como descrito a seguir:

- Número kappa: Tappi T236 om-85
- Viscosidade: Tappi T230 om-82
- Alvura: Tappi T525 om-86
- Rendimento: por gravimetria
- Residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ClO<sub>2</sub> por iodometria
- Propriedades morfológicas da celulose: Tappi T271
- Finos: Tappi T261-94
- Extrativos em diclorometano: SCAN C7:62
- Teor de pentosanas: Tappi T233 cm-84
- Capilaridade Klemm: SCAN P13:64
- Espessura, densidade aparente e volume específico: SCAN P7:96

- Teor de cinzas: SCAN C6:62
- Teor de insolúveis em HCl: SCAN C9:62
- Resistência à passagem de ar: SCAN P19:78
- Resistência à tração: SCAN P38:80
- Resistência ao estouro: SCAN P24:77
- Resistência ao rasgo: SCAN P11:96
- Espalhamento de luz: SCAN P7:77
- Opacidade: SCAN P8:93
- Digestão por via úmida: CPPA H-3P
- Análise de metais: espectrofotometria de absorção atômica.

#### 2.2.7. Análise dos resultados

**Todos os tratamentos foram efetuados em duplicata, e as médias entre os tratamentos foram comparadas por meio do teste de Tukey, a 5% de significância.**

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Otimização da hidrólise ácida em um estágio (A)**

Nos Quadros 1A a 4A, do Apêndice, estão todos os resultados obtidos com estes experimentos.

### 3.1.1. Efeito da temperatura de reação

Os efeitos da temperatura no número kappa, na viscosidade e no rendimento da polpa durante a hidrólise ácida, para valores de pH de 2,5, 3,0, 4,0 e 5,0, estão nos Quadros 1 a 4, respectivamente. Verifica-se que o aumento da temperatura eleva a taxa de redução do número kappa. Esse benefício ocorre independentemente do tempo e do pH da reação. O impacto positivo da temperatura na taxa de degradação dos AHex já foi demonstrado por Shimizu, citado por JIANG et al. (2000a), e o efeito dessa variável também é explicado pela Lei de Arrhenius.

Do ponto de vista de alveamento da polpa, o efeito da temperatura foi insignificante ou até mesmo negativo em tempos de reação muito elevados (180 minutos). Esses resultados indicam que os AHex têm pouco efeito no coeficiente de absorção de luz da polpa e que sua remoção não resulta em ganhos significativos de alvura. Esse é um aspecto negativo da hidrólise ácida, visto que a necessidade de alveamento da polpa permanece.

Quadro 2 - Efeito do tempo e da temperatura no desempenho da hidrólise ácida efetuada em pH 2,5 e 10% de consistência

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)					
	95			110		
	60	120	180	60	120	180
Nº kappa	4,9	3,8	3,5	3,3	3,0	2,8
Viscosidade, mPa.s	18,3	16,0	15,6	15,4	14,8	11,3
Alvura, % ISO	58,0	57,4	59,8	58,8	57,7	57,0
Rendimento, %	98,8	98,2	97,8	98,2	97,8	97,4

Quadro 3 - Efeito do tempo e da temperatura no desempenho da hidrólise ácida efetuada em pH 3,0 e 10% de consistência

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)					
	95			110		
	60	120	180	60	120	180
Nº kappa	5,2	3,7	3,4	3,8	3,0	2,9
Viscosidade, mPa.s	19,4	17,4	16,2	16,9	14,9	12,3
Alvura, % ISO	58,4	57,6	59,3	58,4	57,4	56,5
Rendimento, %	98,6	98,1	98,0	97,9	97,3	96,0

Quadro 4 - Efeito do tempo e da temperatura no desempenho da hidrólise ácida efetuada em pH 4,0 e 10% de consistência

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)					
	95			110		
	60	120	180	60	120	180
Nº kappa	6,4	4,8	4,2	4,0	3,3	3,0
Viscosidade, mPa.s	20,0	18,7	17,7	17,1	16,1	15,4
Alvura, % ISO	57,4	57,0	56,2	56,3	56,1	54,9
Rendimento, %	99,1	99,0	98,9	97,4	97,3	96,1

Quadro 5 - Efeito do tempo e da temperatura no desempenho da hidrólise ácida efetuada em pH 5,0 e 10% de consistência

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)					
	95			110		
	60	120	180	60	120	180
Nº kappa	7,3	6,8	6,8	5,7	5,1	4,6
Viscosidade, mPa.s	21,7	20,2	18,6	17,7	16,1	15,5
Alvura, % ISO	54,5	54,1	53,9	56,9	55,1	54,2
Rendimento, %	98,8	98,6	98,2	98,9	98,3	97,8

A viscosidade da polpa, considerada um importante parâmetro no controle da

qualidade da celulose, decresceu com o aumento da temperatura. O efeito negativo da hidrólise ácida na viscosidade é mais bem entendido ao avaliar a seletividade da reação, que é definida pela relação entre a redução do número kappa e a redução da viscosidade da polpa durante a hidrólise ácida.

As curvas da Figura 1 indicam que a hidrólise ácida realizada a 95 °C é mais seletiva do que aquela realizada a 110 °C. Por exemplo, para uma redução de 45% no número kappa, a perda de viscosidade foi de 24% a 95 °C e de 30% a 110°C.

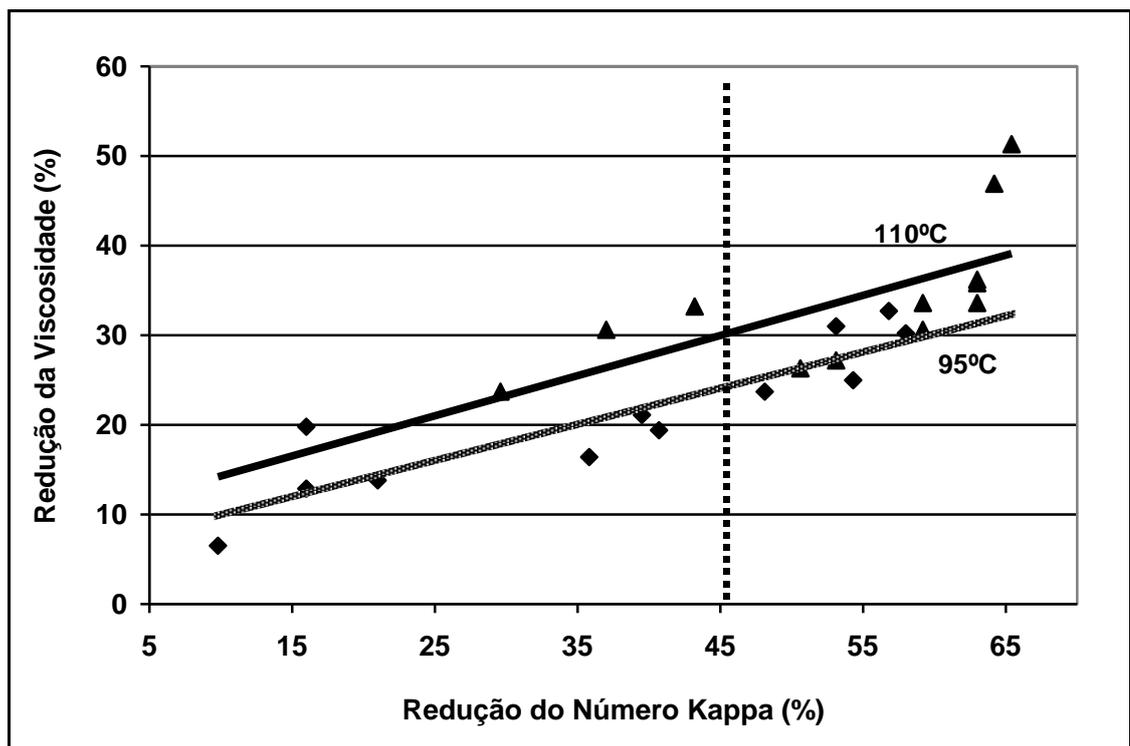


Figura 1 - Curvas de seletividade da hidrólise ácida realizada a 95 e 110 °C, na consistência de 10%. Os diferentes pontos em cada curva foram obtidos ao variar o tempo e o pH da reação.

O rendimento da hidrólise ácida também foi reduzido com o aumento da temperatura. A perda de rendimento é explicada pela degradação e solubilização de carboidratos da polpa. A perda de rendimento num processo industrial de produção de celulose implica a perda de produtividade, o aumento do consumo de madeira, o aumento da carga orgânica a ser recuperada e, ou, aumento da carga poluente do efluente a ser tratado. Independentemente do pH e do tempo de reação, menores valores de rendimento foram observados para a temperatura de 110 °C.

Os resultados discutidos indicam ser a temperatura de 95 °C mais adequada que a de 110 °C, para hidrólise ácida da polpa de eucalipto investigada. Embora uma maior remoção de AHex tenha sido observada a 110 °C, medida pela redução do número kappa, os demais parâmetros avaliados (viscosidade, alvura, rendimento e seletividade) indicam, claramente, ser a temperatura de 95 °C a mais desejável.

### **3.1.2. Efeito do tempo de reação**

*Nos Quadros 2 a 5 estão apresentados os resultados que indicam o efeito do tempo de reação no desempenho da hidrólise ácida da polpa kraft de eucalipto, para valores de pH de 2,5, 3,0, 4,0 e 5,0, respectivamente.*

O aumento do tempo na faixa de 60-180 minutos resultou em redução do número kappa da polpa, mas o benefício foi menos significativo acima de 120 minutos. Esta tendência persistiu, independentemente da temperatura e do pH de reação.

Em relação à alvura da polpa, os resultados são pouco lógicos e de difícil racionalização. Verifica-se que o aumento do tempo de reação tem efeito contraditório, dependendo do pH e da temperatura de reação. Na temperatura de 95 °C e pH 2,5 e 3,0, o aumento do tempo de reação de 60 para 120 minutos resultou em ligeiro decréscimo da alvura, com um subsequente acréscimo quando o tempo foi elevado para 180 minutos. Em pH 4,0 e 5,0, a 95 °C, o aumento do tempo resultou em decréscimo da alvura. Por outro lado, na temperatura de 110 °C, o aumento do tempo de reação resultou, sistematicamente, em decréscimo da alvura da polpa. Esses resultados indicam, de modo geral, que a exposição da polpa a elevadas temperaturas, por período prolongado, causa o seu escurecimento. Por isto, a escolha do tempo ideal de hidrólise ácida deve também levar em conta esse parâmetro.

O rendimento da hidrólise ácida decresceu ligeiramente com o aumento do tempo de reação, independentemente do pH e da temperatura de reação. O efeito do tempo no rendimento foi mais pronunciado na temperatura de 110 °C.

A seletividade decresceu com o aumento do tempo de reação acima de 120 minutos (Figura 2). Para uma redução de 45% no número kappa, a hidrólise ácida realizada no tempo de reação de 180 minutos resultou em uma redução de viscosidade de 30%, enquanto para os tempos de reação de 60 e 120 minutos a perda de viscosidade foi de aproximadamente 25%.

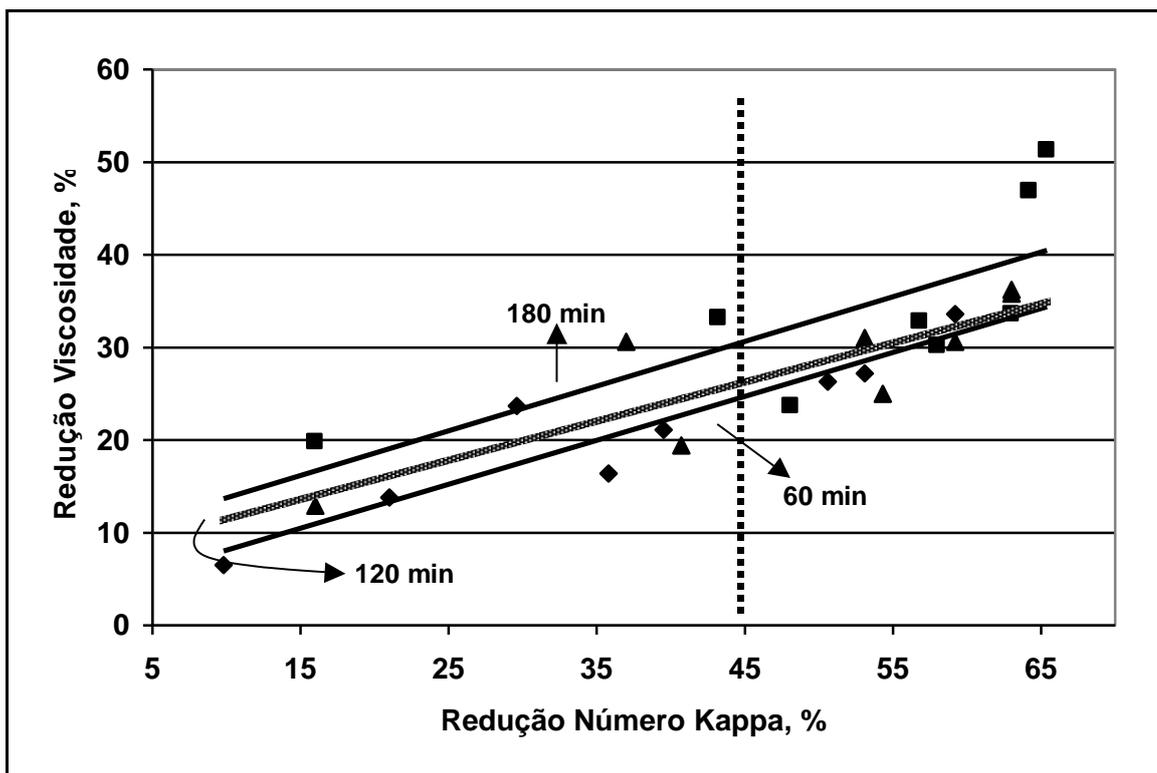


Figura 2 - Curvas de seletividade da hidrólise ácida realizada a 60, 120 e 180 minutos, na consistência de 10%. Os diferentes pontos em cada curva foram obtidos ao variar a temperatura e o pH da reação.

Estes resultados indicam que a escolha do melhor tempo de reação depende do pH e da temperatura. Em geral, o tempo de 120 minutos é o mais recomendado, por apresentar boa eficiência em todas as faixas de temperatura e pH e por não impactar significativamente a seletividade e o rendimento do processo.

Obviamente, se a hidrólise ácida for efetuada em pH 4,0 ou 5,0, o tempo de 180 minutos seria o mais recomendado. Entretanto, como será discutido no próximo subitem, o pH 4,0 e 5,0 não se revelaram muito atrativos para a hidrólise ácida da polpa em estudo, dada às suas baixas eficiências.

### 3.1.3. Efeito do pH

O pH de reação é uma das principais variáveis no processo de hidrólise dos AHex, tendo em vista que o próton  $H^+$  é a espécie ativa na hidrólise. Portanto, quanto menor o pH, maior a disponibilidade de íons  $H^+$  para hidrolisar os AHex, dando origem aos ácidos furóico, fórmico e o 5-formil 2-furóico.

Os resultados que indicam o efeito do pH 2,5, 3,0, 4,0 e 5,0 no desempenho da hidrólise ácida estão apresentados nos Quadros 2 a 5. Verifica-se que a eficiência da hidrólise ácida reduz significativamente acima de pH 3,0. Entretanto, na faixa de 2,5-3,0, os resultados são similares, indicando ser o pH de 3,0 mais desejável do ponto de vista econômico, por necessitar de menor quantidade de ácido.

A alvura da polpa não foi significativamente influenciada pelo pH da hidrólise ácida. Em geral, o tratamento não atua com muita intensidade nos grupos cromóforos da polpa, sendo o ganho de alvura nesta etapa, normalmente, muito baixo. Nesse estudo, o maior ganho de alvura observado foi de 5,1% ISO, em pH 2,5, 95 °C e 180 minutos.

O rendimento da hidrólise ácida não foi afetado pelo pH na faixa de 2,5, 3,0 e 5,0. Entretanto, em pH 4,0 foram observados maiores valores de rendimento para a temperatura de 95 °C, independentemente do tempo de reação. Na temperatura de 110 °C, entretanto, o rendimento tendeu a decrescer com o aumento do pH de 2,5 para 4,0, fato este de difícil explicação, com subsequente acréscimo quando o pH é elevado para 5,0.

Na Figura 3, observa-se que a hidrólise ácida é mais seletiva quando realizada em pH 3,0. Por exemplo, para reduções de número kappa de 40%, a hidrólise ácida realizada em pH 3,0 resultou em 18% de perda de viscosidade, enquanto em pH de 2,5 e 4,0 a redução de viscosidade foi de 22%. A hidrólise ácida realizada em pH 5,0, produziu as menores seletividades. A seletividade da hidrólise ácida realizada em pH 2,5 é diferente, estatisticamente, daquelas em pH 3,0 e 5,0, mas igual à da hidrólise ácida realizada em pH 4,0.

Existe uma relação inversa entre a eficiência de remoção dos AHex e a seletividade, ou seja, quanto maior a eficiência menor a seletividade. Um ponto de equilíbrio entre eficiência e seletividade deve ser encontrado, de forma que resulte em uma polpa de qualidade aceitável. Neste estudo, o pH 3,0

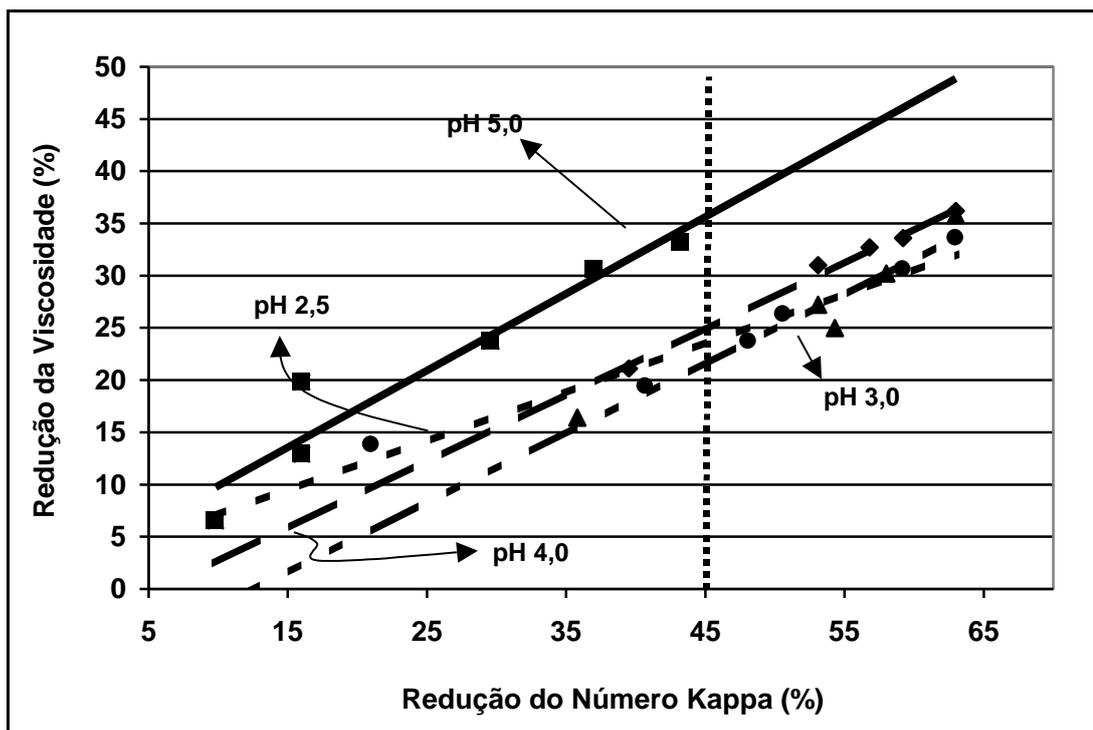


Figura 3 - Curvas de seletividade da hidrólise ácida, realizada a 95 °C e diferentes pH, na consistência de 10%. Os diferentes pontos em cada curva foram obtidos ao variar a temperatura e o tempo da reação.

representa este equilíbrio, ou seja, a eficiência do processo em pH 3,0 é praticamente igual àquela em pH 2,5, sendo o valor da seletividade superior em pH 3,0. Portanto, o pH inicial para hidrólise ácida da polpa de eucalipto em questão está na faixa de 3,0.

### 3.2. Otimização da hidrólise ácida em duplo estágio (AA)

Visando a maior preservação do rendimento durante a hidrólise ácida, foi recentemente sugerido que ela fosse realizada em dois estágios: o primeiro numa temperatura mais alta e tempo curto de retenção, e o segundo numa temperatura moderada e tempo mais longo de retenção (HENRICSON, 1997; RATNIEKS et al., 1997).

Conforme apresentado no Quadro 6 e na Figura 4, a redução do número kappa é proporcional ao aumento do tempo de reação do primeiro estágio (110 °C), para uma hidrólise ácida operando com segundo estágio, a 95°C. É importante também

observar que a hidrólise ácida em duplo estágio,

**Quadro 6 - Efeito do tempo e da temperatura na hidrólise ácida efetuada em duplo estágio (AA), pH 3,0 e 10% de consistência**

Tempo a 110 °C	0	5	10	20	30	60
Tempo a 95 °C	60	55	50	40	30	0
Δ N° kappa, %	35,8	45,7	54,3	55,6	59,2	53,1
Δ Viscosidade, %	16,4	11,6	22,8	25,9	27,6	27,2
Ganho alvura, % ISO	3,7	2,0	3,2	3,3	2,0	3,7
Rendimento, %	98,6	97,2	97,1	97,0	96,6	97,9

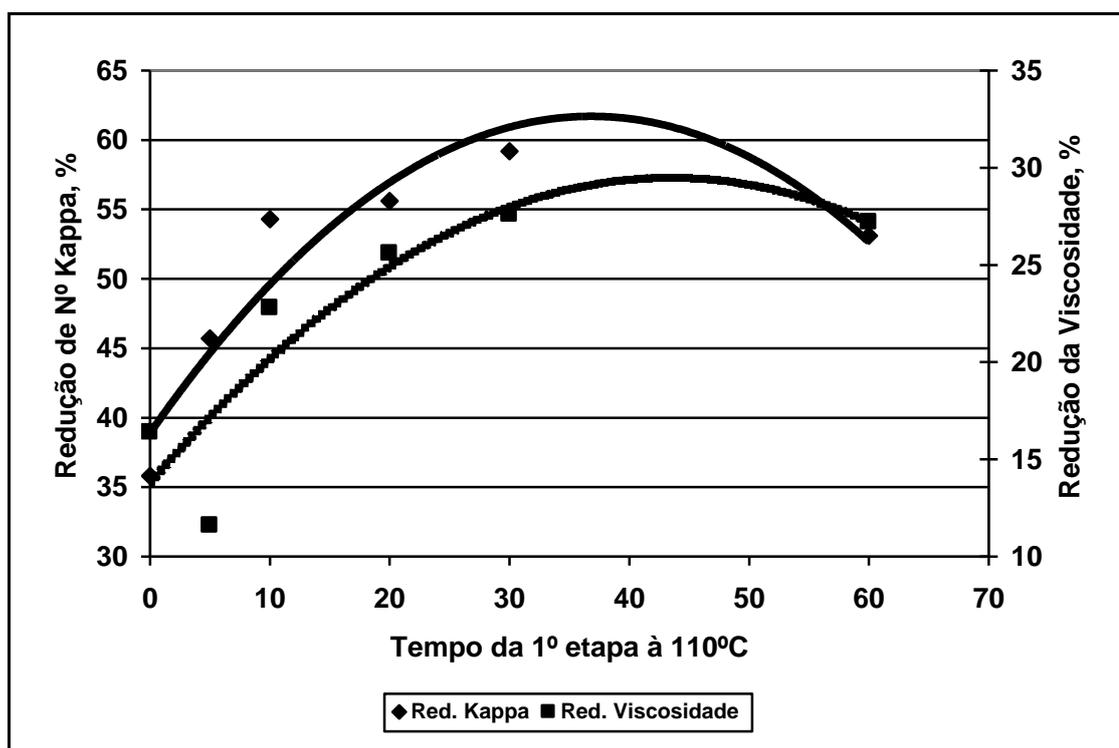


Figura 4 - Desempenho da hidrólise ácida em duplo estágio (AA), em pH 3,0 e 10% de consistência.

quando realizada por tempos maiores que 5 minutos no primeiro estágio (110 °C), gera reduções de número kappa maiores do que aquelas realizadas em um estágio único, seja a 95 ou a 110 °C.

A perda de viscosidade também aumenta, proporcionalmente, com o tempo de hidrólise na temperatura mais alta (110 °C). A maior seletividade foi alcançada a 110 °C, por 5 minutos.

Em relação à alvura, a elevação do tempo de reação do primeiro estágio até 20 minutos resultou em aumento da alvura, com uma posterior redução, quando o tempo de reação do primeiro e o do segundo estágios foram iguais a 30 minutos.

A hidrólise ácida realizada em duplo estágio mostrou-se eficiente, mas apresentou também quedas significativas na viscosidade, exceto pela combinação de 110 °C/5 minutos e 95 °C/55 minutos. O rendimento decresceu com o aumento do tempo de reação do primeiro estágio (110 °C), devendo ser ressaltado que a hidrólise ácida realizada em duplo estágio gera uma perda de rendimento maior do que a hidrólise realizada em estágio único (110 °C por 60 minutos). As perdas de rendimento são as principais desvantagens quando se realiza a hidrólise ácida em duplo estágio, mesmo para combinações com menores tempos de retenção a temperaturas mais elevadas. O maior rendimento observado no processo em único estágio não está de acordo com RATNIEKS et al. (1997), que relataram ser a preservação do rendimento bastante significativa na hidrólise ácida em duplo estágio, em relação àquela em único estágio.

Levando em consideração que a conservação do rendimento é um parâmetro muito importante para uma fábrica de celulose, é recomendada a hidrólise ácida em um único estágio, em vez do processo em duplo estágio. No Quadro 5A, do Apêndice A, estão todos os resultados obtidos com esses experimentos.

### **3.3. Hidrólise ácida entre dois estágios de deslignificação com oxigênio**

Neste estudo, foi avaliado o efeito da temperatura da hidrólise ácida como um estágio de ativação, entre dois estágios de deslignificação com oxigênio, utilizando ou não o peróxido de hidrogênio no segundo estágio de oxigênio. O pH e o tempo da

hidrólise ácida foram mantidos constantes a um nível de 3,0 e 60 minutos, respectivamente, variando apenas a temperatura de reação. Nos Quadros 6A e 7A, do Apêndice A, estão apresentados os resultados experimentais obtidos nesses experimentos.

### 3.3.1. Efeito da hidrólise ácida na eficiência do segundo estágio de oxigênio, de um processo OO

No Quadro 7 estão apresentados os resultados do processo OAO, indicando o efeito da temperatura de reação da hidrólise ácida (A), sobre a eficiência do segundo estágio de deslignificação com oxigênio, de uma polpa kraft-O<sub>2</sub> de eucalipto.

Quadro 7 - Resultados obtidos no segundo estágio de oxigênio no processo referência OO e no processo OAO\*

	Ref.	Temperatura da Hidrólise Ácida	
	OO	95 °C	110 °C
Δ N <sup>o</sup> kappa, %	9,9	11,5	10,5
Δ Viscosidade, %	14,7	4,6	7,7
Seletividade	0,67	7,67	3,18
Δ Alvura, % ISO	5,6	4,6	4,8

\* Hidrólise ácida realizada à pH 3,0 e 10% de consistência.

A taxa de deslignificação do segundo estágio de oxigênio foi pouco influenciada pela hidrólise ácida, independentemente da temperatura. No entanto, a inclusão da hidrólise ácida a 95 ou 110 °C, entre dois estágios de deslignificação com oxigênio, incrementou a seletividade do segundo estágio de oxigênio. O ganho de alvura no segundo estágio de deslignificação com oxigênio foi ligeiramente prejudicado pela etapa de hidrólise ácida.

### 3.3.2. Efeito da hidrólise ácida na eficiência do segundo estágio de oxigênio, de

## um processo OOp

No Quadro 8 estão apresentados os resultados do processo OAOp, indicando o efeito da temperatura de reação da hidrólise ácida (A), sobre a eficiência do segundo estágio de deslignificação com oxigênio reforçada com peróxido, de uma polpa kraft-O<sub>2</sub> de eucalipto. Neste caso, a hidrólise ácida ativou significativamente o segundo estágio de deslignificação com oxigênio, do processo OAOp. O aumento da temperatura da hidrólise ácida de 95 para 110 °C realçou ainda mais esse efeito.

Quadro 8 - Resultados obtidos no segundo estágio de oxigênio, no processo referência OOp e no processo OAOp\*

	Ref.	Temperatura e Tempo da Hidrólise Ácida	
	OOp	95 °C	110 °C
Δ N <sup>o</sup> kappa, %	11,1	19,2	28,9
Δ Viscosidade, %	17,7	11,3	13,0
Seletividade	2,41	1,70	2,22
Δ Alvura, % ISO	11,7	13,1	14,1

\* Hidrólise ácida realizada à pH 3,0 e 10% de consistência.

Com relação à alvura da polpa, a inclusão da hidrólise ácida entre dois estágios de deslignificação com oxigênio (OAOp) resultou em ganhos de alvura da polpa, após o segundo estágio de oxigênio (Op). O aumento da temperatura da hidrólise ácida de 95 para 110 °C teve efeito positivo na alvura. A hidrólise ácida aumentou a seletividade do segundo estágio de oxigênio do processo OAOp, ou seja, para uma mesma queda do número kappa a redução de viscosidade foi constante. A seletividade não foi influenciada pelo aumento da temperatura da hidrólise ácida de 95 para 110 °C.

Diante desses resultados, pode-se concluir que a hidrólise ácida é ativa no segundo estágio de deslignificação com oxigênio, do processo OAOp, resultando em aumento na taxa de deslignificação, da seletividade e da alvura da polpa. A hidrólise ácida realizada a 95 °C e 60 minutos é tida como a mais aplicável, devido à maior preservação da viscosidade.

### 3.4. Efeito da hidrólise ácida no branqueamento ECF e TCF

O impacto da hidrólise ácida na branqueabilidade da polpa foi avaliado por meio das seqüências ECF e TCF. Em ambos os casos, a hidrólise ácida foi introduzida em seqüências utilizadas industrialmente. Foram utilizadas aqui as condições operacionais da hidrólise ácida, consideradas ótimas nos estudos prévios (95 °C, 120 minutos, pH 3,0 e 10% de consistência).

#### **3.4.1. Efeito da hidrólise ácida no branqueamento ECF**

Nas Figuras 5 e 6, estão apresentadas as curvas de alvura e viscosidade em função do consumo de peróxido de hidrogênio no estágio de peroxidação das seqüências OZD(PO), OAZD(PO), OA(ZD)(PO) e OA(ZD<sub>HOT</sub>)(PO). Os resultados experimentais, estágio por estágio do branqueamento com as seqüências citadas, estão apresentados nos Quadros 1B a 4B, do Apêndice B. Para todas as seqüências, as dosagens de dióxido de cloro e ozônio foram mantidas constantes, em 15 e 5kg/tsa, respectivamente.

Ao comparar a seqüência OAZD(PO) e a OZD(PO), verifica-se que a hidrólise ácida permitiu uma redução em torno de 50% no consumo de peróxido, para atingir uma alvura-objetivo de 90 % ISO. A eliminação da lavagem entre os estágios Z e D, da seqüência OA(ZD)(PO) resultou em um aumento do consumo de peróxido de aproximadamente, 33%, em relação à seqüência referência, OZD(PO). O aumento da temperatura do estágio de dioxidação (D<sub>HOT</sub>) não melhorou o desempenho do branqueamento na seqüência OA(ZD<sub>HOT</sub>)(PO).

Para a alvura de 90 % ISO, observa-se na Figura 6, que a seqüência OAZD(PO) resultou em uma viscosidade 17% inferior em relação à referência, OZD(PO), decrescendo de 900 para 750 dm<sup>3</sup>/kg. A exclusão da lavagem entre os estágios Z e D, na seqüência OA(ZD)(PO), não afetou significativamente a viscosidade da polpa branqueada.

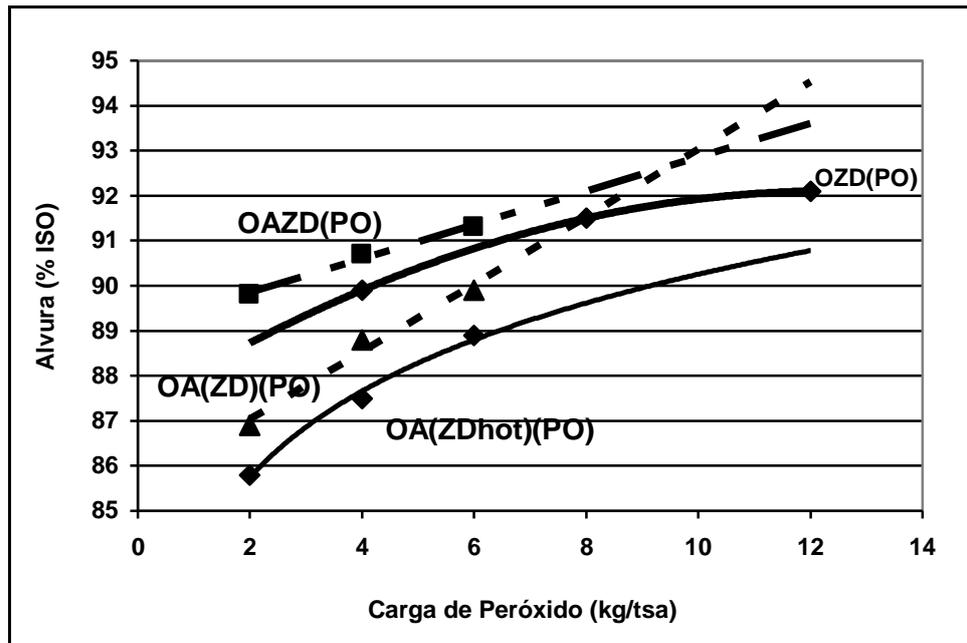


Figura 5 - Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, aplicado no estágio (PO), na alvura da polpa branqueada pelas seqüências OZD(PO), OAZD(PO), OA(ZD)(PO) e OA(ZD<sub>HOT</sub>)(PO). ClO<sub>2</sub> = 15 kg/tsa e O<sub>3</sub> = 5 kg/tsa.

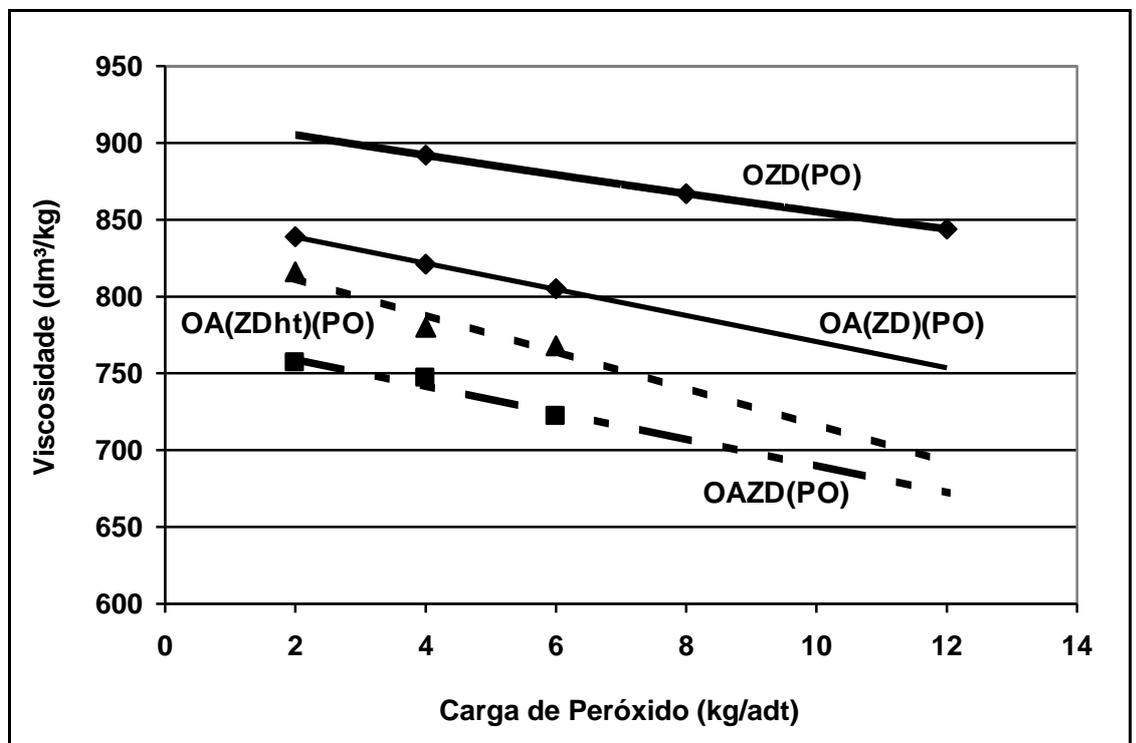


Figura 6 - Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, aplicado no estágio (PO), na viscosidade da polpa branqueada pelas seqüências

OZD(PO), OAZD(PO), OA(ZD)(PO) e OA(ZD<sub>HOT</sub>)(PO). ClO<sub>2</sub> = 15 kg/tsa e O<sub>3</sub> = 5kg/tsa.

### **3.4.2. Efeito da hidrólise ácida no branqueamento TCF**

Nas Figuras 7 e 8 estão os resultados de alvura e viscosidade, respectivamente, para as seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO). Os resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento por estas seqüências estão apresentados nos Quadros 5B e 6B, do Apêndice B.

A introdução da hidrólise ácida após a pré-deslignificação com oxigênio, na seqüência O(ZQ)(PO) promoveu uma redução de cerca de 40% no consumo de peróxido, para atingir uma alvura-objetivo de 88,5% ISO, o que é explicado pelo menor número kappa após o estágio de ozonólise.

A viscosidade final da polpa branqueada pela seqüência OA(ZQ)(PO) foi inferior à seqüência-referência, O(ZQ)(PO). A explicação deste comportamento está na redução da viscosidade na etapa de hidrólise ácida, conforme visto nos itens de otimização da hidrólise ácida.

### **3.4.3. Propriedades físico-químicas e morfológicas das polpas ECF**

No Quadro 9 estão os resultados médios das propriedades químicas e morfológicas de polpas ECF branqueadas pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO). O Quadro 7B, do apêndice B, contém os resultados experimentais. Observa-se que a propriedade que sofreu maior alteração, por causa da inclusão da hidrólise ácida, foi o número de cor posterior. Este número revela o grau de amarelecimento da polpa, que decresceu em 13% com a inclusão da hidrólise ácida na seqüência. As duplas ligações dos AHex contribuem para o fenômeno de perda de alvura (BUCHERT et al., 1997).

As propriedades morfológicas (coarseness, número de fibras por grama, comprimento médio ponderado e teor de finos) da polpa não foram alteradas, quando a hidrólise ácida foi incluída na seqüência. As propriedades químicas (extrativos em DCM e teor de pentosanas) também não foram influenciadas pela implementação da hidrólise ácida.

**Nas Figuras 9 e 10 estão os resultados médios dos índices de tração e rasgo, respectivamente, em função do grau de refino, para as**

polpas branqueadas pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO). Estas variáveis são consideradas muito importantes para papéis de imprimir e escrever.

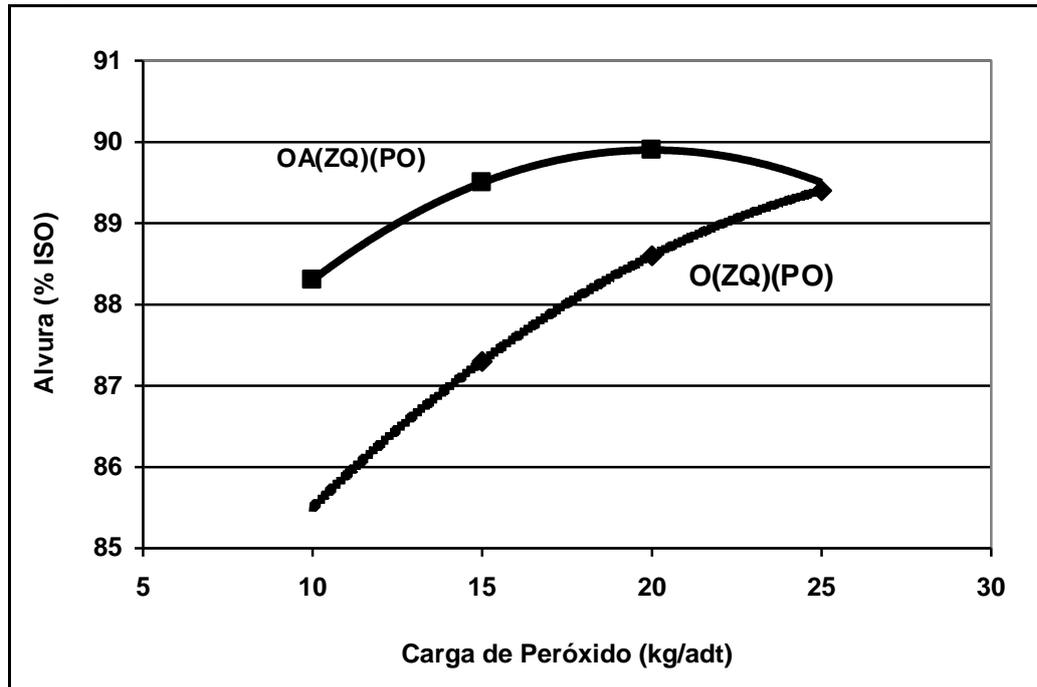


Figura 7 - Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, aplicado no estágio (PO), na alvura da polpa branqueada pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO). O<sub>3</sub> = 5 kg/tsa.

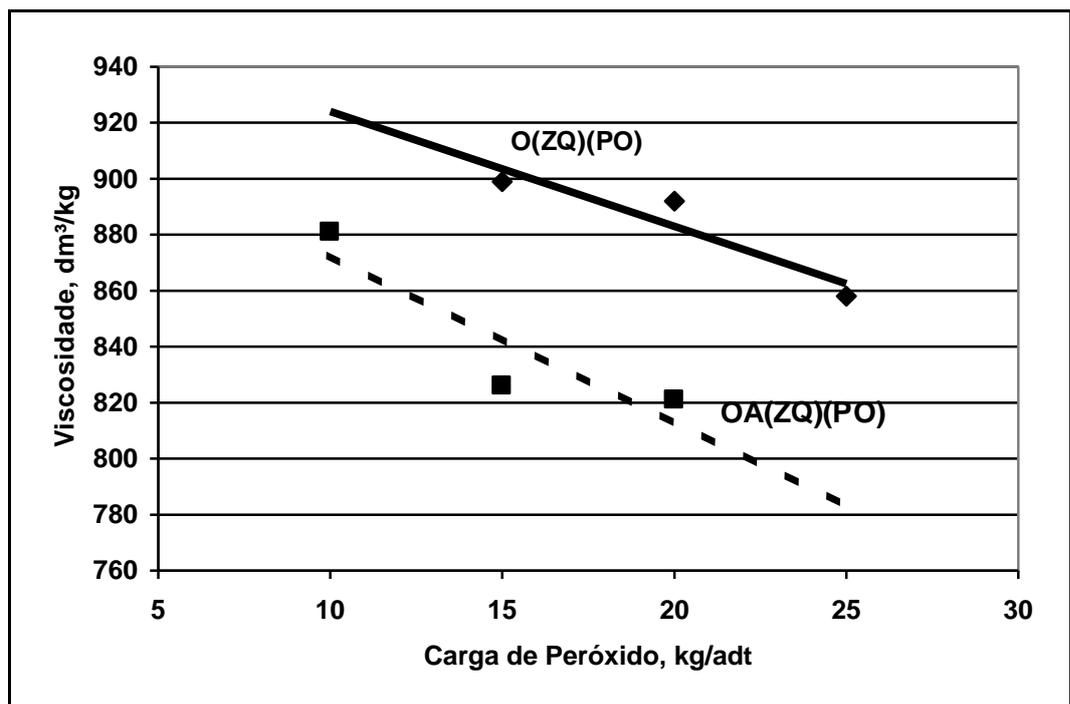


Figura 8 - Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, aplicado no estágio (PO), na viscosidade da polpa branqueada pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO). O<sub>3</sub> = 5kg/tsa.

**Quadro 9 - Algumas propriedades físico-químicas e morfológicas de polpas branqueadas pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO)<sup>1</sup>**

	Seqüências	
	OZD(PO)	OAZD(PO)
<b>Número de cor posterior</b>	<b>0,37 (a)</b>	<b>0,32 (b)</b>
<b>Coarseness, mg/100m</b>	<b>8,4 (a)</b>	<b>7,8 (a)</b>
<b>Nº de fibras/grama, nº x 10<sup>6</sup></b>	<b>24,4 (a)</b>	<b>22,4 (a)</b>
<b>Comp. médio ponderado das fibras, mm</b>	<b>0,67 (a)</b>	<b>0,67 (a)</b>
<b>Extrativos DCM, %</b>	<b>0,13 (a)</b>	<b>0,12 (a)</b>
<b>Teor de pentosanas, %</b>	<b>14,7 (a)</b>	<b>14,4 (a)</b>

<sup>1</sup> Na mesma linha, os valores seguidos pela mesma letra são iguais estatisticamente, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

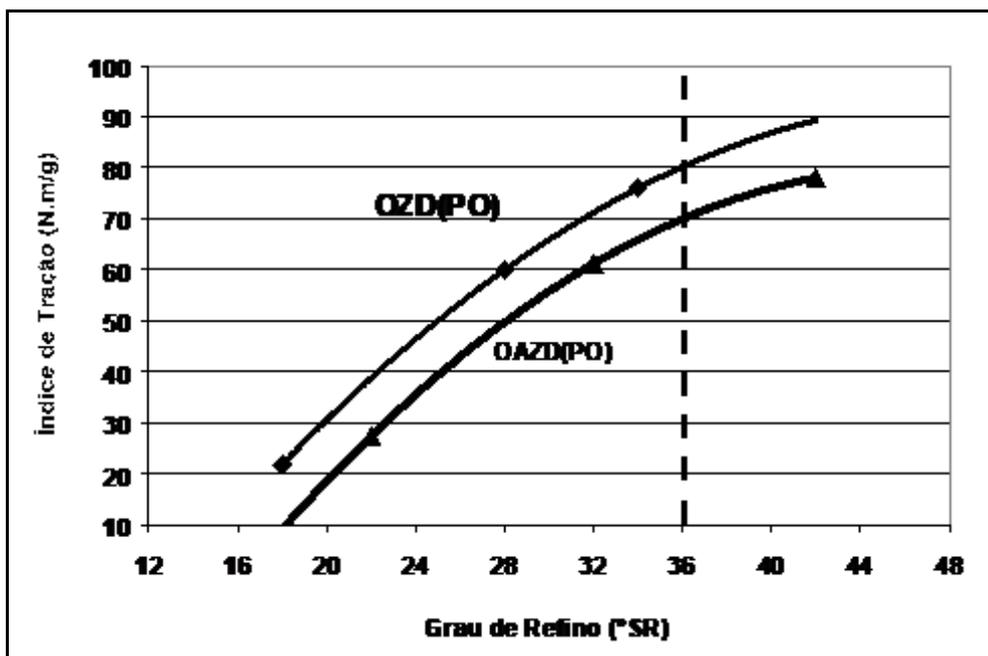


Figura 9 - Índice de tração em função do grau de refino, para polpas branqueadas pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO).

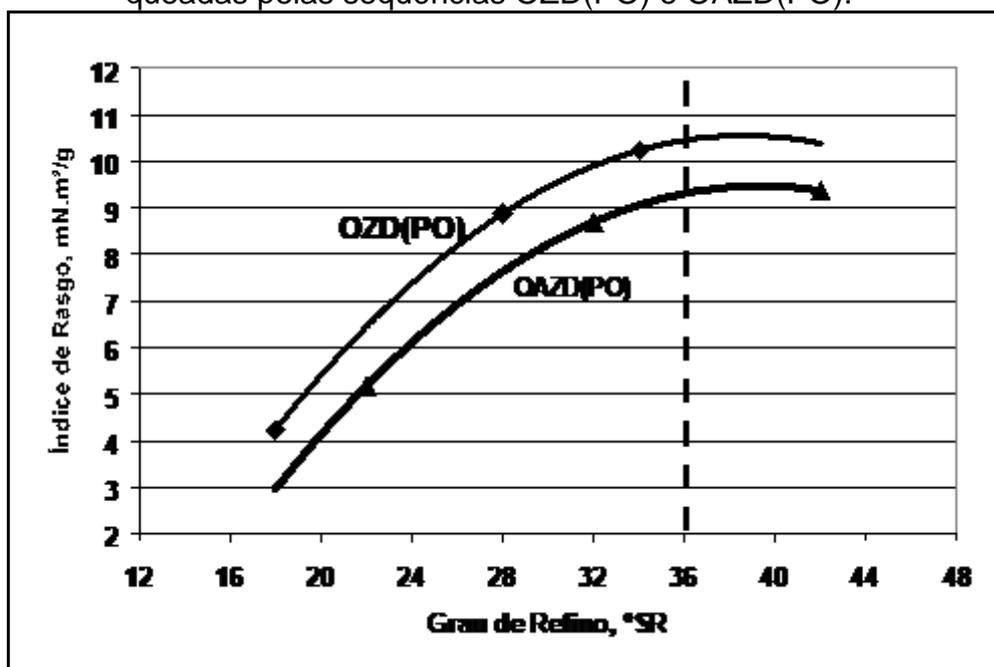


Figura 10 - Índice de rasgo em função do grau de refino, para polpas branqueadas pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO).

A polpa branqueada pela seqüência OAZD(PO) apresentou índice de tração cerca de 13% inferior ao da seqüência-referência, OZD(PO), para um grau de refino de 36°SR, que é típico de papéis de imprimir e escrever. A polpa branqueada com a hidrólise ácida apresentou índice de rasgo 11% inferior, a

## 3.4.4. Propriedades físico-químicas e morfológicas das polpas TCF

O Quadro 10 mostra os resultados médios das propriedades físico-químicas e morfológicas de polpas TCF branqueadas pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO). No Quadro 8B, do Apêndice B, estão apresentados os resultados experimentais. Observa-se que o número de cor posterior foi reduzido em 45% com a implementação da hidrólise ácida, similarmente ao ocorrido com o branqueamento ECF, embora com maior intensidade.

As propriedades morfológicas (*coarseness*, número de fibras por grama e comprimento médio ponderado) da polpa não foram alteradas, quando a hidrólise ácida foi incluída na seqüência.

**Quadro 10 - Algumas propriedades físico-químicas e morfológicas de polpas branqueadas pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO)**

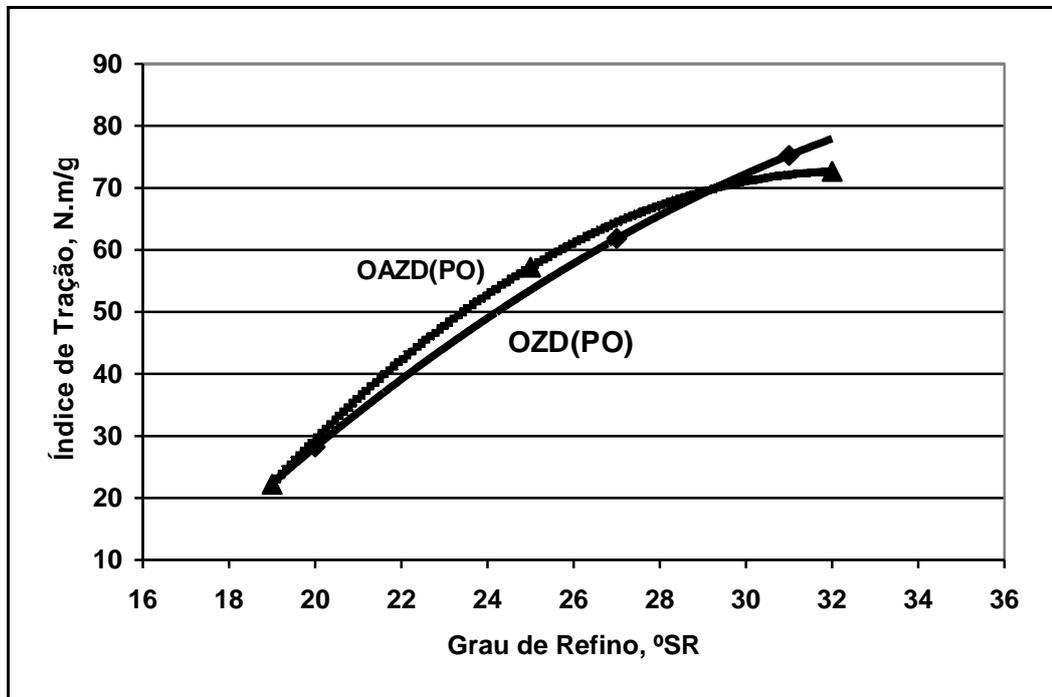
	Seqüências	
	O(ZQ)(PO)	OA(ZQ)(PO)
Número de cor posterior	0,73 (a)	0,40 (b)
Coarseness, mg/100m	8,3 (a)	7,8 (a)
Nº de fibras/grama, nº x 10 <sup>6</sup>	23,1 (a)	24,4 (a)
Comp. médio ponderado das fibras, mm	0,68 (a)	0,66 (a)
Extrativos DCM, %	0,16 (a)	0,07 (b)
Teor de pentosanas, %	14,9 (a)	13,7 (a)

<sup>1</sup> Na mesma linha, os valores seguidos pela mesma letra são iguais estatisticamente, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

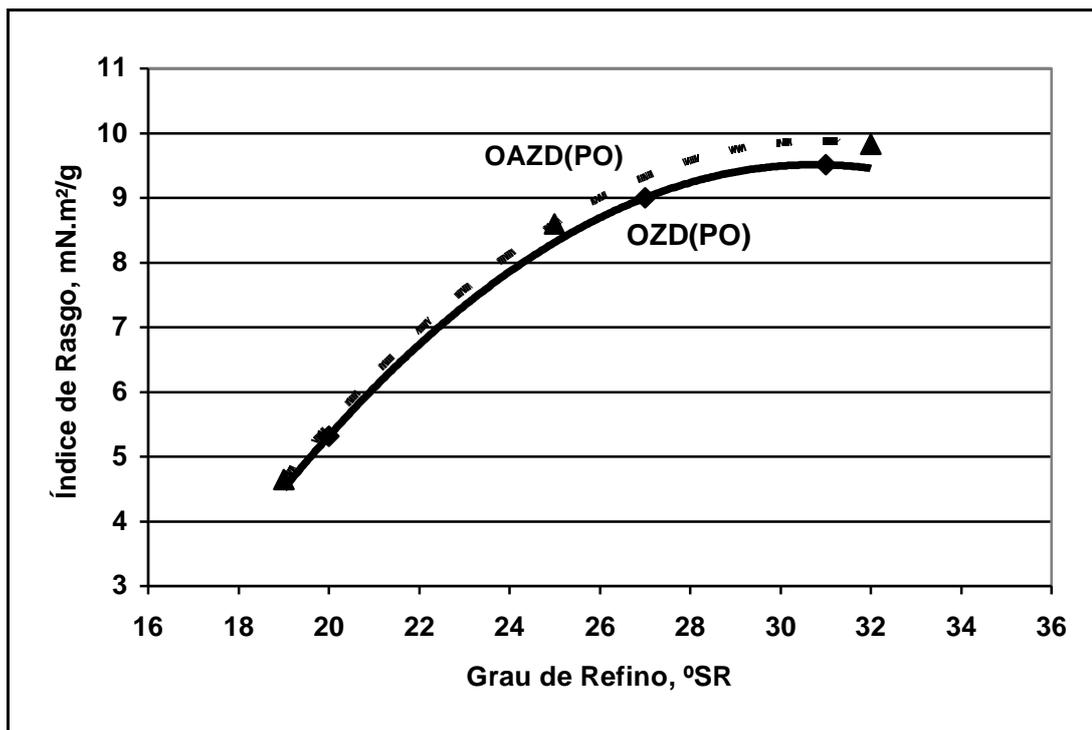
O teor de extrativos em diclorometano foi reduzido sensivelmente com a inclusão da hidrólise ácida na seqüência TCF, enquanto a polpa branqueada pela seqüência-referência, O(ZQ)(PO), apresentou 0,16% de extrativos solúveis em diclorometano e a da seqüência OA(ZQ)(PO) apresentou somente 0,07%, ou seja, uma redução de mais de 50%. A hidrólise ácida resultou também em decréscimo de cerca de 8% das pentosanas da polpa.

*Nas Figuras 11 e 12, estão os gráficos que relacionam os índices de tração e rasgo, respectivamente, com o grau de refino. Não foram observadas diferenças significativas nessas propriedades das polpas branqueadas pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO). Corroboram com*

*este fato as viscosidades similares apresentadas pelas duas polpas.*



*Figura 11 - Índice de tração em função do grau de refino, para polpas branqueadas pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO).*



*Figura 12 - Índice de rasgo em função do grau de refino, para polpas branqueadas pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO).*

#### 4. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo foram discutidas as principais variáveis do estágio de hidrólise ácida para remoção de AHex de polpas kraft de eucalipto. Foram avaliados os efeitos do pH (2,5, 3,0, 4,0 e 5,0), da temperatura (95 e 110 °C) e do tempo de reação (60, 120 e 180 minutos). A hidrólise ácida (pH 3,0) foi também avaliada em dois estágios, variando o tempo de reação do primeiro estágio (5, 10, 20, 30 minutos a 110°C) e do segundo estágio (30, 40, 50 e 55

minutos a 95°C). Adicionalmente, foi avaliado o impacto da inserção de uma hidrólise ácida entre duas etapas de deslignificação com oxigênio, nos processos OAO e OAOp. Os resultados foram interpretados com base na eficiência, na seletividade e no rendimento da hidrólise ácida. Verificou-se que as condições ótimas para hidrólise ácida em um único estágio de polpa kraft de eucalipto são: pH 3,0, temperatura de 95 °C e 120 minutos de reação. A hidrólise ácida em dois estágios não se mostrou justificável, pois prejudica o rendimento, não resultando em ganhos efetivos de eficiência. O uso de um segundo estágio de deslignificação com oxigênio, após a hidrólise ácida, não é justificável. O estágio de hidrólise ácida deve ocorrer no início da seqüência de branqueamento, imediatamente após a pré-deslignificação com oxigênio.

Foram discutidos também os impactos da inserção de uma etapa de hidrólise ácida no desempenho de seqüências de branqueamento, ECF, OAZD(PO), e TCF, OAZ(PO). Os resultados foram interpretados com base no consumo de reagentes para atingir a alvura-objetivo de  $90 \pm 0,5$  % ISO e na qualidade da polpa branqueada. A implementação da hidrólise ácida, nas seqüências ECF e TCF, resultou em economia significativa de peróxido de hidrogênio. O estágio de hidrólise ácida reduziu significativamente a viscosidade final da polpa branqueada pela seqüência ECF, mas teve pouco efeito na viscosidade da polpa branqueada pela seqüência TCF. As propriedades morfológicas (coarseness, número de fibras por grama e comprimento médio ponderado das fibras) das polpas não foram alteradas, quando a hidrólise ácida foi incluída, tanto na seqüência ECF, como na TCF. O teor de extrativos em DCM sofreu uma significativa redução, quando a hidrólise ácida foi implementada na seqüência TCF, sendo que o mesmo não ocorreu para a seqüência ECF. As propriedades de índice de tração e de rasgo das polpas foram prejudicadas pela hidrólise ácida no branqueamento ECF. Com a implementação da hidrólise ácida na seqüência TCF, a propriedade de índice de tração, não foi, significativamente influenciada, mas o índice de rasgo foi mais sensível à inclusão deste estágio no branqueamento TCF.

***Os resultados obtidos permitiram concluir que:***

- As condições ideais para realizar o estágio de hidrólise ácida em um único estágio na polpa avaliada são pH 3,0, 95 °C e 120 minutos.

- A hidrólise ácida em um único estágio é recomendável em relação à realizada em duplo estágio.

- A hidrólise ácida ativa o segundo estágio de deslignificação com oxigênio no processo OAOp.

- O consumo de peróxido de hidrogênio é reduzido em 50 e 40%, com a implementação da hidrólise ácida na seqüência OZD(PO) e O(ZQ)(PO), respectivamente.

- A hidrólise ácida afetou negativa e significativamente as viscosidades finais das polpas branqueadas por seqüências ECF, mas teve pouco efeito nas branqueadas pela seqüência TCF.

- Os índices de tração e de rasgo das polpas ECF foram significativamente reduzidos pela utilização da hidrólise ácida.

- A propriedade de tração das polpas TCF não sofreu grandes alterações com a implementação da hidrólise ácida, o mesmo não ocorreu com o índice de rasgo.

- O uso da hidrólise ácida, tanto nas seqüências ECF como nas TCF, resultou em reduções significativas no número de cor posterior das polpas branqueadas.

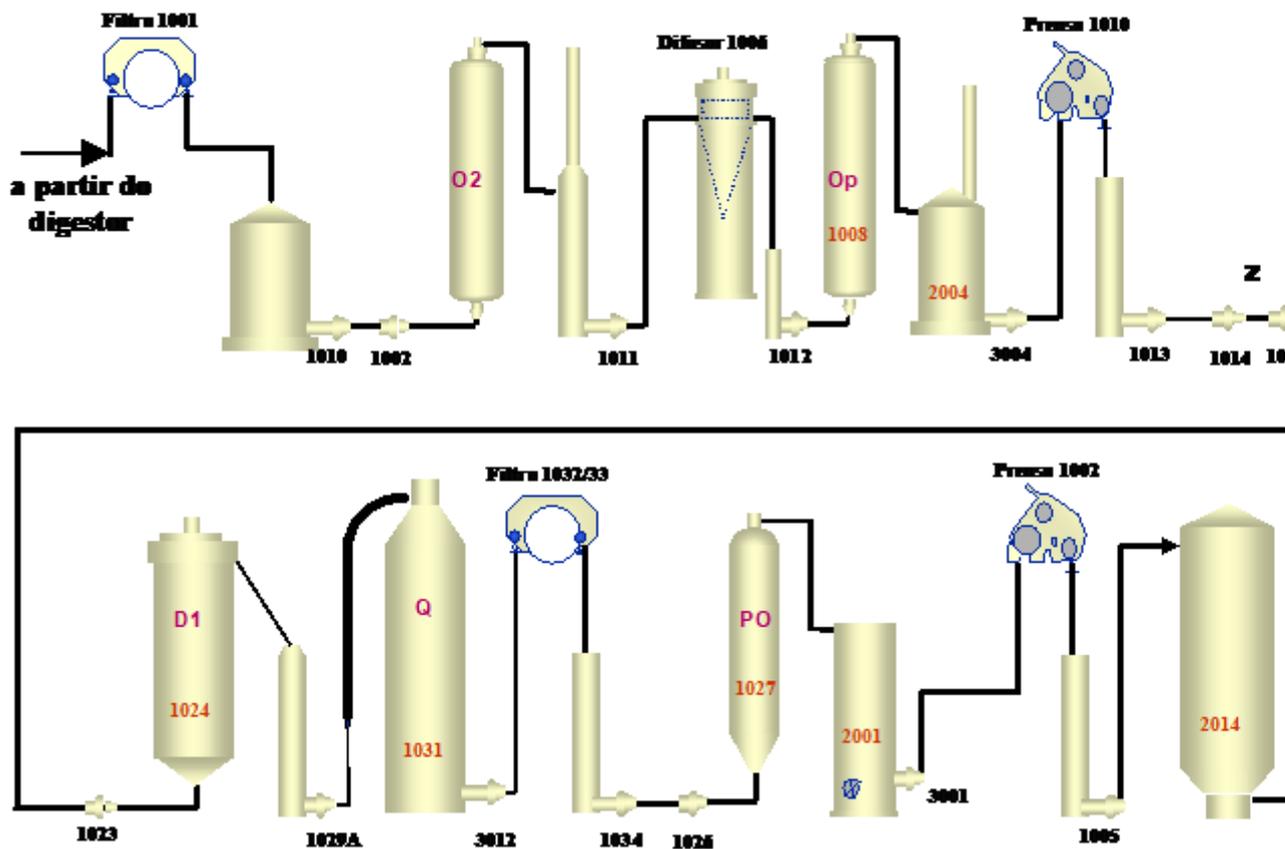


Figura 1 - Fluxograma da linha de branqueamento B da VCP-Jacareí, antes da implementação da hidrólise ácida.

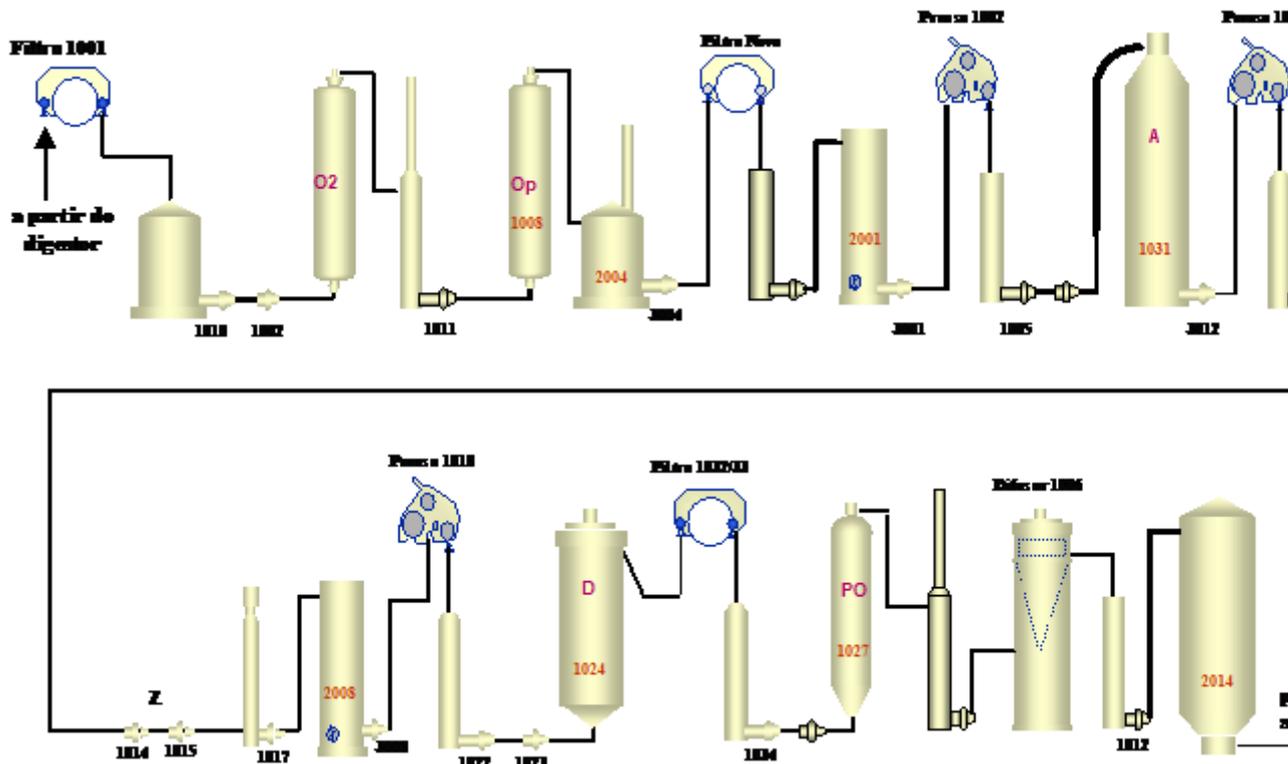


Figura 2 - Fluxograma da linha de branqueamento B da VCP-Jacareí, depois da implementação da hidrólise ácida.

# IMPLEMENTAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA EM ESCALA INDUSTRIAL

## 1. INTRODUÇÃO

Algumas vezes, as tecnologias que mostram grande potencial em escala laboratorial não são bem-sucedidas quando transferidas para uma aplicação em grande escala, seja devido a detalhes de engenharia, limitações não-previstas, ou até mesmo por falta de capacitação técnica do pessoal envolvido na implementação.

A implementação da hidrólise ácida em uma das linhas industriais da Votorantim Celulose e Papel, unidade Jacareí, ocorreu em agosto de 2000, após uma parada geral da fábrica, destinada à manutenção e inspeção de equipamentos. A decisão de implementar esta nova tecnologia surgiu da necessidade da empresa de reduzir seu custo variável e elevar a produção, além de aumentar a estabilidade da qualidade do produto final.

SILTALA et al. (1998) relataram que a fábrica da Wisaforest, na Finlândia, implementou a hidrólise ácida para remoção dos AHex de uma polpa kraft de bétula. A hidrólise ácida é utilizada na produção de polpa TCF, por meio da seqüência OA(ZQ)Op(ZQ)P. Uma redução de 3,5 unidades do número kappa, correspondente a 70% de redução no teor de AHex, foi atingida com uma hidrólise realizada por 7 horas, a 86 °C e em pH 3,5. Quando a dosagem de ozônio foi mantida constante, atingiu-se uma redução de 20% no consumo de peróxido de hidrogênio. As incrustações de oxalato de cálcio tiveram sua formação reduzida, enquanto o índice de rasgo da polpa branqueada diminuiu 6%, comparado ao da polpa obtida pela seqüência sem a etapa de hidrólise ácida.

A experiência da Klabin Riocell com a implementação da hidrólise ácida em sua linha de fibras de polpa kraft de eucalipto foi reportada por RATNIEKS et al. (2000). A hidrólise ácida foi implementada como o primeiro estágio das seqüências de branqueamento, (DC)EDE<sub>H</sub>D (STD) ou DEDE<sub>H</sub>D (ECF). Os autores reportaram uma redução média de 2,4 unidades de número kappa durante a hidrólise ácida, devendo ser ressaltado que a sua seletividade relatada foi da ordem de 20 dm<sup>3</sup>/kg, ou seja, o decréscimo de uma unidade de número kappa correspondeu à redução de 20 unidades de

viscosidade ( $\text{dm}^3/\text{kg}$ ). A reversão de alvura da polpa branqueada, medida pelo número de cor posterior, diminuiu em cerca de 29%, enquanto a produção elevou-se em 10%.

OLAVI et al. (1999), reportaram a experiência industrial de duas fábricas finlandesas, com a hidrólise ácida. A primeira fábrica, produzindo cerca de 800 tsa/dia, utiliza a hidrólise ácida nas seguintes condições:  $90^\circ\text{C}$ , pH 3,3, 5 horas, 10,2% consistência e uma carga de ácido sulfúrico de 10,4 kg/tsa. Nestas condições, a fábrica atingiu uma remoção de cerca de 86% no teor de AHex, ou uma diferença de 35 mmol/kg. Essa redução no teor de AHex correspondeu a uma queda no número kappa de 2,5 unidades. Neste caso, cada unidade de número kappa reduzida correspondeu à remoção de 14 mmol/kg de AHex, o que é superior em relação aos resultados de 10 mmol/kg, atingidos em laboratório por VUORINEN et al. (1996). Apesar de não remover lignina, a hidrólise ácida aumentou a alvura da polpa em sete pontos, elevando de 34 para 41% ISO. A seletividade atingida na hidrólise ácida foi de 20, ou seja, cada unidade de número kappa reduzida corresponde a um decréscimo de 20 unidades de viscosidade ( $\text{dm}^3/\text{kg}$ ). Acompanhamentos realizados na máquina de papel, operando com uma polpa que utiliza a hidrólise ácida, mostram que houve um decréscimo significativo no grau de amarelecimento, além de não ser observada qualquer variação no volume específico e na “refinabilidade” da polpa.

O objetivo deste capítulo foi apresentar os resultados industriais da implementação de uma hidrólise ácida na planta de branqueamento da VCP-Jacareí, convertendo a sua seqüência OOZ(DQ)(PO) em OOAZD(PO), considerando duas estratégias de operação: 1) com circuito de filtrado aberto; e 2) com circuito de filtrado fechado.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

## **2.1. A implementação da hidrólise ácida em nível industrial**

A avaliação da hidrólise ácida na seqüência OOZ(DQ)(PO) foi realizada por meio de simulações, utilizando polpas industriais. A partir dos resultados obtidos no laboratório, em setembro do ano 2000 foi implantada a hidrólise ácida na linha de branqueamento B da VCP-Jacareí, originando a seqüência (OO)AZD(PO). As ilustrações da linha de branqueamento, antes e depois da implementação da hidrólise ácida, encontram-se nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Basicamente, para a implantação industrial da hidrólise ácida, as modificações realizadas compreenderam a utilização da torre de quelação (Q), para a realização da hidrólise ácida, e um rearranjo dos equipamentos de lavagem, a fim de obter um melhor controle de consistência e reduzir a intensidade de arraste de matéria orgânica dissolvida para o planta de branqueamento. Outras modificações foram realizadas, mas sem qualquer vínculo com a hidrólise ácida.

As condições de operação da hidrólise ácida variaram entre pH de 2,5-3,5, temperatura de 85-95 °C e tempo de 90-150 minutos. Estas variações ocorreram em virtude de instabilidades operacionais de toda a planta industrial.



## **2.2. Análise físico-química das polpas e dos filtrados**

As análises físico-químicas das polpas e dos filtrados industriais foram realizadas de acordo com os procedimentos discriminados a seguir:

- Número kappa: Tappi T236 om-85.
- Viscosidade: Tappi T230 om-82.
- Alvura: Tappi T525 om-86.
- Reversão de alvura: Tappi UM 200
- Propriedades morfológicas da celulose: Tappi T271.
- Finos: Tappi T261-94.
- Extrativos em diclorometano: SCAN C7:62.
- Teor de pentosanas: Tappi T233 cm-84.
- Capilaridade Klemm: SCAN P13:64.

- Espessura, densidade aparente e volume específico: SCAN P7: 96.
- Teor de cinzas: SCAN C6: 62.
- Teor de insolúveis em HCl: SCAN C9: 62.
- Resistência à passagem de ar: SCAN P19: 78.
- Resistência à tração: SCAN P38: 80.
- Resistência ao estouro: SCAN P24: 77.
- Resistência ao rasgo: SCAN P11: 96.
- Espalhamento de luz: SCAN P7: 77.
- Opacidade: SCAN P8: 93.
- Digestão por via úmida: CPPA H-3P.
- Análise de metais: espectrofotometria de absorção atômica.
- DBO e DQO : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Examinations, Métodos 5210 e 5220D, respectivamente.

### 2.3. Análise dos resultados

Todos os tratamentos foram efetuados em duplicata, e as médias entre os tratamentos foram comparadas por meio de teste de Tukey, a 5% de significância.

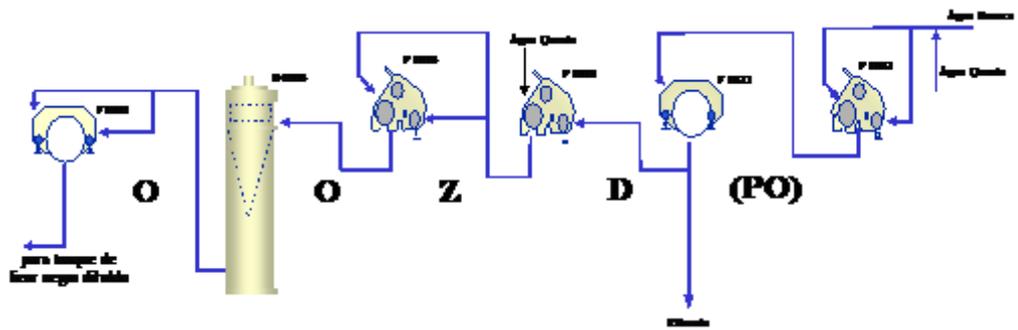
Com o auxílio dos programas *CurveExpert 1.3* e *L & O Test*, foram selecionados modelos matemáticos ajustados aos dados observados, com base no *t calculado* e no coeficiente de correlação ajustado ( $r_{Y|Y_i}$ ).

A avaliação dos resultados foi realizada em três períodos de 30 dias, como descrito no Quadro 1.

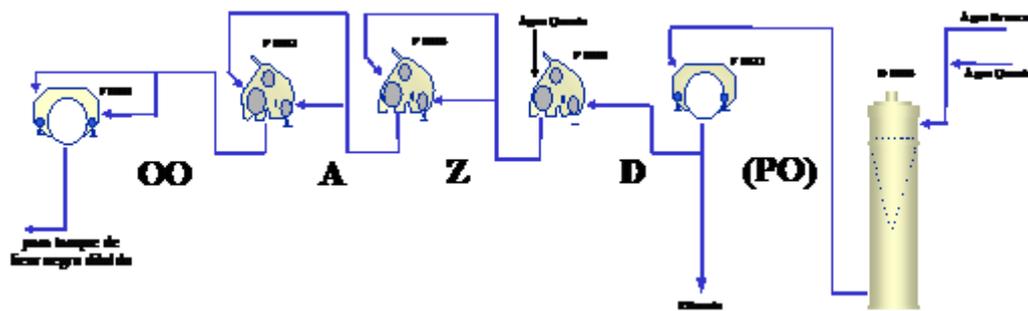
Quadro 1 - Descrição dos períodos avaliados

Períodos	Descrição
1	Referência - sem hidrólise ácida
2	com hidrólise ácida e circuito fechado
3	com hidrólise ácida e circuito aberto

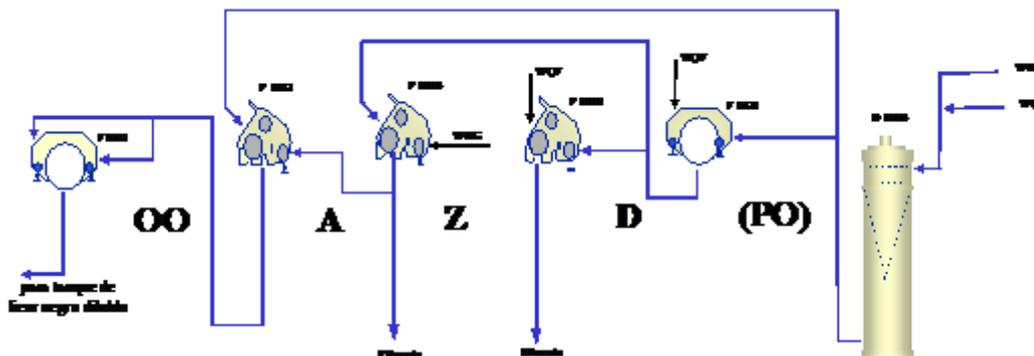
Na Figura 3 estão os sistemas de filtrados da linha de branqueamento B, para os três períodos avaliados.



Período 1



Período 2



Período 3

Figura 3 - Ilustração dos sistemas de circuito de filtrados nos três períodos avaliados.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Desempenho do digestor e da pré-O<sub>2</sub>

No Quadro 1C, do Apêndice C, está o conjunto de dados obtidos no processo do digestor e da pré-O<sub>2</sub>. Observa-se, no Quadro 2, que a implementação da hidrólise ácida possibilitou um aumento no número kappa da polpa marrom, de 14 para cerca de 15,5. Este aumento significa um menor consumo de licor branco e um menor teor de sólidos no licor negro enviado para a caldeira de recuperação. O menor teor de sólidos implica a possibilidade de aumentar a produção, pelo fato de a caldeira de recuperação ser o “gargalo” de qualquer aumento de produção na fábrica.

Quadro 2 - Resultados do digestor e da pré-O<sub>2</sub><sup>1</sup>

Período	Digestor		Pré-O <sub>2</sub>			
	# kappa	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	# kappa	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	Δ kappa	Δ Visc.
1	14,0 (a)	1299 (a)	9,5 (a)	1034 (a)	4,5	265
2	15,6 (b)	1319 (ab)	10,3 (b)	1076 (a)	5,3	243
3	15,4 (b)	1349 (b)	10,4 (b)	1144 (b)	5,0	205

<sup>1</sup> Numa mesma coluna, os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

A eficiência da pré-O<sub>2</sub> não sofreu grandes alterações, seja com o aumento do número kappa da polpa marrom, ou pela abertura ou não do circuito de filtrados na hidrólise ácida. No entanto, a queda de viscosidade na pré-O<sub>2</sub> sofreu uma redução significativa quando o circuito de filtrados foi aberto na hidrólise ácida, decrescendo de 243 para 205 pontos.

#### 3.2. Eficiência da hidrólise ácida

No Quadro 2C, do Apêndice C, está o conjunto de dados obtidos no processo da hidrólise ácida. No Quadro 3 estão os dados de eficiência da hidrólise ácida nos diferentes períodos em que ela foi utilizada. A implementação da hidrólise ácida em escala industrial permitiu reduzir o número kappa em cerca de 2,8 unidades. Este valor corresponderia à hidrólise ácida laboratorial realizada a 95 °C, pH 3,0 e 60 minutos.

Observa-se que a alteração no circuito de filtrados praticamente não afetou a queda de número kappa no estágio. No entanto, houve um aumento significativo na queda da viscosidade quando o circuito de filtrados foi aberto, aumentando de 87 para 129 pontos.

Quadro 3 - Desempenho da hidrólise ácida<sup>1</sup>

Período	Pré-O <sub>2</sub>		Hidrólise Ácida			
	# kappa	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	# kappa	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	Δ kappa	Δ Visc.
1	9,5 (a)	1.034 (a)	-	-	-	-
2	10,3 (b)	1.076 (a)	7,5 (a)	989 (a)	2,8	87
3	10,4 (b)	1.144 (b)	7,7 (a)	1.015 (b)	2,7	129

<sup>1</sup> Numa mesma coluna, os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

A maior queda na viscosidade no sistema em circuito aberto se deve, provavelmente, à utilização de maiores dosagens de ácido sulfúrico nestas circunstâncias. Apesar de o pH da reação permanecer o mesmo, a aplicação de um maior volume de ácido sulfúrico pode causar danos à fibra no momento de sua aplicação. A substituição no uso de um filtrado ácido por um alcalino nos chuveiros da prensa lavadora, antes da hidrólise ácida, é a responsável pelo maior requerimento de ácido sulfúrico, no sistema com circuito aberto.

A maior suscetibilidade de queda na viscosidade, no sistema de circuito aberto, fez com que fossem utilizadas condições mais brandas, como temperatura e pH na hidrólise ácida.

### 3.3. Eficiência do estágio de ozonólise

No Quadro 3C, do Apêndice C, está o conjunto de dados obtidos no processo de ozonólise. No Quadro 4, podem ser visualizados os resultados obtidos no estágio de ozonólise, nos períodos avaliados.

A eficiência de deslignificação foi calculada pela razão entre a queda de número kappa e a carga de ozônio aplicada no estágio de ozonólise. A carga de ozônio foi de 4,7 kg/tsa para o período 1, 3,8 kg/tsa para o período 2 e 4,7 kg/tsa para o período 3.

Quadro 4 - Eficiência de deslignificação durante a ozonólise<sup>1</sup>

Período	Números Kappa				
	Pré-O <sub>2</sub>	Estágio A	Estágio Z	Δ Kappa em Z	E.D. <sup>2</sup> em Z
1	9,5 (a)		6,0 (a)	3,5	0,74
2	10,3 (b)	7,5 (a)	5,9 (a)	1,6	0,42
3	10,4 (b)	7,7 (a)	5,7 (a)	2,0	0,43

<sup>1</sup> Numa mesma coluna, os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância; e <sup>2</sup> eficiência de deslignificação.

Houve uma queda significativa na eficiência de deslignificação, cerca de 43%, quando se implementou a hidrólise ácida em circuito fechado. A baixa eficiência no estágio de ozonólise produziu um delta kappa de somente 1,6, comparado com um delta kappa de 3,5, no processo-referência. Praticamente, o ozônio não reagiu com a polpa, o que levou à redução da carga aplicada desse reagente de 4,7 para 3,8 kg/tsa. Esta redução na carga de ozônio aplicada objetivou diminuir o risco de desarme da planta de produção de ozônio, provocada por alto residual de ozônio.

A abertura do circuito de filtrados não promoveu qualquer aumento no desempenho do estágio de ozonólise, cuja eficiência de deslignificação ficou em torno de 0,43.

A grande queda na eficiência da ozonólise, provocada pela hidrólise ácida, é de difícil análise. No entanto, pode-se levantar a seguinte hipótese: “O gás ozônio reage mais rapidamente com os AHex da polpa do que com a lignina, por razões topoquímicas”. Esta hipótese é fundamentada no fato de os AHex estarem ligados à cadeia das xilanas, devendo ser ressaltado que

estas se encontram nas regiões mais externas da parede celular da fibra, sendo assim mais acessíveis ao ozônio. Por sua vez, neste estágio do processo, a lignina se encontra em sítios de baixa acessibilidade no interior da parede celular.

### 3.4. Consumo de reagentes de branqueamento

No Quadro 4C, do Apêndice C, está o conjunto de dados obtidos no processo de branqueamento com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio. No Quadro 5, pode-se observar que a implementação da hidrólise ácida resultou em redução de 15 e 28%, respectivamente, no consumo de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, quando se trabalhou em circuito fechado. A abertura do circuito de filtrados resultou em maior redução somente no consumo de dióxido de cloro, de 15 para 24%, enquanto a dosagem de peróxido de hidrogênio se manteve constante.

Quadro 5 - Consumo de reagentes de branqueamento<sup>1</sup>

Períodos	# kappa após Z	# kappa após D	Carga de Reagentes, kg/t <sub>sa</sub>			Fator Kappa <sup>3</sup> Total
			Dióxido	Peróxido	CAT <sup>2</sup>	
1	6,0 (a)	1,8 (a)	8,9 (a)	13,0 (a)	49,5	8,3
2	5,9 (a)	1,2 (b)	7,6 (b)	9,3 (b)	38,7	6,6
3	5,7 (a)	1,2 (b)	6,8 (c)	9,3 (b)	36,6	6,4

<sup>1</sup> Numa mesma coluna, os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância; <sup>2</sup> Cloro Ativo Total; e <sup>3</sup>CAT/kappa após Z.

Apesar de o baixo desempenho do estágio de ozonólise, originando números kappa similares nos diferentes períodos avaliados (# kappa após Z), os consumos de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foram reduzidos com a implementação da hidrólise ácida. Tal fato evidencia que a branqueabilidade da polpa aumentou, conforme calculado por meio do fator kappa total (Quadro 5). O fator kappa é calculado por meio da razão do consumo de cloro ativo total e do número kappa da polpa após o estágio de ozonólise.

Esse aumento na branqueabilidade se deve principalmente à eliminação dos AHex na hidrólise ácida. Esses ácidos têm impacto significativo no consumo de dióxido de cloro. A redução no consumo de peróxido de hidrogênio foi obtida devido, principalmente, ao menor número kappa da polpa após o estágio de dióxido (# kappa após D), já que ele não sofre efeito dos AHex.

É importante ressaltar que o consumo de reagentes de branqueamento poderia ser ainda menor, se os índices de produção não tivessem sido elevados, como será discutido no item 3.5..

### 3.5. Índices de produção

No Quadro 5C, do Apêndice C, está o conjunto de dados obtidos no processo de contabilização de produção. A implementação da hidrólise ácida resultou em aumento efetivo do ritmo de produção da linha de branqueamento B, como pode ser visto no Quadro 6. Verifica-se que o maior nível de produção foi obtido no período 3, atingindo um aumento de 12% em relação ao período-referência (1). No entanto, o aumento de produção obtido foi uma consequência indireta da implementação da hidrólise ácida, devendo-se ressaltar que a produção poderia ter permanecido num mesmo nível do período-referência em detrimento de um menor consumo de reagentes químicos no branqueamento.

Em maiores níveis de produção, tem-se menor tempo de retenção nas torres de branqueamento, menor eficiência da mistura dos reagentes na polpa e menor eficiência de lavagem, o que leva ao maior consumo de reagentes químicos.

Quadro 6 - Índices médios de produção da linha de branqueamento B<sup>1</sup>

Período	Produção Diária (tsa)
1	817 (a)
2	912 (b)
3	917 (b)

<sup>1</sup> Os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

### **3.6. Formação de incrustações de oxalato de cálcio**

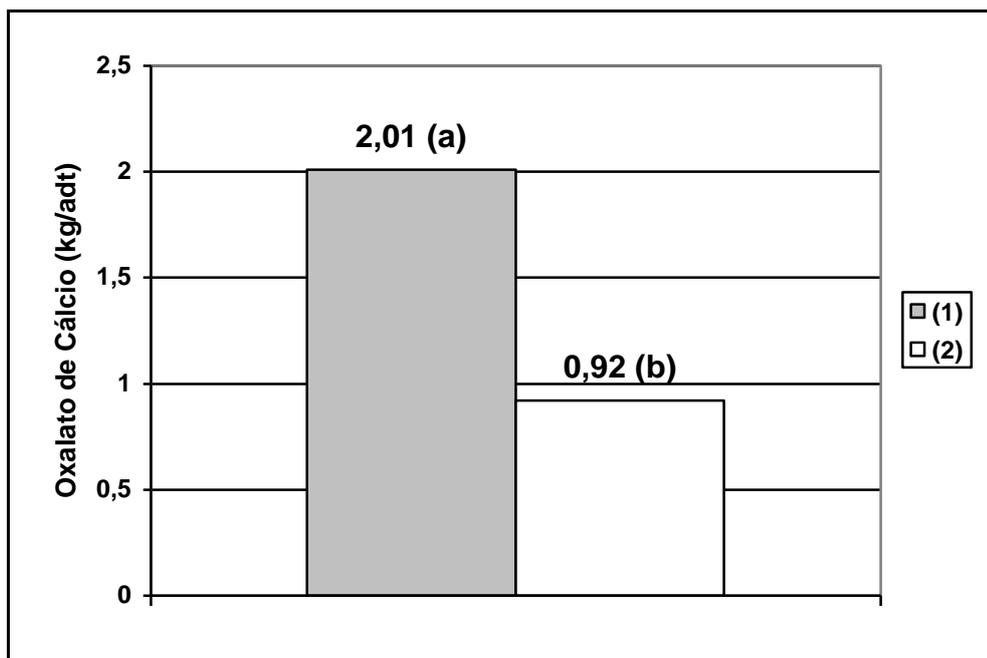
No Quadro 6C, do Apêndice C, está o conjunto de dados obtidos no processo de ozonólise, referentes à concentração de oxalato de cálcio. Incrustações são um sério problema para as indústrias de celulose e papel, trazendo danos como: 1) perda de produção, 2) perda do controle operacional, 3) aumento no consumo de reagentes químicos de branqueamento, 4) gastos com reagentes químicos e limpezas mecânicas e 5) sujeira na celulose branqueada.

**Dos vários tipos de incrustações que podem ocorrer, quatro são considerados principais: 1) carbonato de cálcio, 2) oxalato de cálcio, 3) sulfato de bário e 4) pitch.**

**As incrustações de oxalato de cálcio são as mais duras e difíceis de se remover, uma vez depositadas sobre uma superfície (ESTER, 1994). O oxalato de cálcio é proveniente da madeira e de reações do íon cálcio com o ácido oxálico. O ácido oxálico provém das reações de reagentes de branqueamento com a polpa, sendo a sua formação mais intensa no estágio de ozonólise. Em fábricas que produzem polpa de fibra curta, a formação de ácido oxálico tende a ser maior, principalmente devido ao maior teor de AHex na sua constituição. Os íons cálcio são provenientes da madeira e da clarificação do licor branco.**

**A partir de dezembro de 1998, a VCP-Jacareí começou a vivenciar problemas com incrustações de oxalato de cálcio na linha de branqueamento B, mais especificamente na prensa lavadora do estágio de ozonólise. A situação estava crítica, a ponto de as paradas para limpeza com hidrojato, com pressão de até 950 kg/cm<sup>2</sup>, não estarem sendo eficientes.**

***A Figura 4 compara os valores de oxalato de cálcio presentes na polpa de alimentação da prensa lavadora do estágio de ozonólise, durante os períodos 1 e 2.***



**Figura 4 - Efeito da hidrólise ácida na formação do oxalato de cálcio, na alimentação da prensa lavadora do estágio de ozonólise. Os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.**

Observa-se que a implementação da hidrólise ácida reduziu de 2,01 para 0,92 kg/tsa a quantidade de oxalato de cálcio. O baixo nível de oxalato de cálcio alcançado neste ponto, após a implementação da hidrólise ácida, permitiu reduzir a frequência das limpezas por hidrojateamento e, conseqüentemente, os custos associados.

### 3.7. Níveis de elementos não-processáveis

No Quadro 7C, do Apêndice C, está o conjunto de dados obtidos no processo de recuperação química. Os elementos químicos que entram no processo de produção de celulose, com a madeira, a água e os insumos químicos, e que se acumulam nos ciclos de cálcio e sódio são chamados de elementos não-processáveis. Estes elementos incluem potássio, fósforo, magnésio, manganês, ferro, alumínio, sílica, cálcio, bário e cloro.

No Quadro 7 estão os resultados de alguns elementos não-processáveis, no filtrado que é enviado para o tanque de licor preto diluído e, posteriormente, para a zona de lavagem do digestor.

Quadro 7 - Teores de metais no filtrado enviado do branqueamento para o tanque de licor preto diluído<sup>1</sup>

Período	Elementos Não-Processáveis (ppm)						
	Cálcio	Magnésio	Ferro	Manganês	Potássio	Cloreto	SS <sup>2</sup> (%)
1	21,5	17,0	4,3	2,6	581	25,0	2,79
2	38,4	37,8	13,1	4,9	318	22,1	2,68
3	16,9	31,9	5,3	2,9	170	181	1,47

<sup>1</sup> Numa mesma coluna, os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância; e <sup>2</sup> SS - sólidos solúveis.

O filtrado do período 1 compreende todos os elementos dissolvidos nos estágios de pré-deslignificação com oxigênio e no estágio de ozonólise. No período 2, o filtrado contém elementos dissolvidos nos estágios de pré-deslignificação com oxigênio, ácido e ozônio. No período 3, o filtrado que retorna para o tanque de licor preto diluído possui os elementos dissolvidos somente nos estágios de pré-deslignificação com oxigênio e peróxido de hidrogênio (Figura 3).

Observa-se que quando a hidrólise ácida foi implantada, ainda com o circuito de filtrados fechado (2), houve elevação dos teores de todos os elementos, exceto potássio e cloreto. A explicação é que a hidrólise ácida promove uma lixiviação dos metais da polpa.

O elemento magnésio sofreu um aumento significativo após a implementação da hidrólise ácida. O motivo para este aumento é que, além da lixiviação na hidrólise ácida, no período houve também um aumento na dosagem de talco (silicato/óxido de magnésio) no processo, em virtude da maior incidência de “pitch” nas prensas de lavagem do branqueamento.

Nota-se que quando se abriu o circuito de filtrados (3), o nível dos elementos não-processáveis no licor foi reduzido. Este comportamento já era esperado, já que todo elemento lixiviado na hidrólise ácida foi descartado para o efluente. No entanto, o teor do elemento magnésio sofreu somente uma

pequena redução, o que é explicado pelo retorno do sulfato de magnésio, advindo do filtrado do estágio (PO). Este filtrado, anteriormente enviado para o efluente, tem sido utilizado no chuveiro da prensa lavadora após a pré-deslignificação com oxigênio, que deste ponto retorna em contracorrente até o tanque de licor preto diluído. Como consequência, o teor de íons cloreto, após a abertura do circuito de filtrados, aumentou significativamente, passando de 25 para 181 ppm. O motivo para esse aumento é a contaminação de cloretos presentes no filtrado do estágio (PO).

Os íons cloreto, quando seguem para o sistema de recuperação da fábrica, carregados pelo licor preto, reduzem a temperatura de “pegajosidade” (*sticky temperature*) dos fumos químicos, originados durante a queima do licor preto na caldeira de recuperação. A redução desta temperatura faz com que a intensidade de formação de depósitos aumente nos tubos da caldeira, o que resulta em aumento do número de paradas para sua limpeza.

Para melhor avaliação do impacto dos íons cloreto na seção de recuperação da fábrica, foi feito um monitoramento do teor de cloretos em vários pontos do sistema (Quadro 8).

Observa-se que o retorno do filtrado do estágio (PO) não resultou em aumento no teor de cloretos no sistema de recuperação química da fábrica. Os níveis de cloreto obtiveram tendência de queda no licor preto diluído e concentrado; nas cinzas do evaporador da caldeira de recuperação, do economizador e do precipitador eletrostáticos; e no licor branco concentrado. Se os níveis permanecerem nesses patamares, a alternativa de uso do filtrado do estágio (PO), visto por este parâmetro, poderá ser definitiva.

As modificações na linha de branqueamento B influenciaram o balanço sódio/enxofre do sistema de recuperação. Um desbalanceamento ocorreu devido ao direcionamento para o sistema de tratamento de efluentes, de grande parte dos íons de sódio e enxofre, proveniente do  $H_2SO_4$ , adicionado no estágio de ozonólise, que anteriormente voltavam para o circuito de licores. O sódio é ainda, normalmente, repostado pelo álcali adicionado na pré-deslignificação com oxigênio. A reposição do enxofre tornou-se mais problemática, ocasionando queda no nível de sulfidez do licor

Quadro 8 - Teores de cloreto na seção de recuperação da fábrica

Pontos do Sistema de Recuperação	Teor de Cloreto (%) nos Períodos		
	1	2	3
Licor preto diluído	2,07 (a)	1,85 (ab)	1,47 (b)
Licor preto concentrado	3,66 (a)	1,46 (a)	1,43 (a)
Cinza Evap. caldeira recuperação	5,65 (a)	5,12 (a)	3,66 (a)
Cinza economizador	6,99 (a)	5,56 (a)	3,87 (a)
Cinza precipitador eletrostático	6,62 (a)	5,92 (b)	5,74 (b)
Licor branco concentrado	3,05 (a)	1,92 (b)	1,90 (b)

<sup>1</sup> Numa mesma linha, os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

branco concentrado, de 30 para 25%. Esta perda na sulfidez não pôde ser corrigida por meio da adição de enxofre elementar no sistema, devido a limitações de seu equipamento de dosagem. A redução da sulfidez tornou necessária a adição de sulfato de sódio no tanque de diluição de cinzas, da caldeira de recuperação. No entanto, objetivando reduzir gastos com sulfato de sódio, uma solução de sesquissulfato de sódio passou a ser dosada no tanque de licor branco concentrado. Sesquissulfato de sódio é um subproduto da planta geradora de dióxido de cloro.

### 3.8. Impacto na qualidade da celulose branqueada

#### 3.8.1. Propriedades químicas, morfológicas e óticas

No Quadro 8C, do Apêndice C, está o conjunto de dados das propriedades químicas, morfológicas e óticas. No Quadro 9 estão alguns dos resultados das propriedades óticas, morfológicas e químicas das folhas de celulose branqueada.

Observa-se que para as amostras avaliadas existe uma constância nos valores de alvura e viscosidade, indicando a estabilidade do processo e a representatividade dos dados analisados.

O uso da hidrólise ácida diminuiu a tendência de reversão de alvura, reduzindo de 2,1 para a faixa de 1,6 % ISO. Este resultado está de acordo com BUCHERT et al. (1997), que reportaram um efeito positivo da hidrólise ácida na estabilidade de alvura de polpas kraft.

A inclusão da hidrólise ácida na linha de branqueamento B, quer seja em circuito aberto ou fechado, não resultou em qualquer alteração significativa na viscosidade da polpa branqueada, ficando sempre em torno de 780 dm<sup>3</sup>/kg.

A propriedade de *coarseness* está relacionada à permeabilidade de ar e de líquidos de uma folha de papel, que são variáveis importantes para papéis do tipo absorvente, enquanto para papéis de impressão o *coarseness* afeta a rugosidade de sua superfície. Observa-se no Quadro 9 que a propriedade de *coarseness* parece sofrer um aumento com a utilização da hidrólise ácida, sendo este aumento mais efetivo quando o circuito de filtrados é aberto. Este aumento é de difícil racionalização. Como já discutido no Capítulo 2, a remoção dos AHex pela hidrólise ácida resulta em uma certa dissolução das xilanas, ou seja, na remoção de material do interior da parede celular da fibra. Tal fato significaria uma redução do peso da fibra e, conseqüentemente, uma redução de seu *coarseness*.

Quadro 9 - Alguns índices de qualidade do produto final

	Períodos		
	1	2	3
Alvura, %ISO	90,1 (a)	90,6 (b)	91,0 (b)
Reversão de alvura, %ISO	2,1 (a)	1,6 (b)	1,6 (b)
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	778 (a)	797 (a)	779 (a)
Coarseness, mg/100m	8,1 (a)	8,5 (b)	8,7 (b)
Nº de fibras/grama, nº x 10 <sup>6</sup>	22,8 (a)	22,4 (ab)	21,9 (b)
Comp. Médio ponderado, mm	0,72 (a)	0,70 (b)	0,71 (ab)
Finos (Kajaani), %	9,0 (a)	8,8 (a)	9,6 (b)
Extrativos DCM, %	0,09 (a)	0,11 (a)	0,10 (a)
Teor de pentosanas, %	14,6 (a)	14,3 (a)	14,2 (a)

<sup>1</sup> Numa mesma linha, os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

O comprimento médio ponderado e o número de fibras/grama, importantes parâmetros na questão de formação do papel, praticamente não sofreram qualquer alteração em seus valores, com a implementação da hidrólise ácida. O teor de finos diminuiu de 9,0% do período-referência (1) para 8,8% do período (2), e quando o circuito de filtrados foi aberto no período 3, o teor de finos aumentou para 9,6%. Esta variação é difícil de racionalizar, uma vez que a abertura de circuito deveria aumentar a fração de finos que

estaria sendo descartada para o efluente, reduzindo, assim, o teor de finos da polpa branqueada.

O teor de solúveis em DCM (diclorometano), um parâmetro que indica a potencialidade de formação de depósitos de *pitch* nas superfícies dos equipamentos da linha de branqueamento e da máquina de secagem, não foi influenciado pela hidrólise ácida.

O teor de pentosanas, de modo geral, decresceu levemente com a implementação da hidrólise ácida. Pentosanas é um indicativo do teor de hemiceluloses na polpa. Esta redução pode ter implicações na refinabilidade da polpa e no andamento da máquina de papel, especialmente daquelas que produzem papel tipo absorvente.

### **3.8.2. Propriedades físico-mecânicas**

No Quadro 9C, do Apêndice C, está o conjunto de dados das propriedades físico-mecânicas. Tais propriedades serão discutidas separadamente, para duas grandes aplicações da polpa celulósica branqueada: 1) produção de papéis tipo absorvente e 2) produção de papéis de “imprimir e escrever”.

Para produção de papéis tipo absorvente, as fibras devem possuir um baixo nível de compactação, ou seja, um alto volume específico (*bulk*), o que lhes confere a propriedade de maciez. A capilaridade Klemm também é um parâmetro importante para este tipo de papel, o que denota a sua capacidade de absorção de líquidos. Na Figura 5, observa-se que o uso da hidrólise ácida altera a propriedade de capilaridade da polpa, aumentando de 102,0 mm/10 minutos no período-referência (1) para 106,7 mm/10 minutos no período (2), com a hidrólise ácida trabalhando em sistema de circuito fechado. Comparando os sistemas de filtrados que utilizam a hidrólise ácida, a capilaridade diminuiu de 106,7 para 96,7 mm/10 minutos, quando o sistema de filtrados foi aberto.

O volume específico aumentou de 1,93 cm<sup>3</sup>/g do período-referência (1) para 1,94 cm<sup>3</sup>/g do período (2). O fato de o circuito de filtrados estar ou

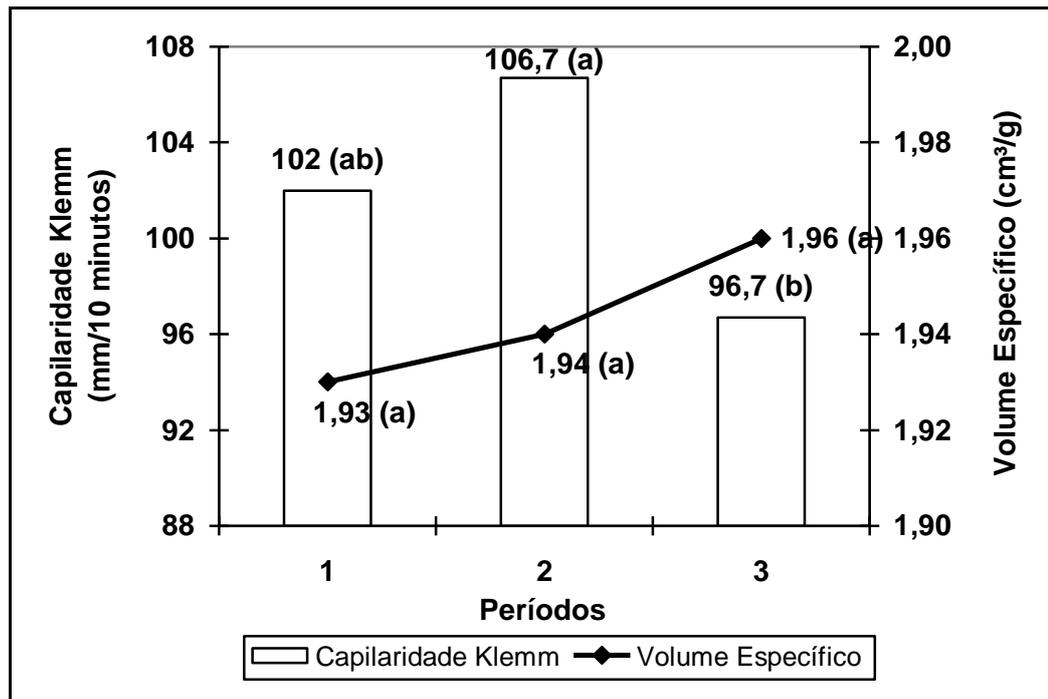


Figura 5 - Resultados de volume específico e capilaridade Klemm. Os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

não fechado implicou maior aumento no volume específico da polpa, alterando para 1,96 cm<sup>3</sup>/g.

Na Figura 6 está a refinabilidade da polpa. Observa-se que a hidrólise ácida reduziu a necessidade de refino da polpa para atingir um determinado grau de drenagem.

Nas Figuras 7, 8 e 9 está ilustrado o desempenho das melhores propriedades para papéis do tipo “imprimir e escrever”, que incluem as resistências à tração, ao rasgo e ao estouro, respectivamente. Foi utilizado um grau de refino de 36 ° SR, que é típico para polpas destinadas à produção de papéis de “imprimir e escrever”. Nota-se que o circuito de filtrados não teve efeito significativo em nenhuma das três propriedades.

Em relação ao período-referência (1), os modelos matemáticos propostos mostram que o índice de tração decresceu de 72,2 para 71,3 N.m/g, quando a hidrólise ácida foi utilizada. No entanto, o índice de tração da polpa obtida no período (3) elevou-se para 79,1 N.m/g. Das curvas apresentadas na Figura 6, somente os períodos (2) e (3) diferem-

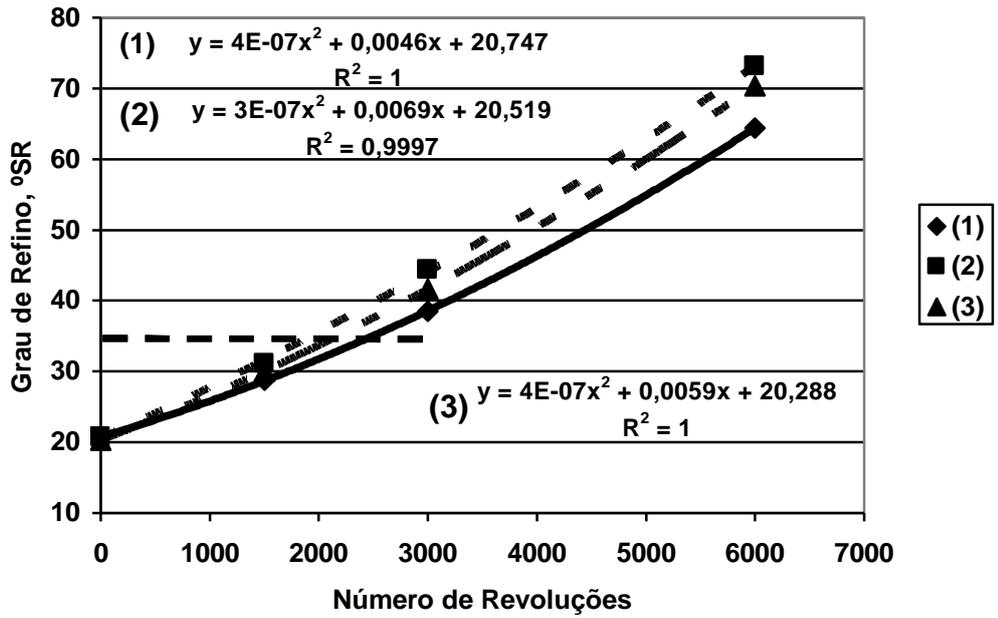


Figura 6 - Efeito da hidrólise ácida e abertura de circuito sobre a refinabilidade da polpa.

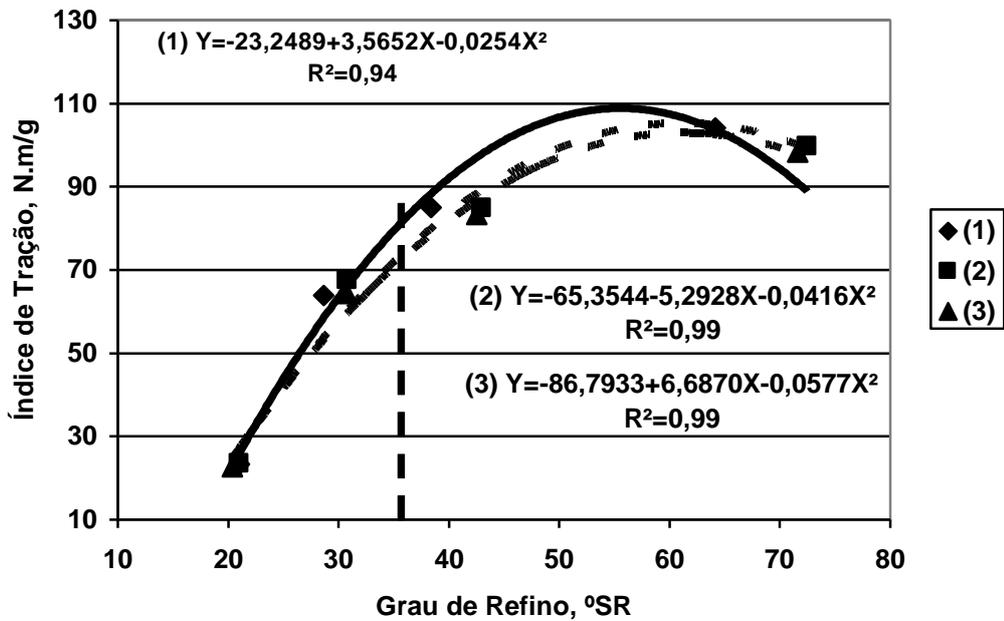


Figura 7 - Efeito da hidrólise ácida e abertura de circuito sobre o índice de tração.

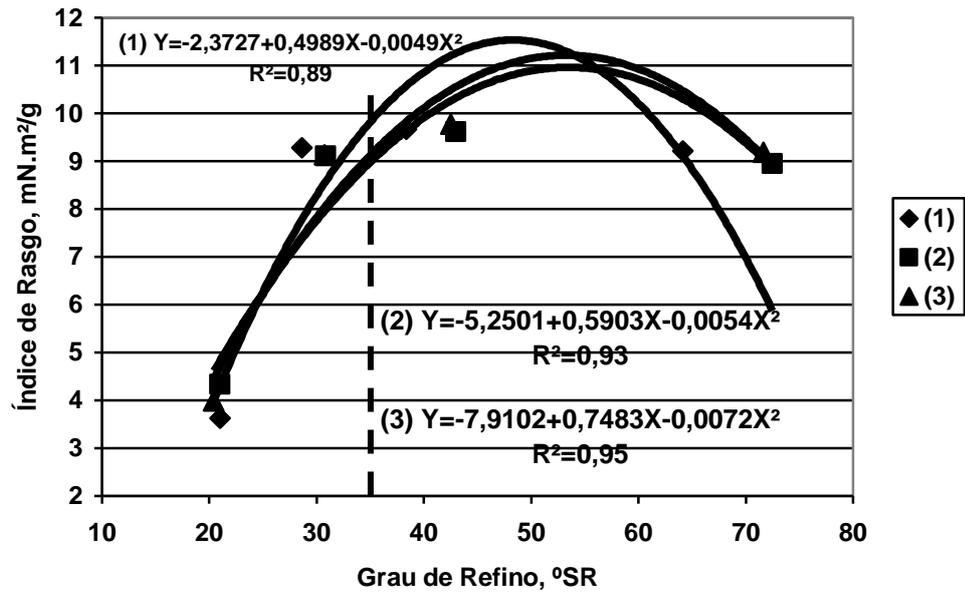


Figura 8 - Efeito da hidrólise ácida e abertura de circuito sobre o índice de rasgo.

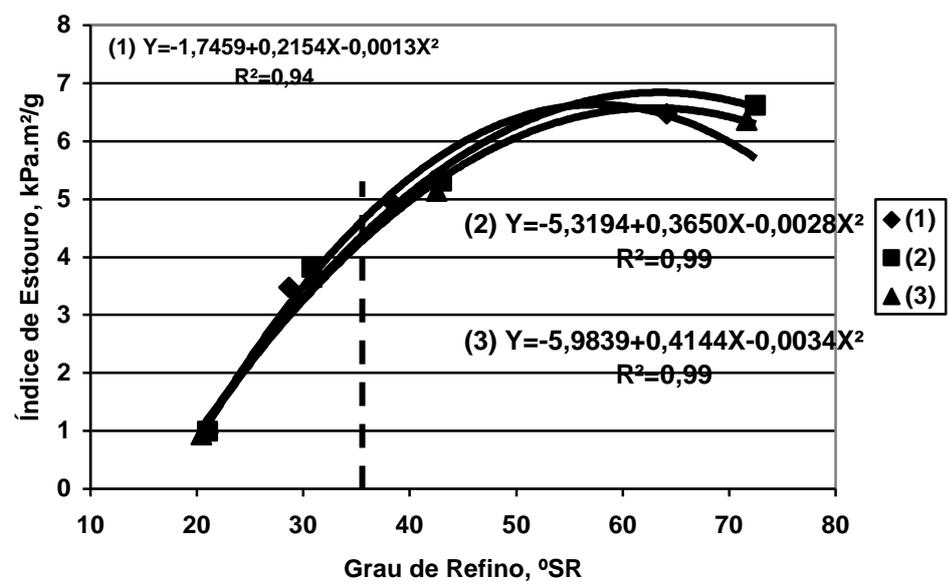


Figura 9 - Efeito da hidrólise ácida e abertura de circuito sobre o índice de estouro.

se estatisticamente, conforme os teste de t calculado e coeficiente de correlação ajustado ( $r_{YjYi}$ ), em nível de significância de 5%. Ao contrário do que ocorreu com o índice de rasgo, em que todas as curvas apresentadas na Figura 7 são estatisticamente iguais conforme os teste de t calculado e coeficiente de correlação ajustado ( $r_{YjYi}$ ), em nível de significância de 5%.

O índice de estouro não foi influenciado significativamente pela implementação da hidrólise ácida na seqüência de branqueamento. Para um grau de refino de 36 °SR, os modelos matemáticos propostos indicam que o índice de estouro ficou em torno de 4,4 kPa.m<sup>2</sup>/g, independentemente da presença da hidrólise ácida e do circuito de filtrados (aberto ou fechado). A similaridade desta propriedade entre as polpas avaliadas indica que o número e a força das ligações interfibras não foram influenciados pelas alterações do processo.

### 3.9. Impacto na qualidade do efluente

No Quadro 10C, do Apêndice C, está o conjunto de dados obtidos no processo de tratamento de efluentes. Os resultados de qualidade do efluente, mostrados no Quadro 10, são discutidos com base somente na implantação da hidrólise ácida, operando com o circuito de filtrados aberto.

Quadro 10 - Qualidade do efluente do branqueamento

Período	Qualidade do Efluente do Branqueamento			
	Vazão (m <sup>3</sup> /tsa)	DQO Solúvel (kg/tsa)	DBO (kg/tsa)	Tratabilidade <sup>1</sup>
1	5,2 (a)	13,6 (a)	6,1	0,45
3	10,3 (b)	19,1 (b)	7,7	0,40

<sup>1</sup> Tratabilidade é a razão entre DBO e DQO solúvel.

A tratabilidade do efluente da linha de branqueamento B reduziu-se de 0,45 para 0,40, com a implementação da hidrólise ácida. Avaliando os resultados obtidos, à luz do descarte para o efluente do filtrado da hidrólise ácida, este comportamento não era esperado. O filtrado desse estágio, como

já reportado por SILTALA e WINBERG (1999), possui compostos de baixo peso molecular, que são, em princípio, de maior degradabilidade e remoção na estação de tratamento de efluentes.

O termo tratabilidade do efluente foi definido neste estudo como sendo a relação entre DBO e DQO. Sendo a DBO um indicativo efetivo da oxidação da matéria orgânica por microorganismos, quanto mais ela se aproximar do valor obtido pela DQO, mais fácil e efetivo será o tratamento desta matéria orgânica. Normalmente, a tratabilidade de um efluente da indústria de celulose fica na faixa de 0,3 a 0,6.

O Quadro 11 mostra o impacto da implementação da hidrólise ácida sobre a qualidade do efluente geral da fábrica, considerando a operação em circuito aberto e fechado.

Quadro 11 - Parâmetros de qualidade do efluente geral da fábrica

Período	Parâmetros de Qualidade do Efluente	
	Vazão (m <sup>3</sup> /tsa)	DQO Solúvel (kg/tsa)
1	39,1 (a)	21,8 (a)
2	40,2 (a)	25,5 (a)
3	44,8 (a)	27,7 (a)

Quando o período (2) é comparado com o período (1), observa-se que o volume total de efluentes da fábrica ficou num mesmo patamar, o que já era esperado, já que o circuito de filtrados da linha de branqueamento B permaneceu fechado.

Observa-se que após a implementação da hidrólise ácida houve uma elevação do volume de efluentes, o que foi devido à abertura do circuito de filtrado. A DQO subiu 17%, em relação ao período-referência (1). Este aumento foi, praticamente, resultante do aumento do número kappa da polpa que seguia para a seção de branqueamento, onde o circuito de filtrados era aberto. Por exemplo, no período-referência (1), os filtrados que eram enviados para o efluente eram provenientes dos estágios de dioxidação e peroxidação. Neste período, a polpa que seguia para estes estágios possuía um número kappa médio de 6,0. No período (3), os filtrados dos estágios ácido, de

ozonólise e dioxidação é que eram enviados para o efluente, devendo ser enfatizado que recebiam uma polpa de número kappa de 10,4. Assim, toda matéria orgânica e inorgânica gerada como resíduo para branquear esta polpa foi para o efluente.

Quando o circuito de filtrados foi aberto durante o período (3), a vazão específica de efluentes subiu de 39,1 m<sup>3</sup>/t<sub>sa</sub>, obtida no período (1), para 44,8 m<sup>3</sup>/t<sub>sa</sub>, o que corresponde a uma elevação de cerca de 14%. Neste mesmo período, a DQO sofreu um aumento de 9%.

#### 4. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo foi avaliada a implementação da hidrólise ácida em uma das linhas industriais da Votorantim Celulose e Papel, unidade Jacareí, convertendo a seqüência OOZ(DQ)(PO) em (OO)AZD(PO). Esta implementação gerou resultados que levaram às seguintes conclusões:

- A hidrólise ácida reduziu em cerca de três unidades o número kappa da polpa.
- Houve a possibilidade de aumentar de 14,0 para 15,5 o número kappa da polpa oriunda do digestor, reduzindo o teor de sólidos enviados para a caldeira de recuperação, no entanto, causando um aumento na carga de efluente.
- A eficiência da pré-deslignificação com oxigênio não sofreu alterações significativas com a implementação da hidrólise ácida.
- A eficiência do estágio da ozonólise diminuiu significativamente após a implementação da hidrólise ácida.
- A branqueabilidade da polpa aumentou, reduzindo a necessidade de cloro ativo total, por unidade de número kappa.
- Os níveis de produção da fábrica foram aumentados.
- A formação de oxalato de cálcio durante o estágio de ozonólise foi reduzida.

- O filtrado do branqueamento que retorna para o tanque de licor negro diluído elevou os teores de cálcio, magnésio, ferro e manganês no licor.
- O teor de pentosanas da polpa branqueada decresceu.
- A viscosidade final da polpa, praticamente, não mostrou qualquer alteração.
- A implementação da hidrólise ácida melhorou a estabilidade de alvura da polpa branqueada.
- As propriedades morfológicas da polpa branqueada, como coarseness, nº de fibras por grama e comprimento médio ponderado, sofreram alterações estatisticamente, significativas.
- As propriedades físico-mecânicas da polpa branqueada não foram significativamente afetadas pela hidrólise ácida.
- A carga orgânica do efluente gerado, tanto na linha de branqueamento B como em toda a fábrica, sofreu aumentos significativos com a implementação da hidrólise ácida.

### **CAPÍTULO 3**

## **INFLUÊNCIA DA HIDRÓLISE ÁCIDA SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ANATÔMICAS DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

### **1. INTRODUÇÃO**

As propriedades da polpa celulósica são resultado das propriedades de seus principais constituintes, que compreendem a celulose, hemicelulose e lignina.

Durante o branqueamento da polpa celulósica marrom, a celulose e as hemiceluloses podem sofrer degradação, levando à geração de fragmentos que são dissolvidos no licor de branqueamento. A degradação desses compostos tem como consequência a redução do rendimento e das propriedades físico-mecânicas da polpa. Embora as hemiceluloses

apresentem cadeias moleculares menores que as de celulose, elas são extremamente importantes nas ligações interfibras.

Em cozimentos alcalinos, as cadeias de xilanas sofrem uma dissolução parcial e conversão de seus grupos de ácidos 4-O-metilglucurônicos para os grupos de AHex. A quantidade destes grupos ácidos na polpa depende da temperatura de cozimento, do tempo, da concentração de íons hidroxila e da força iônica (VUORINEN et al., 1996).

OLAVI et al. (1999), descrevendo a experiência de uma fábrica finlandesa com a hidrólise ácida, reportaram que acompanhamentos realizados na máquina de papel mostram que houve um decréscimo significativo no grau de amarelecimento, além de não ter observado qualquer variação no volume específico e na “refinabilidade” da polpa, quando se implementou a hidrólise ácida.

TOVEN (2000) relataram que os AHex são os principais grupos de ácidos carboxílicos da polpa e que eles influenciam o potencial de hidratação/inchamento das fibras. A hidratação/inchamento das fibras influencia sua flexibilidade e, conseqüentemente, sua capacidade de ligação. O autor mencionou que a seqüência DEoQ(PO) resultou em uma polpa branqueada com um teor de AHex de 11 mmol/kg, enquanto a seqüência DEoDED resultou em uma polpa de 0,3 mmol/kg de AHex. Ele observou também que o maior teor de AHex fez com que a polpa produzida pela seqüência DEoQ(PO) apresentasse um maior WRV (valor de retenção de água) do que aquela produzida pela seqüência DEoDED.

O objetivo deste estudo foi determinar o impacto da implementação industrial de uma hidrólise ácida na composição química e nas propriedades físico-mecânicas e morfológicas da polpa, ao longo da seqüência de branqueamento (OO)AZD(PO).

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

## **2.1. Material**

Foram utilizadas amostras de polpa extraídas após diversas etapas da linha industrial da VCP-Jacareí, a saber: cozimento, deslignificação com oxigênio, estágio de ozonólise, hidrólise ácida, estágio de dióxido de cloro e estágio de peróxido de hidrogênio pressurizado. As amostras de cada etapa foram coletadas na saída dos respectivos equipamentos de lavagem, e lavadas exaustivamente com água destilada.

## **2.2. Métodos**

### **3.2.1. Determinação dos AHex**

#### **2.2.1.1. Preparo da amostra**

As amostras de polpa foram acondicionadas em sala climatizada, até atingir um teor de umidade de aproximadamente 10%, e moídas em moinho do tipo Wiley, equipado com tela de 40 mesh.

As amostras de polpa moídas foram acondicionadas em sala climatizada. A pesagem das amostras para determinação do teor de umidade e para realização da análise foi realizada no mesmo ambiente acondicionado, para uma 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 com cerca de 60 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro. Ao tubo de ensaio foram adicionados 3 mL de ácido sulfúrico 72%, mantendo o conjunto a  $30 \pm 0,2$  °C, em banho-maria, por 60 minutos, misturando-se freqüentemente com bastão de vidro (130 x 4 mm). Após exatamente 60 minutos, a mistura foi quantitativamente transferida para um frasco hermeticamente fechado, com tampa de borracha e lacre de alumínio. Os frascos foram colocados em uma autoclave calibrada para 118 °C e 27 psi. A autoclave foi aquecida, mantendo a temperatura máxima por 60 minutos. A mistura foi, então, filtrada em membrana filtrante de celulose regenerada de porosidade 0,45 µm (Sartorius). O filtrado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL e aferido.

### **2.2.1.2. Análise cromatográfica**

As amostras foram analisadas por cromatografia de fase líquida, utilizando um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A, equipado com detector de UV-Visível, modelo SPD-10A, e coluna SCR 102H (8 x 300 mm), aquecida a 70 °C. As amostras foram eluídas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 5 mmol/L, com fluxo de 1,5 mL/min e tempo de corrida de 40 minutos. Foi utilizado o padrão comercial de ácido 2-furanocarboxílico, para construção da curva de calibração e quantificação dos AHex.

### **2.2.2. Determinação dos açúcares**

#### **2.2.2.1. Preparo da Amostra**

Foi usado o mesmo procedimento descrito no item 2.2.1.1.

#### **2.2.2.2. Purificação da amostra e adição do padrão interno**

Em um béquer, foram adicionados 100 mL da solução da amostra preparada, conforme o item 2.2.2.1, e 10 mL de uma solução 1 g/L de eritritol. O pH foi ajustado para 5,3, com uma solução saturada de hidróxido de bário. A mistura foi então centrifugada a 5.000 rpm, por 2,54 minutos, e concentrada. Em seguida, a solução foi avolumada para 10 mL.

#### **2.2.2.3. Análise cromatográfica**

As amostras foram analisadas por cromatografia de fase líquida, utilizando um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A, equipado com detector de índice de refração, RID-10A, colunas HPX 87P (7,8 x 300 mm) e SCR-101P (7,9 x 300 mm), aquecida a 80°C. As amostras foram eluídas com água deionizada a um fluxo de 0,5 mL/min e tempo de corrida de 70 minutos. Foram utilizados padrões analíticos de xilose, para construção das curvas de calibração e quantificação das xilanas.

### **2.2.3. Análise físico-química das polpas**

As análises físico-químicas das polpas e dos licores residuais foram realizadas de acordo com os procedimentos da TAPPI, CPPA, Scan ou outros métodos, como discriminado a seguir:

- Número kappa: Tappi T236 om-85
- Viscosidade: Tappi T230 om-82
- Alvura: Tappi T525 om-86
- Propriedades morfológicas da celulose: Tappi T271
- Finos: Tappi T261-94
- Extrativos em diclorometano: SCAN C7:62
- Teor de pentosanas: Tappi T233 cm-84
- Capilaridade Klemm: SCAN P13:64
- Espessura, densidade aparente e volume específico: SCAN P7:96
- Teor de cinzas: SCAN C6:62
- Teor de insolúveis em HCl: SCAN C9:62
- Resistência à passagem de ar: SCAN P19:78
- Resistência à tração: SCAN P38: 80
- Resistência ao estouro: SCAN P24: 77
- Resistência ao rasgo: SCAN P11: 96
- Espalhamento de luz: SCAN P7: 77
- Opacidade: SCAN P8: 93
- Digestão por via úmida: CPPA H-3P
- Análise de metais: espectrofotometria de absorção atômica.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 3.1. Propriedades químicas da polpa

O perfil das propriedades químicas é mostrado nos Quadros 1 e 2, para as polpas coletadas durante o branqueamento com as seqüências OOZ(DQ)(PO) e (OO)AZD(PO), respectivamente.

Quadro 1 - Características da polpa, estágio por estágio, da seqüência OOZ(DQ)(PO)

	Etapas do Processo				
	Digestor	OO	Z	(DQ)	(PO)
Xilanas, % b.p.*	13,6	13,6	13,8	13,9	14,2
Lignina, % b.p.	2,33	1,52	1,08	0,36	0,35
AHex., mmol/kg	64,2	59,8	42,3	22,8	20,3
Nº kappa total	14,2	9,8	6,6	1,7	-
Alvura, % ISO	36,8	49,3	58,5	81,1	89,4
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1.107	869	805	729	699
Extrativos DCM, %	0,52	0,27	0,26	0,26	0,15
Cinzas, %	13,3	5,3	1,5	2,5	1,1
Teor de cálcio, ppm	495,9	696,2	321,8	315,4	259,8
Teor de ferro, ppm	33,6	30,1	29,6	26,8	23,5
Teor de cobre, ppm	0,41	0,32	0,21	0,14	0,11
Teor de magnésio, ppm	85,0	526,2	485,1	558,1	550,4
Teor de manganês, ppm	35,7	18,4	6,5	2,4	1,0
Teor de sódio, ppm	39.105	12.075	3.299	7.847	3.808

\* Base polpa.

Quadro 2 - Características da polpa estágio por estágio da seqüência (OO)AZD(PO)

	Etapas do Processo					
	Digestor	(OO)	A	Z	D	(PO)
Xilanas, % b.p.*	13,5	13,7	13,9	13,9	14,2	14,2
Lignina, % b.p.	2,21	1,71	1,18	1,09	1,05	0,74
AHex., mmol/kg	70,8	65,6	27,2	21,4	11,4	10,3
Nº kappa	15,0	10,0	5,7	4,4	1,3	-
Alvura, % ISO	30,0	46,4	48,2	54,7	81,1	88,8
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1323	1062	1023	929	894	839
Extrativos DCM, %	0,50	0,27	0,24	0,23	0,21	0,16
Cinzas, %	9,1	3,6	2,3	1,5	1,7	4,4
Teor de cálcio, ppm	354,5	468,2	278,8	167,0	91,4	96,8
Teor de ferro, ppm	32,2	30,4	29,2	24,6	24,3	23,3
Teor de cobre, ppm	0,72	0,53	0,53	0,51	0,50	0,44
Teor de magnésio, ppm	363,5	478,4	457,4	342,1	344,7	634,3
Teor de manganês, ppm	24,7	19,6	10,8	3,3	1,8	1,0
Teor de sódio, ppm	23.408	9.100	4.914	2.623	5.825	10.601

\* Base polpa.

Observa-se que, tanto no período sem e com a hidrólise ácida, há uma elevação gradativa do teor de xilanas durante todo o processamento da polpa, mostrando que o branqueamento é um processo de purificação da polpa.

Uma avaliação do grau de dissolução das xilanas, estágio por estágio, só seria possível se os valores de base polpa fossem convertidos para base madeira, utilizando os rendimentos de cada estágio. No entanto, não há informações do rendimento industrial por estágio, exceto do digestor e do rendimento total do branqueamento.

Comparando o estágio de ozonólise, verifica-se que o desempenho deste estágio foi significativamente reduzido com a implementação da hidrólise ácida. Esta queda no desempenho do estágio de ozonólise é refletida na redução do teor de lignina e no teor de AHex, com reduções de 29 para 8% e de 29 para 21%, respectivamente. Ou seja, o estágio de ozonólise foi prejudicado, significativamente, na sua capacidade de remover lignina, enquanto a remoção de AHex sofreu uma menor redução quando se implementou a hidrólise ácida. Esses resultados podem ser explicados por duas hipóteses: 1) pelo menor teor de lignina residual da polpa, advinda do estágio anterior, reduzida pela hidrólise ácida (redução de 31%). Quanto menor o teor de lignina na polpa, menos acessível ela se torna, e para as mesmas condições de tempo, temperatura, consistência e carga de ozônio o desempenho deste estágio tende mesmo a ser menor; 2) o ozônio reage mais rapidamente com os AHex do que com a lignina, por uma questão de topoquímica, e quando os AHex são parcialmente removidos pela hidrólise ácida a fração residual destes ácidos, provavelmente, se encontra num mesmo ou menor grau de acessibilidade que a fração de lignina residual.

O grau de remoção de AHex no estágio de branqueamento com dióxido de cloro (DQ) não foi influenciado pelo tratamento ácido, permanecendo em torno de 46,5%. Tal situação pode significar que na cinética de reação entre o dióxido de cloro e os AHex a concentração deste último seja de ordem zero, isto é, não importa o teor de AHex na polpa, o estágio com dióxido de cloro obterá sempre um mesmo grau de remoção destes ácidos.

Tanto na seqüência com e sem a hidrólise ácida, o estágio de

branqueamento com peróxido de hidrogênio (PO) também resultou em um mesmo grau de remoção de AHex. No entanto, BUCHERT et al. (1995) reportaram que o branqueamento com peróxido de hidrogênio não ataca estes ácidos. A explicação para tal discrepância está, muito provavelmente, na perda de xilanas durante o estágio com peróxido de hidrogênio, o que, concomitantemente, implica perda de AHex, já que este está ligado covalentemente às cadeias de xilana. Esta explicação está de acordo com o estudo de DAHLMAN et al. (1996), no qual os autores relataram que as frações de xilanas dissolvidas durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio contêm tanto unidades de ácidos urônicos saturados como também os insaturados (AHex).

A hidrólise ácida removeu cerca de 58% dos AHex, reduzindo de 65,6 para 27,2 mmol/kg. Avaliando a relação entre AHex e número kappa, observou-se que 8,9 unidades de AHex correspondem a uma unidade de número kappa. Este valor está abaixo daquele reportado por VUORINEN et al. (1996) (10 mmol/nº kappa). Esta discrepância poderia ser explicada pelo fato de os valores encontrados aqui serem referentes a um processo industrial com todas as suas variações, enquanto aquele valor reportado pelos autores é oriundo de experimentos laboratoriais em condições controladas. Avaliando os valores industriais reportados por OLAVI et al. (1999), observa-se também uma grande variabilidade. SILTALA et al. (1998), também relataram dificuldades em reproduzir, em grande escala, os resultados laboratoriais.

Na seqüência-referência (Quadro 1), o teor de extrativos em diclorometano (DCM) sofreu uma redução de 48%, no estágio de deslignificação com oxigênio. O estágio de ozônio e o de dióxido de cloro tiveram efeito insignificante no teor de extrativos em DCM, tendo o estágio de peróxido reduzido esta propriedade de 0,26 para 0,15%, redução esta de 42%. A hidrólise ácida (Quadro 2) reduziu o teor de extrativos em DCM em 10%. No entanto, esta redução não influenciou o teor de extrativos na polpa branqueada, permanecendo este num nível similar ao da seqüência-referência.

O estágio de deslignificação com oxigênio resultou em decréscimo significativo no teor de cinzas da polpa, durante o branqueamento. Os valores do teor de cinzas nos estágios subseqüentes ao de oxigênio variaram

significativamente. O uso variado de insumos químicos em diferentes pontos no processo de branqueamento, como talco, antiespumantes, soda cáustica, ácido sulfúrico, explica essas variações nos teores de cinzas.

Os valores encontrados para o teor de pentosanas, com relação à hidrólise ácida, estão coerentes com o que foi observado na fração de xilanas, ou seja, não há indicação de que houve uma solubilização dessa fração de hemicelulose da polpa durante a hidrólise ácida. O perfil do teor de pentosanas na seqüência com a hidrólise ácida (Quadro 2) é mais constante do que aquele demonstrado pela seqüência-referência (Quadro 1).

A hidrólise ácida (Quadro 2) resultou em uma significativa remoção de cálcio e manganês da polpa, originando uma redução de 40 e 45%, respectivamente. Avaliando o teor destes metais na polpa branqueada, observa-se que a implementação da hidrólise ácida causou numa redução de 63% para cálcio, enquanto para o metal manganês esta implementação não surtiu qualquer efeito significativo.

O estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio (PO) é o mais sensível ao nível de metais de transição na polpa, principalmente ferro, cobre e manganês. Exceto pelo elemento cobre, cuja remoção até o estágio de peróxido foi reduzida de 66 para 31%, a capacidade da seqüência em remover metais antes do estágio com peróxido de hidrogênio não foi alterada quando a hidrólise ácida foi implantada, ou seja, a hidrólise ácida é um substituto à altura para o estágio de quelação, no que tange à remoção de metais de transição.

### **3.2. Propriedades morfológicas da polpa**

O perfil de algumas propriedades morfológicas da polpa é mostrado nos Quadros 3 e 4, para as amostras coletadas nos vários estágios das seqüências OOZ(DQ)(PO) e (OO)AZD(PO), respectivamente. Verifica-se uma alteração significativa do *coarseness* somente na etapa de deslignificação com oxigênio. Por exemplo, o valor do *coarseness* de 8,1 mg/100 m da polpa marrom se eleva para 8,7 mg/100 m, quando esta polpa é submetida ao estágio de deslignificação com oxigênio, e daí permanece aproximadamente constante por meio do branqueamento.

Segundo MANFREDI (1998), fibras com um maior *coarseness* correspondem a uma maior massa num mesmo comprimento, o que é atribuído a paredes celulares mais espessas. Fibras com essa característica de parede apresentam maior dificuldade em dobrar-se umas sobre as outras, reduzindo os pontos de contatos entre elas, o que reflete negativamente nas propriedades físico-mecânicas do papel, que dependem dessas ligações. Ao observar os valores de espessura de parede nos Quadros 3 e 4, verifica-se que não há uma correlação entre espessura de parede e *coarseness*. A implementação da hidrólise ácida não implicou qualquer alteração nos valores de *coarseness*, permanecendo em torno de 8,7 mg/100 m.

Verifica-se uma tendência de aumento nos valores no número de fibras por grama, ao longo do branqueamento nas seqüências com e sem a hidrólise ácida. Esta tendência de aumento poderia ser explicada pela ação mecânica sobre a fibra em bombas e misturadores que promovem intensas forças de cisalhamento. As propriedades que dependem do grau de ligações entre as fibras, como densidade aparente e resistências à tração e ao

Quadro 3 - Propriedades morfológicas da polpa, estágio por estágio, da seqüência OOZ(DQ)(PO)

Propriedades Morfológicas	Etapas do Processo				
	Digestor	OO	Z	(DQ)	(PO)
<i>Coarseness</i> , mg/100m	8,1	8,7	8,9	8,6	8,6
Nº fibras/g x 10 <sup>6</sup>	20,3	20,7	20,9	21,6	21,7
Comp. médio ponderado, mm	0,80	0,73	0,71	0,72	0,70
Finos, %	7,50	8,57	8,55	9,13	8,98
Largura da fibra, µm	17,0	16,9	16,5	16,4	16,5
Espessura da parede, µm	4,8	5,1	4,9	4,7	4,8
Fração parede, %	60,0	59,7	58,8	57,3	58,4
Diâmetro do lúmen, µm	7,3	6,8	6,8	7,0	6,9

Quadro 4 - Propriedades morfológicas da polpa estágio por estágio da seqüência (OO)AZD(PO)

Propriedades Morfológicas	Etapas do Processo					
	Digestor	(OO)	A	Z	D	(PO)
<i>Coarseness</i> , mg/100m	8,0	8,5	8,7	8,7	8,6	8,6
Nº fibras/g x 10 <sup>6</sup>	19,9	20,9	21,0	21,1	21,2	21,5
Comp. médio ponderado, mm	0,82	0,74	0,72	0,72	0,72	0,71
Finos, %	8,1	8,8	8,7	8,9	9,2	9,2
Largura da fibra, µm	16,2	16,3	16,4	16,1	16,3	15,8

Espessura da parede, $\mu\text{m}$	5,0	5,0	4,9	4,9	4,8	4,8
Fração parede, %	61,5	60,6	59,4	60,6	58,6	61,0
Diâmetro do lúmen, $\mu\text{m}$	6,4	6,5	6,7	6,4	6,8	6,3

estouro, e demais propriedades óticas tendem a se beneficiar do aumento do número de fibras por grama. O aumento desta propriedade significa incremento dos pontos de contato, aumentando o número de ligações entre as fibras. A implementação da hidrólise ácida não alterou o número de fibras por grama de polpa. De modo geral, a implementação da hidrólise ácida não afetou nenhuma propriedade morfológica das fibras.

### 3.3. Propriedades físico-mecânicas da polpa

O perfil de algumas propriedades físico-mecânicas da polpa é mostrado nos Quadros 5 e 6, para as polpas coletadas ao longo das seqüências Ooz(DQ)(PO) e (OO)AZD(PO), respectivamente. O refino das

Quadro 5 - Propriedades físico-mecânicas da polpa, estágio por estágio, da seqüência Ooz(DQ)(PO)

Propriedades Físico-Mecânicas	Etapas do Processo				
	Digestor	OO	Z	(DQ)	(PO)
Drenabilidade, °SR	17,3	17,8	19,0	20,7	20,7
Densidade aparente, $\text{kg}/\text{m}^3$	565,2	563,9	562,1	560,2	551,3
Volume específico, $\text{cm}^3/\text{g}$	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Resistência ao ar, s/100 mL	1,2	1,0	1,0	1,3	1,3
Índice de tração, Nm/g	42,4	34,8	31,5	29,5	29,6
Alongamento, %	1,5	2,0	2,0	2,4	2,3
<i>Tensile Stiffness Index</i> , MNm/kg	6,9	5,7	4,8	5,0	4,8
Comp. auto-ruptura, km	4,3	3,6	3,0	3,2	3,0
Índice de estouro, $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$	1,9	1,7	1,5	1,7	1,6
Índice de rasgo, $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$	6,4	6,5	5,6	5,4	5,2
Opacidade, %	97,7	93,3	90,6	80,8	78,6
Capilar. <i>Klemm</i> , mm/10 min	92,7	93,3	89,0	93,0	99,3

Quadro 6 - Propriedades físico-mecânicas da polpa, estágio por estágio, da seqüência (OO)AZD(PO)

Propriedades Físico-Mecânicas	Etapas do Processo
-------------------------------	--------------------

	Digestor	(OO)	A	Z	D	(PO)
Drenabilidade, °SR	18,3	18,3	18,1	19,4	20,5	21,4
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	567,3	565,7	564,6	563,7	561,7	560,9
Volume específico, cm <sup>3</sup> /g	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Resistência ao ar, s/100 mL	1,4	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4
Índice de tração, Nm/g	47,4	37,9	32,9	32,9	32,0	31,8
Alongamento, %	1,6	2,1	2,1	2,3	2,4	2,6
<i>Tensile Stiffness Index</i> , MNm/kg	7,3	5,7	5,1	5,0	5,0	4,9
Comp. auto-ruptura, km	4,8	3,9	3,2	3,3	3,4	3,4
Índice de estouro, kPam <sup>2</sup> /g	2,0	1,8	1,4	1,5	1,6	1,6
Índice de rasgo, mN.m <sup>2</sup> /g	6,7	6,2	5,8	5,8	5,6	5,2
Opacidade, %	96,5	91,5	92,9	89,6	81,0	78,5
Capilar. <i>Klemm</i> , mm/10 min	89,6	89,4	81,5	81,7	91,9	93,5

polpas, não foi efetuado, portanto os valores mostrados só podem ser correlacionados com papéis do tipo absorvente, os quais habitualmente não são refinados.

É interessante observar que em alguns estágios do branqueamento, como a ozonólise e a dioxidação, ocorreu um refino químico da polpa, demonstrado pela redução do grau de drenagem. A alteração na drenabilidade ao longo do branqueamento é explicada pela ação mecânica de cisalhamento causado nas fibras pelos misturadores e pelas bombas, utilizados nesses estágios de branqueamento. Entretanto, esse fenômeno não é muito claro na deslignificação com oxigênio e no branqueamento com peróxido. A hidrólise ácida não causou alteração no grau de drenagem da polpa.

A densidade aparente possui uma tendência de queda, à medida que o branqueamento prossegue. Esta observação é de difícil racionalização, pois já foi mencionado que o grau de refino da polpa aumenta durante o branqueamento e que, conseqüentemente, a folha formada deveria ser mais coesa, ou seja, possuir uma maior densidade aparente. No entanto, a redução dos valores de opacidade mostra coerência com a redução do grau de

drenagem.

As propriedades de volume específico, resistência à passagem de ar e índice de estouro da polpa permaneceram inalteradas durante todo o processo de branqueamento, com ou sem a hidrólise ácida. Estas propriedades dependem muito do grau de compactação da fibras, ou seja, da qualidade de formação da folha.

As propriedades de resistência à tração e ao rasgo não tiveram seus valores alterados com a implementação da hidrólise ácida. O índice de tração para ambas as seqüências reduziu em cerca de 15%, desde a deslignificação com oxigênio até o estágio final com peróxido de hidrogênio, enquanto a queda no índice de rasgo durante o processo mostrou uma redução de quatro pontos porcentuais, quando a hidrólise ácida foi introduzida.

#### **4. RESUMO E CONCLUSÕES**

Neste capítulo foi discutido o efeito da implementação industrial da hidrólise ácida no comportamento de algumas propriedades químicas, morfológicas e físico-mecânicas de uma polpa kraft de eucalipto, ao longo da seqüência de branqueamento pela seqüência (OO)AZD(PO). As propriedades

químicas avaliadas foram o perfil de AHex, lignina e xilana, extrativos em diclorometano, teor de cinzas e pentosanas e teor de metais (cálcio, ferro, cobre, magnésio, manganês e sódio). As propriedades morfológicas compreenderam o *coarseness*, número de fibras/grama, o comprimento médio de fibras, o teor de finos, a largura da fibra, a espessura da parede celular, a fração parede e o diâmetro do lúmen. As propriedades físico-mecânicas avaliadas incluem drenabilidade, densidade aparente, volume específico, resistência à passagem de ar, índice de tração, rasgo e estouro, alongamento, *tensile stiffness*, comprimento de auto-ruptura, coeficiente de espalhamento de luz, opacidade e capilaridade Klemm. Verificou-se que a hidrólise ácida removeu cerca de 38,4 unidades de AHex, para uma redução de 4,3 unidades do número kappa, ou seja, 8,9 unidades de AHex/unidade de número kappa. Não foram observadas reduções significativas na fração de xilanas e de lignina. O estágio de ozonólise, operando à média consistência, apresentou uma maior taxa de reação com os AHex do que com a lignina. O estágio de branqueamento com dióxido de cloro removeu os AHex da polpa numa taxa constante, independentemente do teor destes ácidos na polpa. A hidrólise ácida reduziu o teor de extrativos em diclorometano em 10%. No entanto, esta redução não impactou o teor de extrativos na polpa branqueada, permanecendo este num mesmo nível da seqüência-referência. A hidrólise ácida resultou em 40 e 45% de redução dos teores de cálcio e manganês da polpa, respectivamente.

Os resultados obtidos mostram que :

- A hidrólise ácida reduz o teor de AHex da polpa.
- Existe remoção significativa de lignina na hidrólise ácida.
- A implementação da hidrólise ácida tem efeito negativo no desempenho do branqueamento com ozônio.
- O grau de reação entre dióxido de cloro e AHex não é afetado pela concentração destes últimos.
- A hidrólise ácida pode ser um substituto para um estágio de quelação em seqüências ECF.
- A hidrólise ácida não implicou qualquer variação nas propriedades morfológicas e físico-mecânicas da polpa.

*Aos meus queridos esposa e filho,  
Marilén e Gabriel.*

## **AGRADECIMENTOS**

***Ao professor Jorge Luiz Colodette, por seus conselhos e suas sugestões, pela grande paciência e pela amizade.***

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

Ao professor Cláudio Mudado Silva e à minha amiga Dra. Ana Márcia M. Ladeira Carvalho, pela presença na banca de defesa de tese.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade oferecida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pela bolsa concedida na fase inicial do curso.

À Votorantim Celulose e Papel, pelo apoio financeiro e pela oportunidade de realização da fase industrial dos experimentos.

Ao Paulo Gaia, Marco Antônio Lopes Peixoto e Altair Zólio, pelas valiosas discussões técnicas.

Ao Célio e à Claudinha, pela grande força durante a fase de análises e coleta de dados laboratoriais.

Aos colegas de curso e da VCP-Jacareí, pela amizade e pelo incentivo.

Finalmente, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

MARCELO RODRIGUES DA SILVA, filho de Vicente Lopes da Silva e de Henriqueta Rodrigues da Silva, nasceu de 18 de março de 1969, em São Paulo-SP.

Em 1989, ingressou no curso de Engenharia Industrial Química da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, graduando-se em janeiro de 1994.

Em março de 1994, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, concluindo os requisitos necessários para obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 1997.

Em março de 1997, ingressou no Programa de Pós-Graduação em  
Ciência Florestal, em nível de Doutorado, na Universidade Federal de Viçosa.

## ÍNDICE

	<b>Página</b>
RESUMO	xv
.....	i
ABSTRACT.....	xi
..	x
LISTA QUADROS	DE ix
.....	
LISTA FIGURAS	DE xiii
.....	

1.						1
INTRODUÇÃO						
.....						
2.		REVISÃO		DE		3
LITERATURA						
.....						
2.1.	Comportamento de ácidos hexenurônicos durante o branqueamento					3
.....						
2.1.1.	Reações	com	dióxido	de		4
cloro						
.....						
2.1.2.		Reações		com		5
ozônio						
.....						
2.2.	Remoção		de	ácidos		5
hexenurônicos						
.....						
2.3.	Impacto		sobre		a	7
branqueabilidade						
.....						
2.4.	Impacto	sobre	a	qualidade	da	10
polpa						
.....						
2.4.1.	Viscosidade					10
.....						
2.4.2.		Resistências		físico-		10
mecânicas						
.....						
2.4.3.		Reversão			de	11
alvura						
.....						
2.5.		Impacto			no	12
processo						
.....						
2.5.1.	Rendimento					12
.....						

2.5.2.	Remoção	de	13
metais			
.....			
2.5.3.	Remoção	de	14
oxálico		ácido	
.....			
2.5.4.	Manuseio	dos	15
filtrados			
.....			
2.5.5.		Experiências	16
industriais			
.....			
CAPÍTULO			19
1			
.....			
OTIMIZAÇÃO	DA	HIDRÓLISE	19
ÁCIDA			
.....			
1.			19
INTRODUÇÃO			
.....			
2.	MATERIAL	E	21
MÉTODOS			
.....			
2.1.			21
Material			
.....			
2.2.			22
Métodos			
.....			
2.2.1.	Otimização da hidrólise ácida em um estágio (A)		22
2.2.2.	Otimização da hidrólise ácida em duplo estágio (B)		22
2.2.3.	Hidrólise ácida entre dois estágios de deslignificação com oxigênio (OAO) ou (OAOp)		23
.....			
2.2.4.	Estudos	de	24
branqueamento			
.....			
2.2.4.1.	Branqueamento com dióxido de cloro (D)		24
.....			

2.2.4.2.	Branqueamento	com	24
ozônio			
.....			
2.2.4.3.	Branqueamento	com peróxido pressurizado	25
(PO)			
.....			
2.2.5.	Refino	da	25
polpa			
.....			
2.2.6.		Procedimentos	26
analíticos			
.....			
2.2.7.	Análise	dos	26
resultados			
.....			
3.	RESULTADOS	E	27
DISCUSSÃO			
.....			
3.1.	Otimização da hidrólise ácida em um estágio		27
(A)			
.....			
3.1.1.	Efeito da temperatura	de	27
reação			
.....			
3.1.2.	Efeito do tempo	de	30
reação			
.....			
3.1.3.	Efeito	do	32
pH			
.....			
3.2.	Otimização da hidrólise ácida em duplo estágio		33
(AA)			
.....			
3.3.	Hidrólise ácida entre dois estágios de deslignificação com		35
oxigênio			
.....			
3.3.1.	Efeito da hidrólise ácida na eficiência do segundo estágio		36
de oxigênio, de um processo			
OO			
.....			
3.3.2.	Efeito da hidrólise ácida na eficiência do segundo estágio		37
de oxigênio, de um processo			
OOp			
.....			

		<b>Página</b>
3.4. Efeito da hidrólise ácida no branqueamento ECF e TCF		38
.....		
3.4.1. Efeito da hidrólise ácida no branqueamento ECF		38
.....		
3.4.2. Efeito da hidrólise ácida no branqueamento TCF		40
.....		
3.4.3. Propriedades físico-químicas e morfológicas das polpas ECF		40
.....		
3.4.4. Propriedades físico-químicas e morfológicas das polpas TCF		43
.....		
4. CONCLUSÕES	RESUMO	E 46
.....		
CAPÍTULO 2		48
.....		
IMPLEMENTAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA EM ESCALA INDUSTRIAL		48
.....		
1. INTRODUÇÃO		48
.....		
2. MÉTODOS	MATERIAL	E 51
.....		
2.1. A implementação da hidrólise ácida em nível industrial		51
.....		
2.2. Análise físico-química das polpas e dos filtrados		54
.....		
2.3. resultados	Análise	dos 54
.....		

3.	RESULTADOS	E	DISCUSSÃO	57
.....				
3.1.	Desempenho	do	digestor e da pré- O <sub>2</sub>	57
.....				
3.2.	Eficiência	da	hidrólise ácida	58
.....				
3.3.	Eficiência	do	estágio de ozonólise	59
.....				
3.4.	Consumo	de	reagentes de branqueamento	60
.....				
3.5.	Índices de produção			61
.....				
3.6.	Formação	de	incrustações de oxalato de cálcio	62
.....				
3.7.	Níveis	de	elementos não- processáveis	63
.....				
3.8.	Impacto	na	qualidade da celulose branqueada	66
.....				
3.8.1.	Propriedades	químicas, morfológicas e ópticas		66
.....				
3.8.2.	Propriedades físico- mecânicas			68
.....				
3.9.	Impacto	na	qualidade do efluente	72
.....				
4.	RESUMO	E		75
CONCLUSÕES				
.....				

	<b>Página</b>
CAPÍTULO 3	77
.....	
INFLUÊNCIA DA HIDRÓLISE ÁCIDA SOBRE AS PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS E ANATÔMICAS DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO	77
.....	
1. INTRODUÇÃO	77
.....	
2. MATERIAL E MÉTODOS	79
.....	
2.1. Material	79
.....	
2.2. Métodos	79
.....	
2.2.1. Determinação dos ácidos hexenurônicos	79
.....	
2.2.1.1. Preparo da amostra	79
.....	
2.2.1.2. Análise cromatográfica	80
.....	
2.2.2. Determinação dos açúcares	80
.....	
2.2.2.1. Preparo da amostra	80
.....	
2.2.2.2. Purificação da amostra e adição do padrão interno	80
.....	

2.2.2.3.			Análise	81
cromatográfica				
.....				
2.2.3.	Análise	fisico-química	da	81
polpa				
.....				
3.	RESULTADOS		E	83
DISCUSSÃO				
.....				
3.1.	Propriedades	químicas	da	83
polpa				
.....				
3.2.	Propriedades	morfológicas	da	87
polpa				
.....				
3.3.	Propriedades	fisico-mecânicas	da	88
polpa				
.....				
4.	RESUMO		E	91
CONCLUSÕES				
.....				
REFERÊNCIAS				93
BIBLIOGRÁFICAS				
.....				
APÊNDICES				97
.....				
APÊNDICE				98
A				
.....				
APÊNDICE				100
B				
.....				
APÊNDICE				107
C				
.....				

## LISTA DE QUADROS

		<b>Página</b>
1	Efeito de diferentes estágios de branqueamento no teor de AHex e alvura de polpa kraft (BUCHERT et al., 1995) .....	3
2	Teores de AHex e branqueabilidades de polpas produzidas por diferentes processos de polpação e branqueadas pelo mesmo processo e com dosagens de reagentes similares (GELLESTEDT e AL-DAJANI, 1997) .....	8
3	Efeito de diferentes reagentes sobre a reversão de alvura (BUCHERT et al., 1996) .....	11
4	Efeito da hidrólise seletiva dos AHex no branqueamento ECF de polpas kraft originada de madeira de fibra curta e longa .....	12
<b>CAPÍTULO 1</b>		
1	Características iniciais das amostras .....	21
2	Efeito do tempo e da temperatura no desempenho da hidrólise ácida efetuada em pH 2,5 e 10% de	28

consistência

.....

- 3 Efeito do tempo e da temperatura no desempenho da hidrólise ácida efetuada em pH 3,0 e 10% de consistência 28

.....

- 4 Efeito do tempo e da temperatura no desempenho da hidrólise ácida efetuada em pH 4,0 e 10% de consistência 28

.....

**Página**

- 5 Efeito do tempo e da temperatura no desempenho da hidrólise ácida efetuada em pH 5,0 e 10% de consistência 28

- 6 ***Efeito do tempo e da temperatura na hidrólise ácida efetuada em duplo estágio (AA), pH 3,0 e 10% de consistência.....*** 34

....

- 7 Resultados obtidos no segundo estágio de oxigênio no processo referência OO e no processo OAO 36

- 8 Resultados obtidos no segundo estágio de oxigênio, no processo referência OOp e no processo OAOp 37

- 9 Algumas propriedades físico-químicas e morfológicas de polpas branqueadas pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO) 42

- 1 Algumas propriedades físico-químicas e morfológicas de polpas branqueadas pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO) 44

1	Descrição	dos	períodos	5
	avaliados			5
.....				
2	Resultados	do	digestor	e da
	O <sub>2</sub>			pré-
				7
.....				
3	Desempenho	da	hidrólise	5
	ácida			8
.....				
4	Eficiência	de	deslignificação	durante
	ozonólise			a
				5
.....				
5	Consumo	de	reagentes	de
	branqueamento			6
				0
.....				
6	Índices médios de produção da linha de branqueamento B			6
				2
.....				
7	Teores de metais no filtrado enviado do branqueamento para o tanque diluído	de	licor	preto
				6
				4
.....				
8	Teores de cloreto na seção de recuperação da fábrica			6
				6
.....				
9	Alguns índices de qualidade do produto final			6
				7
.....				
1	Qualidade	do	efluente	do
0	branqueamento			7
				2
.....				
1	Parâmetros de qualidade do efluente geral da fábrica			7
1				3
.....				

### CAPÍTULO 3

1	<b><i>Características da polpa, estágio por estágio, da seqüência OOZ(DQ)(PO)</i></b>	83
2	Características da polpa estágio por estágio da seqüência (OO)AZD(PO)	84
3	Propriedades morfológicas da polpa, estágio por estágio, da seqüência OOZ(DQ)(PO)	88
4	Propriedades morfológicas da polpa estágio por estágio da seqüência (OO)AZD(PO)	88
5	Propriedades físico-mecânicas da polpa, estágio por estágio, da seqüência OOZ(DQ)(PO)	89
6	Propriedades físico-mecânicas da polpa, estágio por estágio, da seqüência (OO)AZD(PO)	89

### APÊNDICE A

1A	Otimização da hidrólise ácida pH =	98
.....		
2A	Otimização da hidrólise ácida pH =	98
.....		
3A	Otimização da hidrólise ácida pH =	98
.....		
4A	Otimização da hidrólise ácida pH =	98
.....		

5A	Otimização da hidrólise ácida em duplo estágio (AA)	99
6A	Resultados obtidos no segundo estágio de oxigênio no processo-referência OO e no processo OAO	99
7A	Resultados obtidos no segundo estágio de oxigênio no processo-referência OOp e no processo OAOp	99

#### APÊNDICE B

1B	Resultados obtidos pela seqüência OZD(PO)	100
2B	Resultados obtidos pela seqüência OAZD(PO)	100
3B	Resultados obtidos pela seqüência OA(ZD)(PO)	101
4B	Resultados obtidos pela seqüência OA(ZD <sub>HOT</sub> )(PO)	101

#### Página

5B	Resultados obtidos pela seqüência O(ZQ)(PO)	102
6B	<b>Resultados obtidos pela seqüência OA(ZQ)(PO)</b>	102
7B	Propriedades de qualidade da polpa branqueada pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO)	103
8B	Propriedades de qualidade da polpa branqueada pelas seqüências O(ZQ)(PO) e	105

OA(PO)

APENDICE C

1C	Resultados obtidos no processo Digestor e Pré-O <sub>2</sub>	107
2C	Resultados obtidos no processo hidrólise ácida nos períodos 2 e 3	110
3C	Resultados obtidos no estágio de ozonólise nos períodos 1, 2 e 3	111
4C	Resultados obtidos no estágio de dioxidação e peroxidação	112
5C	Resultados de produção obtidos (adt/hora) na linha de branqueamento B, nos diferentes períodos	115
6C	Resultados de oxalato de cálcio na alimentação da prensa do estágio de ozonólise, em dois períodos diferentes	115
7C	Resultados de elementos não-processáveis no licor negro fraco, nos diferentes períodos	115
8C	Resultados de cloretos (%) nas diversas seções da recuperação química	116
9C	Resultados das propriedades químicas, morfológicas e óticas	117
10C	Resultados das propriedades fisico-mecanicas	118

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
1 Principais produtos da reação entre os dois ácidos hexenurônicos e o dióxido de cloro (VUORINEN et al., 1997)	4
.....	
2 Formação de ácido oxálico (2) pela degradação de ácidos hexenurônicos (1) com ozônio (VUORINEN et al., 1997)	5
.....	
3 Formação de ligação covalente entre AHex e a lignina, conforme proposto por JIANG et al. (2000b). (I) lignina, (II) quinona metídeo, (III) e (V) radicais intermediários, (IV) AHex e (VI) produto contendo ligação covalente	6
.....	

- 4 Efeito da lavagem ácida (70 °C, 60') e do  $A_{hot}$  (95 °C, 90% de remoção) no perfil de manganês (—), Mg/Mn (- - -) e Ca/Mn ( ) de polpa marrom de bétula (VUORINEN et al., 1996) 14
- .....

## CAPÍTULO 1

- 1 Curvas de seletividade da hidrólise ácida realizada a 95 e 110 °C, na consistência de 10%. Os diferentes pontos em cada curva foram obtidos ao variar o tempo e o pH da reação 29
- .....
- 2 Curvas de seletividade da hidrólise ácida realizada a 60, 120 e 180 minutos, na consistência de 10%. Os diferentes pontos em cada curva foram obtidos ao variar a temperatura e o pH da reação 31
- .....

## Página

- 3 Curvas de seletividade da hidrólise ácida, realizada a 95 °C e diferentes pH, na consistência de 10%. Os diferentes pontos em cada curva foram obtidos ao variar a temperatura e o tempo da reação 33
- .....
- 4 Desempenho da hidrólise ácida em duplo estágio (AA), em pH 3,0 e 10% de consistência 34
- .....
- 5 Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, aplicado no estágio (PO), na alvura da polpa branqueada pelas seqüências OZD(PO), OAZD(PO), OA(ZD)(PO) e OA(ZD<sub>HOT</sub>)(PO).  $ClO_2 = 15 \text{ kg/tsa}$  e  $O_3 = 5 \text{ kg/tsa}$  39
- .....
- 6 Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, aplicado no estágio (PO), na viscosidade da polpa branqueada pelas seqüências OZD(PO), OAZD(PO), OA(ZD)(PO) e

	OA(ZD <sub>HOT</sub> )(PO). ClO <sub>2</sub> = 15 kg/tsa e O <sub>3</sub> = 5 kg/tsa	39
.....		
7	Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, aplicado no estágio (PO), na alvura da polpa branqueada pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO). O <sub>3</sub> = 5 kg/tsa	41
.....		
8	Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, aplicado no estágio (PO), na viscosidade da polpa branqueada pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO). O <sub>3</sub> = 5kg/tsa	41
.....		
9	Índice de tração em função do grau de refino, para polpas branqueadas pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO)	42
.....		
10	Índice de rasgo em função do grau de refino, para polpas branqueadas pelas seqüências OZD(PO) e OAZD(PO)	43
.....		
11	Índice de tração em função do grau de refino, para polpas branqueadas pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO)	45
.....		
12	Índice de rasgo em função do grau de refino, para polpas branqueadas pelas seqüências O(ZQ)(PO) e OA(ZQ)(PO)	45
.....		

## CAPÍTULO 2

1	Fluxograma da linha de branqueamento B da VCP-Jacareí, antes da implementação da hidrólise ácida	52
.....		
2	Fluxograma da linha de branqueamento B da VCP-Jacareí, depois da implementação da hidrólise ácida	53
.....		

	<b>Página</b>
3 Ilustração dos sistemas de circuito de filtrados nos três períodos avaliados .....	56
4 Efeito da hidrólise ácida na formação do oxalato de cálcio, na alimentação da prensa lavadora do estágio de ozonólise. Os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância .....	63
5 Resultados de volume específico e capilaridade Klemm. Os valores seguidos por uma mesma letra são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância .....	69
6 Efeito da hidrólise ácida e abertura de circuito sobre a refinabilidade da polpa .....	70
7 Efeito da hidrólise ácida e abertura de circuito sobre o índice de tração .....	70
8 Efeito da hidrólise ácida e abertura de circuito sobre o índice de rasgo .....	71
9 Efeito da hidrólise ácida e abertura de circuito sobre o índice de estouro .....	71

## RESUMO

SILVA, Marcelo Rodrigues, D.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2001. **Estudo Laboratorial e Industrial do Estágio de Hidrólise Ácida no Branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto**. Orientador: Jorge Luiz Colodette. Conselheiros: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

Neste estudo foi avaliado o impacto dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade e qualidade da polpa kraft de eucalipto, em nível laboratorial e industrial. É apresentada uma revisão de literatura sobre os efeitos dos ácidos hexenurônicos sobre o branqueamento de polpa celulósica, envolvendo desde suas reações com os vários oxidantes de branqueamento, até seus impactos na qualidade da polpa branqueada. No Capítulo 1 são

discutidas as principais variáveis da hidrólise ácida, para a remoção de ácidos hexenurônicos de polpas kraft de eucalipto, incluindo os efeitos do pH (2,5, 3,0, 4,0 e 5,0), da temperatura (95 e 110 °C) e do tempo de reação (60, 120 e 180 minutos), num experimento em fatorial. A hidrólise ácida (pH 3,0) foi também avaliada em dois estágios, variando-se o tempo de reação do primeiro estágio (5, 10, 20, 30 minutos a 110°C) e do segundo estágio (30, 40, 50 e 55 minutos a 95°C). Adicionalmente, foi avaliado o impacto da inserção de uma hidrólise ácida entre duas etapas de deslignificação com oxigênio, nos processos OAO e OAOp. Os resultados foram interpretados com base na eficiência, na seletividade e no rendimento da hidrólise ácida. Verificou-se que as condições otimizadas para realizar a hidrólise ácida em um único estágio de polpa kraft de eucalipto são: pH 3,0, temperatura de 95°C e 120 minutos de reação. A hidrólise ácida em dois estágios não se mostrou justificável, pois prejudica o rendimento, não resultando em ganhos efetivos de eficiência. O uso de um segundo estágio de deslignificação com oxigênio, após a hidrólise ácida, também não se justificável. O estágio de hidrólise ácida deve ocorrer no início da seqüência de branqueamento, imediatamente após a pré-deslignificação com oxigênio. O uso da hidrólise ácida em seqüências de branqueamento ECF e TCF, dando origem às seqüências A-ECF e A-TCF, resultou em economia significativa de reagentes químicos. A viscosidade foi sensivelmente inferior na seqüência A-ECF, em relação à seqüência-referência. A seqüência A-TCF apresentou resultados de viscosidade final aceitáveis, apesar de inferiores aos da referência sem hidrólise ácida. No Capítulo 2, são discutidos os impactos da implementação da hidrólise ácida num processo industrial de branqueamento pela seqüência (OO)AZD(PO). Foi avaliado o impacto da hidrólise ácida, nos seguintes parâmetros do processo: 1) número kappa do digestor; 2) eficiência da deslignificação com oxigênio e ozônio; 3) consumos de reagentes químicos no branqueamento; 4) nível de produção; 5) formação de incrustações de oxalato de cálcio; 5) nível de elementos não-processáveis; 6) qualidade da polpa branqueada; e 7) qualidade do efluente. Concluiu-se que a hidrólise ácida permite aumentar a produção da linha de fibras e reduzir o consumo de reagentes de branqueamento. Conseqüentemente, este menor consumo reduz o impacto das incrustações por oxalato de cálcio na planta de branqueamento e a

reversão de alvura da polpa branqueada. O estágio de ozônio, subsequente à hidrólise ácida, teve sua eficiência significativamente reduzida. A qualidade da polpa branqueada para papéis “tipo absorvente” e “imprimir e escrever” não foi muito influenciada pela hidrólise ácida. A avaliação do efeito da implementação da hidrólise ácida sobre a qualidade do efluente, foi prejudicada pela diferença no número kappa na entrada do branqueamento. Por fim, no Capítulo 3 foi avaliada a influência da hidrólise ácida nas propriedades físico-químicas e morfológicas de uma polpa kraft industrial de eucalipto, coletada após cada estágio de branqueamento pelas seqüências OOZ(DQ)(PO) e (OO)AZD(PO). Verificou-se que a hidrólise ácida removeu, significativamente, os ácidos hexenurônicos da polpa, sem alterações significativas nas frações de carboidratos e lignina. A remoção parcial dos ácidos hexenurônicos pela hidrólise ácida não afetou a taxa de reação entre o dióxido de cloro e os ácidos hexenurônicos remanescentes, no entanto resultou em efeito negativo no desempenho do branqueamento com ozônio. A hidrólise ácida é um substituto à altura para o estágio de quelação, no que diz respeito à remoção de metais de transição. A propriedade de *coarseness* e as demais propriedades morfológicas não tiveram seus valores alterados nas polpas branqueadas pela seqüência com e sem a hidrólise ácida. A implementação da hidrólise ácida não implicou em qualquer alteração no grau de refino da polpa, no entanto os índices de tração e de rasgo sofreram reduções na ordem de 13 e 6%, respectivamente.

## ABSTRACT

SILVA, Marcelo Rodrigues, D.S., Federal University of Viçosa, August 2001.  
**Laboratorial and mill study of the hydrolysis acid stage in the bleaching of eucalyptus kraft pulp.** Adviser: Jorge Luiz Colodette.  
Committee Members: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

In this study the impact of the hexenuronic acids was evaluated in the bleachability and quality of the eucalyptus kraft pulp, in laboratorial and mill scale. A literature background is presented on the effects of the hexenuronic acids on the bleachability of pulp, involving from your reactions with the several oxidant bleaching chemicals, until your impacts in the quality of the bleached pulp. In the Chapter 1 the principal variables of the hydrolysis acid are discussed, for the removal of hexenuronic acids of eucalyptus kraft pulp, including the effects of the pH (2.5, 3.0, 4.0 and 5.0), of the temperature (95 and 110°C) and of the time of reaction (60, 120 and 180 minutes), in an experiment in factorial. The hydrolysis acid (pH 3.0) it was also evaluated in two stages, being changed the reaction time of the first stage (5, 10, 20, 30 minutes to 110°C) and of the second stage (30, 40, 50 and 55 minutes to 95°C). In addition, the impact of the insert of a hydrolysis acid was evaluated among two delignification stages with oxygen, in the processes OAO and OAOp. The results were interpreted with base in the efficiency, in the selectivity and in the hydrolysis acid yield. It was verified that the conditions optimized to realize the hydrolysis acid in an one stage of eucalyptus kraft pulp are: pH 3.0,

temperature of 95°C and 120 minutes. The hydrolysis acid in two stages was not shown justifiable, because it impairs the yield, not resulting in effective gains of efficiency. The use of a second delignification stage with oxygen, after the hydrolysis acid, also not showed justifiable. The stage of hydrolysis acid should have located in the beginning of the bleaching sequence, immediately after the oxygen delignification stage. The use of the hydrolysis acid in bleaching sequences ECF and TCF, creating the sequences A-ECF and A-TCF, it resulted in significant economy of bleaching chemicals. The viscosity was significantly inferior in the A-ECF sequence, in relation to the reference sequence. The sequence A-TCF it presented acceptable results of viscosity. In the Chapter 2, the impacts of the hydrolysis acid implementation are discussed in an mill bleaching process by the sequence (OO)AZD(PO). The impact of the hydrolysis acid was evaluated, in the following process parameters: 1) kappa number from digester; 2) delignification efficiency of oxygen and ozone stages; 3) bleaching chemicals consumption; 4) production level; 5) calcium oxalate scaling; 5) no-process elements levels; 6) bleached pulp quality; and 7) effluent quality. The hydrolysis acid allows to increase the pulp production of mill and to reduce the bleaching chemicals consumption. Consequently, this lower consumption reduces the impact of the calcium oxalate scaling in the bleaching plant and the bleached pulp reversion. The ozone stage, subsequent to the hydrolysis acid, it had your efficiency significantly reduced. The quality of the bleached pulp for tissue and printing and writing papers was not influenced by the hydrolysis. The evaluation of the effect of the hydrolysis acid implementation on the effluent quality, it was impaired by the difference in the kappa number from digester. Finally, in the Chapter 3 the influence of the hydrolysis acid was evaluated on the mechanical properties and morphologic of a mill eucalyptus kraft pulp, collected after each bleaching stage of OOZ(DQ)(PO) and (OO)AZD(PO) sequences. It was verified that the hydrolysis acid removed, significantly, the hexenuronic acids of the pulp, without significant changes in the carbohydrates and lignin fractions. The partial removal of the hexenuronic acids didn't affect the reaction rate between the chlorine dioxide and the remaining hexenuronic acids, however it resulted in negative effect in the ozone stage performance. The hydrolysis acid is a substitute for the chelation stage, due at efficient removal

of transition metals. The coarseness property and the other morphologic properties didn't have your values altered in the bleached pulps by the sequence with and without the hydrolysis acid. The hydrolysis acid implementation didn't implicate in any change in the refine degree of the pulp, however the tensile and tear indexes suffered reductions in the order of 13 and 6%, respectively.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bouchard, J., Nugent, H., Berry, R. A comparison between acid treatment and chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps. **J. Pulp Paper Sci.**, v.21, n.6, p.J203-J208, 1995.
- Buchert, J., Laine, J., Tenkanen, M., Vuorinen, T., Viikari, L. Characterization of uronic acids during kraft and superbatches pulping. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 9, 1997, Montreal. **Proc...** Montreal: CPPA, 1997, p.M3-1 – M3-3.
- Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L., Vuorinen, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi J.**, v.78, n.11, p.125-130, 1995.
- Buchert, J., Tenkanen, M., Teleman, A., Viikari, L., Vuorinen, T. Effects of pulping and bleaching on carbohydrates and technical properties. In: International Pulp Bleaching Conference, 1996, Washington, DC . **Proc...** Washington, DC, Tappi, 1996, p.39-42.
- Canadian Pulp and Paper Association. Technical section standard test methods. Montreal, 1986.

- Colodette, J.L., Gomide, J.L., Robles, Y.A. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft de eucalipto por seqüências ECF, Z-ECF e TCF. 1: Influência do processo de polpação. In: Congresso Anual de Celulose e Papel, 1998, São Paulo. **Anais...**, São Paulo: ABTCP, 1998. p.165-178.
- Costa, M.M., Correia, F.M., Bissiat, J.I., Molinar, P. "Estudos de solubilização química de incrustações no estágio D<sub>2</sub> da seqüência ECF - D<sub>0</sub>EoD<sub>1</sub>D<sub>2</sub>." In ABTCP, Conferência, São Paulo. **Anais ...** São Paulo, ABTCP, 1999.
- Dahlman, O., Morck, R., Larsson P.T. Effects of TCF-bleaching on hemicelluloses. In: International Pulp Bleaching Conference, 1996, Washington, DC. **Proc...** Washington, DC: Tappi, 1996, p.371-376.
- Devenyns, J., Chauveheid, E. Uronic acid and metals control. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 9, 1997, Montreal. **Proc...** Montreal, CPPA, 1997, p.M5-1 – M5-4.
- Elsander, A., Ek, M., Gellerstedt, G. Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. **Tappi Journal**, v.83, n.2, p.73-77, 2000.
- Ester, D.R. Reduction of Bleach Plant Deposits Yields Better Pulp, Less Downtime. **Pulp and Paper Magazine**, September, p.135-137, 1994.
- Gellerstedt, G. & Al-Dajani, W.W. On the bleachability of kraft pulps. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 9, 1997, Montreal. **Proc...** Montreal: CPPA, 1997, p.A1-1 – A1-4.
- Henricson, K., AHL Stage – A new bleaching stage for kappa reduction and metal profile control. In: International Emerging Technologies Conference and Exhibition. Orlando, 1997. **Proc....**, 1997.
- Jiang, Z., Lierop, B.V., Berry, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, v.83, n.1, p.167-175, 2000.
- Jiang, Z., van Lierop, B., Nolin, A., Berry, B. A new insight into the bleachability of kraft pulps. In: International Pulp Bleaching Conference, Halifax, 2000. **Proc. ...**, PAPTAC, Montreal, 2000b. p.163-168.
- Lachenal, D., Chirat, C. High temperature chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp. **Tappi J.**, v.83, n.8, p.95, 2000.
- Lapierre, L., Paleologou, M., Berry, R., Bouchard, J. The limits of metal removal from kraft pulp by acid treatment. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.23, n.11, p.J539-J542, 1997.
- Manfredi, V. O refino da celulose. **Curso de especialização em papel. Módulo 6- Preparação de massa.** ABTCP/UFV 14 a 18 Setembro 1998. Mucurí-BA.

- Olavi, P., Janne, V., Markku, K. ECF-bleaching with AHL-stage acid treatment references – a new approach with ozone. **Informe Interno**. Ahlstrom Machinery Corporation / Fiberline Division. 1999.
- Presley, J.R., Hill, R.T., Chauveheid, Devenyns, J. New metal control technique improves bleaching performance. **Pulp Pap.** v.71, n.10, 1997, p.125-131.
- Ratnieks, E., Foelkel, C., Sacon, V., Sauer, M. In: Intl.I Emerging Technol. Conf., 1997. **Proc...**, Miller Freeman, San Francisco, p.5-3.
- Ratnieks, E., Zanchin, R.A., Pinto, R.P., Ventura, J.W., daSilveira, P.R.P., Pereira, F.F., Dias, J, Hepp, C.L., Sauer, M.J. Controle do número kappa com o estágio ácido – experiência pioneira com celulose de eucalipto. In: Congresso da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2000. **Anais...**, ABTCP, São Paulo, 2000.
- Siltala, M. & Winberg, K. The use of bleach plant filtrate for post-oxygen washing – a way to save money and the environment. In: EUCEPA Conference, 27, 1999, Grenoble. **Proc...** EUCEPA, 1999.
- Siltala, M., Winberg, K., Alenius, M., Henricson, K., Lonnberg, B., Keskinen, N. Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCFz bleaching of kraft pulp. In: International Pulp Bleaching Conference, 1998, Helsinki **Proc...** Helsinki, Finnish Pulp and Paper Research Institute, 1998, p.279-287.
- Silva, M.R. **Seqüências de branqueamento para um processo em circuito fechado**. Viçosa, MG: UFV, 1996, 118p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa).
- Sjöström, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**, Academic Press, New York, 1993.
- Standard **Methods for the examination of water and wastewater examinations**, 19 ed., 1998.
- Technical Association of the American Pulp and Paper Industry. **Test Methods**. Atlanta, 1988. paginação irregular.
- Teleman, A., Hausalo, T., Tenkanen, M., Vuorinen, T. Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterisation of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy. **Carbohyd. Res.**, v.280, n.2, p.197-208, 1996.
- 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. **Proc...** Montreal: CPPA, 1997, p.M2-1 – M2-4.

Toven, K. **Ozone based ECF bleaching of softwood kraft pulp**. Noruega: Norwegian University of Science and Technology, 2000, n.p. Dissertação (Doktor ingenior degree, Norwegian University of Science and Technology).

Uchida, Y., Miura, T., Iwasaki, M. Acid treatment under pressurized oxygen gas. In: Tappi Pulping Conference, 1999. **Proc....**, Tappi Press, Atlanta, 1999, p.317-322.

Vuorinen, T., Buchert, 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, DC. **Proc...** Washington, DC.: Tappi, 1996, p.43-51.

Vuorinen, T., Fagerstrom, P., Rasanen, E., Vikkula, A., Henricson, K., Teleman, A. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 9, 1997, Montreal. **Proc...** Montreal, CPPA, 1997, p.M4-1 – M4-4.