

MARCELO MOREIRA DA COSTA

**INFLUÊNCIA DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS NA BRANQUEABILIDADE
DE POLPA KRAFT - O₂ 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 MOREIRA DA COSTA

**INFLUÊNCIA DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS NA BRANQUEABILIDADE
DE POLPA KRAFT - O₂ 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: 14 de agosto de 2001.

Prof. José Lívio Gomide
(Conselheiro)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Conselheiro)

Prof. Cláudio Mudado Silva

Prof. Dorila Piló Veloso

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

A Deus.

À minha avó, Hermínia.

Às minhas tias, Regina e Maria do Carmo.

Aos meus pais, Célio e Cecília.

Aos meus irmãos.

Aos meus amigos.

Ao meu filho, Leon.

AGRADECIMENTO

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida nos dois primeiros anos do curso de Doutorado.

À Celulose Nipo-Brasileira, pela oportunidade de desenvolver este trabalho de tese em conjunto com a UFV.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pelos ensinamentos ministrados durante os cursos de Mestrado e Doutorado, pela orientação, pela amizade, pela paciência e pelo incentivo para realização destes trabalhos.

Aos professores José Lívio Gomide, Rubens Chaves de Oliveira, Cláudio Mudado Silva e Dorila Piló Veloso, pelo incentivo e pela contribuição para a realização deste trabalho tese.

Aos amigos Gustavo, Célio, Odair, Jovani, Leonardo, Valério, Silvano, Luciana e, em especial, à minha amiga Maria José, pela amizade e pela valiosa colaboração no trabalho de laboratório.

Aos colegas de curso e aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela amizade e atenção, pelo incentivo e pela partilha nos momentos difíceis.

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

BIOGRAFIA

MARCELO MOREIRA DA COSTA, filho de Célio Moreira da Costa e Cecília Rezende Moreira da Costa, nasceu em 22 de novembro de 1968, em Cataguases-MG.

Concluiu o 1º grau na Escola Marieta Soares Teixeira, Cataguases-MG, e o 2º grau na Escola Técnica em Agropecuária de Rio Pomba, em Rio Pomba-MG.

Em 1989, ingressou no curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 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, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título *de Magister Scientiae* em 26 de agosto de 1996.

Em março de 1997, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Doutorado, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título *de Doctor Scientiae*, em fevereiro de 2002.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE QUADROS	xi
.....	
LISTA DE FIGURAS	xvi
.....	
RESUMO	xxiv
.....	
ABSTRACT	xxvii
.....	
1. INTRODUÇÃO	1
.....	
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
.....	
2.1. Principais características dos ácidos hexenurônicos (AHex's)	4
.....	
2.1.1. Origem e geração dos AHex's	4
.....	
2.1.2. Quantificação de AHex's	7
.....	
2.1.3. Reatividade dos AHex's	9
.....	
2.1.4. Comportamento dos AHex's durante a polpação kraft	10
.....	
2.1.4.1. Cinética de reação	10
.....	
2.1.4.2. Efeito da temperatura e do álcali	12

.....			
2.1.4.3.	Processo	de	13
polpação			
.....			
2.1.4.4.	Grau	de	14
deslignificação			
.....			
2.1.4.5.	Estabilidade diante da reação de despolimerização terminal		15
.....			
2.1.5.	Contribuição dos AHex's	ao número	16
kappa			
.....			
2.2.	Principais condições do estágio A_{hot} e sua importância no processo		19
.....			
			Página
2.2.1.	Importância do estágio A_{hot} no consumo de produtos químicos		20
.....			
2.2.2.	Impacto do estágio A_{hot} nas qualidades da polpa branqueada		26
.....			
2.2.3.	Importância do estágio A_{hot} na remoção dos metais da polpa		28
.....			
2.3.	O estágio A_{hot}	no fechamento de	30
circuito			
.....			
3.	REFERÊNCIAS		33
BIBLIOGRÁFICAS			
.....			
CAPÍTULO			39
1			
.....			
	INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE GRUPOS CROMÓFOROS E LEUCOCROMÓFOROS DA POLPA KRAFT-O ₂ NA SUA BRANQUEABILIDADE COM DIÓXIDO DE CLORO		39
.....			
1.			39
INTRODUÇÃO			
.....			

2.	MATERIAL	E	42
.....			
2.1.			42
Material			
.....			
2.2.			43
Métodos			
.....			
2.2.1.		Plano	43
experimental			
.....			
2.2.1.1.	Fracionamento do número kappa da polpa		43
.....			
2.2.1.2.	Comportamento dos AHex's durante dioxidação		43
.....			
2.2.1.3.	Efeito do estágio A_{hot} na branqueabilidade da polpa com H_2O_2		45
.....			
2.2.1.4.	Remoção de metais, remoção de AHex's e branqueamento das polpas		46
.....			
2.2.1.4.1.	Tratamento de remoção dos metais pelo processo (AnQ)		46
.....			
2.2.1.4.2.	Estágio ácido a quente (A_{hot})		47
.....			
2.2.1.4.3.	Extração alcalina simples (E)		47
.....			
2.2.1.4.4.	Extração alcalina reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP)		48
.....			
2.2.1.4.5.	Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)		48
.....			
2.2.1.4.6.	Branqueamento com dióxido de cloro (D_0 , D_1 e D_2)		49
.....			

2.2.2.	Procedimentos	49
analíticos		
.....		
2.2.2.1.	Conteúdo de ácido hexenurônico	50
(AHex)		
.....		
2.2.2.1.1.	Hidrólise com acetato de	50
mercúrio		
.....		
2.2.2.1.2.	Hidrólise ácida drástica da	50
polpa		
.....		
2.2.2.2.	Conteúdo do oxalato nos filtrados de	52
branqueamento		
.....		
2.2.2.3.	Reversão de	52
alvura		
.....		
		Página
2.2.2.4.	Remoção dos	52
extrativos		
.....		
2.2.2.5.	Redução com	53
boroidreto		
.....		
2.2.2.6.	Preparo dos filtrados para análise de DQO, TOC e	53
AOX		
.....		
2.2.2.7.	Análise	53
estatística		
.....		
3. RESULTADOS E		54
DISCUSSÃO		
.....		
3.1. Fracionamento dos constituintes químicos da		54
polpa		
.....		
3.1.1. Efeito do fracionamento no número kappa da		54
polpa		
.....		
3.1.2. Branqueabilidade das frações do número		57
kappa		
.....		
3.1.3. Geração de organoclorados na polpa (OX) e no efluente		

	(AOX) pelas várias frações do número kappa		59
3.1.4.	Geração de carga orgânica no efluente da seqüência DEDD pelas várias frações do número kappa		63
3.1.5.	Geração de oxalato no efluente da seqüência DEDD pelas várias frações do número kappa		64
3.2.	Conteúdo de AHex's <i>versus</i> branqueabilidade da polpa		66
3.3.	Eficiência de remoção dos AHex's pelo dióxido de cloro		68
3.4.	Efeito do A _{hot} na branqueabilidade da lignina residual com H ₂ O ₂		72
4.	RESUMO CONCLUSÕES	E	76
5.	BIBLIOGRÁFICAS	REFERÊNCIAS	78
	CAPÍTULO 2		82
	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO ESTÁGIO DE HIDRÓLISE ÁCIDA A QUENTE (A _{hot}) PARA POLPA KRAFT-O ₂ DE <i>Eucalyptus spp.</i>		82
1.	INTRODUÇÃO		82
2.	MÉTODOS	MATERIAL E	85
2.1.	Material		85

2.2.	Métodos		86
.....			
2.2.1.	Estágio ácido a quente		86
	(A_{hot})		
.....			
2.2.2.	Procedimentos analíticos		86
.....			
2.2.2.1.	Número kappa devido aos ácidos hexenurônicos (AHex's)		87
.....			
			Página
3.	RESULTADOS	E	88
DISCUSSÃO			
.....			
3.1.	Otimização do estágio ácido a quente		88
	(A_{hot})		
.....			
3.2.	Efeito do pH, da temperatura e do tempo de reação no estágio		89
	A_{hot}		
.....			
3.3.	Efeito da consistência do estágio		92
	A_{hot}		
.....			
3.4.	Efeito do tipo de ácido		93
.....			
3.5.	Efeito do número kappa da polpa kraft- O_2		95
.....			
4.	RESUMO	E	99
CONCLUSÕES			
.....			
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		100
.....			
CAPÍTULO			102
3			
.....			

PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO COM ESTÁGIO DE HIDRÓLISE ÁCIDA A QUENTE (A_{hot}) PARA POLPA KRAFT-O ₂ DE <i>Eucalyptus</i> spp.		102
.....		
1.		102
INTRODUÇÃO		
.....		
2.	MATERIAL	105
MÉTODOS	E	
.....		
2.1.		105
Material		
.....		
2.2.		106
Métodos		
.....		
2.2.1.		106
experimental	Plano	
.....		
2.2.2.	Branqueamento	106
polpas	das	
.....		
2.2.2.1.	Estágio ácido a quente	106
(A_{hot})		
.....		
2.2.2.2.	Branqueamento com ozônio em média consistência	106
.....		
2.2.2.3.	Extração alcalina reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP)	107
.....		
2.2.2.4.	Branqueamento com peróxido de hidrogênio atmosférico (P)	108
.....		
2.2.2.5.	Branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado (PO)	108
.....		
2.2.2.6.	Branqueamento com dióxido de cloro (D_0 , D_1 e D_2)	109
.....		
2.2.3.	Procedimentos	109

	analíticos		
		
2.2.3.1.	Conteúdo de ácido hexenurônico (AHex's)		110
		
2.2.3.2.	Reversão de alvura		110
		
2.2.3.3.	Consumo dos reagentes químicos para alvura de 90% ISO		111
		
2.2.3.4.	Preparo dos filtrados para análise de DQO, cor e AOX		111
		
2.2.3.5.	Análise estatística		111
		
		Página	
3.	RESULTADOS	E	112
DISCUSSÃO			
		
3.1.	Consumo e custos dos reagentes químicos		112
		
3.2.	Características químicas da polpa branqueada		116
		
3.3.	Características físico-mecânica da polpa branqueada		120
		
3.4.	Características do efluente das seqüências avaliadas		123
		
4.	RESUMO	E	127
CONCLUSÕES			
		
5.	REFERÊNCIAS		129
BIBLIOGRÁFICAS			
		
CAPÍTULO			132
4			
		
ESTUDO DA SEQÜÊNCIA A _{HOT} (EOP)D(PO) EM CIRCUITO			

SEMI-FECHADO BRANQUEAMENTO	DE	132
.....		
1. INTRODUÇÃO		132
.....		
2. MÉTODOS	MATERIAL	E 134
.....		
2.1.	Material	134
.....		
2.2. Métodos		135
.....		
2.2.1.	Plano experimental	135
.....		
2.2.1.1.	Estratégias de recirculação dos filtrados da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$	135
.....		
2.2.1.2.	Lavagem da polpa	137
.....		
2.2.2.	Condições dos estágios de branqueamento	138
.....		
2.2.2.1.	Tratamento ácido a quente (A_{hot})	138
.....		
2.2.2.2.	Extração alcalina oxidativa reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP)	138
.....		
2.2.2.3.	Branqueamento com dióxido de cloro (D)	138
.....		
2.2.2.4.	Branqueamento com peróxido pressurizado (PO)	139
.....		
2.2.3.	Procedimentos analíticos	139

3.	RESULTADOS DISCUSSÃO	E	141
3.1.	Estabilidade de DQO dos filtrados		141
3.2.	Efeito da reciclagem de filtrados no branqueamento		142
3.3.	Caracterização dos efluentes da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$		144
3.4.	Reutilização do filtrado do estágio A_{hot}		148
3.5.	A_{hot} versus D_{hot} no primeiro estágio		150

Página

4.	RESUMO	E	153
CONCLUSÕES			
5.	REFERÊNCIAS		154
BIBLIOGRÁFICAS			
APÊNDICES			
APÊNDICE A			
APÊNDICE B			
APÊNDICE C			
APÊNDICE D			
APÊNDICE E			

LISTA DE QUADROS

	Página
1 Caracterização das principais xilanas de madeiras de fibras longa e curta (SJÖSTRÖM, 1993)	5
2 Efeito de diferentes tipos de cozimentos sobre o teor de ácidos hexenurônicos (AHex's) em polpa marrom originada de madeira de fibra longa	14
3 Efeito do estágio A _{hot} no branqueamento ECF de polpas kraft originadas de madeiras de bétula e de <i>Pinus</i>	23
 CAPÍTULO 1 	
1 Características das amostras de polpa kraft-O ₂ industriais	42
2 Condições gerais utilizadas no tratamento de remoção de metais, remoção de AHex's e branqueamento da polpa	45
3 Parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos	50
4 Relação do número kappa e os conteúdos de lignina residual e AHex's na polpa kraft-O ₂ (amostra G), após cada tratamento	57
5 Consumo de dióxido de cloro devido a cada fração do número kappa da polpa kraft-O ₂ (amostra G)	58
6 Contribuição de cada fração do número kappa na formação de compostos clorados na polpa (OX) ou no efluente (AOX)	61

7	Contribuição de cada fração do número kappa na formação de DQO e TOC nos filtrados da seqüência DEDD, para cada fração do número kappa da polpa	64
8	Contribuição de cada fração do número kappa na formação de oxalato no efluente combinado da seqüência DEDD, para cada fração do número kappa.	65
9	Conteúdo de AHex's das amostras de polpa avaliadas	66

CAPÍTULO 2

1	Características das amostras de polpa kraft-O ₂ industriais	85
2	Condições gerais utilizadas no estágio A _{hot}	86
3	Parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos	87
4	Conteúdo de AHex's nas polpas kraft-O ₂	89

CAPÍTULO 3

1	Características da polpa industrial	105
2	Condições gerais de branqueamento	107
3	Parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos	110
4	Consumo dos reagentes químicos necessários nas seqüências avaliadas para atingir alvura de 90%	113

ISO

.....

CAPÍTULO 4

1	Características das amostras de polpa kraft-O ₂ industriais	134
2	Condições gerais de branqueamento	140
3	Parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos	140
4	Impacto da recirculação de filtrados no branqueamento pela seqüência A _{hot} (EOP)D(PO)	143
5	Principais características dos efluentes originados da seqüência A _{hot} (EOP)D(PO)	145

.....

Página

APÊNDICE A

1A	Consumo de KMnO ₄ pela lignina isolada, carboidratos e outras estruturas alifáticas	158
----	--	-----

.....

APÊNDICE B

1B	Principais resultados da seqüência DEDD de cada fração do número kappa da polpa G	159
2B	Principais resultados de branqueamento da polpa G não-lavada pela seqüência DEDD	160
3B	Principais resultados de branqueamento da polpa G lavada pela seqüência DEDD	160

.....

4B	Principais resultados de branqueamento da polpa G lavada e extraída pela seqüência DEDD	161
.....		
5B	Principais resultados de branqueamento da polpa G lavada, extraída e hidrolisada com Hg^{2+} pela seqüência DEDD	161
.....		
6B	Principais resultados de branqueamento da polpa G lavada, extraída, hidrolisada com Hg^{2+} e reduzida com $NaBH_4$ pela seqüência DEDD	162
.....		
7B	Principais resultados dos estágios DE na polpa J, em função da carga de DMSO	162
.....		
8B	Principais resultados do branqueamento com peróxido de hidrogênio de polpas pré-tratadas pelos processos (AnQ)(AnQ) e (AnQ) $A_{hot}P$ da amostra J	163
.....		

APÊNDICE C

1C	Efeito do tempo e da temperatura de reação no desempenho do estágio A_{hot} , para a amostra "A" (# kappa inicial = 7,1)	164
.....		
2C	Efeito do pH e da consistência no desempenho do estágio A_{hot} , (95 °C a 120'), para a amostra "A"	165
.....		
3C	Efeito do pH e do tipo de ácido no desempenho do estágio A_{hot} (10%, 95 °C a 120'), para a amostra "A"	166
.....		
4C	Efeito do pH, do número kappa e do tipo de ácido no desempenho do estágio A_{hot} (10% cst, 95 °C por 120'), para as amostras "A" e "B"	167
.....		

5C	Efeito do tempo de retenção no desempenho do estágio A_{hot} (10%, 95 °C), para as amostras “A” e “B”	168
----	---	-----

APÊNDICE D

1D	Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência D(EOP)DD	169
2D	Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência D(EOP)D(PO)	170
3D	Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência D(EO)D(PO)	171
4D	Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência $D_{hot}(EOP)D(PO)$	172
5D	Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência $A_{hot}D(EOP)D(PO)$	173
6D	Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência $A_{hot}D(EOP)D$	174
7D	Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$	175
8D	Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência $A_{hot}Z(EOP)DP$	176
9D	Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência	177

A_{hot}D(ZE)D

10D	Custo dos principais reagentes químicos de branqueamento	178
11D	Principais parâmetros de controle da qualidade da polpa branqueada (90 ± 0,2% ISO) e do efluente gerados pelas seqüências avaliadas alternativas	179
12D	Principais características físico-mecânicas das polpas branqueadas (90 ± 0,2% ISO) pelas seqüências alternativas avaliadas para índice de tração (IT) 70 N.m/g	188
13D	Ponto de inflexão do índice de rasgo, das polpas branqueadas pelas seqüências alternativas, para alvura de 90 ± 0,2% ISO	181

Página

APÊNDICE E

1E	Principais resultados do branqueamento pelas seqüências D(EOP)DD, A _{hot} (EOP)D(PO) e D _{hot} (EOP)D(PO)	182
----	---	-----

LISTA DE FIGURAS

	Página
1	6

Fórmulas abreviadas das principais xilanas presentes em madeira de fibra longa, a arabino-4-O-metilglicuronoxilana (1a), e em madeira de fibra curta, a O-acetil-4-O-metilglicuronoxilana (1b) (SJÖSTRÖM,

	1993)	
	
2	Formação dos AHex's a partir das unidades de AMeGlc's via β -eliminação da metoxila durante a polpação alcalina (Clayton, 1962, citado por JIANG et al., 2000).	6
	
3	Conteúdo de ácidos urônicos: ácido 4-O-metilglicurônico (AMeGlc's) e ácido hexenurônico (AHex's) em polpa kraft convencional de madeira de fibra curta e fibra longa (JIANG et al., 2000)	7
	
4	Grupos funcionais dos ácidos hexenurônicos (JIANG et al., 2000)	9
	
5	Mecanismo proposto por TELEMAN et al. (1996) para degradação ácida dos AHex's em ácidos fórmico (A), 2-furóico (B) e 5-formila-2-furóico (C)	10
	
6	Degradação de 4-O-metilglicuronoxilose (A) em hexenuronoxilose (B) e xilitol (C) em solução de NaOH 1M a 150 °C, em função do tempo de reação (JOHANSSON e SAMUELSON, 1977)	11
	
		Página
7	Comportamento das unidades de ácidos 4-O-metil-glicurônico (AMeGlc), hexenurônico (AHex) e arabinose em função da temperatura e do tempo de reação durante a polpação kraft de madeira de <i>Pinus sylvestris</i> (BUCHERT et al., 1997)	12
	
8	Efeito da carga de álcali e da temperatura no conteúdo de ácido hexenurônico (AHex) em polpa kraft de eucalipto (COLODETTE et al., 2000)	13
	
9	Conteúdo dos AHex's em função dos valores de número kappa da polpa de fibra curta (<i>Liquidambar styraciflua</i>) para	

	dois processos de polpação (CHAKAR et al., 2000)	15
.....		
10	Mecanismo proposto para estabilização do grupo terminal redutor das cadeias de xilanas de bétula em meio alcalino, diante da reação de descascamento (JIANG et al., 2000)	16
.....		
11	Mecanismo da oxidação dos ácidos hexenurônicos pelo KMnO ₄ (LI e GELLERSTEDT, 1997)	18
.....		
12	Contribuição dos AHex's ao número kappa em diferentes polpas (LI e GELLERSTEDT, 1997)	19
.....		
13	Efeito do branqueamento na estrutura química das xilanas de <i>Pinus sylvestris</i>	21
.....		
14	Relações entre número kappa <i>versus</i> coordenada de cor a* (14a) e número kappa <i>versus</i> conteúdo de grupos fenólicos (ph-OH) na lignina residual de polpas tratadas com ácido (14b). (A _{hot} : pH = 3; temperatura de 75 a 115 °C, por 60 a 80 minutos)	23
.....		
15	Reação do ozônio com os AHex's formando ácido oxálico	25
.....		
16	Comportamento da alvura e do número kappa da polpa kraft de bétula durante branqueamento TCF - OQ(Z/Q)(OP)(Z/Q)P <i>versus</i> OA _{hot} (Z/Q)(OP)(Z/Q)P	25
.....		
17	Efeito da hidrólise seletiva dos grupos de ácidos hexenurônicos nas propriedades físicas (índice de tração e índice de rasgo) de polpas kraft de fibras curta e longa branqueadas por processos ECF (17a) e TCF (17b) (VUORINEN et al., 1996)	27
.....		

		Página
18	Coeficiente de correlação entre o NCP e o conteúdo de ácidos carboxílicos presentes nas polpas branqueadas por diferentes reagentes químicos	28
.....		
19	Localização e ressonância dos elétrons devido à presença das duplas ligações na molécula de ácidos hexenurônicos (AHex's) e de seus precursores o ácido 4-O-metilglicurônicos (AMeGlc's)	29
.....		
20	Efeito da lavagem ácida (70 °C, 60') e do estágio A _{hot} (95 °C e 90% de remoção dos AHex's) no perfil de metais (—Mn, — Mg/Mn e —Ca/Mn) de uma polpa kraft marrom de Bétula	30
.....		

CAPÍTULO 1

1	Esquema do fracionamento do número kappa da polpa kraft-O ₂ .	44
.....		
2	Esquema simplificado para avaliar o impacto do estágio A _{hot} na branqueabilidade da polpa com peróxido de hidrogênio	46
.....		
3	Consumo de KMnO ₄ durante o teste de número kappa, pelos principais grupos cromóforos e leucocromóforos da polpa kraft-O ₂ (amostra G)	54
.....		
4	Mecanismo proposto de quebra dos AHex's por hidrólise com solução aquosa de acetato de mercúrio (Figura 4a) e de acoplamento radicalar entre a lignina e os AHex's (Figura 4b)	56
.....		
5	Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa da amostra G no consumo de dióxido de cloro pela seqüência DEDD, para alvura de 88% ISO	59
.....		

6	Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na branqueabilidade ($\Delta \#kappa/\%ClO_2$) da polpa (amostra G) pela seqüência DEDD, para alvura de 88%ISO	59
.....		
7	Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na formação de compostos clorados na polpa (OX) ou no efluente (AOX), durante o branqueamento pela seqüência DEDD	60
.....		
8	Correlação entre o conteúdo de OX na polpa (amostra G) e de AOX do efluente da seqüência DEDD, após cada etapa de fracionamento da Figura 1	61
.....		
Página		
9	Correlação entre o conteúdo de compostos organoclorados (OX e AOX) e o consumo de dióxido de cloro aplicado na seqüência DEDD, após cada etapa de fracionamento da Figura 1	61
.....		
10	Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na razão de formação de compostos organoclorados (AOX + OX) por kg de dióxido de cloro aplicado na seqüência DEDD, para alvura de 88% ISO	62
.....		
11	Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na geração de DQO e TOC nos efluente da seqüência DEDD	63
.....		
12	Correlação entre o conteúdo de DQO e de TOC dos efluentes da seqüência DEDD, para cada fração do número kappa, após cada etapa de fracionamento da Figura 1	64
.....		
13	Efeito de cada tratamento na geração de oxalato no efluente da seqüência DEDD	65
.....		

14	Correlação entre o conteúdo de AHex's contra o número kappa inicial e a branqueabilidade (unidade de kappa/%ClO ₂) da polpa (amostras F, G, H e I), obtida pela seqüência D(EOP)DD para alvura de 90% ISSO	67
.....		
15	Conteúdo de AHex's na polpa kraft-O ₂ (amostra J) e após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D	68
.....		
16	Conteúdo de compostos organoclorados presentes na polpa kraft-O ₂ (amostra J) após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D	70
.....		
17	Conteúdo de lignina residual insolúvel na polpa kraft-O ₂ (amostra J) e após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D	70
.....		
18	Viscosidade e alvura da polpa kraft-O ₂ (amostra J) e após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D	71
.....		
19	Número kappa (#k) e número kappa equivalente ao conteúdo de AHex's (#k _{eq} AHex's) e à lignina residual (#k _{eq} lignina) na polpa kraft-O ₂ (amostra J) e após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D	71
.....		
		Página
20	Efeito do A _{hot} no consumo de peróxido de hidrogênio durante o subsequente estágio P, em função do tempo de reação (estágio P: 2% H ₂ O ₂ ; 95°C; pH _{final} de 10,5 ± 0,1; 5% de silicato de sódio; 0,5% de MgSO ₄ .7H ₂ O; e 2% de Quelante L0286A) para a polpa kraft-O ₂ (amostras J)	73
.....		
21	Efeito do A _{hot} na seletividade do estágio P (estágio P: 2% H ₂ O ₂ ; 95°C por 30 a 270 min); pH _{final} de 10,5 ± 0,1; 5% de silicato de sódio; 0,5% de MgSO ₄ .7H ₂ O; e 2% de quelante L0286A) para a polpa kraft-O ₂ (amostras	73

	J)	
.....		
22	Efeito do estágio A _{hot} no ganho de alvura após estágio P, em função do tempo de reação (estágio P: 2% H ₂ O ₂ ; 95°C; pH _{final} de 10,5 ± 0,1; 5% de silicato de sódio; 0,5% de MgSO ₄ .7H ₂ O; e 2% de quelante L0286A) para a polpa kraft-O ₂ (amostras J)	74
.....		
23	Efeito do estágio A _{hot} no comportamento da lignina Klason durante a peroxidação (estágio P: 2% H ₂ O ₂ ; 95°C; pH _{final} de 10,5 ± 0,1; 5% de silicato de sódio; 0,5% de MgSO ₄ .7H ₂ O; e 2% de Quelante L0286A) para a polpa kraft-O ₂ (amostras J)	74
.....		
24	Efeito do estágio A _{hot} no conteúdo de AHex's após estágio P, em função do tempo de reação (estágio P: 2% H ₂ O ₂ ; 95°C; pH _{final} de 10,5 ± 0,1; 5% de silicato de sódio; 0,5% de MgSO ₄ .7H ₂ O; e 2% de quelante L0286A) para a polpa kraft-O ₂ (amostras J)	75
.....		

CAPÍTULO 2

1	Eficiência de redução do número kappa no estágio A _{hot} , em função do pH final e do tempo de reação a 95 °C, para a amostra "A"	90
.....		
2	Eficiência de redução do número kappa no estágio A _{hot} , em função do pH final e da temperatura por 120' de reação, para a amostra "A"	90
.....		
3	Redução de viscosidade no estágio A _{hot} , em função da redução do número kappa, da amostra "A"	90
.....		
4	Perda de rendimento no estágio A _{hot} , em função da redução do número kappa, da amostra "A"	91
.....		
5	Comportamento da alvura no estágio A _{hot} , em função da redução do número kappa, da amostra	91

	“A”	
	
6	Eficiência de remoção do número kappa no estágio A_{hot} , em função da consistência, para a amostra “A”	92
	
		Página
7	Efeito da consistência na seletividade do estágio A_{hot} , para a amostra “A”	92
	
8	Redução do número kappa, em função do pH final do estágio A_{hot} (95 °C por 120’) e do tipo de ácido, para a amostra “A”	93
	
9	Comportamento da alvura no estágio A_{hot} (95 °C a 120’) realizado com três tipos de ácido, em função da redução do número kappa, para a amostra “A”	94
	
10	Perda de viscosidade durante estágio A_{hot} (95 °C a 120’), em função da redução do número kappa e do tipo de ácido, para a amostra “A”	94
	
11	Valores de pH final do estágio A_{hot} , em função do consumo de ácido sulfúrico, para duas polpas com diferentes números kappa	95
	
12	Eficiência de redução do número kappa, em função do pH final do estágio A_{hot} (95 °C por 120’) e do tipo de ácido, para duas polpas com diferentes números kappa	96
	
13	Efeito do tempo de retenção do estágio A_{hot} (pH _f 3,5 a 95 °C) na redução do número kappa, para duas polpas com diferentes números kappa	97
	
14	Coeficiente de correlação entre redução do número kappa e viscosidade após estágio A_{hot} (60-160’; pH _f 3,5 a 95 °C), para duas amostras com diferentes números	97

kappa

-
- 15 Variação de alvura em função da redução do número kappa e do tipo de ácido utilizado no estágio A_{hot} (95 °C por 120'), para duas polpas com diferentes números kappa 98
-

CAPÍTULO 3

- 1 Custo dos reagentes químicos de branqueamento de várias seqüências em relação ao da seqüência-referência D(EOP)DD, para obtenção de alvura de $90 \pm 0,2\%$ ISO 113
-

- 2 Consumo específico de dióxido de cloro pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura $90 \pm 0,2\%$ ISSO 116
-

Página

- 3 Conteúdo de organoclorados (OX) na polpa branqueada pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura $90 \pm 0,2\%$ ISO. As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância 117
-

- 4 Reversão de alvura (105 °C/18 h) da polpa branqueada, pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura de $90 \pm 0,2\%$ ISO. As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância 119
-

- 5 Perda de viscosidade durante o branqueamento da polpa pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura de $90 \pm 0,2\%$ ISO. As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância 119
-

6	Comportamento do índice de rasgo, em função do índice de tração, para atingir o índice de tração 70 N.m/g	120
7	Consumo de energia (CE) de refino, para as seqüências avaliadas, para atingir o índice de tração 70 N.m/g. As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância	121
8	Valores de drenabilidade ($^{\circ}$ SR), das seqüências avaliadas, para atingir o índice de tração 70 N.m/g. As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância	122
9	Correlação entre o volume específico aparente (VEA) e índice de tração das seqüências avaliadas, para polpas sem refino	123
10	Correlação entre o rendimento e a DQO dos filtrados combinados das seqüências avaliadas	124
11	Correlação entre a DQO e a cor dos efluentes combinados das seqüências avaliadas	124
12	Correlação entre a biodegradabilidade (DBO_5/DQO) do efluente e o conteúdo de AOX nos filtrados gerados pelas seqüências avaliadas	125
13	Correlação entre OX e AOX gerados na polpa e nos efluentes, respectivamente para as seqüências avaliadas	126

Página

CAPÍTULO 4

1	Esquema de recirculação de filtrados utilizados na seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$	136
---	---	-----

2	Comportamento dos valores de DQO em função dos ciclos de branqueamento	142
.....		
3	Comportamento da perda alcalina no período de janeiro de 1999 a dezembro de 2000, para ambas as linhas de produção da Cenibra	148
.....		
4	Comportamento do custo do hidróxido de sódio no período de 1999 a janeiro de 2001	148
.....		
5	Valores médios estimados de perda alcalina e do custo de produção correspondente ao período de 1999 a janeiro de 2001	149
.....		
6	Comparação dos custos dos produtos químicos de branqueamento entre as tecnologias A_{hot} e D_{hot} de acordo com o consumo dos produtos químicos (Referência do Capítulo 3).	151
.....		
7	Consumo de hidróxido de sódio em função do pH final do estágio A_{hot} realizado na polpa J (Quadro 1), nas condições de 95 °C por 140 minutos	152
.....		

RESUMO

COSTA, Marcelo Moreira, D.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2001. **Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade de polpa kraft - O₂ de eucalipto.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Conselheiros: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

Neste trabalho foram avaliados os principais fatores que afetam a branqueabilidade de polpa kraft de *Eucalyptus* spp., pré-deslignificada com oxigênio (Kraft-O₂). Os resultados desse estudo estão apresentados em quatro capítulos, a saber: (1) influência da composição de grupos cromóforos e leucocromóforos da polpa na sua branqueabilidade com dióxido de cloro; (2) otimização dos parâmetros operacionais do estágio de hidrólise ácida a quente (A_{hot}); (3) processos de branqueamento com estágio de hidrólise ácida a quente (A_{hot}); (4) estudo da sequência A_{hot}(EOP)D(PO) em circuito semi-fechado de branqueamento. No Capítulo 1, foi avaliada a branqueabilidade das várias frações do número kappa de polpas frente ao dióxido de cloro, o comportamento dos AHex's durante a dioxidação e o efeito de um estágio ácido a quente (A_{hot}) na branqueabilidade da polpa. Verificou-se que as principais frações do número kappa de polpa, por ordem de importância, são os AHex's e os complexos lignina-AHex's (CLC) somados à lignina residual, sendo essas frações responsáveis pelo maior consumo de dióxido de cloro no branqueamento com a sequência DEDD. A branqueabilidade (unidade # kappa / %ClO₂ aplicado) dos

AHex's é maior que a dos complexos lignina-AHex's (CLC) somados à lignina residual, sendo de maior branqueabilidade as polpas mais ricas em AHex's. Uma unidade de número kappa equivale a 8,44 mmol de lignina residual ou 9,94 mmol AHex's por kg de polpa. Os AHex's são os principais responsáveis pela formação de AOX e de oxalato no branqueamento com dióxido de cloro. O dióxido de cloro *per se* não reage com os AHex's, sendo os subprodutos de sua redução (HOCl e Cl₂), os principais responsáveis pela degradação desses ácidos. Estes subprodutos também são os responsáveis pela geração de organoclorados durante a dioxidação. O estágio A_{hot} remove, além dos AHex's, uma certa fração da lignina residual (lignina Klason insolúvel) da polpa, mas não afeta a reatividade da lignina remanescente. Os extrativos e as carbonilas presentes na polpa não afetam, significativamente, sua branqueabilidade. No Capítulo 2 foi investigado o efeito das variáveis operacionais na performance do estágio A_{hot}, incluindo os efeitos do pH, da temperatura, do tempo de reação, do tipo de ácido (H₂SO₄, HCl e H₂SO₃) e do número kappa das polpas. A redução do número kappa e da viscosidade da polpa, rendimento no estágio A_{hot} aumentam com a diminuição do pH e com o aumento do tempo e da temperatura de reação, mas não é influenciada pela consistência e pelo tipo de ácido. A seletividade do estágio A_{hot} correlaciona-se bem com a redução do número kappa, independentemente do pH (2,5 - 4,0) e da temperatura (85 - 95 °C) de reação. No Capítulo 3 foram avaliadas seqüências alternativas de branqueamento, objetivando minimizar o consumo de dióxido de cloro, reduzir o custo e minimizar o impacto ambiental do processo de branqueamento ECF pela seqüência D(EOP)DD. Foi verificado que as alternativas mais viáveis de branqueamento envolvem a aplicação de um estágio A_{hot} em substituição do primeiro estágio de dioxidação. A seqüência A_{hot}(EOP)D(PO) mostrou-se mais atrativa. O aumento do tempo e da temperatura do primeiro estágio (D_{hot}) não se mostrou atrativo. Em comparação com o estágio D_{hot}, o A_{hot} apresenta as vantagens de facilitar o fechamento parcial do circuito de águas e de melhorar, significativamente, a qualidade do efluente do branqueamento, além de possibilitar redução das perdas de hidróxido de sódio na fábrica. Quando o peróxido de hidrogênio é usado, intensivamente, no processo de branqueamento o fator de substituição é da ordem de 1,39 kg ClO₂/kg H₂O₂. Tanto o estágio A_{hot} quanto o uso intensivo de peróxido de hidrogênio melhoraram a estabilidade de alvura da polpa

branqueada. O uso intensivo de peróxido de hidrogênio, do estágio A_{hot} e de ozônio no branqueamento, melhoraram a refinabilidade da polpa mas não afetaram a sua qualidade. A qualidade do efluente do branqueamento, medida pela carga orgânica (DQO) e a biodegradabilidade (DBO_5/DQO), foi melhorada quando foram utilizadas estas alternativas de branqueamento. No Capítulo 4 foi avaliada a qualidade, a tratabilidade e a reciclabilidade do efluente da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$ após estabilização da DQO dos filtrados de cada estágio. A DQO nos filtrados estabilizou no décimo ciclo. A reutilização dos filtrados desta seqüência resultou em aumento do consumo de $3,33 \text{ kg H}_2\text{O}_2/\text{t}$ no estágio (PO), após o primeiro ciclo, tendo o consumo permanecido estável após o segundo ciclo. A estratégia utilizada para recirculação de filtrados reduziu o requerimento de água em cerca de $9 \text{ m}^3/\text{t}$. O efluente resultante dos estágios D(PO) apresentou baixa carga de DQO, AOX, cor e boa biodegradabilidade. A reutilização do filtrado A_{hot} constituiu-se em uma medida economicamente justificável, além de ambientalmente sadia. A reutilização do filtrado do estágio A_{hot} na caustificação em substituição aos filtrados usados na lavagem da lama de cal e dos *dregs* foi mais indicada que na lavagem da polpa pré- O_2 . O impacto dos ENP's no ciclo do cálcio não foi significativo.

ABSTRACT

COSTA, Marcelo Moreira, D.S., Universidade Federal de Viçosa, August, 2000.
Effect of hexenuronic acid at the bleachability of kraft-O₂ pulp from eucalyptus. Adviser: Jorge Luiz Colodette. Committee members: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

The main factors affecting oxygen delignified *Eucalyptus* spp. kraft pulp (kraft-O₂) bleachability were evaluated. The results of this study are presented in four chapters: (1) The influence pulp chromophores and leucochromophores on its bleachability with chlorine dioxide; (2) Optimization of operational variables for the hot acid stage (A_{hot}); (3) Bleaching alternatives using the A_{hot} stage; (4) Pulp bleaching with the A_{hot}(EOP)D(PO) sequence in semi-closed water circuit. Chapter 1 shows the bleachability of pulp various kappa fractions with chlorine dioxide, the behavior of hexenuronic acids (HexA's) in the chlorine dioxide bleaching and the effect of A_{hot} stage on pulp bleachability. It was observed that the main pulp kappa fractions in order of importance, are the HexA's and the complex lignin-HexA's (CLC) plus residual lignin, with these fractions being responsible for the largest consumption of chlorine dioxide in the bleaching with the DEDD sequence. The bleachability (#kappa unit / %ClO₂ applied) of the HexA's fraction is higher than that of the complex lignin-AHex's (CLC) plus residual lignin. Therefore, pulps with higher HexA's content present better bleachability. An unit of kappa number is equal to 8,44 mmol of residual lignin or 9,94 mmol of HexA's per kg of pulp. The HexA's fraction is responsible for most of the AOX and oxalate generation during bleaching with chlorine dioxide. The chlorine dioxide *per se* doesn't react with the HexA's, with the by-products of its reduction (HOCl and Cl₂) being mainly responsible for the degradation of those acids. These by-products are also responsible for the chlorinated organic compounds generated during chlorine dioxide bleaching. The A_{hot} stage removes, HexA's significantly and a small fraction of pulp residual lignin (Klason), but it has no effect on the reactivity of the remaining lignin. Pulp extractive and carbonyl fractions showed no significant effect on pulp bleachability. Chapter 2 discuss the effect of various operational variables on A_{hot} stage performance, including pH, temperature, reaction time, type of acid used for pH control (H₂SO₄, HCl and H₂SO₃) and pulp kappa number. The kappa number, viscosity and yield reduction across the A_{hot} stage increase with decreasing pH and with increasing reaction time and temperature, but is not significantly influenced by the consistency or acid type. The selectivity of the A_{hot} stage correlated well with the reduction of kappa number, independently of pH (2,5 - 4,0) and temperature (85 – 95 °C). Chapter 3 presents alternative bleaching sequences aimed at minimizing chlorine dioxide consumption, bleaching

chemical cost and environmental impact of the current D(EOP)DD ECF bleaching process. It was determined that the most viable alternatives involve the application of A_{hot} stage in substitution of the first chlorine dioxide stage. The $A_{hot}(EOP)D(PO)$ sequence was considered the most attractive. The increase of the time and temperature of the first stage (D_{hot} technology) was little attractive. In comparison to the D_{hot} stage, the A_{hot} stage present the advantages of facilitating partial water circuit closure and improving bleaching effluent quality, besides minimizing process sodium losses. When hydrogen peroxide was used intensively in the bleaching process, the replacement ratio was about 1.39 kg $ClO_2/kg H_2O_2$. Both the use of A_{hot} stage and the intensive use of hydrogen peroxide improved pulp brightness stability and pulp refinability but had no affect on pulp quality. The bleaching effluent quality measured by the organic load (COD) and biodegradability (BOD/COD), was improved when A_{hot} , Z and P-stage were used instead of chlorine dioxide stages. In Chapter 4 the quality, the biodegradability and the recyclability of the $A_{hot}(EOP)D(PO)$ bleaching filtrate were evaluated. The filtrates of each bleaching stage were evaluated after they had their COD stabilized. The COD in the filtrates stabilized in the tenth cycle. The reutilization of the filtrates of this sequence resulted in additional consumption of 3.33 kg H_2O_2/t in the (PO) stage, after the first cycle. The hydrogen peroxide consumption stabilized after the second cycle. The filtrates recirculation strategy reduced the total effluent volume in about 9 m³/t. The effluent resulting of the D(PO) stages presented low COD, AOX and color loads and good biodegradability. The reutilization of the A_{hot} filtrate was economically and environmental justifiable. The reutilization of the A_{hot} filtrate in the recausticizing cycle to replace the filtrates currently used to wash lime mud and dregs was shown suitable. The impact of NEP's in the calcium cycle was not significant.

CAPÍTULO 1

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE GRUPOS CROMÓFOROS E LEUCOCROMÓFOROS DA POLPA KRAFT- O₂ NA SUA BRANQUEABILIDADE COM DIÓXIDO DE CLORO

1. INTRODUÇÃO

O consumo de reagentes químicos no branqueamento está diretamente relacionado com o número kappa da polpa, que é o que determina a quantidade total de material oxidável pelo KMnO₄ na polpa. Portanto, neste procedimento, além da lignina residual são quantificados também outras estruturas presentes na polpa passíveis de oxidação tais, como ácidos hexenurônicos (AHex's), extrativos e grupos carbonilas.

As duas principais frações do número kappa de polpa kraft são representadas pela lignina residual e pelos AHex's (LI e GELLERSTEDT, 1997, 1998). A fração dos AHex's é formada sob as condições reinantes na polpação kraft, a partir da 4-O-metilglicuronoxilana (Clayton, 1963, citado por JIANG et al., 2000). Segundo GELLERSTEDT e LI (1996), a presença dos AHex's interfere na determinação de lignina residual na polpa pela técnica do número kappa. Por outro lado, eles consomem parte de alguns produtos químicos de branqueamento. O oxigênio e o peróxido de hidrogênio, em meio alcalino, não reagem com os AHex's (GELLERSTEDT e LI, 1996; HENRICSON, 1997). No

entanto, os AHex's são destruídos por algumas espécies químicas de branqueamento eletrofílico, como cloro, ácido hipocloroso, ozônio e perácidos (JUUTILAINEN et al., 1999). No branqueamento com dióxido de cloro os AHex's são degradados indiretamente, por causa da presença de ácido hipocloroso e de cloro, gerados *in situ* (TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997; JUUTILAINEN et al., 1999).

Além da lignina residual e dos AHex's, apenas uma pequena fração do número kappa é devido à presença de outras estruturas insaturadas derivadas de carboidratos e de extrativos presentes na polpa. Foi demonstrado que a oxidação dessas estruturas apresenta diferentes consumos de KMnO_4 . Sob condições controladas de consumo, a fração de lignina kraft residual consome cerca de 11,6 equivalentes de KMnO_4/mol (LI e GELLERSTEDT, 1998). Em outro trabalho prévio, realizado por LI e GELLERSTEDT (1997), foi mensurado um consumo de 8,4 a 8,6 equivalentes de KMnO_4/mol de AHex, ou seja, cerca de 11,6 a 11,9 mmol de AHex's/kg de polpa equivalem a uma unidade de número kappa (GELLERSTEDT e LI, 1996; LI e GELLERSTEDT, 1997), enquanto outros mencionam valores próximos de 10 mmol de AHex's/kg de polpa (VUORINEN et al., 1996). As duplas ligações existentes nas moléculas de AHex's contribuem com o número kappa entre 1 e 5 unidades (DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997). Segundo VUORINEN et al. (1996), dependendo do tipo de polpa e da etapa de polpação esses valores podem alcançar até 7 unidades de número kappa.

Os AHex's da polpa podem ser seletivamente hidrolisados com Hg^{2+} e reportados pelo decréscimo do número kappa (GELLERSTEDT e LI, 1996). Em escala industrial, foi proposta e patenteada uma etapa de hidrólise ácida a quente (A_{hot}), com a finalidade de remoção seletiva de parte dos AHex's (VUORINEN, 1994). Essa etapa reduz, significativamente, o consumo de reagentes de branqueamento, especialmente para polpas de fibra curta. No branqueamento ECF de polpa kraft- O_2 (polpa kraft pré-deslignificada com oxigênio) de bétula, a inclusão do estágio A_{hot} sem lavagem, ODED *versus* (OA_{hot})DED, resultou em economia de 5,7 kg ClO_2/t (VUORINEN et al., 1996). Para polpa kraft- O_2 de *Eucalyptus* spp. a inclusão do estágio A_{hot} , como primeiro estágio da seqüência (DEDED *versus* A_{hot} DEDED), resultou numa redução de 8,87 kg ClO_2/t , para alvura de 90,5% ISO (RATNIEKS et al., 1997). Segundo FURTADO et al. (2000), foram observados também, para polpa kraft- O_2 de

Eucalyptus globulus, valores de redução de 6,0 kg ClO₂/t, pela inclusão de um estágio A_{hot} numa seqüência ECF (DEDED versus A_{hot}DEDED).

É esperado que os AHex's e outras estruturas derivadas dos carboidratos possam apresentar diferentes branqueabilidades, quando comparadas com a lignina residual, diante dos vários reagentes químicos de branqueamento. Portanto, as polpas de mesmo número kappa que contêm quantidades variáveis de AHex's e de outras estruturas derivadas de carboidratos, que reagem com KMnO₄, apresentam consumo diferenciado de oxidantes no branqueamento.

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito das principais frações de grupos cromóforos e leucocromóforos da polpa kraft-O₂ de *Eucalyptus* spp. que consomem KMnO₄, reportados como número kappa, na branqueabilidade com dióxido de cloro e na qualidade do efluente gerado. Foram verificadas também a reatividade do dióxido de cloro diante dos AHex's e a branqueabilidade da polpa kraft-O₂ após o estágio A_{hot}.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Foram utilizadas cinco amostras de polpa kraft pré-deslignificadas com oxigênio (Kraft-O₂), originadas de cozimentos modificados (*ITC e Kobudo^{mari}*) da madeira de *Eucalyptus* spp. As principais características das polpas estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Características das amostras de polpa kraft-O₂ industriais

Parâmetros Analisados	Identificação das Amostras					
	F	G	H	I	J	
Processo de polpação	ITC	Kobudo ^{mari}	Kobudo ^{mari}	Kobudo ^{mari}	Kobudo ^{mari}	
Número kappa (#k)	8,3	9,7	8,3	10,9	7,1	
Viscosidade, mPa.s	19,2	29,0	19,6	26,9	19,1	
Alvura, % ISO	49,0	56,0	49,1	46,5	58,0	
DQO da polpa, kg O ₂ /t	26,0	15,0	10,2	18,6	4,19	
Perda alcalina, kg NaOH/t	11,0	6,6	11,3	9,2	5,8	
Teor cinza, %	1,53	0,53	1,50	0,64	0,58	
Conteúdo de metais, g/t	Ca	1.258	735	1.290	828	560
	Mg	38,7	50	139	49,9	33,0
	Mn	8,80	12	3,70	13,2	6,27
	Fe	24,4	12	4,41	34,0	6,06
	Cu	0,11	0,49	0,21	1,50	1,01

2.2. Métodos

2.2.1. Plano experimental

2.2.1.1. Fracionamento do número kappa da polpa

Para verificar o efeito das principais frações do número kappa na branqueabilidade, foi utilizada a amostra de polpa G (Quadro 1). A Figura 1 mostra o procedimento utilizado para separar as frações do número kappa. Com este procedimento foi possível quantificar, por diferença, o consumo de dióxido de cloro devido ao *carry over* da polpa (fração A), aos extrativos (fração B), aos AHex's (fração C), às carbonilas (fração D) e aos complexos lignina-AHex's (complexo lignina carboidrato - CLC), somados às estruturas da lignina residual e de outras estruturas insaturadas (fração E). A branqueabilidade de cada fração foi calculada pela razão entre o número kappa e o seu consumo de dióxido de

cloro equivalente, utilizando a seqüência DEDD (88% ISO), nas condições previstas no Quadro 2. Nos casos em que permaneceu algum número kappa residual após o branqueamento com a seqüência DEDD, esse valor foi subtraído do cálculo da branqueabilidade de cada fração. A branqueabilidade da fração de AHex's também foi avaliada, utilizando a seqüência D(EOP)DD (90% ISO) para as amostras F, G, H e I.

2.2.1.2. Comportamento dos AHex's durante dioxidação

Os estudos da eficiência de remoção dos AHex's pelo dióxido de cloro foram efetuados com a amostra J (Quadro 1), que foi lavada e previamente extraída de acordo com os tratamentos da Figura 1. Durante a dioxidação da polpa (Quadro 2), foi adicionado DMSO [(CH₃)₂SO] nas cargas de 0, 1, 2, 4 e 10% base peso de polpa seca. O DMSO foi adicionado com a finalidade de inativar o cloro elementar (Cl₂) e o ácido hipocloroso (HOCl) gerado *in situ*. O pH do estágio de dioxidação foi ajustado com um tampão de bifosfato de sódio mais ácido cítrico, na relação de 1 g de NaHPO₄ para 5,53g C₆H₈O₇. A utilização de um tampão objetivou minimizar o efeito de redução do pH final, decorrente das reações do dióxido de cloro com a polpa. Retirou-se uma

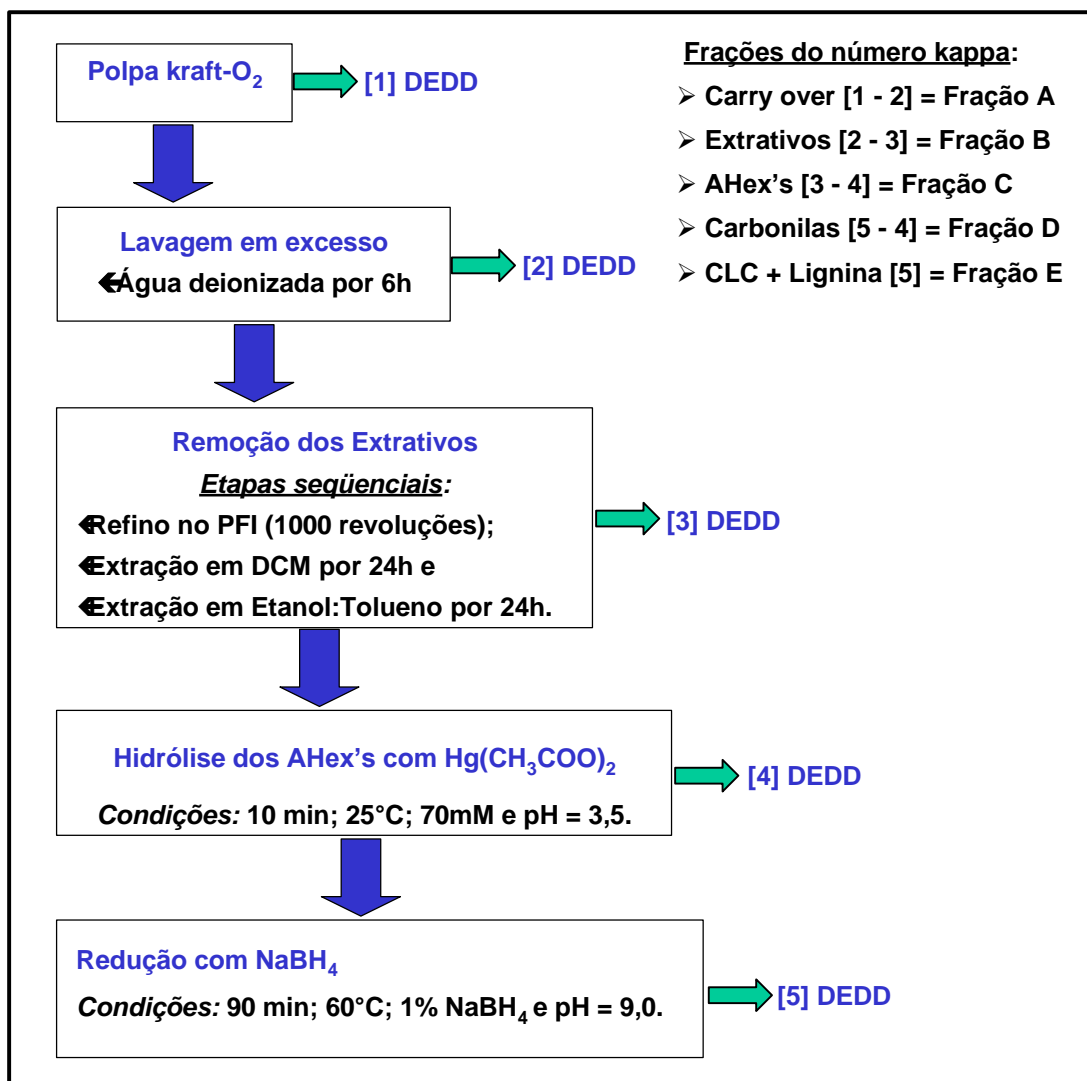


Figura 1 - Esquema do fracionamento do número kappa da polpa kraft-O₂.

amostra do filtrado para determinação do pH final e do residual de dióxido de cloro, após a dioxidação. Em seguida, a polpa foi lavada, em excesso, com água deionizada e, posteriormente, foi realizado um estágio de extração alcalina, de acordo com o Quadro 2. Retirou-se, também, uma amostra do filtrado para determinação do pH final, após extração. As amostras de polpa originadas dos estágios DE foram utilizadas para determinação do número kappa, da viscosidade, da alvura, do conteúdo de organoclorados (OX), do conteúdo de lignina Klason e do conteúdo de AHex's. Os filtrados de ambos os estágios foram misturados em partes idênticas, para determinação de AOX.

Quadro 2 - Condições gerais utilizadas no tratamento de remoção de metais, remoção de AHex's e branqueamento da polpa

Condições	Estágios de Branqueamento						
	(AnQ)	A _{hot}	E ou (EOP) ^{1/}	P	D ₀ ^{2/}	D ₁	D ₂
Consistência, %	4	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	15-60	140	85	30 - 270	40	150	150
Temperatura, °C	25-60	95	85	95	50	75	75
pH _{final} , (± 0,2)	3,5	3,5	11,0	10,5	2,5	3,5	4,0
DTPA, %	2	-	-	-	-	-	-
Quelante L0286 A, %	-	-	-	2	-	-	-
NaOH, %	0,04	-	0,6 - 1,0	0,011	-	0,08 - 0,1	0,02 - 0,16
Silicato de Sódio, %	-	-	-	5	-	-	-
SO ₂ , %	1,0	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	-	-	0,5	-	-	-
H ₂ SO ₄ , %	-	0,3	-	-	0,13 - 0,7	0,05 - 0,06	-
H ₂ O ₂ , %	-	-	0 ou 0,33	2	-	-	-
ClO ₂ , % ^{3/}	-	-	-	-	0,7 - 0,21	0,5 - 0,2	0,28 - 0,75

^{1/} Pressão de 200 kPa realizada com oxigênio nos primeiros 15 minutos de reação.

^{2/} Para os experimentos utilizando DMSO, o pH de reação foi controlado em 2,8 com um tampão de bifosfato de sódio mais ácido cítrico na relação de 1g de NaHPO₄ para 5,53g C₆H₈O₇.

^{3/} Relação D₁ : D₂ de 70: 30 - 80:20.

2.2.1.3. Efeito do estágio A_{hot} na branqueabilidade da polpa com H₂O₂

O impacto do estágio A_{hot} na branqueabilidade da polpa foi efetuado com a amostra J (Quadro 1). O esquema simplificado do plano de trabalho seguido em laboratório e as principais condições dos estágios estão apresentados na Figura 2 e no Quadro 2. A polpa foi lavada, em excesso, com água deionizada e tratada pelo processo (AnQ), para remoção de metais. Subseqüentemente, a polpa foi dividida em duas partes iguais, sendo: uma parte hidrolisada num estágio A_{hot} e a outra para a remoção adicional de metais pelo processo (AnQ), idêntico ao primeiro. Em seguida, foi realizado o branqueamento da polpa com peróxido de hidrogênio, em um sistema altamente estabilizado, contendo: silicato de sódio, sulfato de magnésio e quelantes. Esses aditivos foram usados com a finalidade de minimizar o efeito deletério de traços de metais de transição, ainda presentes nas polpas [(AnQ)(AnQ) ou [(AnQ)A_{hot}], antes da peroxidação.

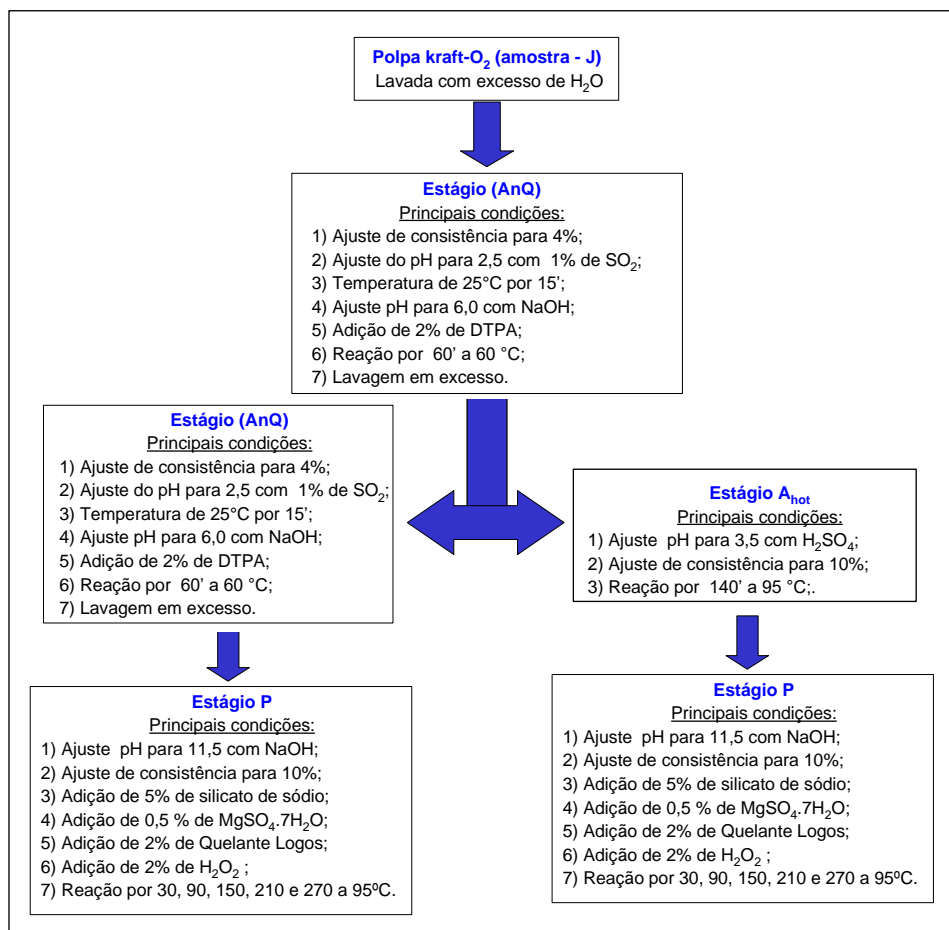


Figura 2 - Esquema simplificado para avaliar o impacto do estágio A_{hot} na branqueabilidade da polpa com peróxido de hidrogênio.

2.2.1.4. Remoção de metais, remoção de AHex's e branqueamento das polpas

2.2.1.4.1. Tratamento de remoção dos metais pelo processo (AnQ)

O tratamento de remoção dos metais foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 100 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após adicionar água à polpa, para ajuste da consistência, e dióxido de enxofre, para ajuste do pH, a suspensão foi misturada manualmente. O pH da suspensão foi ajustado para pH 6,0 com hidróxido de sódio, após 15 minutos de reação em pH 2,5 a 25 °C. Posteriormente, foi adicionado DTPA à polpa e, após mistura manual, a suspensão foi pré-aquecida em forno de microondas e transferida para

um banho termostatzado, onde permaneceu por 60' a 60 °C (AnQ). Completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH. A polpa tratada pelo processo (AnQ) foi lavada, em excesso, com água deionizada e analisada quanto ao número kappa, à viscosidade, à alvura, aos metais, à lignina Klason e aos AHex's.

2.2.1.4.2. Estágio ácido a quente (A_{hot})

O tratamento de hidrólise ácida foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 100 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após adição de água, para ajuste da consistência, e de ácido sulfúrico suficiente, para ajuste do pH, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatzado, onde permaneceu por 140' a 95 °C. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH. A polpa foi lavada, em excesso, com água deionizada e foram coletadas amostras de polpa para análises de número kappa, da viscosidade, da alvura, dos metais, de lignina Klason e de AHex's.

2.2.1.4.3. Extração alcalina simples (E)

O tratamento de extração alcalina simples (E) foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 100 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após a adição de água, para ajuste da consistência, e adição de hidróxido de sódio, para ajuste do pH, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatzado, onde permaneceu por 85' a 85 °C. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH final, cor, DQO, TOC, AOX e oxalato. A polpa foi lavada, em excesso, com água deionizada e foram coletadas amostras de polpa para análises de número kappa, viscosidade e alvura.

2.2.1.4.4. Extração alcalina reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP)

A extração reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP) foi realizada num reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. A polpa foi colocada no reator, na consistência de 10%, e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de hidróxido de sódio, de peróxido de hidrogênio e de oxigênio. Foi utilizado oxigênio para pressurizar o sistema até 200 kPa. A mistura foi mantida por 85 minutos a 85°C e a pressão foi decrescida para zero, ao término de 15 minutos. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH, DQO e residual de peróxido de hidrogênio. A lavagem da polpa foi efetuada com 9 m³/t. Amostras de polpa foram removidas para determinação do número kappa, da viscosidade e da alvura.

2.2.1.4.5. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)

O tratamento de peroxidação da polpa foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 50 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após a adição de água, para ajuste da consistência, e adição de hidróxido de sódio, para ajuste do pH, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu de 30 a 270 minutos a 95 °C. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH final e peróxido de hidrogênio residual. A polpa foi lavada, em excesso, com água deionizada e foram coletadas amostras de polpa para análises do número kappa, da viscosidade, da alvura, da lignina Klason e dos AHex's.

2.2.1.4.6. Branqueamento com dióxido de cloro (D₀, D₁ e D₂)

Estes estágios foram efetuados em sacos de polietileno, com amostras de 50 - 100 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas nos Quadros 2. Para o estágio D₀, o pH inicial foi previamente ajustado com ácido sulfúrico e,

posteriormente, adicionado dióxido de cloro. Para os estágios D₁ e D₂, quando necessário, foi adicionado hidróxido de sódio antes da adição do dióxido de cloro. O requerimento de hidróxido de sódio para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em saco de polietileno, a suspensão foi pré-aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho termostaticado, onde foi mantido pelo tempo estabelecido. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH final, residual de dióxido de cloro, cor, DQO, TOC, AOX e oxalato. Para a seqüência DEDD, as amostras de polpa foram removidas, após lavagem, em excesso, com água deionizada, para análises do número kappa, da viscosidade, da alvura e do OX para o último estágio com alvura próxima de 88% ISO. Já para a seqüência D(EOP)DD, as amostras de polpa foram removidas, após lavagem com 9 m³/t, para análises do número kappa, da viscosidade e da alvura.

2.2.2. Procedimentos analíticos

Exceto quando explicitamente descrito, os métodos de análises utilizados foram padrões TAPPI, DIN, PTS, ISO e STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, de acordo com o Quadro 3.

Quadro 3 - Parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos

Parâmetros Analisados	Metodologia
Confecção de folhas	TAPPI - 205
Número kappa	TAPPI - 236
Lignina Klason (insolúvel)	TAPPI - 222
Lignina Klason modificada (miniamostra)	GOMIDE e DEMUNER (1986)

Conteúdo de extrativos	ISO-624
Viscosidade	TAPPI - 230
Alvura	ISO - 2469
Halogêneos Orgânicos (OX)	PTS – RH : 012/90
Halogêneos Orgânicos Adsorvíveis (AOX)	DIN - 38414
Perda alcalina	SCAN – C 3073
Teor cinza	TAPPI - 211
Conteúdo de metais	TAPPI - 266
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Standard METHODS – 5220 C
Carbono Orgânico Total (TOC)	Standard METHODS – 5310 A

2.2.2.1. Conteúdo de ácidos hexenurônicos (AHex's)

2.2.2.1.1. Hidrólise com acetato de mercúrio

Preparou-se uma folha de 5 g a.s. de polpa lavada, exaustivamente, com água deionizada, conforme o método TAPPI - 205. Nesta, foi medido o número kappa e retirado 1 g de amostra para hidrolisar com acetato de mercúrio, conforme as seguintes etapas: 1) desintegrar a amostra com 30 ml de água destilada por 60 minutos, sob mistura constante; 2) adicionar 30 ml de acetato de mercúrio a 70 mM; 3) manter a reação à temperatura ambiente por 10 minutos em contínua mistura; e 4) lavar, exaustivamente, a polpa com água deionizada e determinar o número kappa após hidrólise com Hg^{2+} . Segundo GELLERSTEDT e LI (1996) e LI e GELLERSTEDT (1997), a diferença entre os números kappa antes e após hidrólise (oximercuração e desmercuração) da polpa com Hg^{2+} indica o consumo de $KMnO_4$ dado ao conteúdo de AHex.

2.2.2.1.2. Hidrólise ácida drástica da polpa

O conteúdo de AHex foi, também, quantificado no filtrado da hidrólise ácida drástica da polpa. As condições de hidrólise ácida utilizada foram as previstas na determinação de lignina Klason, pelo método de miniamostra (GOMIDE e DEMUNER, 1986). Em condições de hidrólise ácida drástica, o AHex é degradado a ácido 2-furóico, com rendimento aproximado de 90% (TELEMAN et al., 1996). A separação dos compostos presentes no filtrado foi efetuada por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). Foi utilizada coluna cromatográfica de fase normal Shim-pack SCR-102H (8 mm x 30 cm com partículas de 7 μm), com pré-coluna Shim-pack CLCG-ODS(4). O ácido 2-furóico foi quantificado por detector de UV, no comprimento de onda fixo de 254 nm.

Previamente à injeção no cromatógrafo, o hidrolisado foi filtrado em membrana de 0,45 µm e filtro C18, com a finalidade de retirar contaminantes, como macromoléculas e compostos fenólicos. Foi utilizada a fase móvel de ácido sulfúrico (soluto) na concentração de 5,0 mmol/l, com fluxo de 1,5 ml/min, pressão de trabalho de 32 kg/cm² e temperatura de 70 °C. Previamente, foi construída uma curva de calibração com um composto-modelo de ácido 2-furóico, nas concentrações de 12, 24, 48, 72, 96 e 120 µmol/l. De posse da relação entre a área do pico do ácido 2-furóico e a concentração, obtida pela curva de calibração, foram medidas as quantidades deste ácido nos filtrados. Para obter os resultados em mmol de AHex, por kg de polpa, foi utilizada a seguinte calculo presente na Equação 1:

$$\text{AHex, mmol/kg} = \text{valor de 2-furóico } \mu\text{mol/l} * 0,9259 \quad \text{Equação 1}$$

em que fator de conversão,

$$0,9259 = (1,1111: 1,2*10^{-3} \text{ kg polpa/l} : 1000 \mu\text{mol/mmol}).$$

O fator de conversão deriva-se do rendimento (~ 90%) da reação de conversão dos AHex em ácido 2-furóico pela hidrólise ácida, da concentração de polpa ($3*10^{-4} \text{ kg} / 0,25 \text{ l} = 1,2*10^{-3} \text{ kg de polpa/l}$), bem como da relação entre µmol e mmol.

$$\text{AHex, mmol/kg} = \text{valor de 2-furóico } \mu\text{mol/l} * 0,9259 \text{ (fator de conversão)}$$

2.2.2.2. Conteúdo de oxalato nos filtrados de branqueamento

O conteúdo de oxalato nos filtrados combinados de cada seqüência de branqueamento foi também mensurado por HPLC. Previamente, a fração líquida foi filtrada em membrana de 0,45 µm e por pré-coluna Shim-pack IC-GAI. Foi utilizada coluna cromatográfica de fase normal Shim-pack IC - A1 (4,6 mm x 10 cm com partículas de 10 µm). O oxalato presente nos filtrados foi quantificado por detector de conductométrico modelo CDD – 6A. Foi utilizada a fase móvel de biftalato de potássio (soluto) na concentração de 1,5 mmol/l, com fluxo de 1,2

ml/min, pressão de trabalho de 13 kg/cm² e temperatura de 45 °C. Previamente, foi construída uma curva de calibração (1, 5, 10, 20, 40 e 60 mg/l), com um padrão de oxalato. De posse da relação entre a área de pico de oxalato e a concentração, obtida na curva de calibração, determinou-se a quantidade deste ânion nos filtrados.

2.2.2.3. Reversão de alvura

Os valores de reversão de alvura foram quantificados pela diferença entre a alvura da polpa após o branqueamento e após o envelhecimento acelerado em estufa a 105 ± 2 °C, por 18 horas. Antes de ser colocada em estufa, a amostra foi acondicionada em sala aclimatizada por mais de 24 horas.

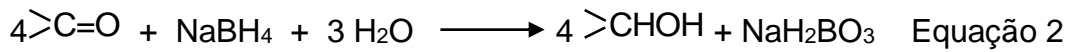
2.2.2.4. Remoção dos extrativos

A remoção de extrativos da polpa foi efetuada de acordo com uma adaptação do método TAPPI 204. As modificações incluíram um refino prévio da polpa em moinho PFI (1000 revoluções) e um aumento do tempo de extração em Soxhlet de 5 para 24 horas. Com o objetivo de remover a maior parte dos extrativos, foram utilizadas duas extrações sucessivas: uma com DCM (Diclorometano) e outra com uma mistura de 2:1 de etanol:tolueno.

2.2.2.5. Redução com boroidreto de sódio

O tratamento de redução das carbonilas com NaBH₄ (Equação 2) foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 50 - 100 g a.s. de polpa. As principais condições listadas na Figura 1 estão de acordo com Lindberg e Misiorny 1952, citados por SARKANEN e LUDWIG (1971). Após a adição de água, para ajuste da consistência de 10%, e adição de hidróxido de sódio, para ajuste do pH para um valor de 9,0, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 90' a 60 °C. A polpa foi lavada com excesso de água

deionizada e foram coletadas amostras de polpa para análises do número kappa, da viscosidade e da alvura.



2.2.2.6. Preparo dos filtrados para análise de DQO, TOC e AOX

A fração líquida de cada estágio da seqüência DEDD foi filtrada em membrana de porosidade, na faixa de 0,8 a 1,2 micrometro. Posteriormente os parâmetros DQO, TOC e AOX foram determinados, de acordo com os procedimentos listados no Quadro 3.

2.2.2.7. Análise estatística

Todos os tratamentos foram efetuados em duplicata. Nas variáveis que se correlacionavam por meio das médias, foram determinados os modelos matemáticos que descrevem as relações de cada curva pelo *software Excel for Windows*.

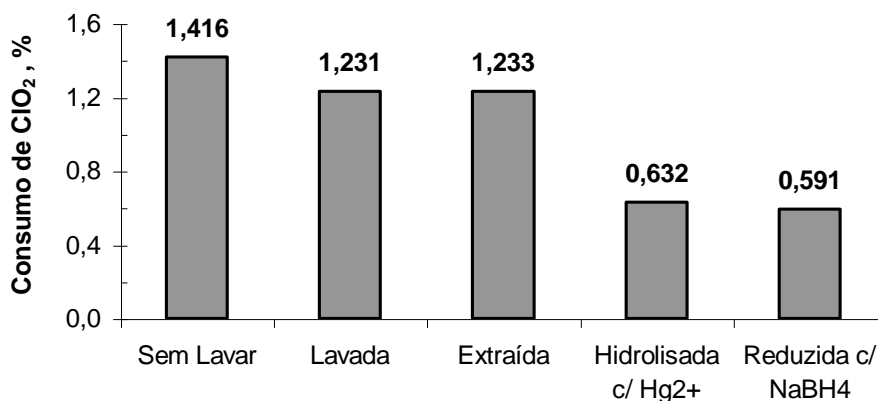


Figura 5 - Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa da amostra G no consumo de dióxido de cloro pela seqüência DEDD, para alvura de 88% ISO.

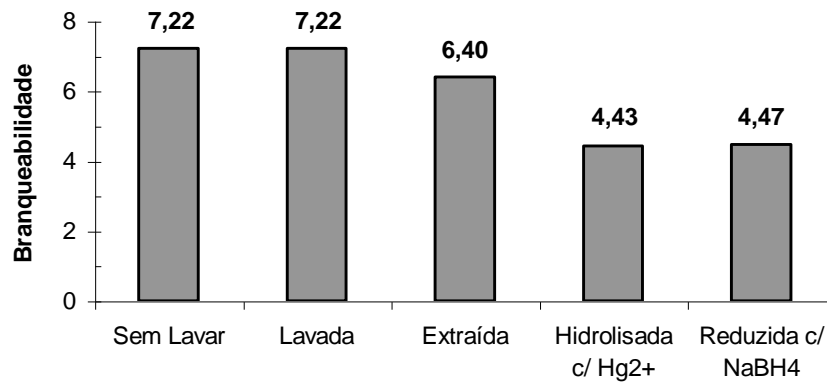


Figura 6 - Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na branqueabilidade ($\Delta \text{#kappa}/\% \text{ClO}_2$) da polpa (amostra G) pela seqüência DEDD, para alvura de 88%ISO.

3.1.3. Geração de organoclorados na polpa (OX) e no efluente (AOX) pelas várias frações do número kappa

A Figura 7 mostra o efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa (Figura 1) da amostra G na formação de compostos organoclorados ligados quimicamente à polpa (OX) e descartados através dos filtrados do branqueamento (AOX).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Fracionamento dos constituintes químicos da polpa

3.1.1. Efeito do fracionamento no número kappa da polpa

As principais frações que compõem o número kappa da amostra G de número kappa 9,7 (Quadro 1) estão diferenciadas na Figura 3.

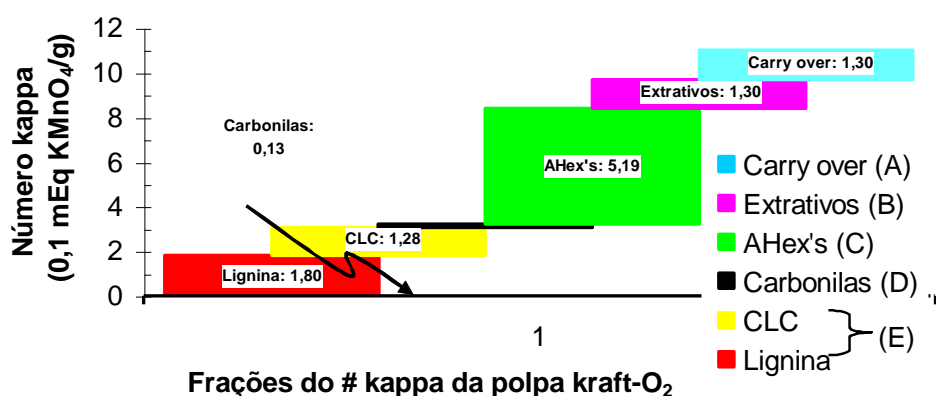


Figura 3 - Consumo de KMnO_4 durante o teste de número kappa, pelos principais grupos cromóforos e leucocromóforos da polpa kraft- O_2 (amostra G). Observa-se, na Figura 3, que as principais frações do número kappa da amostra G são os AHex's + CLC (66,7%) e a lignina residual (18,6%), de acordo com os resultados previamente reportados por LI e GELLERSTEDT (1998). Deve ser notado que o conteúdo de lignina na polpa de *Eucalyptus* spp., pré-deslignificada com oxigênio, é muito baixo.

De acordo com o mecanismo proposto na Figura 4a, a hidrólise dos AHex's (hexenuronoxilana) com Hg^{2+} leva ao seu completo desprendimento da cadeia de xilana (GELLERSTEDT e LI, 1996). Ao final desta reação, tem-se a recuperação do ácido hexenurônico e do catalisador da reação, que é o próprio Hg^{2+} . Por outro lado, existe a hipótese de que parte destes grupos de ácidos hexenurônicos esteja ligada covalentemente à lignina residual (JIANG et al., 2000). Assim, esta fração tende a continuar na polpa, após hidrólise com Hg^{2+} , porém agora ligada apenas à lignina residual (Figura 4b). A fração dos grupos de ácidos hexenurônicos ligado à lignina (complexo lignina-carboidrato - CLC) é passível de hidrólise ácida, em condições drásticas como aquelas impostas na

determinação da lignina Klason. Ainda foram encontrados cerca de 12,7 mmol AHex/kg de polpa (Quadro 4) no filtrado ácido, originados da determinação de lignina Klason da polpa após hidrólise com Hg^{2+} e redução com $NaBH_4$ (fração E – Figura 1). Este conteúdo de AHex's pode estar complexado com a lignina (Figura 3) e equivale a 1,28 unidade de número kappa, já que 9,94 mmol de AHex's/kg de polpa equivalem a uma unidade de número kappa (Quadro 4). Têm sido relatados valores na faixa de 10 a 11,9 mmol de AHex's/kg de polpa (VUORINEN et al., 1996; LI e GELLERSTEDT, 1997).

Além dos grupos de ácidos hexenurônicos resistentes à hidrólise catalisada com Hg^{2+} , a Fração E apresentou um conteúdo de lignina Klason insolúvel em torno de 15,2 mmol/kg de polpa (Quadro 4). A razão entre o conteúdo de lignina residual e o número kappa desta (1,8 unidade) mostra que 8,44 mmol de lignina residual por kg de polpa equivalem a uma unidade de número kappa (Quadro 4). A literatura reporta que de 9,09 a 8,33 mmol de lignina/kg de polpa equivalem a uma unidade de número kappa (LI e GELLERSTEDT, 1998; GELLERSTEDT e SEVASTYANOVA, 2000). Assim, o conteúdo de lignina residual encontrado explica, praticamente na sua totalidade, o restante do consumo de $KMnO_4$ encontrado na fração E,

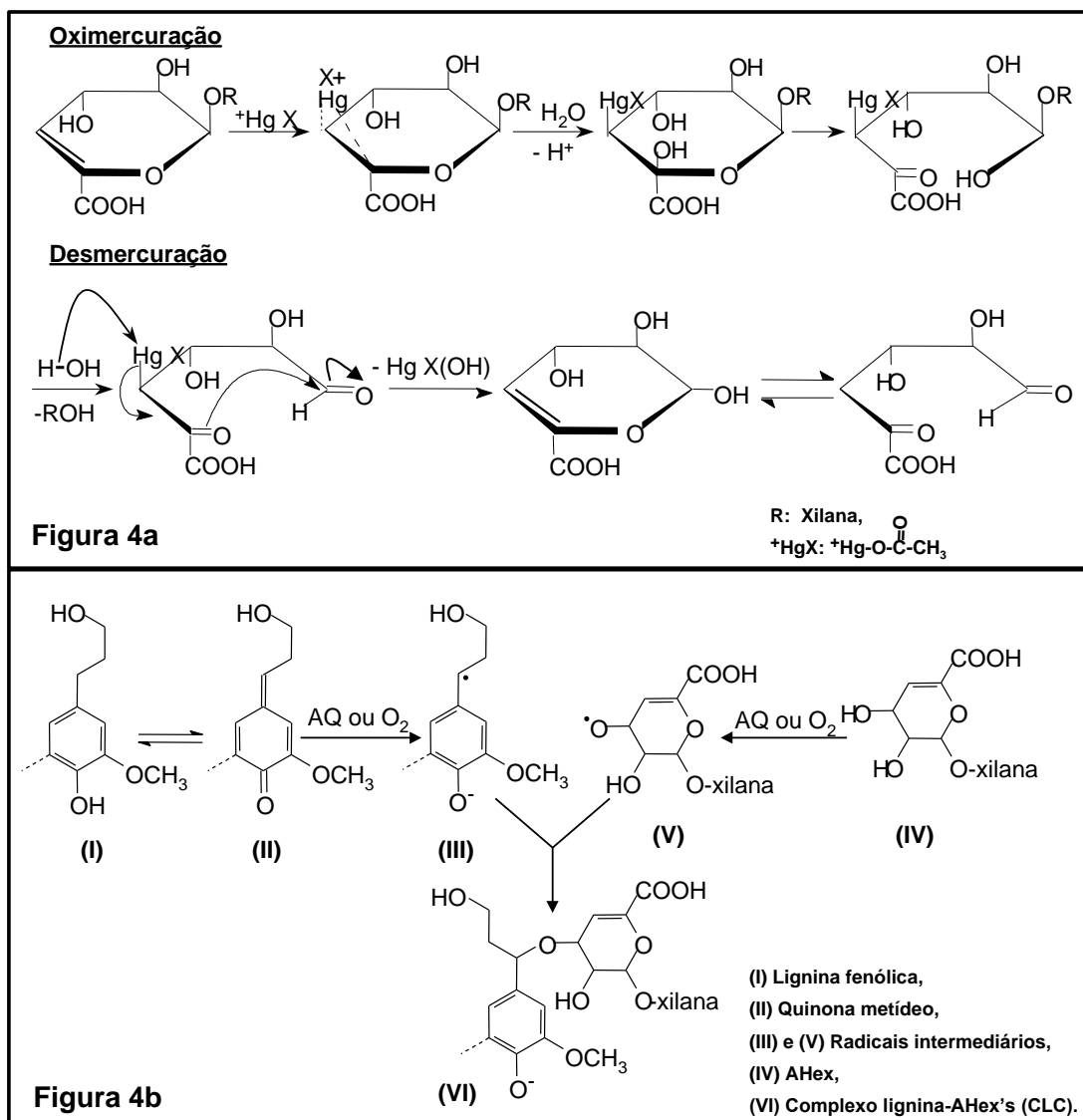


Figura 4 - Mecanismo proposto de quebra dos AHex's por hidrólise com solução aquosa de acetato de mercúrio (Figura 4a) e de acoplamento radicalar entre a lignina e os AHex's (Figura 4b).

Quadro 4 - Relação do número kappa e dos conteúdos de lignina residual e AHex's na polpa kraft-O₂ (amostra G), após cada tratamento

Treatamento (Figura 1)	# Kappa	LK, % ^{1/}	LR, mmol/kg ^{1/}	AHex's, mmol/kg ^{2/}
Lavada	9,70	0,57	28,9	69,2
Extraída	8,40	0,40	20,3	64,3
Hidrolisada com Hg ²⁺	3,21	0,33	16,8	12,7
Reduzida com NaBH ₄	1,28 (CLC) 1,80 (LR) ^{2/}	0,30	15,2	12,7

^{1/} Lignina residual (LR) foi calculada por meio do conteúdo de lignina Klason (LK) insolúvel em meio ácido, juntamente com o peso molecular estimado de 197g/mol (LI e GELLERSTEDT, 1998).

^{2/} Uma unidade de número kappa equivale a 8,44 mmol LR/kg ou 9,94 mmol AHex/kg.

descartando a contribuição de outros constituintes químicos. Por outro lado, tal fato confirma que existe uma porção dos AHex's que está ligada a outros constituintes químicos da polpa, além das xilanas. Portanto, o consumo de KMnO_4 da fração E é devido ao conteúdo de lignina residual e ao conteúdo de CLC, frações resistentes aos tratamentos listados na Figura 1.

Outro fato importante que pode ser observado no Quadro 4 refere-se à razão lignina Klason / # kappa para polpa kraft- O_2 . Esta razão não deve ser usada de forma geral, pois o número kappa sofre interferência dos diferentes constituintes químicos da polpa que possuem ligações insaturadas carbono-carbono. Esta interferência é principalmente devido ao conteúdo de AHex's, como pode ser observado na Figura 3. O Quadro 4 mostra que o conteúdo de lignina residual (lignina Klason insolúvel em meio ácido) da fração E é de 0,30%, enquanto o número kappa devido à lignina residual é de, aproximadamente 1,8 unidade. Assim, a razão porcentual é de 0,167%.

3.1.2. Branqueabilidade das frações do número kappa

As polpas tratadas conforme a Figura 1 foram branqueadas pela seqüência DEDD. Os resultados experimentais do branqueamento estão apresentados nos Quadros de 1B a 6B, do Apêndice B.

No Quadro 5 está o consumo de dióxido de cloro devido a cada fração do número kappa. Estes valores foram obtidos pela diferença no consumo de dióxido de cloro (Figura 5) entre cada tratamento subsequente, como descrito na Figura 1. Nesse Quadro, também estão apresentados os valores de branqueabilidade (Δ # kappa / % ClO_2) devido a cada uma das frações. As branqueabilidades das frações A e C são superiores às das D e E (CLC + lignina residual) da polpa kraft- O_2 (amostra G). A remoção da fração B, correspondente aos extrativos, resulta numa redução de 1,3 unidade do número kappa e em um ganho de alvura de 3,4% ISO. Porém, estes benefícios não influenciaram o consumo de dióxido de cloro, como já demonstrado em outros estudos (NETO et al., 2000). Por outro lado, verificou-se, nitidamente, que a remoção da fração C resulta em decréscimo da branqueabilidade da polpa (Figura 6). Tal fato se deve ao maior consumo de dióxido de cloro por unidade de número kappa,

devido à fração E (CLC e lignina residual), do que à fração C (AHex's), conforme pode ser visto no Quadro 5. Este fato confirma para o dióxido de cloro o que já foi demonstrado para oxidação com KMnO_4 (LI e GELLERSTEDT, 1998). Portanto, é provável que polpas com maior conteúdo de AHex's apresentem, também, maior branqueabilidade, isto é, menor consumo de dióxido de cloro por unidade de número kappa. Observa-se também, no Quadro 5, que a maior parte do dióxido de cloro (~ 84%) é consumida pela fração C e pela fração E.

Quadro 5 - Consumo de dióxido de cloro devido a cada fração do número kappa da polpa kraft- O_2 (amostra G)

Fração do # kappa	# kappa	% ClO_2 Consumido	# kappa / % ClO_2 ^{1/}	% do consumo total de ClO_2
Carry over (A)	1,30	0,185	7,03	13,05
Extrativos (B)	1,30	0	0	0
AHex's (C)	5,19	0,600	8,64	42,35
Carbonilas (D)	0,13	0,041	3,15	2,92
CLC + Lignina residual (E)	1,28 + 1,80	0,591	3,41	41,61

^{1/} Branqueabilidade das frações do número kappa.

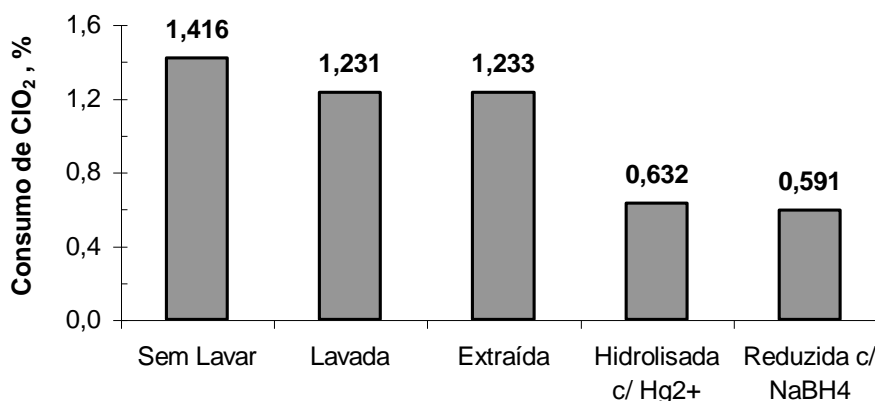


Figura 5 - Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa da amostra G no consumo de dióxido de cloro pela seqüência DEDD, para alvura de 88% ISO.

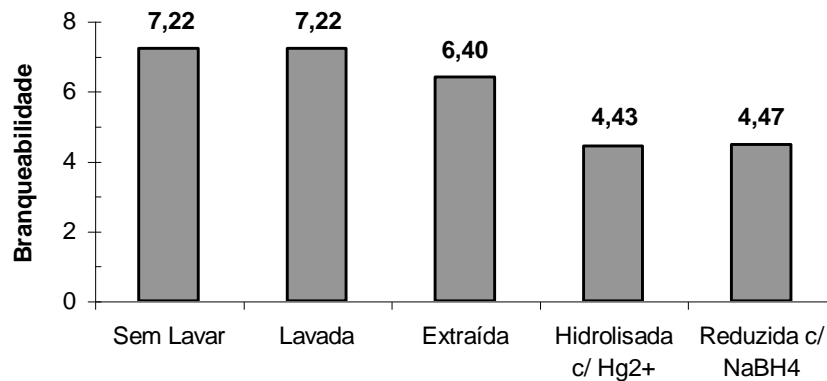


Figura 6 - Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na branqueabilidade ($\Delta \#kappa/\%ClO_2$) da polpa (amostra G) pela seqüência DEDD, para alvura de 88%ISO.

3.1.3. Geração de organoclorados na polpa (OX) e no efluente (AOX) pelas várias frações do número kappa

A Figura 7 mostra o efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa (Figura 1) da amostra G na formação de compostos organoclorados ligados quimicamente à polpa (OX) e descartados através dos filtrados do branqueamento (AOX).

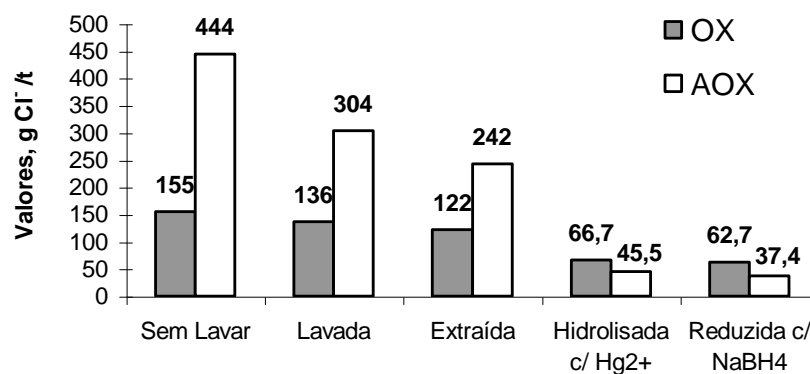


Figura 7 - Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na formação de compostos clorados na polpa (OX) ou no efluente (AOX), no branqueamento pela seqüência DEDD.

Observa-se, Quadro 6, a contribuição de cada fração do número kappa na geração dos compostos organoclorados. Nota-se, neste, que para geração de OX na polpa os constituintes químicos mais importantes estão nas frações C

e E, que são responsáveis, respectivamente por 35,5 e 40,4 % do total de OX gerado. Destas frações mais importantes na formação de OX, a fração E apresenta maior a contribuição na formação de OX, por unidade de número kappa. Por outro lado, a formação de AOX teve como principais responsáveis as frações A e C, que contribuíram com 31,5 e 44,3% do total gerado, respectivamente. Contrariamente ao esperado, a contribuição dada à lignina residual, englobada pela fração E, foi pouco significativa no conteúdo de AOX, apresentando valores próximos de 8,4%. O *carry over* da polpa apresentou maior contribuição na formação de AOX, por unidade de número kappa. Os valores referentes à fração D devem ser desprezados, pois a fração de número kappa, devido às carbonilas, está próxima do valor aceitável de desvio da análise.

A Figura 8 mostra que existe uma boa correlação entre os organoclorados formados na polpa (OX) com o conteúdo destes compostos no efluente (AOX), bem como destes compostos clorados formados durante a dioxidação com o consumo total de dióxido de cloro (Figura 9). As correlações mencionadas são explicadas pelo aumento da concentração de Cl₂ e, ou, HOCl no sistema, quando se aumenta a dosagem de dióxido de cloro no branqueamento (JONCOURT et al., 1995). Estas espécies de cloro

Quadro 6 - Contribuição de cada fração do número kappa na formação de compostos clorados na polpa (OX) ou no efluente (AOX)

Fração do Número Kappa	# kappa	OX,			AOX,		
		g/t	% ^{1/}	/ # kappa	g/t	% ^{1/}	/ # kappa
<i>Carry over</i> (A)	1,30	19,0	12,2	14,6	140	31,5	108
Extrativos (B)	1,30	14,4	9,27	11,1	62,0	14,0	47,7
AHex's (C)	5,19	55,2	35,5	10,6	197	44,3	37,9
Carbonilas (D)	0,13	4,00	2,58	30,8	8,10	1,82	62,3
CLC + Lignina residual (E)	1,28 + 1,80	62,7	40,4	20,4	37,4	8,43	12,2

^{1/} Valor percentual de cada fração em relação ao valor total (Figura 6) de OX ou AOX.

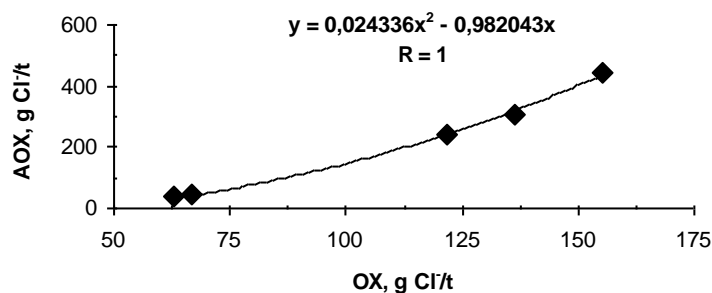


Figura 8 - Correlação entre o conteúdo de OX na polpa (amostra G) e de AOX do efluente da seqüência DEDD, após cada etapa de fracionamento da Figura 1.

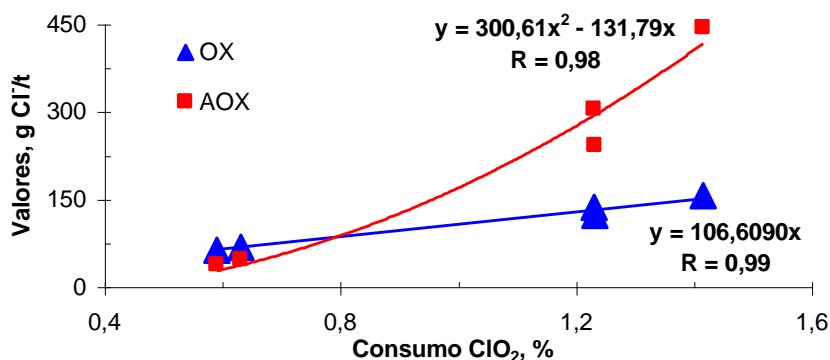


Figura 9 - Correlação entre o conteúdo de compostos organoclorados (OX e AOX) e o consumo de dióxido de cloro aplicado na seqüência DEDD, após cada etapa de fracionamento da Figura 1. são os precursores dos organoclorados, que aparecem no efluente (AOX) ou permanecem na polpa, ligados covalentemente (OX).

Entretanto, observa-se na Figura 9 que o incremento do conteúdo de AOX é maior do que aquele encontrado para o OX, em virtude da carga de dióxido de cloro consumido. Este fato mostra que, além da carga de dióxido de cloro aplicada, a formação de OX depende da disponibilidade de constituintes químicos, que após reagirem com o Cl₂ permanecem ligados na polpa branqueada. A Figura 10 mostra o efeito dos tratamentos de fracionamento do número kappa na razão entre a quantidade de organoclorados (OX + AOX), formados por kg de dióxido de cloro, aplicado durante o branqueamento. Observa-se, nitidamente, que após a hidrólise dos AHex's com Hg²⁺ a formação de organoclorados para uma mesma carga de dióxido de cloro aplicado decresce

em torno de 40%. Tal fato mostra claramente que os AHex's medidos na fração C são uma das grandes fontes geradoras de organoclorados durante o branqueamento da polpa kraft-O₂ de *Eucalyptus* spp.

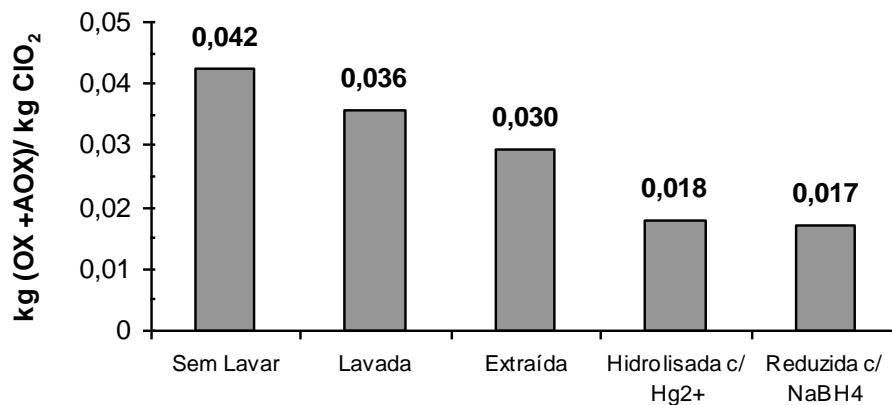


Figura 10 - Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na razão de formação de compostos organoclorados (AOX + OX) por kg de dióxido de cloro aplicado na seqüência DEDD, para alvura de 88% ISO.

3.1.4. Geração de carga orgânica no efluente da seqüência DEDD pelas várias frações do número kappa

A Figura 11 mostra o efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa (Figura 1) na formação de carga orgânica mensurada por dois parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (TOC).

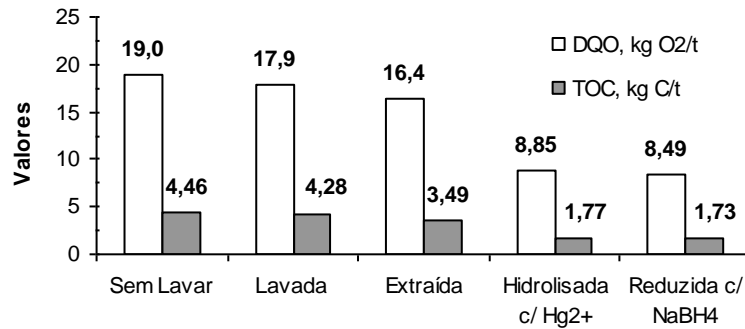


Figura 11 - Efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na geração de DQO e TOC nos efluente da seqüência DEDD.

De posse dos valores listados na Figura 11, tem-se a contribuição de cada fração do número kappa nos valores de DQO e TOC (Quadro 7). Como estes parâmetros têm boa correlação entre si (Figura 12), eles podem ser discutidos simultaneamente. As frações C (AHex's) e E (CLC + lignina residual) são as de maior importância, por causa de suas contribuições percentuais. Estas frações correspondem a mais de 75% da matéria orgânica gerada no branqueamento pela seqüência DEDD, expresso como DQO ou como TOC. Em ambos os parâmetros (DQO e TOC), observa-se que a contribuição por unidade de número kappa da fração E é superior à contribuição vinda da fração C. Este fato, provavelmente, se deve ao maior conteúdo de carbono na lignina residual contida na fração E.

Quadro 7 - Contribuição de cada fração do número kappa na formação de DQO e TOC nos filtrados da seqüência DEDD, para cada fração do número kappa da polpa

Fração do # Kappa	# kappa	DQO, kg/t ^{1/}	% Total DQO	DQO/# kappa	TOC, kg C/t ^{1/}	% Total TOC	TOC/# kappa
Carry over (A)	1,30	1,10	5,80	0,85	0,18	4,01	0,14
Extrativos (B)	1,30	1,45	7,64	1,12	0,78	17,6	0,60
AHex's (C)	5,19	7,57	39,9	1,46	1,73	38,8	0,33
Carbonilas (D)	0,13	0,36	1,90	2,77	0,04	0,82	0,28
CLC +	1,28 +	8,49	44,8	2,76	1,73	38,8	0,56
Lignina residual (E)	1,80						

^{1/} Valores mensurados nos efluentes individuais de cada estágio da seqüência.

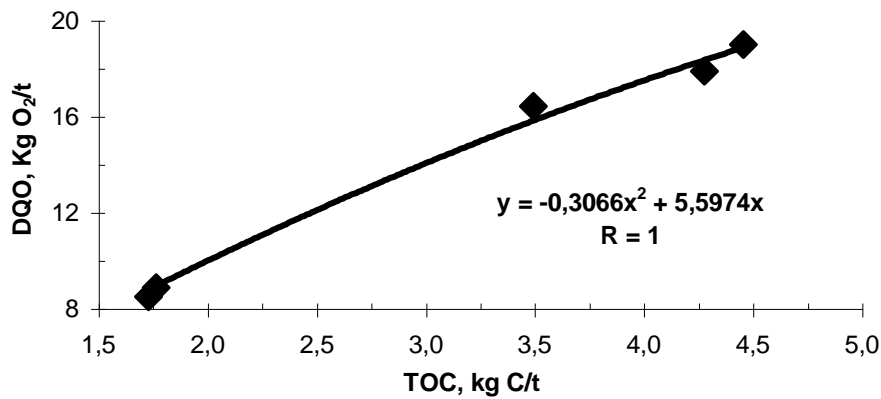


Figura 12 - Correlação entre o conteúdo de DQO e de TOC dos efluentes da seqüência DEDD, para cada fração do número kappa, após cada etapa de fracionamento da Figura 1.

3.1.5. Geração de oxalato no efluente da seqüência DEDD pelas várias frações do número kappa

A Figura 13 mostra o efeito dos vários tratamentos de fracionamento do número kappa na formação de oxalato nos filtrados combinados dos estágios de branqueamento, após cada tratamento, como descrito na Figura 1.

Com os valores de oxalato após cada tratamento de fracionamento mostrado na Figura 13, tem-se a contribuição de cada fração do número kappa nos valores de oxalato (Quadro 8). Basicamente, o oxalato presente na polpa é originado por reações oxidativas na planta de branqueamento

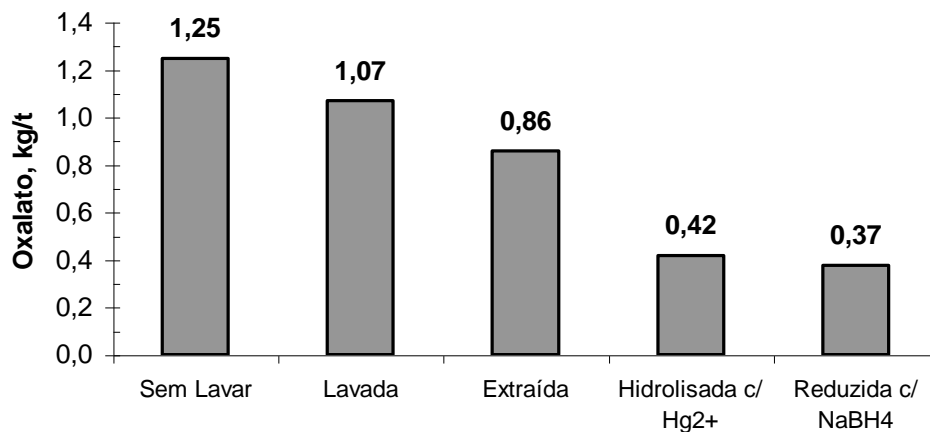


Figura 13 - Efeito de cada tratamento na geração de oxalato no efluente da seqüência DEDD.

Quadro 8 - Contribuição de cada fração do número kappa na formação de oxalato no efluente combinado da seqüência DEDD, para cada fração do número kappa

Fração do # Kappa	# kappa	C ₂ O ₄ ⁼ , kg/t	% Total C ₂ O ₄ ⁼	C ₂ O ₄ ⁼ , kg/t/ # kappa
Carry over (A)	1,30	0,176	14,2	0,136
Extrativos (B)	1,30	0,212	17,1	0,163
AHex's (C)	5,19	0,439	35,3	0,085
Carbonilas (D)	0,13	0,043	3,47	0,332
CLC +	1,28 +	0,374	30,1	0,122
Lignina residual (E)	1,80			

(KRASOWSKI e MARTON, 1983; ELSANDER et al., 1997). As frações C e E englobam os componentes da polpa de maior importância na formação de oxalato, com contribuições de 35,3 e 30,1%, respectivamente. Como mencionado por outros autores, a maior fonte de formação de oxalato no branqueamento se deve ao conteúdo de AHex's (HENRICSON, 1997; VUORINEN et al., 1997). A lignina residual também é uma importante fonte de formação de oxalato (KEMPF e DENCE, 1980). Alguns autores reportam que a lignina residual é a maior fonte de oxalato durante o branqueamento, para madeiras de fibra longa (KRASOWSKI e MARTON, 1983; ELSANDER et al., 1997). No entanto, este fato não é verdade para polpas kraft-O₂ provenientes de madeiras de fibra curta (*Eucalyptus* spp.), nas quais existem conteúdos elevados de AHex's e baixo conteúdo de lignina residual (Quadro 4). Neste trabalho, o número kappa, em virtude do conteúdo de AHex's + CLC (complexo lignina-hexenuronoxilana), é de aproximadamente 6,47 unidades. Utilizando-se a razão encontrada no Quadro 8, na qual 0,085 kg C₂O₄⁼/t equivale a uma unidade de número kappa devido ao AHex's, tem-se um valor de 0,55 kg C₂O₄⁼/t. Este valor corresponde a 44% da geração total de oxalato, mostrado na Figura 13 (1,25 kg C₂O₄⁼/t), portanto sobrepujando, individualmente as demais frações do número kappa. Isto mostra a importância da prévia remoção dos AHex's antes do primeiro estágio de dioxidação na prevenção de incrustações de oxalato de

cálcio, principalmente nas plantas de branqueamento com maior grau de fechamento de circuito (COSTA et al., 1999).

3.2. Conteúdo de AHex's versus branqueabilidade da polpa

Os estudos de branqueabilidade foram realizados com polpas kraft-O₂ industriais (F,G,H e I), que foram branqueadas com a seqüência D(EOP)DD, utilizando as condições operacionais da fábrica. Em todos os casos, o objetivo de alvura foi de 90% ISO. Foram mantidas constantes as cargas de oxigênio e peróxido de hidrogênio, tendo-se como única variável a carga de dióxido de cloro. Os conteúdos dos AHex's foram quantificados por meio da relação encontrada no Quadro 4, na qual 9,94 mmol AHex/kg equivale a uma unidade de número kappa. Estes valores estão reportados no Quadro 9 para as diferentes amostras, juntamente com o número kappa, antes e após a hidrólise catalisada por mercúrio.

Quadro 9 - Conteúdo de AHex's das amostras de polpa avaliadas

Parâmetros Analisados	Identificação das Amostras			
	F	G	H	I
Número kappa (# k)	8,3	9,7	8,3	10,9
# k após hidrólise com Hg ²⁺ ^{1/}	4,4	4,5	4,6	4,4
Diferença de # k após hidrólise com Hg ²⁺	3,9	5,2	3,7	6,5
Conteúdo de AHex's, mmol/kg	38,8	51,7	36,8	64,6

^{1/} Consumo de KMnO₄ devido, principalmente, à lignina residual, ao CLC e aos extrativos.

Na Figura 14 é mostrada a correlação entre a branqueabilidade (unidade de kappa/% ClO₂) dessas polpas e o conteúdo de AHex's, expressos em mmol/kg. Verificou-se um alto coeficiente de correlação entre estes parâmetros, no qual o decréscimo do conteúdo de AHex's resulta em redução da branqueabilidade das polpas. Resultados semelhantes foram reportados para polpas de coníferas de números kappa semelhantes e provenientes de processos de polpação distintos (GELLERSTEDT e AL-DAJANI, 1997). Deve ser notado também nessa Figura, que o número kappa da polpa kraft-O₂ correlaciona-se diretamente com o conteúdo de AHex's da polpa (Figura 14), sendo o número kappa após a hidrólise com Hg²⁺ das várias amostras

praticamente constante (Quadro 9). Assim, polpas com maiores valores de AHex's apresentam maiores valores de número kappa após a deslignificação com oxigênio, como também maior branqueabilidade.

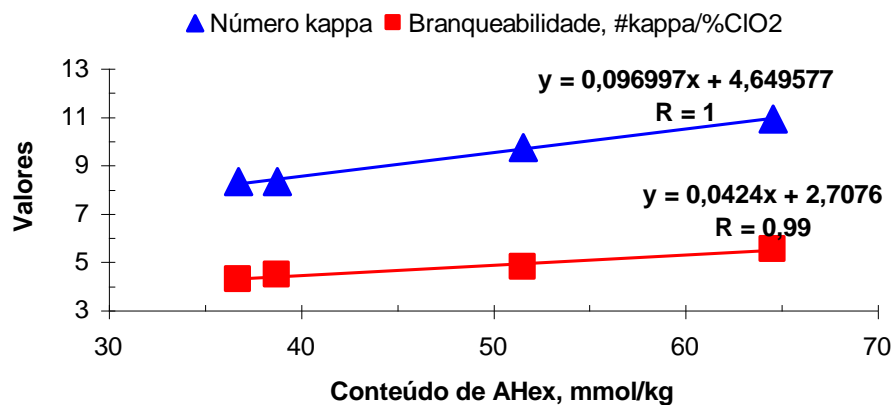


Figura 14 - Correlação entre o conteúdo de AHex's contra o número kappa inicial e a branqueabilidade (unidade de kappa/%ClO₂) da polpa (amostras F,G,H e I), obtida pela seqüência D(EOP)DD para alvura de 90 % ISO.

3.3. Eficiência de remoção dos AHex's pelo dióxido de cloro

A Figura 15 mostra a eficiência de remoção dos AHex's pelo dióxido de cloro, medida após extração, isto é, DE. Inicialmente, foi removida da polpa (amostras J) a fração dos extrativos de acordo com o procedimento listado na Figura 1. As condições utilizadas nos estágios de dioxidação e extração estão apresentadas no Quadro 2 e os resultados estágio por estágio, no Quadro 7B, do Apêndice B. Verifica-se que o estágio de dioxidação removeu apenas 26% dos AHex's da polpa, utilizando um fator kappa de 0,18 e pH final de 2,8, o que indica que a eficiência do estágio de dioxidação para remover AHex's é baixa. Esta eficiência cai ainda mais se o cloro elementar (Cl₂) e o ácido hipocloroso (HOCl) gerados *in situ* na dioxidação forem inativados durante a reação. Os

resultados da Figura 15 mostram que pela inativação desses oxidantes com dimetilsulfóxido (DMSO) a eficiência de remoção dos AHex's no estágio de dioxidação é praticamente nula. Segundo JONCOURT et al. (1996), o DMSO $[(CH_3)_2SO]$ é um aditivo que reage rápida e seletivamente com Cl_2 e, ou, HOCl produzido durante a dioxidação conforme a reação listada na Equação 3:

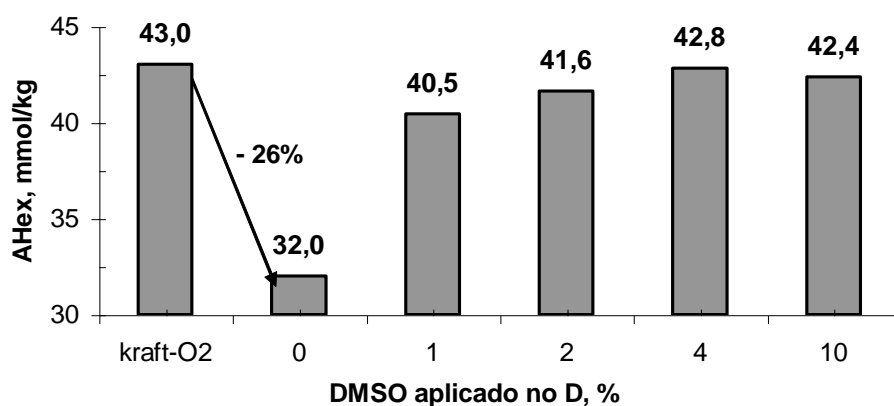
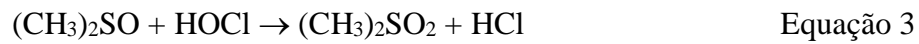


Figura 15 - Conteúdo de AHex's na polpa kraft-O₂ (amostra J) e após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D.

Portanto, pode-se afirmar que o dióxido de cloro *per se* não reage com os grupos de hexenuronoxilana (AHex's). As espécies ativas que reagem com o AHex's, neste estágio, são subprodutos da reação do dióxido de cloro com a polpa, ou seja, uma mistura de HOCl e Cl_2 que está presente em maior ou menor proporção, em função do pH de reação.

Deve ser notado que a inativação do cloro e do ácido hipocloroso pelo DMSO, durante a dioxidação, resulta em diminuição substancial da formação de organoclorados, medidos pelo OX da polpa e AOX no efluente dos estágios DE (Figura 16). Foi observada uma completa inibição da formação de compostos clorados ligados quimicamente (ligação covalente) à polpa com aplicação de 2% DMSO, o que mostra que a formação de OX na polpa de *Eucalyptus* spp. se deve, exclusivamente, às reações da polpa com o HOCl e Cl_2 . O AOX foi reduzido em até 88,4%, valores estes próximos daqueles reportados previamente JONCOURT et al. (1996). Estes resultados estão de acordo com a teoria de que o dióxido de cloro *per se* reage com a polpa apenas por oxidação e, portanto, não resulta na formação de produtos cloro-substituídos (GIERER, 1982).

Por outro lado, o conteúdo de lignina Klason, medido na polpa após os estágios DE (Figura 17), caiu cerca de 71%, indicando ser o estágio de dioxidação muito mais efetivo na remoção da lignina do que de AHex's. A eficiência de remoção destes últimos foi de apenas 26% (Figura 15). A lignina residual presente na polpa kraft-O₂ apresenta estruturas eterificadas e fenólicas. De acordo com GIERER (1982), as reações envolvidas entre o dióxido de cloro e a lignina residual resultam, exclusivamente, na oxidação de estruturas fenólicas, sem a formação de produtos degradados cloro-substituídos. Isto explica o fato de o conteúdo de lignina residual insolúvel aumentar em função da carga de DMSO aplicado no estágio de dioxidação, já que ele suprime a deslignificação que ocorre pela formação *in situ* de cloro elementar. Neste contexto, a taxa de deslignificação dos estágios DE passou de 70,8%, na ausência de DMSO, para valores de aproximadamente 47,5%, na presença de 10% de DMSO. Já os valores de número kappa passaram de 3,6 para 5,3 unidades, na presença de 10% DMSO.

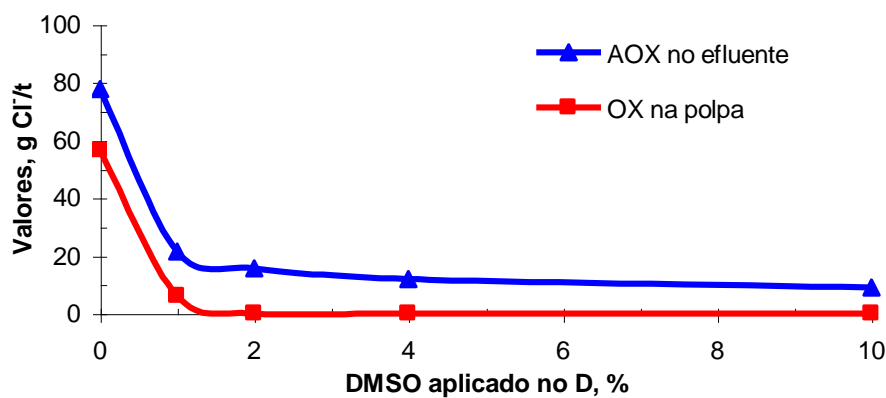


Figura 16 - Conteúdo de compostos organoclorados presentes na polpa kraft-O₂ (amostra J) após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D.

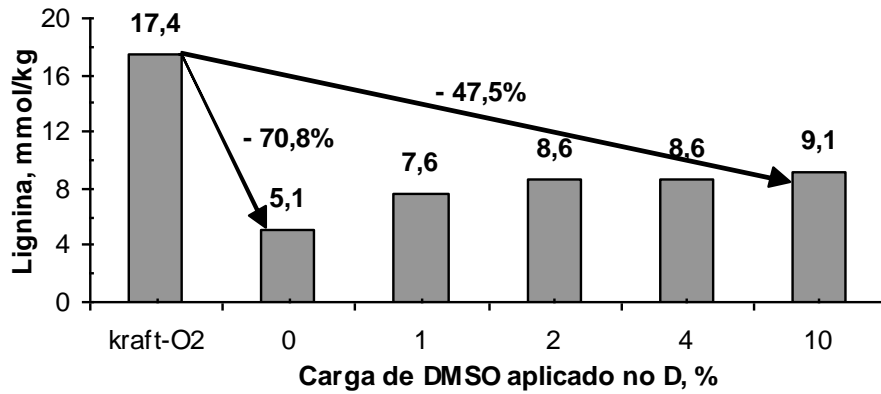


Figura 17 - Conteúdo de lignina residual insolúvel na polpa kraft-O₂ (amostra J) e após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D.

Apesar da queda na taxa de deslignificação, causada pelo DMSO, não houve impacto significativo nos valores de alvura e viscosidade após os estágios DE (Figura 18), indicando que o ganho de alvura na dioxidação é em função da quantidade de dióxido de cloro presente, enquanto a perda de viscosidade, quando ocorre, é causada pelo cloro e ácido hipocloroso, bem como pelo dióxido de cloro.

A Figura 19 mostra que mesmo após os estágios DE, em condições normais de processo (sem adição de DMSO), uma boa parte do número

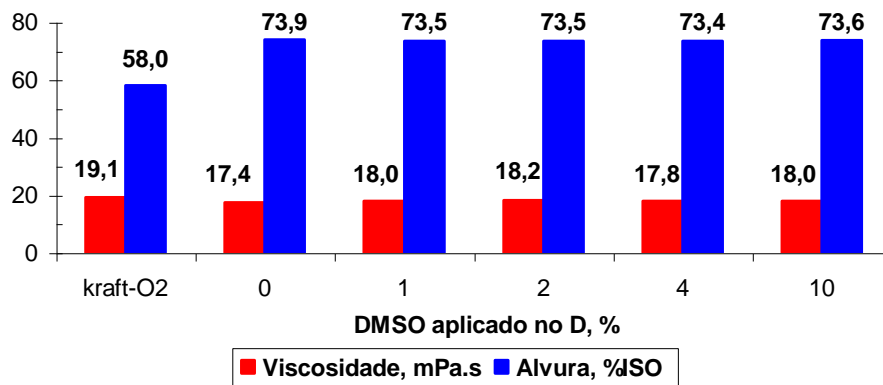


Figura 18 - Viscosidade e alvura da polpa kraft-O₂ (amostra J) e após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D.

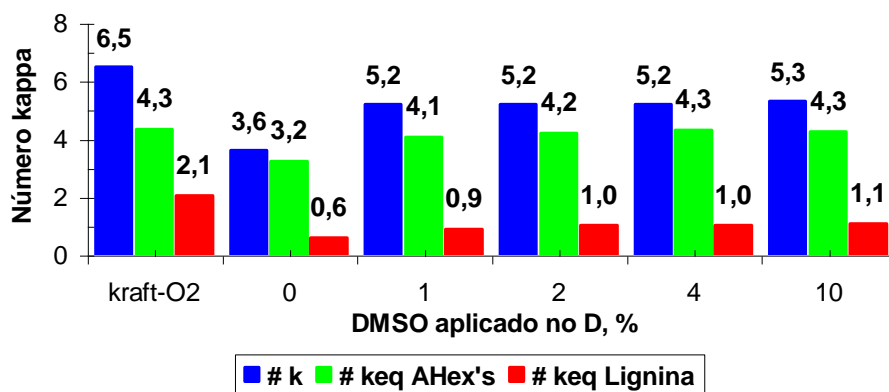


Figura 19 - Número kappa (#k) e número kappa equivalente ao conteúdo de AHex's (# keq AHex's) e à lignina residual (# keq lignina) na polpa kraft-O₂ (amostra J) e após os estágios DE, em função da carga de DMSO aplicada no estágio D.

kappa é ainda representada pelos AHex's. Este fato suporta a viabilidade técnica da implantação de um estágio A_{hot}, com a finalidade de remover de forma mais eficiente esses constituintes químicos da polpa de *Eucalyptus* spp., tendo em vista que eles são os principais representantes do número kappa, mesmo após os estágios DE. Outro ponto importante a ser explorado na Figura 19 é que o número kappa da polpa é explicado, praticamente na sua totalidade, apenas pelo conteúdo de AHex's e de lignina residual, já que previamente removeu-se da polpa a fração dos extrativos. Para estimar o número kappa, equivalente à fração da lignina residual e dos AHex's, foram utilizadas as relações encontradas no Quadro 4.

3.4. Efeito do A_{hot} na branqueabilidade da lignina residual com H₂O₂

Para verificar o impacto do estágio A_{hot} na branqueabilidade da lignina residual, foi avaliada a eficiência do estágio de peroxidação em polpa (amostra J) tratada pelos processos (AnQ)(AnQ) x (AnQ)A_{hot} (Figura 2). Os resultados, estágio por estágio, estão apresentados no Quadro 8B, no Apêndice B. A escolha destes dois tratamentos foi baseada em duas premissas: 1) as polpas a serem comparadas deveriam entrar no estágio de peroxidação com teores de metais similares e mínimos; e 2) o peróxido de hidrogênio não reage com os AHex's (GELLERSTEDT e LI, 1996; HENRICSON, 1997). Desta forma, é possível verificar o impacto do estágio ácido a quente (A_{hot}) na branqueabilidade

da lignina residual, tendo em vista que o possível efeito de metais foi eliminado e que as polpas continham dois tipos de lignina distintos: a primeira não tratada pelo A_{hot} e a segunda sim.

Em ambos os tratamentos, cuidados foram tomados a respeito da remoção dos metais de transição (AnQ) e da estabilização do peróxido de hidrogênio diante dos mesmos, pela adição de silicato de sódio, de sulfato de magnésio e de quelantes. Observa-se na Figura 20, por meio do consumo de peróxido de hidrogênio, e na Figura 21, pelo comportamento da seletividade do estágio de peroxidação, que a estabilidade do peróxido de hidrogênio foi semelhante para ambos os casos. Portanto, os efeitos dos metais de transição podem ser desprezados.

Desprezando os efeitos dos metais de transição, a Figura 22 mostra que o estágio A_{hot} não tem efeito significativo no desenvolvimento de alvura pela peroxidação da polpa. Este fato mostra, portanto, que não ocorre mudanças significativas na branqueabilidade da polpa diante do peróxido de hidrogênio, após A_{hot} . Isto indica que a qualidade da lignina residual da polpa kraft- O_2 de *Eucalyptus* spp. é pouco alterada, apesar de quantidades inferiores serem observadas na polpa após A_{hot} (Figura 23). Em outros trabalhos, concluiu-se que a lignina residual da polpa marrom de *Eucalyptus globulos* sofreu degradação parcial em condições ácidas (FURTADO et al., 2000). Existem menções de que durante o A_{hot} o conteúdo de grupos hidroxila fenólica na lignina residual é incrementado, em virtude da intensificação das condições de hidrólise ácida (UCHIDA et al., 1999). Este

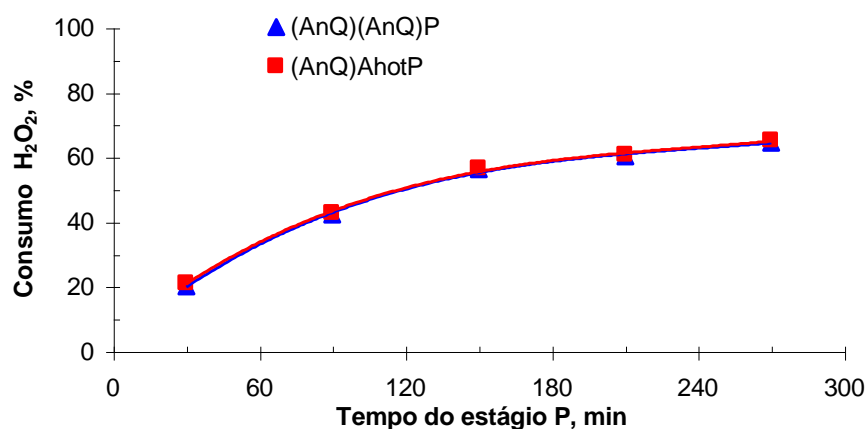


Figura 20 - Efeito do A_{hot} no consumo de peróxido de hidrogênio durante o estágio P, em função do tempo de reação (estágio P: 2% H_2O_2 ; 95°C;

pH_{final} de $10,5 \pm 0,1$; 5% de silicato de sódio; 0,5% de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; e 2% de Quelante L0286A) para a polpa kraft-O₂ (amostras J).

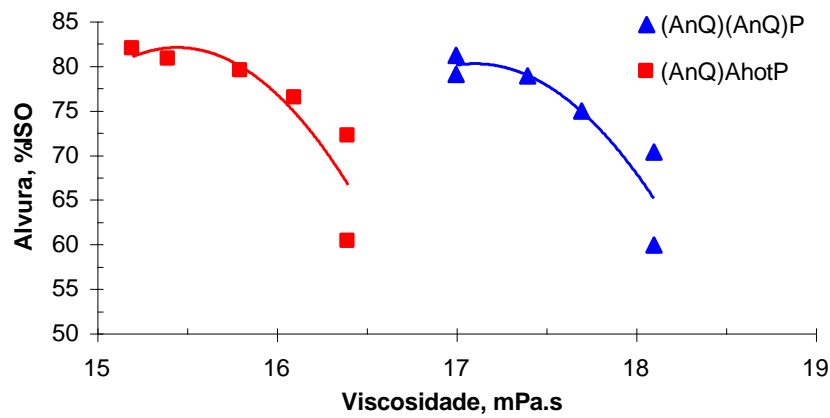


Figura 21 - Efeito do A_{hot} na seletividade do estágio P (estágio P: 2% H₂O₂; 95°C por 30 a 270 min); pH_{final} de $10,5 \pm 0,1$; 5% de silicato de sódio; 0,5% de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; e 2% de quelante L0286A) para a polpa kraft-O₂ (amostras J).

último fato não condiz com os resultados encontrados neste trabalho, pois a branqueabilidade da polpa não sofre impacto com a inserção do estágio A_{hot}, antes da peroxidação da polpa.

Na Figura 24 observa-se o efeito do estágio A_{hot} no conteúdo de AHex's. O estágio A_{hot} remove em torno de 57,3% dos AHex's, porém, como já reportado por outros pesquisadores, estes compostos não reagem com o peróxido de hidrogênio (GELLERSTEDT e LI, 1996; HENRICSON, 1997).

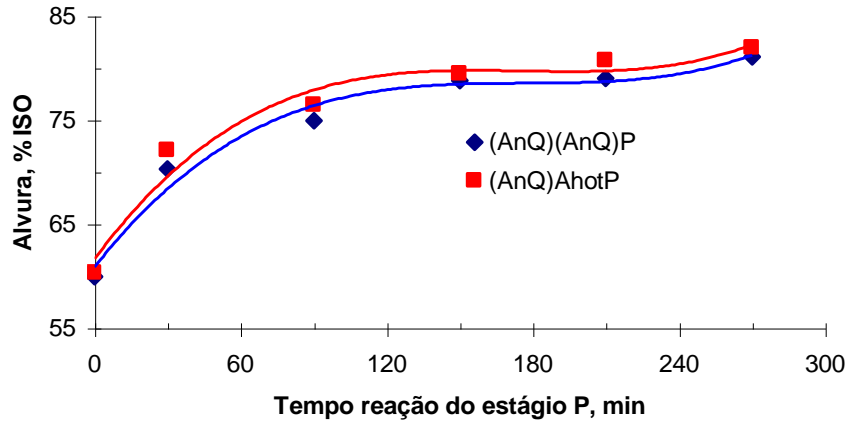


Figura 22 - Efeito do estágio A_{hot} no ganho de alvura após estágio P, em função do tempo de reação (estágio P: 2% H_2O_2 ; 95°C; pH_{final} de $10,5 \pm 0,1$; 5% de silicato de sódio; 0,5% de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; e 2% de quelante L0286A) para a polpa kraft- O_2 (amostras J).

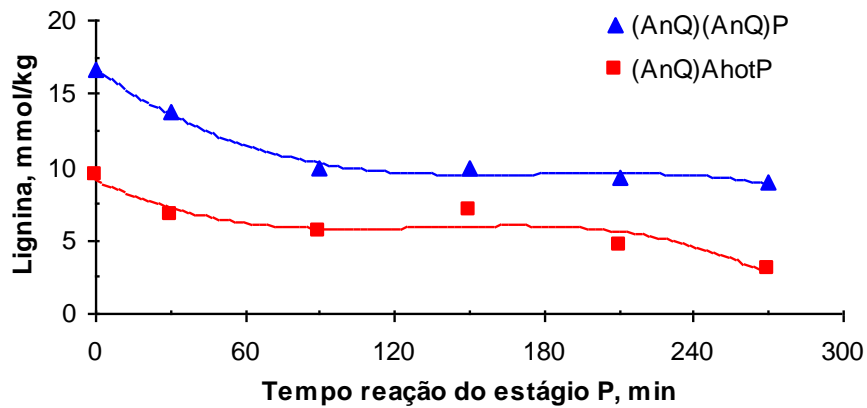


Figura 23 - Efeito do estágio A_{hot} no comportamento da lignina Klason durante a peroxidação (estágio P: 2% H_2O_2 ; 95°C; pH_{final} de $10,5 \pm 0,1$; 5% de silicato de sódio; 0,5% de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; e 2% de Quelante L0286A) para a polpa kraft- O_2 (amostras J).

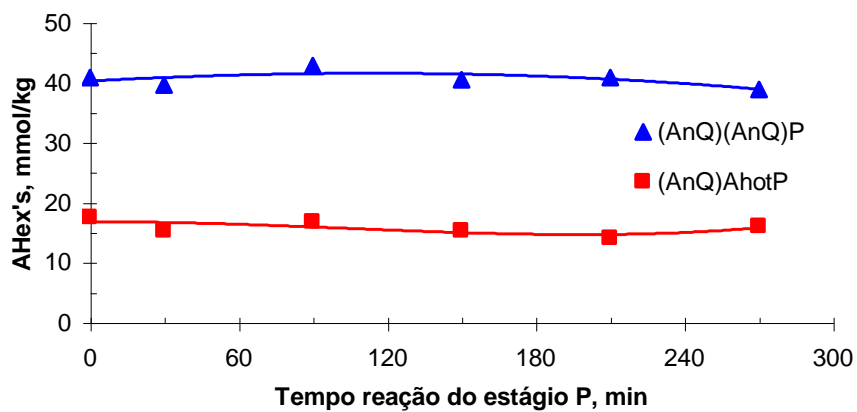


Figura 24 - Efeito do estágio A_{hot} no conteúdo de AHex's após estágio P, em função do tempo de reação (estágio P: 2% H_2O_2 ; 95°C; pH_{final} de 10,5 \pm 0,1; 5% de silicato de sódio; 0,5% de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; e 2% de quelante L0286A) para a polpa kraft- O_2 (amostras J).

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo foram avaliados a branqueabilidade das várias frações do número kappa de polpas kraft- O_2 de *Eucalyptus* spp., diante do dióxido de cloro, o comportamento dos AHex's durante a dioxidação e o efeito de um estágio ácido a quente (A_{hot}) na branqueabilidade da polpa com peróxido de hidrogênio. As principais conclusões foram:

1. As principais frações do número kappa de polpa kraft-O₂ de *Eucalyptus* spp., por ordem de importância, são os AHex's e os complexos lignina-carboidrato (CLC) somados à lignina residual.

2. O consumo de dióxido de cloro no branqueamento DEDD é devido, principalmente, aos AHex's e aos complexos lignina - AHex's (CLC), somados à lignina residual.

3. A branqueabilidade dos AHex's é maior do que a dos complexos lignina-carboidrato (CLC) somados à lignina residual, ou seja, os AHex's apresentam menor consumo de dióxido de cloro por unidade de número kappa.

4. As polpas com menor conteúdo de AHex's para um mesmo número kappa apresentam maior consumo global de dióxido de cloro no branqueamento com a seqüência D(EOP)DD.

5. Uma unidade de número kappa equivale a 8,44 mmol de lignina residual ou a 9,94 mmol AHex por kg de polpa kraft-O₂ de *Eucalyptus* spp.

6. A formação de OX na polpa e de DQO, de TOC e de oxalato nos filtrados do branqueamento pela seqüência DEDD é, principalmente, devida aos AHex's e CLC + lignina residual, sendo os AHex's os principais responsáveis pela formação de AOX e de oxalato nos efluentes.

7. O dióxido de cloro *per se* não reage com os ácidos hexenurônicos. As espécies que reagem com os AHex's durante a dioxidação são subprodutos da reação do dióxido de cloro com a polpa (provavelmente HOCl e Cl₂). Estes subprodutos também são os responsáveis pela formação do OX na polpa e do AOX no efluente durante dioxidação.

8. O estágio A_{hot} é uma alternativa viável para remover AHex's da polpa.

9. O estágio A_{hot} remove, além do AHex's, frações da lignina Klason insolúvel (lignina residual) da polpa kraft-O₂, mas não afeta a branqueabilidade da polpa diante do peróxido de hidrogênio.

10. A redução dos grupos carbonila não teve impacto na branqueabilidade da polpa.

11. A fração que compreende os extrativos tem pouco efeito no consumo de dióxido de cloro.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, M.M., CORREIA, F.M., BISSIAT, J.I., MOLINAR, P. Estudos de solubilização química de incrustações no estágio D₂ da seqüência ECF - D₀E₀D₁D₂. In: CONFERÊNCIA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL, 1999, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo, 1999.

DEVENYNS, J., CHAUVEHEID, E., MÄRTENS, H. Uronic acid and metals control. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal. **Proceedings...** Montreal: PAPTAC, Oral presentation (M5-1 - M5-4), 1997.

ELSANDER, A., GELLERSTEDT, G., EK, M. Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of *kraft* pulp. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS

- SYMPOSIUM, 1997, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco, CA, USA, 23-24 Oct., 1997. p.63-66.
- EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (APHA/ AWWA/ WEF). **Standard Methods**. 20. ed., 1998.
- FURTADO, F.P., EVTUGUIN, D.V., GOMES, T.M. Effect of the acid stage in ECF bleaching on Eucalyptus globulus kraft pulp bleachability and strength. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2000, Montreal. **Proceedings...** Montreal: Poster Presentation, June 27-30, 2000. v.1, p.111-114.
- GELLERSTEDT, G., AL-DAJANI, W.W. On the bleachability of kraft pulp. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY (ISWPC), 9., 1997, Montreal. **Proceedings ...** Montreal, 1997. v.1, p.A1-1.
- GELLERSTEDT, G., LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, v.294, p. 41-51, 1996.
- GELLERSTEDT, G., LI, J., SEVASTYANOVA, O. The relationship between kappa number and oxidizable structures in bleached kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2000, Montreal. **Proceedings...** Montreal: Oral presentation, Jun. 27-30, 2000. v.1, p.203–206.
- GERMAN STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER, WASTE WATER AND SLUDGE. **Deutsche Norm** Alemanha: DIN 38 414-S 18, Nov. 1989
- GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 2. **Holzforschung**, v.36, n.1, p.43-51, 1982.
- GOMIDE, J.L., DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método klason modificado, 1986, São Paulo. **O Papel**, São Paulo, v.47, n.8, p.36-38, 1986.
- HENRICSON, K. AHL STAGE – A new bleaching stage for kappa reduction and metal profile control. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Proceedings...** Orlando, Mar. 9-13, 1997.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **International Standard**. ISO,
- JIANG, Z., VAN LIEROP, B., 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, 2000, Montreal. **Proceedings...** Montreal: PAPTAC, 2000. p.163-168.

JONCOURT, M.J., FROMENT, P., LACHENAL, D., CHIRAT, C. Reduction of the formation of AOX during chlorine bleaching. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1996. v.2, p.417-420.

JUUTILAINEN, S., VILPPONEN, A., PIKKA, O. VUORINEN, T., HENRICSON, K. Combining chlorine dioxide bleaching of birch kraft pulp with an A-stage at high temperatures. **Tappi Pulping Conference**, Orlando, USA, 31 Oct.-4 Nov. 1999, v.2, p.645-651.

KEMPF, A.W., DENCE, C.W. The reactions of hardwood lignin model compound with alkaline hydrogen peroxide. In: CHEMISTRY OF DELIGNIFICATION WITH OXYGEN, OZONE AND PEROXIDES, 1980, Tokyo. **Proceedings...** Tokyo, 1980. p.207-216.

KRASOWSKI, J.A., MARTON, J., Formation of oxalic acid during bleaching of kraft pulp. **Journal Wood Chemistry Technology**, v.3, p.445-458, 1983.

LI, J., GELLERSTEDT, G. On the structural significance of the kappa number measurement. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.13, n.2, p.153-158, 1998.

LI, J., GELLERSTEDT, G. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, v.302, p.213-218, 1997.

NETO, P., DANIEL, A.I.D., EVTUGUIN, D.V., SILVESTRE, A.J. Influence of kappa number of unbleached pulp on ECF bleachability of Eucalyptus globulus kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2000, Montreal. **Proceedings...** Montreal: Poster presentation, Jun. 27-30, 2000. v.1, p.107-110.

PCT. International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty.
VUORINEN, T., BUCHERT, J., TELEMAN, A., TENKANEN, M. Method for removal of hexenuronic acid groups in cellulose pulp by heat treatment.
PCT/FI95/00566. October 12, 1995 (International Filing Date). April 25, 1996 (International Publication Date).

PTS, PAPIERTECHNISCHE STIFTUNG FÜR FÜRCHUNG UND AUSBILDUNG IN PAPIERZEUGUNG UND PAPIERVERARBEITUNG. Determination of the total Halonated Organics OX Content. **32 Pulp Testing**, 1990.

- RATNIEKS, E., FOELKEL, C., SACON, V., SAUER, M.J. Improved Eucalyptus pulp bleachability via high temperature acid treatment. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Proceedings...** Orlando, Mar. 9-13, 1997.
- SARKANEN, Kyosti V., LUDWIG, Charles H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. Washington: Wiley-Interscience, 1971. 916p. ISBN 0-471-75422-6.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **Testing Committee**. Estolcomo: SCAN W9:1989.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.
- 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. **Carbohydrate Research**, v.280, p.197-208, 1996.
- TÖRNGREN, A., GELLERSTEDT, G. The nature of organic bound chlorine from ECF - bleaching found in kraft pulp. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD AND PULPING CHEMISTRY (ISWPC), 9., 1997, Montreal, Canada. **Proceedings...** Montreal: Oral presentation (M2-1 M2-4), 9-12 Jun., 1997. v.2, 901p.
- UCHIDA, Y., MIURA, T., IWASAKI, M. Acid treatment under pressurized oxygen gas. In: PULPING CONFERENCE, 1999, Orlando. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1999. v.1, p.317-322.
- VUORINEN, T., FAGERSTRÖM, P., RÄSÄNEN, E., VIKKULA, A., HENRICSON, K., TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD AND PULPING CHEMISTRY (ISWPC), 9., 1997, Montreal, Canadá. **Proceedings...** Montreal: Oral Presentation (M4-1 M4-4), 9-12 Jun., 1997, v.2, 901p.
- VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTRÖM, P., BUCHERT, J., TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washington-DC, 1996. v.1, p.43-52.

CAPÍTULO 2

OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO ESTÁGIO DE HIDRÓLISE ÁCIDA A QUENTE (A_{hot}) PARA POLPA KRAFT-O₂ DE *Eucalyptus spp.*

1. INTRODUÇÃO

No branqueamento de polpa kraft, os reagentes químicos que promovem ataque eletrofílico em meio ácido são, parcialmente, consumidos por resíduos de ácido hexenurônico (AHex's). Desta forma, uma eficiente remoção destes ácidos antes do branqueamento reduz, significativamente, o consumo total de reagentes químicos, diminuindo assim o custo operacional do processo.

Em nível industrial, uma etapa ácida a quente já foi sugerida por Maréchal (1993), citado por LACHENAL e CHIRAT (1998). Nesse estudo foram mencionadas condições de pH entre 2 e 3,5, ajustado com H₂SO₄, HCl ou HNO₃, em uma faixa de temperatura de 90 a 110 °C. Em 1996, a etapa de hidrólise ácida a quente (A_{hot}), seletiva para remoção de AHex's, foi definitivamente patenteada por VUORINEN (1994). LACHENAL e CHIRAT (1998), citando outros autores, entre eles HENRICSON (1997), mencionaram que os AHex's são seletivamente removidos em um único estágio, em 2 a 4 horas de reação (pH 3 – 4; temperaturas de 90 - 110 °C). RATNIEKS et al. (1997) recomendam um estágio duplo de hidrólise ácida nas condições de 20' a 120 °C, para o primeiro estágio, e de 40' a 95 °C, para o segundo estágio. De acordo com esses autores, o duplo estágio é vantajoso em relação ao estágio simples para preservar o rendimento da polpa. VUORINEN et al. (1996)

relataram que a hidrólise seletiva dos AHex's durante o estágio A_{hot} mantém o rendimento global da seqüência ECF, tanto para polpas de fibra longa quanto para as de fibra curta.

O espectro no UV dos filtrados do estágio ácido a quente (A_{hot}) não indicou produtos degradados de lignina (LACHENAL e CHIRAT, 1998). Desta forma, admite-se que a queda do número kappa durante a hidrólise ácida não é devido à remoção de lignina, mais sim à degradação dos AHex's presentes nas xilanas. Por outro lado, foi mostrado no Capítulo 1 que, sob as condições do estágio A_{hot}, remove-se parte da lignina residual, mensurada pela lignina Klason insolúvel em meio ácido. A remoção parcial da lignina residual também foi reportada por FURTADO et al. (2000), para polpas de *Eucalyptus globulus*.

Sob condições ácidas, as estruturas de ácido hexenurônico são degradadas, resultando em dois derivados furanosídicos (ácido 2-furanocarboxílico e o 5-carboxil-2-furaldeído) mais ácido fórmico (LINDBERG et al., 1973; TELEMAN et al., 1996). A hidrólise em meio ácido, mesmo que intensificada (1h / 110°C / pH 3,5), não resulta em completa remoção dos AHex's (VUORIEEN et al., 1996). De modo geral, uma etapa de hidrólise ácida eficiente, com remoção de aproximadamente 90% dos grupos de AHex's, reduz significativamente o consumo de reagentes químicos, principalmente para polpas de fibra curta. Comparando a seqüência ODED *versus* (OA_{hot})DED, VUORIEEN et al. (1996) reportaram uma redução de 35,6 e 10,6% do consumo total de dióxido do cloro, para fibras curta e longa, respectivamente. Para a polpa kraft-O₂ de *Eucalyptus* spp., a inserção de um estágio A_{hot} resultou em redução em torno de 38% (RATNIEKS et al., 1997). Valores semelhantes foram reportados por HENRICSON (1997), avaliando o efeito do A_{hot} numa seqüência DEDD para polpa kraft-O₂ de fibra curta.

Apesar das inúmeras vantagens do estágio ácido, especialmente para polpas de fibra curta, existem algumas desvantagens inerentes ao processo que requerem estudos mais aprofundados. Por exemplo, existe sempre o risco de perdas de rendimento e viscosidade nesta etapa, tendo em vista as condições de elevada temperatura em meio ácido. Por outro lado, o estágio ácido requer equipamentos de alto custo, por causa dos longos tempos de reação. A natureza da polpa, incluindo o número kappa e o processo de cozimento, pode afetar significativamente o desempenho do estágio A_{hot}. Essa etapa não traz significativos ganhos de alvura e não afeta, positivamente, a branqueabilidade da polpa. Uma otimização minuciosa dessa etapa, especialmente para polpas kraft de eucalipto, é de grande relevância.

O objetivo deste capítulo foi verificar o efeito do tempo e da temperatura de reação, da consistência do estágio, do tipo de ácido (H₂SO₄, HCl e H₂SO₃) utilizado para o ajuste de pH e do número kappa inicial da polpa kraft-O₂.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Foram utilizadas duas amostras de polpa kraft pré-deslignificadas com oxigênio (Kraft-O₂), originadas de cozimento modificado (*ITC*) da madeira de *Eucalyptus* spp. As principais características das polpas estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Características das amostras de polpa kraft-O₂ industriais

Parâmetros Analisados	Identificação das Amostras	
	A	B
Processo de polpação	ITC	ITC
# kappa	7,1	10,6
Viscosidade, mPa.s	22,3	28,3
Alvura, % ISO	57,0	50,7
DQO da polpa, kg O ₂ /t	4,7	12,5
Perda alcalina, kg NaOH/t	5,4	6,0
Teor cinza, %	0,90	1,14
Conteúdo de metais, g/t	Ca	713
	Mg	35,4
	Mn	9,14
	Fe	11,3
	Cu	0,82

2.2. Métodos

2.2.1. Estágio ácido a quente (A_{hot})

O tratamento de hidrólise ácida foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 100 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após adição de água, para ajuste da consistência desejada, e de ácido suficiente, para ajuste do pH, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostaticado, onde permaneceu sob tempo e temperatura preestabelecidos. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH. A polpa foi lavada, em excesso, com água deionizada e foram coletadas amostras de polpa para análises de número kappa, viscosidade e alvura.

Quadro 2 - Condições gerais utilizadas no estágio A_{hot}

Condições	Estágios de Branqueamento
	A_{hot}
Temperatura, °C	85 - 95
Tempo, min	60 - 160
Consistência, %	3 - 20
pH _{final}	2,0 - 4,2
H ₂ SO ₄ , %	0,46 - 1,20
SO ₂ , %	0,78 - 2,22
HCl, %	0,27 - 0,43

2.2.2. Procedimentos analíticos

Exceto quando explicitamente descrito, os métodos de análises utilizados foram padrões TAPPI, ISO, SCAN e STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, de acordo com o Quadro 3.

Quadro 3 - Parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos

Parâmetros Analisados	Metodologia
Confecção de folhas	TAPPI - 205
Número kappa	TAPPI - 236
Viscosidade	TAPPI - 230
Alvura	ISO - 2469
Perda alcalina	SCAN - C 3073
Teor cinza	TAPPI - 211
Conteúdo de metais	TAPPI - 266
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	STANDARD METHODS – 5.220 C
Compostos de Enxofre Totalmente Reduzidos (TRS)	STANDARD METHODS –4.500-O B

2.2.2.1. Número kappa devido aos ácidos hexenurônico (AHex's)

Para determinação do número kappa devido aos AHex's, foi efetuada uma hidrólise com acetato de mercúrio, de acordo com o procedimento descrito por GELLERSTED e LI (1996). Preparou-se uma folha de 5 g a.s. de polpa lavada, exaustivamente, com água destilada, conforme o método TAPPI – 205. Desta amostra foi retirado 1 g de polpa, que foi extraída com acetona por 12 horas em extrator Soxhlet. Em seguida, a amostra foi hidrolisada com acetato de mercúrio, conforme se segue: 1) desintegrou-se a amostra com 30 ml de água destilada por 1 hora, sob mistura constante; 2) adicionaram-se 30 ml de acetato de mercúrio a 70 mM; 3) manteve-se a reação à temperatura ambiente por 10 minutos, com contínua mistura; e 4) lavou-se a polpa com água e, posteriormente, determinou-se o número kappa. O número kappa devido aos AHex's foi determinado pela diferença entre o número kappa da polpa original e o número kappa da polpa tratada, conforme o procedimento descrito anteriormente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Otimização do estágio ácido a quente (A_{hot})

O potencial de utilização de um estágio ácido em processo de branqueamento depende muito da quantidade de AHex's presentes na polpa. No Quadro 4 observa-se que as polpas A e B apresentaram, respectivamente, 3,6 e 5,0 unidades de número kappa, o que indica alto potencial para utilização do estágio ácido. Estes valores mostram que aproximadamente 50% do número kappa da polpa Kraft-O₂ é devido aos AHex's. Por outro lado, devem ser levadas em conta a DQO e a perda alcalina da polpa, que também influenciam o consumo de produtos químicos e o custo operacional do processo. Estes parâmetros, que estão relacionados com a eficiência de lavagem da polpa em estágios anteriores, também influenciam a viabilidade de um estágio ácido, visto que a maior parte da DQO e da perda alcalina da polpa é lavada nesse estágio e pode retornar, em contracorrente, para o sistema de recuperação. Portanto, como consequência de um estágio A_{hot} , tem-se a redução do número kappa da polpa, o decréscimo da DQO dos filtrados enviados à estação de tratamento de efluente e o incremento do teor de Na^+ e SO_4^- no sistema de recuperação.

Quadro 4 - Conteúdo de AHex's nas polpas kraft-O₂

Parâmetros Analisados	Identificação da Amostra	
	A	B
Número kappa	7,1	10,6
Número kappa após hidrólise com Hg^{2+}	3,5	5,6
Número kappa devido aos AHex's	3,6	5,0
Porcentagem do # kappa	50,7	47,2

3.2. Efeito do pH, da temperatura e do tempo de reação no estágio A_{hot}

Os efeitos do pH, da temperatura e do tempo de reação do estágio A_{hot} no número kappa, na viscosidade, na alvura e no rendimento da polpa estão mostrados nas Figuras de 1 a 5, respectivamente. A seletividade do estágio A_{hot} em várias condições operacionais está apresentada na Figura 6. Os resultados experimentais deste estudo estão descritos no Quadro 1C, do Apêndice C.

A redução do número kappa pelo estágio A_{hot} depende das condições de tempo, de temperatura e do pH de sua reação. Os resultados apresentados nas Figuras 5 e 6 indicam que o estágio A_{hot} é mais eficiente na redução do número kappa, quando efetuado em mais baixos valores de pH, bem como em tempos e temperaturas de reação mais elevados. A redução do número kappa se deve principalmente à hidrólise dos AHex's (Maréchal, 1993, citado por LACHENAL e CHIRAT, 1998), porém, sob as condições do estágio A_{hot} , quantidades significativas de lignina residual também podem ser removidas (FURTADO et al., 2000). Portanto, a redução do número kappa é a melhor forma de calcular a eficiência do estágio A_{hot} .

A maior redução do número kappa traz como consequência perdas de viscosidade e de rendimento (Figuras 3 e 4), além de um ligeiro decréscimo da alvura, em certas condições (Figura 5). As perdas de viscosidade e de rendimento estão associadas à maior taxa de hidrólise dos carboidratos, principalmente das hemiceluloses, por causa da intensificação das condições do estágio A_{hot} . No entanto, o decréscimo de

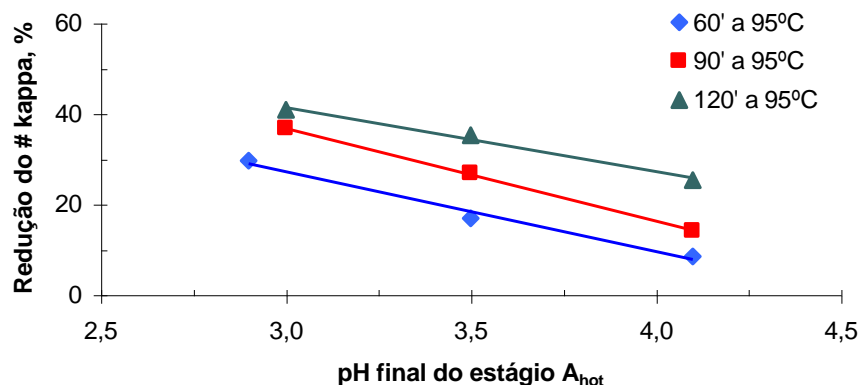


Figura 1 - Eficiência de redução do número kappa no estágio A_{hot} , em função do pH final e do tempo de reação a 95 °C, para a amostra “A”.

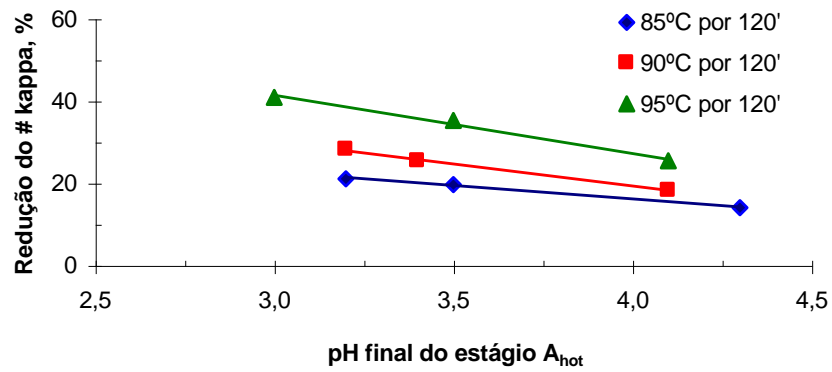


Figura 2 - Eficiência de redução do número kappa no estágio A_{hot}, em função do pH final e da temperatura por 120' de reação, para a amostra "A".

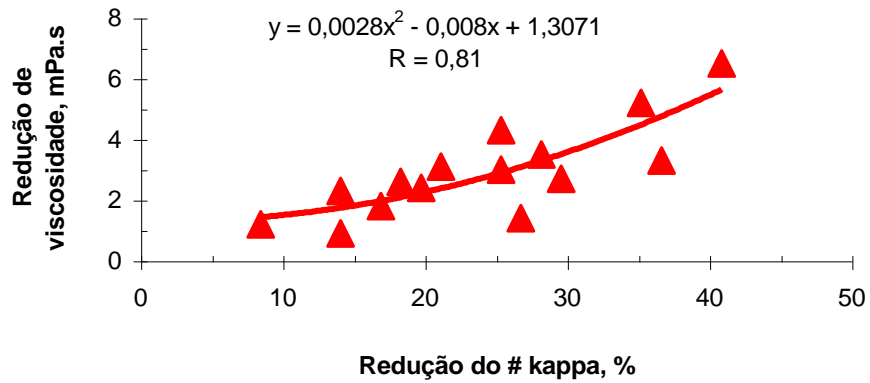


Figura 3 - Redução de viscosidade no estágio A_{hot}, em função da redução do número kappa, da amostra "A".

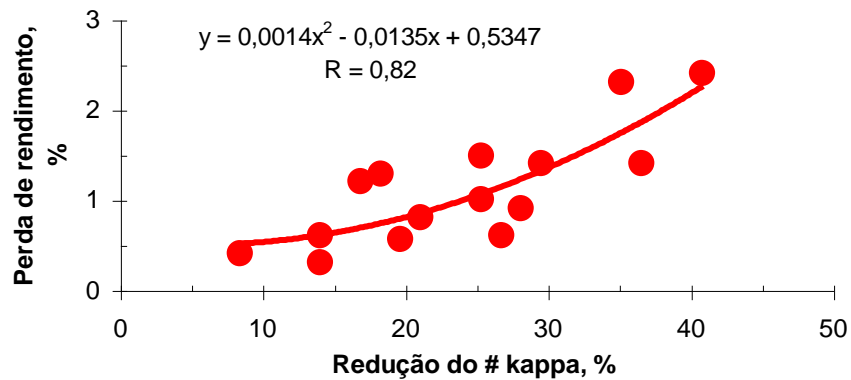


Figura 4 - Perda de rendimento no estágio A_{hot}, em função da redução do número kappa, da amostra "A".

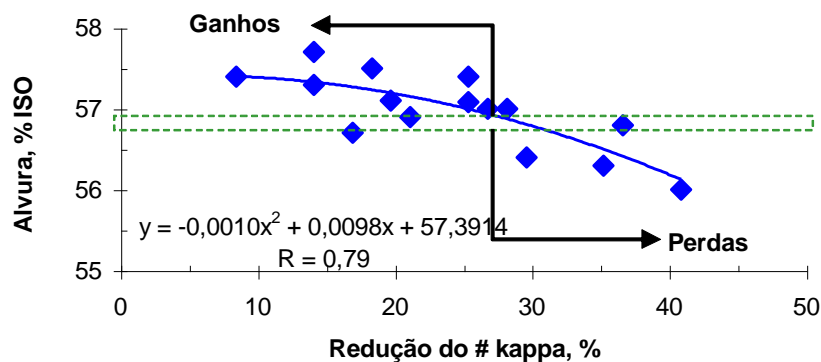


Figura 5 - Comportamento da alvura no estágio A_{hot} , em função da redução do número kappa, da amostra "A".

alvura da polpa indica a ocorrência de alterações nas estruturas dos grupos cromóforos e leucocromóforos remanescentes na polpa após o estágio ácido, como evidenciado no estudo de UCHIDA et al. (1999). A Figura 3 mostra, ainda, que a seletividade do estágio ácido independe das condições utilizadas, mas sim do quanto foi reduzido o número kappa. O mesmo comportamento pode ser visto para a perda de rendimento durante o estágio A_{hot} (Figura 4).

3.3. Efeito da consistência do estágio A_{hot}

As Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, o efeito da consistência na eficiência e na seletividade do estágio A_{hot} . Os resultados experimentais deste estudo estão apresentados no Quadro 2C, do Apêndice C, para a amostra A. Verifica-se que a eficiência de remoção do número kappa não é influenciada, significativamente, pela consistência de reação (Figura 6). No entanto, o estágio ácido mostrou-se mais seletivo quando efetuado em baixa consistência (Figura 7).

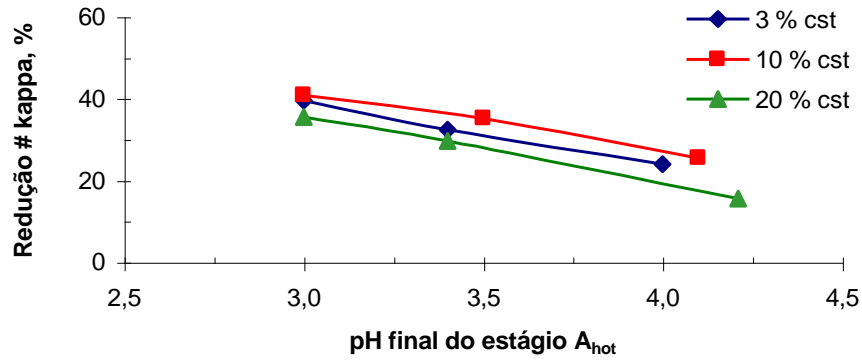


Figura 6 - Eficiência de remoção do número kappa no estágio A_{hot}, em função da consistência, para a amostra “A”.

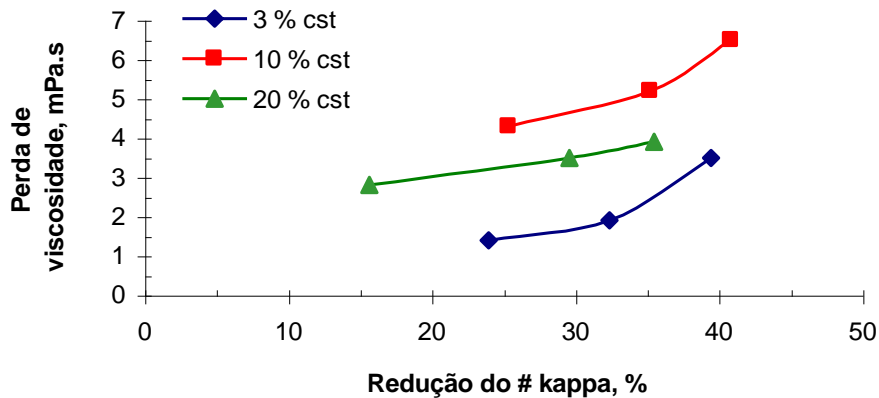


Figura 7 - Efeito da consistência na seletividade do estágio A_{hot}, para a amostra “A”.

3.4. Efeito do tipo de ácido

Na Figura 8 é mostrado o efeito do tipo de ácido (H_2SO_4 , SO_2 e HCl) no desempenho do estágio A_{hot}. Os resultados experimentais deste estudo estão listados no Quadro 3C, do Apêndice C. Observa-se que o ácido sulfúrico resulta em redução do número kappa ligeiramente superior à dos demais ácidos (Figura 8). Esse fato pode ser explicado pela maior força iônica gerada pela presença dos íons SO_4^{2-} . Entretanto, o ácido sulfúrico foi o menos efetivo no alveamento da polpa (Figura 9), causando escurecimento da polpa, nos níveis mais elevados de redução do número kappa. Os maiores ganhos de alvura foram obtidos com o “ácido sulfuroso” (SO_2-H_2O), que tem ação redutora sobre grupos cromóforos

da lignina residual, por causa da formação de bissulfito, como mencionado na equação 1 (INGRUBER, 1985). Entretanto, o maior ganho de alvura obtido com dióxido de enxofre não justifica seu uso, por causa de seu elevado custo em relação aos outros ácidos minerais.

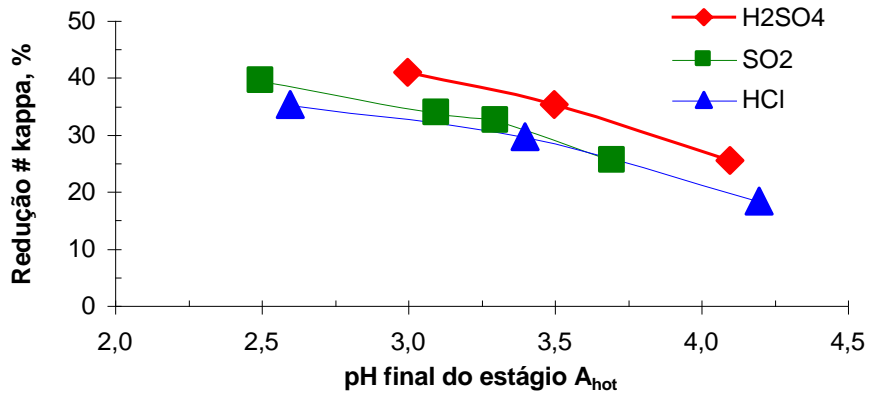
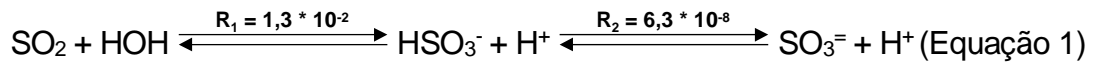


Figura 8 - Redução do número kappa, em função do pH final do estágio A_{hot} (95 °C por 120') e do tipo de ácido, para a amostra "A".



Por outro lado, as elevadas dosagens de dióxido de enxofre requeridas para ajuste de pH dão origem a uma carga significativa de enxofre total reduzido (TRS – Total Reduced Sulfur) como mencionado no Quadro 3C, do Apêndice C. A seletividade do estágio A_{hot} foi influenciada pelo tipo de ácido utilizado, sendo o ácido sulfúrico o que proporcionou menor seletividade (Figura 10).

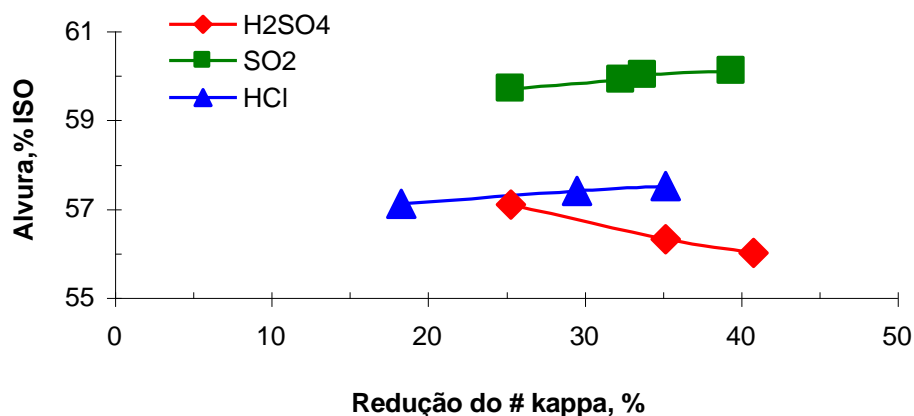


Figura 9 - Comportamento da alvura no estágio A_{hot} (95 °C a 120') realizado com três tipos de ácido, em função da redução do número kappa, para a amostra "A".

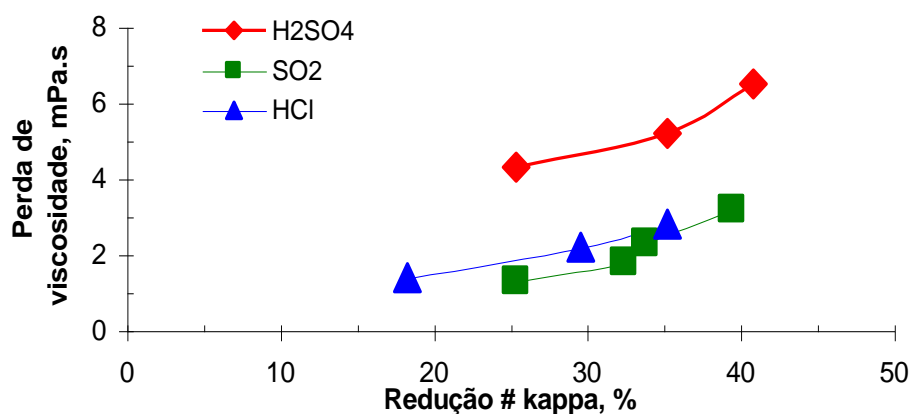


Figura 10 - Perda de viscosidade durante estágio A_{hot} (95 °C a 120'), em função da redução do número kappa e do tipo de ácido, para a amostra "A".

3.5. Efeito do número kappa da polpa kraft- O_2

O efeito do número kappa inicial da polpa e do tipo de ácido (H_2SO_4 e SO_2) no desempenho do estágio A_{hot} está mostrado nas Figuras de 11 a 14. Os resultados experimentais deste estudo estão descritos no Quadro 4C, do Apêndice C. Foram utilizadas duas amostras de polpa kraft- O_2 (A e B), com valores de número kappa de 7,1 e 10,6, respectivamente. O requerimento de ácido sulfúrico pelas duas polpas para atingir valores de pH entre 2,5 e 4,5 está apresentado na Figura 11. A amostra de maior número kappa (B) e maior perda

alcalina (Quadro 1) consumiu maior carga de ácido sulfúrico que a amostra A, para um mesmo valor de pH final. Por exemplo, para o pH final de 3,5 as polpas A (# kappa 7,1) e B (# kappa 10,6) consumiram 5,9 e 8,7 kg H₂SO₄/t de polpa, respectivamente.

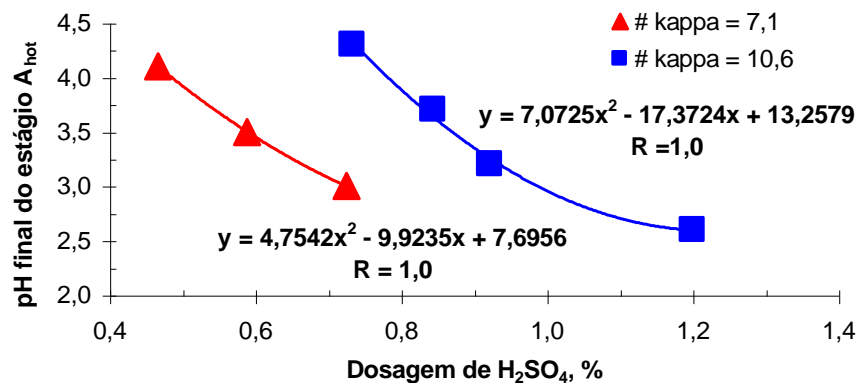


Figura 11 - Valores de pH final do estágio A_{hot}, em função do consumo de ácido sulfúrico, para duas polpas com diferentes números kappa.

Independentemente do tipo de ácido utilizado para ajuste de pH, a eficiência de remoção do número kappa no estágio A_{hot} foi ligeiramente maior para a polpa de maior número kappa (amostra B), isto é, a amostra que continha um maior conteúdo inicial de AHex's (Figura 12).

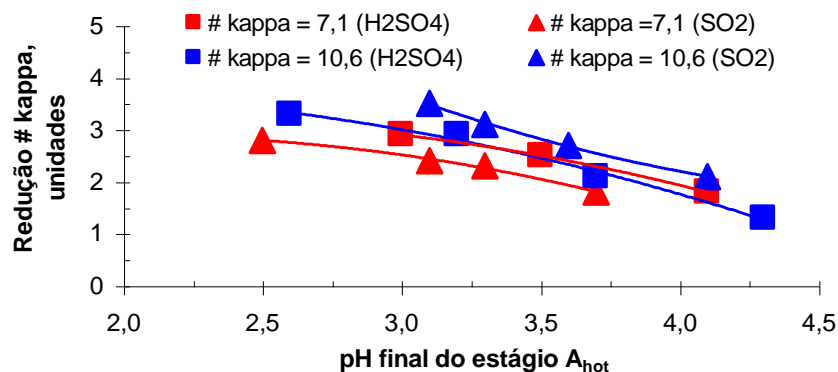


Figura 12 - Eficiência de redução do número kappa, em função do pH final do estágio A_{hot} (95 °C por 120') e do tipo de ácido, para duas polpas com diferentes números kappa.

Esses resultados evidenciam que condições mais severas de tempo e temperatura seriam desejáveis para a amostra B, tendo em vista o seu maior conteúdo de AHex's. Os resultados apresentados na Figura 13 (Quadro 5C, Apêndice C) confirmam a hipótese de que a amostra que contém mais AHex's (amostra B) requer tempos de reação mais longos que a amostra A, para atingir um mesmo nível de eficiência de redução de número kappa. Nota-se que apesar do acréscimo no tempo de reação a polpa de maior número kappa apresenta maior viscosidade para uma mesma remoção de número kappa (Figura 14). Geralmente, quando em processos estáveis, as polpas kraft-O₂ de maior viscosidade são originadas por polpas marrons de maior número kappa. É conhecido e citado na literatura especializada que valores mais elevados de número kappa na polpa marrom resultam em maior rendimento de polpação (COLODETTE et al., 1995). Portanto, com a finalidade de minimizar o impacto do estágio A_{hot} no rendimento global da linha de fibra e na viscosidade final da polpa branqueada, é recomendável que se aplique o estágio A_{hot} em polpas de maior número kappa.

O estágio ácido realizado com dióxido de enxofre resultou em significativo ganho de alvura para ambas as amostras de polpa, devendo ser mencionado que este ganho intensificou com o aumento da eficiência de redução do número kappa. Contrariamente, quando foi utilizado o ácido sulfúrico o ganho de alvura foi insignificante e inversamente proporcional à

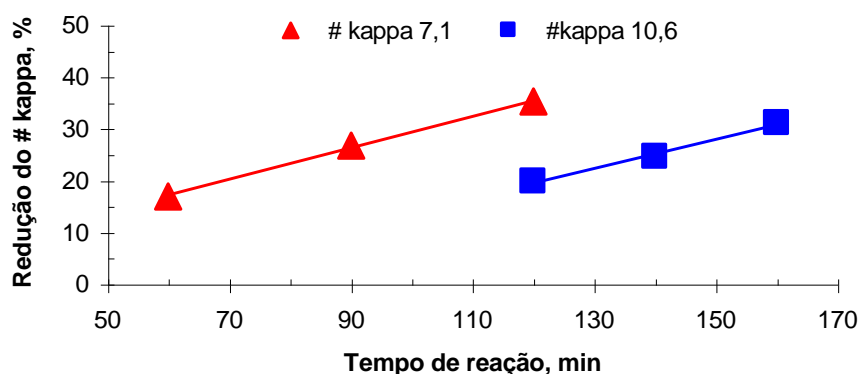


Figura 13 - Efeito do tempo de retenção do estágio A_{hot} (pH_f 3,5 a 95 °C) na redução do número kappa, para duas polpas com diferentes números kappa.

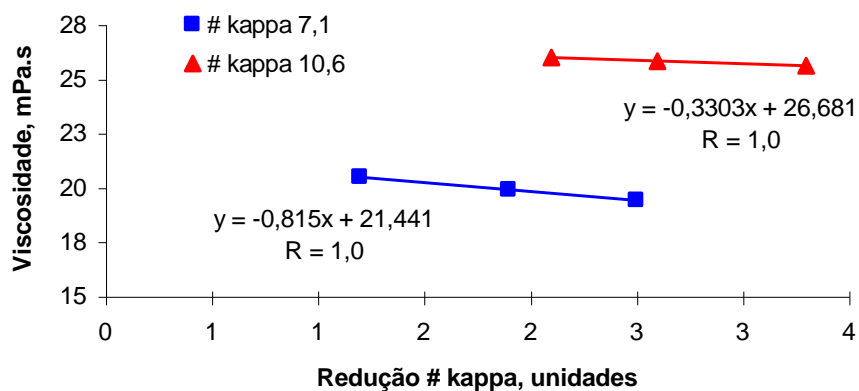


Figura 14 - Coeficiente de correlação entre redução do número kappa e viscosidade após estágio A_{hot} (60-160'; pH_f 3,5 a 95 °C), para duas amostras com diferentes números kappa.

eficiência de redução do número kappa. O impacto do estágio ácido na alvura foi mais significativo para a amostra B, que possuía maior número kappa e menor alvura inicial (Quadro 1), independentemente do tipo de ácido utilizado para ajuste de pH (Figura 15).

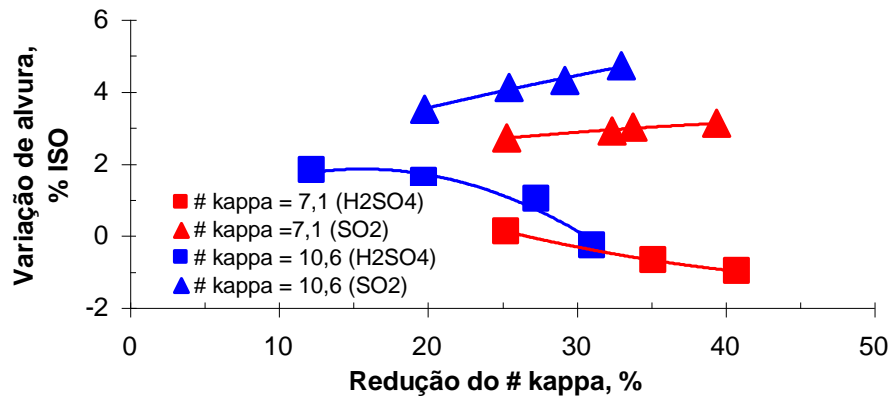


Figura 15 - Variação de alvura em função da redução do número kappa e do tipo de ácido utilizado no estágio A_{hot} (95 °C por 120'), para duas polpas com diferentes números kappa.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo foi investigado o efeito das variáveis operacionais no desempenho do estágio A_{hot} , incluindo o efeito do pH, da temperatura, do tempo de reação, do tipo de ácido (H_2SO_4 , HCl e H_2SO_3) usado no ajuste de pH e do número kappa das polpas kraft- O_2 . As principais conclusões deste estudo foram:

1. A redução do número kappa, da viscosidade e do rendimento no estágio A_{hot} aumenta com a diminuição do pH e com o aumento do tempo e da temperatura de reação.
2. Dentro dos limites avaliados, a seletividade do estágio A_{hot} , teve boa correlação com a redução do número kappa, independentemente do pH (2,5 - 4,0) e da temperatura (85 – 95 °C) utilizados.

3. A eficiência do estágio A_{hot} não é afetada, significativamente, pela consistência de reação, mas a seletividade é maior para baixa consistência.

4. A eficiência do estágio A_{hot} não é influenciada pelo tipo de ácido a um dado pH. No entanto, maiores seletividades e maiores valores de alvuras são alcançados com o ácido sulfuroso.

5. As polpas com maior número kappa requerem condições mais severas no estágio A_{hot} para alcançar níveis desejáveis de redução de número kappa.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

COLODETTE, J.L., BRITO, A.S.C., FILHO, A.C.O. Deslignificação intensiva com oxigênio: uma alternativa para aumentar o rendimento da linha de fibra. **O Papel**, São Paulo, n. 9, p. 40-47, set. 1995.

EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (APHA/ AWWA/ WEF). **Standard Methods**. 20. ed., 1998.

FURTADO, F.P., EVTUGUIN, D.V., GOMES, T.M. Effect of the acid stage in ECF bleaching on Eucalyptus globulus kraft pulp bleachability and strength. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2000, Montreal. **Proceedings...** Montreal: Poster Presentations, 2000, Jun. 27 – 30, v. 1, p. 111–114.

- GELLERSTEDT, G., LI, J. HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research.**, v. 294, p. 41-51, 1996.
- HENRICSON, K., AHL Stage – A new bleaching stage for kappa reduction and metal profile control. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Proceedings...** Orlando, Mar. 9-13, 1997.
- INGRUBER, O.V. Sulfite pulping cooking liquor and the four bases. **Pulp and Paper Manufacture**, 3. ed. Quebec, CPPA, v. 4, p. 3-23, 1985.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **International Standard**. ISO, 1994.
- LACHENAL, D., CHIRAT, C. High temperature ClO₂ bleaching of kraft pulp. MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM, 1998. **Proceedings...** 1998, p.95-98.
- LINDBERG, B., LÖNNGREN, J. e THOMPSON, J.L. Degradation of polysaccharides containing uronic acid residues. **Carbohydrate Research.**, v.28, p.351-357, 1973.
- PCT. International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty.**
In: VUORINEN, T., BUCHERT, J., TELEMAN, A., TENKANEN, M. (Ed.)
Method for removal of hexenuronic acid groups in cellulose pulp by heat treatment.
PCT/FI95/00566. October 12, 1995 (International Filing Date). April 25, 1996 (International Publication Date).
- RATNIEKS, E., FOELKEL, C., SACON, V., SAUER, M.J. Improved Eucalyptus pulp bleachability via high temperature acid treatment. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Proceedings...** Orlando, Mar. 9-13, 1997.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **Testing Committee**. Estolcomo: SCAN W9: 1989.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.
- 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. **Carbohydrate Research**, v. 280, p. 197-208, 1996.

UCHIDA, Y., MIURA, T., IWASAKI, M. Acid treatment under pressurized oxygen gas. In: PULPING CONFERENCE, 1999, Orlando. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1999. v. 1, p. 317-322.

VUORINEN, T., BURCHERT, J., TELEMAN, A., TENKANEN, M., FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, D.C. **Proceedings...**: Washington, 1996, Apr. 14-18, v.1, p.43-51.

CAPÍTULO 3

PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO COM ESTÁGIO DE HIDRÓLISE ÁCIDA A QUENTE (A_{hot}) PARA POLPA KRAFT-O₂ DE *Eucalyptus* spp.

1. INTRODUÇÃO

As etapas de polpação e de branqueamento afetam a química dos carboidratos da polpa kraft. O efeito mais significativo é observado nas hemiceluloses, que são parcialmente solubilizadas e modificadas. Segundo SJÖSTRÖM (1993), dentre as hemiceluloses da madeira de eucalipto, as xilanas são as mais importantes. Estas, por sua vez, são modificadas durante a etapa de polpação pela conversão parcial dos grupos de ácido 4-*O*-metil-D-glucurônico (AMeGlc's) em grupos de ácido 4-deoxihex-4-enurônico (ácidos hexenurônicos - AHex's), via β -eliminação de metanol (BUCHERT et al., 1997a).

Durante o branqueamento da polpa kraft, uma fração dos reagentes químicos que promovem o ataque eletrofílico em meio ácido (cloro, dióxido de cloro, ozônio, perácidos etc.) é consumida pelos resíduos de AHex's, que contêm uma dupla ligação (VUORINEN et al., 1996; BUCHERT et al., 1995). Os grupos

de AHex's também reagem com permanganato e são contabilizados na medição do número kappa das polpas. TELEMAN et al. (1996) mencionaram que os AHex's são convertidos principalmente em ácido 2-furanocarboxílico, ácido fórmico e 5-carboxi-2-furaldeído durante a hidrólise ácida. Os AHex's são hidrolisados muito mais rapidamente que outras estruturas de carboidratos, sob condições ácidas. Simultaneamente, o número kappa da polpa decresce (VUORINEN et al., 1997) e o consumo de produtos químicos no branqueamento subsequente podem ser reduzidos (VUORINEN et al., 1996). Desta forma, uma eficiente remoção dos AHex's antes do branqueamento reduz o custo operacional desta fase do processo.

A principal vantagem da remoção dos grupos de AHex's no branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free*) é a redução do consumo de reagentes químicos, em específico de dióxido de cloro. A implantação de uma etapa de hidrólise seletiva (A_{hot}) em fábricas com limitações na produção de dióxido de cloro torna-se mais atrativa, visto que uma nova planta de dióxido de cloro requer alto investimento. No branqueamento TCF (*Total Chlorine Free*), as vantagens da hidrólise seletiva dos grupos de AHex's podem ainda ser mais pronunciadas. A eficiência e a seletividade dos reagentes químicos derivados do oxigênio (H_2O_2 , O_3 , perácidos) são negativamente influenciadas pela presença dos metais de transição (Mn, Cu, Fe, Co etc.) na polpa. O estágio ácido, além de solubilizar os metais, diminui os sítios com capacidade quelante da polpa (AHex's), facilitando a remoção dos metais. Segundo DEVENYNS e CHAUVEHEID (1997), a dupla ligação adjacente ao grupo de ácido carboxílico (-COOH), na molécula de AHex, aumenta a sua afinidade pelos metais, em relação ao seu precursor MeGlcA. A transformação de grupos de ácido glicurônico em ácido hexenurônico, portanto, é o motivo pelo qual as polpas kraft têm maior afinidade por metais de transição do que as polpas mecânicas e as polpas provenientes de cozimentos ácidos.

A hidrólise ácida da polpa kraft tende a aumentar a sua estabilidade de alvura, especialmente quando branqueada por processos TCF, com base no uso de oxigênio e peróxido de hidrogênio. Esses produtos químicos não reagem com os AHex's, que são importantes causadores da reversão de alvura em polpa TCF (BUCHERT et al., 1997b). Por outro lado, a oxidação destes resíduos pelo ozônio, por exemplo, promovem a formação de ácido oxálico (VUORINEN et al., 1996; ELSANDER et al., 1997). Esses, por sua vez, em função do pH, são ionizados e na presença de cálcio podem formar depósitos de oxalato de cálcio, de difícil remoção, nos equipamentos de lavagem do branqueamento (COSTA et al., 1999). Tal fato ocorre, principalmente, nas plantas de branqueamento com maior grau de fechamento de circuito.

Vários autores mencionam que a adição do estágio A_{hot} para remoção dos AHex's, previamente ao branqueamento, pode ser de grande interesse para produção de polpa kraft branqueadas pelos processos ECF e TCF, especialmente polpas originadas de madeira de fibra curta, que contêm quantidades significativas desses ácidos. Os produtos da hidrólise dos AHex's são menos reativos do que as ligninas e os próprios AHex's. Portanto, o estágio

de hidrólise pode ser inserido previamente a um estágio D_0 , sem a lavagem entre os estágios (VUORINEN et al., 1996).

A remoção de AHex's da polpa previamente ao branqueamento ECF, de polpas de fibra curta, tem impacto significativo no consumo de dióxido de cloro (COSTA et al., 1999). Por outro lado, o uso de ozônio e de peróxido de hidrogênio em processo ECF, para minimizar o consumo de dióxido de cloro, já está muito bem documentado na literatura (COLODETTE et al., 1999; CALDAS et al., 2000).

O objetivo deste capítulo foi avaliar várias seqüências de branqueamento alternativas, visando minimizar o consumo de dióxido de cloro, reduzir o custo e minimizar o impacto ambiental do processo de branqueamento ECF de polpa kraft- O_2 de *Eucalyptus* spp., tendo como referência a seqüência D(EOP)DD. As alternativas avaliadas incluíram o uso intensivo de peróxido de hidrogênio, do estágio ácido a quente (A_{hot}), do estágio de dioxidação a quente (D_{hot}) e do estágio de ozonólise da polpa. Os resultados foram quantificados com base no custo total de reagentes, nas propriedades da polpa e nas características dos efluentes gerados em cada seqüência.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Foram utilizadas amostras de polpas kraft pré-deslignificadas com oxigênio (Kraft- O_2), originadas de cozimento modificado (*Isotermal Cooking* –

ITC) da madeira de *Eucalyptus* spp. As principais características das polpas estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Características da polpa industrial

Parâmetros Analisados		Polpa Kraft-O ₂
Número kappa		8,3
AHex's, mmol/kg ^[13]		38,8
Viscosidade, mPa.s		19,2
Alvura, % ISO		49,0
DQO da polpa, kg O ₂ /t		26,0
Perda alcalina, kg NaOH/t		11,0
Teor cinza, % base polpa seca		1,53
Conteúdo de metais, g/t	Ca	1.258
	Mg	38,7
	Mn	8,80
	Fe	24,4
	Cu	0,11

2.2. Métodos

2.2.1. Plano experimental

A aplicação de estágios de hidrólise ácida a quente convencional (A_{hot}) ou na presença de dióxido de cloro (D_{hot}), ozônio (Z) e de peróxido de hidrogênio atmosférico (P) ou pressurizado (PO) na seqüência referência D(EOP)DD deu origem às seguintes seqüências alternativas: D(EOP)D(PO), D(EO)D(PO), D_{hot} (EOP)D(PO), A_{hot} D(EOP)D(PO), A_{hot} D(EOP)D, A_{hot} (EOP)D(PO), A_{hot} Z(EOP)DP e A_{hot} D(ZE)D.

2.2.2. Branqueamento das polpas

2.2.2.1. Estágio ácido a quente (A_{hot})

O tratamento de hidrólise ácida foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 100 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após a adição de água, para ajuste da consistência, e de ácido sulfúrico suficiente, para ajuste do pH, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em

forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 140' a 95 °C. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH, DQO, cor e AOX. A polpa foi lavada com 9 m³/t de água deionizada e foram coletadas amostras de polpa para análises de número kappa, viscosidade, alvura.

2.2.2.2. Branqueamento com ozônio em média consistência

O tratamento com ozônio em média consistência foi efetuado em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, acoplado a um gerador e a compressor de ozônio (*Ozone Cart*), com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Foi aplicada uma carga de ozônio fixo de 3,33 kg/t. Para isto, foi estabelecido um fluxo de oxigênio através do *Ozone Cart*, para atingir a faixa de concentração de

Quadro 2 - Condições gerais de branqueamento

Estágios	Principais Condições				
	A _{hot} /D _{hot}	D ₀ /D ₁ ou D ₂	Z	E/(EO)/(EOP) ^{1/}	P/(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10
Tempo, min	140	40 / 150	33	15 + 70	120 / 60
Temperatura, °C	95	50 / 75	50	85	90 / 102
pH inicial (± 0,2)	3,5	2,6 – 5,0	2,7	11,5	11,5
NaOH, %	-	0/0,06 - 0,36	-	0,89 – 1,22	0,44 – 0,88
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	-	-	0,167 ^{2/}	0,167
H ₂ SO ₄ , %	1,4 / 1,0	-	0,33 – 0,17	-	-
H ₂ O ₂ , %	-	-	-	0 ou 0,33	0,11 – 1,33
O ₃ , %	-	-	0,33	-	-
ClO ₂ , %	0 / 0,363	0,085 – 1,48	-	-	-

^{1/} Pressão de 200 kPa realizada com oxigênio nos primeiros 15 minutos de reação.

^{2/} Adição de sulfato de magnésio apenas para a seqüência A_{hot}Z(EOP)DP.

ozônio de 4,65%. A polpa foi colocada no reator na consistência de 10% e aquecida até a temperatura desejada. O residual de ozônio foi coletado em solução de KI 5% e titulado por iodometria. O consumo de ozônio foi calculado pela diferença entre o ozônio aplicado e o residual titulado. Imediatamente após o tratamento com ozônio, a polpa foi extraída em álcali (E). A mistura foi mantida por 85 minutos a 85°C, de acordo com as condições apresentadas no Quadro 2. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para

análises de pH, DQO, cor e AOX. A lavagem da polpa foi efetuada com 9 m³/t. Amostras de polpa foram removidas para determinação do número kappa, da viscosidade e da alvura. À composição dos estágios de ozonização e extração denominou-se (ZE).

2.2.2.3. Extração alcalina reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP)

A extração reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP) foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. A polpa foi colocada no reator na consistência de 10% e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de hidróxido de sódio, de peróxido de hidrogênio e de oxigênio. Foi utilizado oxigênio para pressurizar o sistema até 200 kPa. A mistura foi mantida por 85 minutos a 85°C e a pressão foi decrescida para zero ao término de 15 minutos. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH, DQO, cor, AOX e residual de peróxido de hidrogênio. A lavagem da polpa foi efetuada com 9 m³/t. Amostras de polpa foram removidas para determinação do número kappa, da viscosidade e da alvura.

2.2.2.4. Branqueamento com peróxido de hidrogênio atmosférico (P)

O tratamento de peroxidação da polpa foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 50 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após adição de água, para ajuste da consistência, e adição de hidróxido de sódio, para ajuste do pH, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 120 minutos a 90 °C. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH final, DQO, cor, AOX e peróxido de hidrogênio residual. A polpa foi lavada com 9 m³/t de água deionizada e foram coletadas amostras de polpa para análises do número kappa, da viscosidade e da alvura. Para análise de OX, foi removida

uma amostra do último estágio da seqüência $A_{hot}Z(EOP)DP$ com alvura próxima de $90 \pm 0,2\%$ ISO.

2.2.2.5. Branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado (PO)

Esta etapa foi realizada num reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. A polpa foi colocada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de H_2O_2 , NaOH e O_2 ao sistema, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida sob a pressão estabelecida pelo tempo determinado. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH, DQO, cor, AOX e residual de peróxido de hidrogênio. A lavagem da polpa foi efetuada com $9 m^3/t$. Amostras de polpa foram removidas para determinação do número kappa, da viscosidade e da alvura. Para análise de OX, foi removida uma amostra do último estágio das seqüências $D(EOP)D(PO)$, $D(EO)D(PO)$, $D_{hot}(EOP)D(PO)$, $A_{hot}D(EOP)D(PO)$ e $A_{hot}(EOP)D(PO)$ com alvura próxima de $90 \pm 0,2\%$ ISO.

2.2.2.6. Branqueamento com dióxido de cloro (D_0 , D_1 e D_2)

Estes estágios foram efetuados em sacos de polietileno, com amostras de 50 – 100 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Para o estágio D_0 , o pH inicial foi previamente ajustado com ácido sulfúrico e, posteriormente, adicionado dióxido de cloro. Para os estágios D_1 e D_2 , quando necessário, foi adicionado hidróxido de sódio, antes da adição do dióxido de cloro. O requerimento de hidróxido de sódio para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em saco de polietileno, a suspensão foi pré-aquecida em forno de microondas, até a temperatura desejada, e transferida para um banho termostatizado, onde foi mantida pelo tempo estabelecido. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH final, DQO, cor, AOX e residual de dióxido de cloro. As amostras de polpa foram removidas, após lavagem com

9 m³/t, para análises do número kappa, da viscosidade e da alvura. Para análise de OX, foi removida uma amostra do último estágio das seqüências D(EOP)DD, A_{hot}D(EOP)D e A_{hot}D(ZE)D, com alvura próxima de 90 ± 0,2% ISO.

2.2.3. Procedimentos analíticos

Exceto quando explicitamente descrito, os métodos de análises utilizados foram padrões TAPPI, ISO, SCAN, ABNT, STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, DIN e PTS, como descrito no Quadro 3.

Quadro 3 - Parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos

Parâmetros Analisados	Método
Confecção de folhas	TAPPI - 205
Número kappa	TAPPI - 236
Teor cinza	TAPPI - 211
Conteúdo de metais	TAPPI - 266
Viscosidade	TAPPI - 230
Alvura	ISO - 2469
Halogêneos Orgânicos (OX)	PTS – RH : 012/90
Halogêneos Orgânicos Adsorvíveis (AOX)	DIN - 38414
Perda alcalina	SCAN – C 3073
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	STANDARD METHODS – 5220 C
Cor	STANDARD METHODS – 2120 C

2.2.3.1. Conteúdo de ácidos hexenurônicos (AHex's)

Preparou-se uma folha de 5 g a.s. de polpa lavada, exhaustivamente, com água deionizada, conforme método TAPPI - 205. Nesta, foi medido o número kappa e retirado 1 g de amostra para hidrolisar com acetato de mercúrio, conforme as seguintes etapas: 1) desintegrar amostra com 30 ml de água destilada por 60 minutos, sob mistura constante; 2) adicionar 30 ml de acetato de mercúrio a 70 mM; 3) manter a reação à temperatura ambiente por 10 minutos, em contínua mistura; e 4) lavar, exhaustivamente, a polpa com água deionizada e determinar o número kappa após hidrólise com Hg²⁺. Segundo

GELLERSTEDT e LI (1996) e LI e GELLERSTEDT (1997), a diferença entre os números kappa antes e após a hidrólise da polpa com Hg^{2+} indica o consumo de $KMnO_4$ dado ao AHex.

2.2.3.2. Reversão de alvura

Os valores de reversão de alvura foram quantificados pela diferença entre a alvura da polpa, após o branqueamento e após o envelhecimento acelerado em estufa a 105 ± 2 °C por 18 horas. Antes de ser colocada em estufa, a amostra foi acondicionada em sala aclimatizada por mais de 24 h.

2.2.3.3. Consumo dos reagentes químicos para alvura de 90% ISO

No último estágio de cada seqüência, foi realizado um teste exploratório com três ou mais cargas de produtos químicos. Desta forma, foi encontrada a carga de produto químico a ser aplicada no último estágio do branqueamento de cada seqüência, por meio de uma equação de correlação, necessária para atingir exatamente 90% ISO. Assim, com esta carga, o último estágio foi repetido com uma massa (> 150 g) suficiente para realizar testes físico-mecânicos na polpa branqueada. A única exceção foi a seqüência $A_{hot}Z(EOP)DP$, na qual as cargas foram variadas no estágio de dioxidação, portanto no penúltimo estágio.

2.2.3.4. Preparo dos filtrados para análise de DQO, cor e AOX

A fração líquida de cada estágio das seqüências avaliadas foram filtradas em membrana de porosidade, na faixa de 0,8 a 1,2 micrometros. Posteriormente, os parâmetros DQO, cor e AOX foram determinados, de acordo com os procedimentos listados no Quadro 3, no efluente, combinado em partes iguais de cada estágio para as seqüência avaliadas.

2.2.3.5. Análise estatística

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. Além da comparação das médias, foram determinados coeficientes de correlação entre variáveis inter-relacionadas, pelo *software Excel for Windows*.

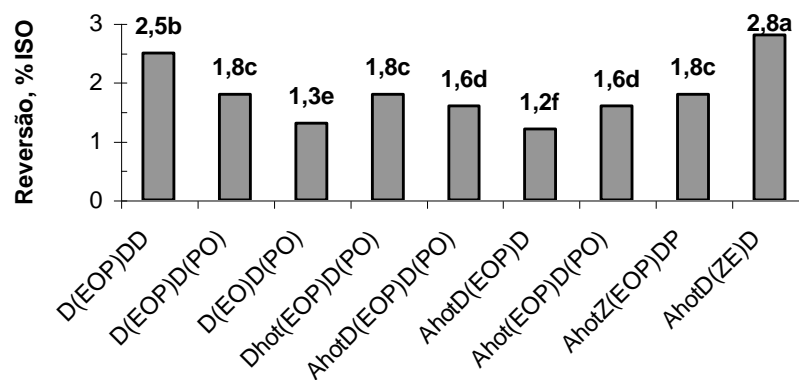


Figura 4 - Reversão de alvura (105 °C/18 h) da polpa branqueada, pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura de $90 \pm 0,2\%$ ISO. As médias comparadas entre colunas veja as demais, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

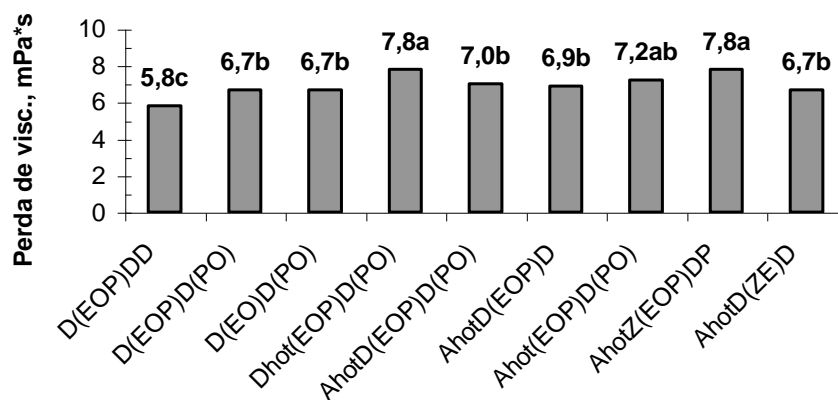


Figura 5 - Perda de viscosidade durante o branqueamento da polpa pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura de $90 \pm 0,2\%$ ISO. As médias comparadas entre colunas veja as demais, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Consumo e custos dos reagentes químicos

No Quadro 4 estão apresentados, resumidamente, os consumos de reagentes químicos requeridos pelas várias seqüências avaliadas para obter alvura de 90% ISO. Os resultados experimentais, estágio por estágio, das seqüências de branqueamento avaliadas estão descritos nos Quadros de 1D a 9D, do Apêndice D, e os custos dos reagentes químicos utilizados nos cálculos estão no Quadro 10D, do Apêndice D.

Os custos dos reagentes químicos de branqueamento das várias seqüências, em relação à seqüência-referência D(EOP)DD, são mostrados na Figura 1. Verifica-se que todas as seqüências avaliadas apresentam menor custo de reagentes do que a seqüência-referência para atingir alvura de 90 % ISO, exceto a seqüência D(EOP)D(PO). Nota-se que à seqüência-referência foi atribuído o custo de 100%. Nas seqüências com estágio A_{hot} , foi considerado como crédito no cálculo dos custos o hidróxido de sódio (proveniente da perda alcalina da polpa), tendo em vista a possibilidade de reutilização do filtrado desta etapa no processo. Foi considerada também a possibilidade de reduzir, pela

metade, o consumo de água industrial, bem como a redução da geração de efluente, mediante o fechamento parcial do circuito até o estágio (EOP), nas seqüências $A_{hot}(EOP)D(PO)$ e $A_{hot}Z(EOP)DP$, além do crédito referente ao hidróxido de sódio. As

Quadro 4 - Consumo dos reagentes químicos necessários nas seqüências avaliadas para atingir alvura de 90% ISO

Seqüências Avaliadas	Carga Consumida dos Principais Reagentes Químicos (kg/t) ^{1/}						
	ClO ₂	H ₂ O ₂	O ₃	O ₂	H ₂ SO ₄	NaOH	MgSO ₄ .7H ₂ O
D(EOP)DD	18,76	3,33	-	3,33	11,00	11,67	-
D(EOP)D(PO)	10,56	9,23	-	6,66	10,00	18,88	1,67
D(EO)D(PO)	10,85	6,66	-	6,66	10,00	16,65	1,67
$D_{hot}(EOP)D(PO)$	8,49	8,98	-	6,66	10,00	18,88	1,67
$A_{hot}D(EOP)D(PO)$	8,49	6,66	-	6,66	16,00	19,42	1,67
$A_{hot}D(EOP)D$	17,29	3,33	-	3,33	15,11	11,65	-
$A_{hot}(EOP)D(PO)$	8,45	13,33	-	6,66	14,00	20,87	1,67
$A_{hot}Z(EOP)DP$	8,96	6,66	3,33	3,33	17,33	20,54	3,33
$A_{hot}D(ZE)D$	13,68	-	3,33	-	16,22	16,66	-

^{1/} Nota:

- D(EOP)DD *versus* D(EOP)D(PO), fator de substituição de 1,39 kg ClO₂/kg H₂O₂.
- D(EOP)DD *versus* D(EO)D(PO), fator de substituição de 2,38 kg ClO₂/kg H₂O₂.
- Efeito do D_{hot} , comparando as seqüências D(EOP)D(PO) *versus* $D_{hot}(EOP)D(PO)$, igual à redução de 2,42 kg ClO₂/t (10,56 – 8,49 = 2,07 kg ClO₂/t somados ao decréscimo da carga de H₂O₂ de 0,25 kg/t, reportado como dióxido de cloro pelo fator de substituição de 1,39 kg ClO₂/kg H₂O₂).
- Efeito do A_{hot} , comparando as seqüências D(EOP)D(PO) *versus* $A_{hot}D(EOP)D(PO)$, igual à redução de 5,64 kg ClO₂/t (10,56 – 8,49 = 2,07 kg ClO₂/t somados ao decréscimo da carga de H₂O₂ de 2,57 kg/t, reportado como dióxido de cloro pelo fator de substituição de 1,39 kg ClO₂/kg H₂O₂).

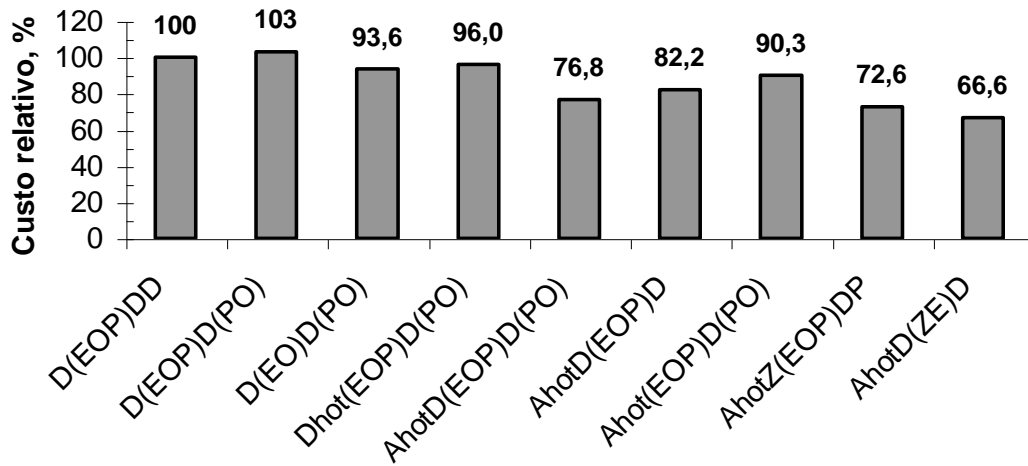


Figura 1 - Custo dos reagentes químicos de branqueamento de várias seqüências em relação ao da seqüência-referência D(EOP)DD, para obtenção de alvura de $90 \pm 0,2$ % ISO.

seqüências de menor custo relativo foram aquelas com um estágio de hidrólise ácida a quente, o que é explicado pela redução do número kappa a um baixo custo de reagentes químicos deste estágio.

A substituição de dióxido de cloro por peróxido de hidrogênio mostrou-se pouco efetiva na redução do custo de reagentes químicos (Figura 1). Comparando as seqüências D(EOP)DD *versus* D(EOP)D(PO), tem-se um fator de substituição de 1,39 kg $\text{ClO}_2/\text{kg H}_2\text{O}_2$ (Quadro 3). Foi observado, também, que a adição de peróxido de hidrogênio apenas no último estágio da seqüência apresentou resultados superiores, D(EO)D(PO) *versus* D(EOP)D(PO). Este fato mostra que a melhor posição de adição de peróxido de hidrogênio se dá no último estágio da seqüência de branqueamento; nestas condições, o fator de substituição aumenta para 2,38 kg $\text{ClO}_2/\text{kg H}_2\text{O}_2$, D(EOP)DD *versus* D(EO)D(PO), como mostrado no Quadro 3.

A hidrólise dos AHex's, concomitante ao primeiro estágio de dioxidação (D_{hot}) da seqüência, mostrou-se também pouco efetiva na redução do custo operacional de branqueamento (Figura 1). Como mostrado no Quadro 3, a adição do estágio D_{hot} resultou em uma redução de aproximadamente 2,42 kg ClO_2/t , D(EOP)D(PO) *versus* D_{hot} (EOP)D(PO). Por outro lado, a inserção de um estágio A_{hot} completo na seqüência reduziu o consumo em 5,64 kg ClO_2/t , D(EOP)D(PO) *versus* A_{hot} D(EOP)D(PO), resultando em um custo operacional de 76,8% do valor da referência. Porém, essa seqüência apresenta cinco estágios de branqueamento, enquanto a seqüência que contém o estágio D_{hot} tem apenas

quatro. Portanto, o D_{hot} tem como vantagem, em relação ao estágio A_{hot} , o menor custo de instalação, em virtude da não-necessidade de um elemento de lavagem entre os estágios A_{hot} e D_0 (A_{hot} versus D_{hot}).

A partir da seqüência $A_{hot}D(EOP)D(PO)$, derivaram-se duas outras alternativas $A_{hot}D(EOP)D$ e $A_{hot}(EOP)D(PO)$ com quatro estágios, ou seja, que apresentam o mesmo número de etapas de lavagem que a referência. Estas alternativas apresentaram custo operacional de branqueamento inferior ao da referência. Ao comparar as duas seqüências, verificaram-se vantagens e desvantagens. A seqüência $A_{hot}D(EOP)D$ sem o estágio (PO) apresenta menor custo operacional que a seqüência sem o estágio D_0 , $A_{hot}(EOP)D(PO)$. Este fato deve-se, principalmente, ao menor consumo de hidróxido de sódio pela seqüência $A_{hot}D(EOP)D$. Entretanto, essa seqüência exige um consumo total de dióxido de cloro relativamente alto, isto é, 17,3 kg ClO_2/t (Figura 2), dando origem a uma polpa com maior nível de OX e um efluente mais carregado em AOX. Entretanto, essa seqüência exige investimentos na planta química e na estação de tratamento de efluente, tendo em vista uma futura expansão da produção para 1 milhão tsa/ano. Nestas condições, a planta química instalada de 32 t/dia seria capaz de fornecer apenas 12,4 kg ClO_2/t para uma produção de 1 milhão tsa/ano. Desta forma, para a seqüência $A_{hot}D(EOP)D$ é necessário o investimento na geração de dióxido de cloro, já que o seu consumo específico gira em torno de 17,3 kg ClO_2/t (Figura 2). A mesma linha de raciocínio pode ser aplicada para a estação de tratamento de efluentes industriais, que também é nos dias de hoje, um gargalo da produção. Uma futura expansão da produção geraria um maior volume de efluente, além de uma maior carga de DQO/dia a ser tratada, gerando também uma necessidade de investimento na estação, com o objetivo de atingir os parâmetros legislados. Por outro lado, a seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$ apresenta um consumo específico de dióxido de cloro relativamente baixo, apenas 8,5 kg ClO_2/t (Figura 2), e oferece a possibilidade de fechamento parcial do circuito de filtrados do branqueamento, com minimização dos custos relativos à captação de água e ao tratamento dos efluentes. Portanto, a principal vantagem da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$ seria a ampliação da produção, sem a necessidade de investimentos na planta de dióxido de cloro e na estação de tratamento de efluentes.

Outras duas alternativas que utilizam o estágio A_{hot} e também um estágio de ozonólise incluem as seqüências $A_{hot}Z(EOP)DP$ e $A_{hot}D(ZE)D$. Nestes casos, a ozonólise é localizada em duas posições diferentes da seqüência, isto é, no primeiro ou no segundo estágio de oxidação, com 3,33 kg O_3/t de polpa. Ambas as seqüências apresentaram menor custo de branqueamento que a referência e, de modo geral, apresentaram menor custo do que as demais seqüências. A seqüência $A_{hot}Z(EOP)DP$, apesar de apresentar cinco estágios de lavagem e, portanto, maior custo de investimento, permite o fechamento parcial dos circuitos de filtrados de

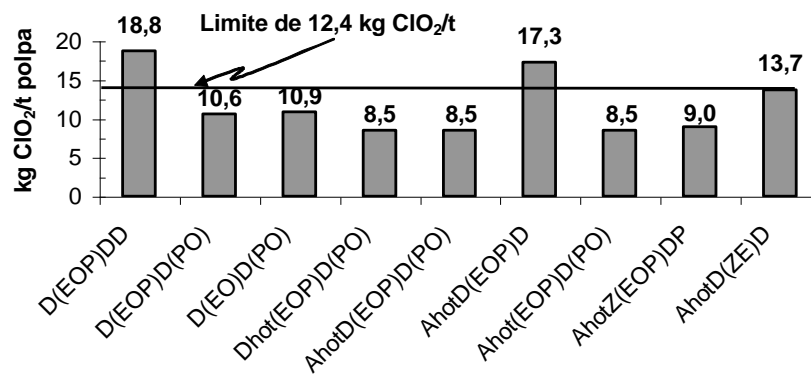


Figura 2 - Consumo específico de dióxido de cloro pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura $90 \pm 0,2\%$ ISO.

lavagem e apresenta consumo específico de dióxido de cloro de apenas 9 kg ClO_2/t (Figura 2). Portanto, é uma alternativa que não necessita de investimentos na geração de dióxido de cloro e na estação de tratamento de efluentes. Por outro lado, a seqüência $A_{hot}D(ZE)D$ apresenta consumo de dióxido de cloro (13,7 kg ClO_2/t) acima da capacidade da planta (Figura 2), mas de baixo custo operacional de branqueamento (Figura 1), e geração de efluente acima da capacidade da planta. Desta forma, a melhor seqüência depende de uma visão global de toda a fábrica, do custo de investimentos, bem como das tendências mercadológicas e dos parâmetros ambientais.

3.2. Características químicas da polpa branqueada

Os principais parâmetros da qualidade da polpa branqueada estão apresentados no Quadro 11D, no Apêndice D. A seqüência-referência,

D(EOP)DD, foi a que demandou maior dosagem de dióxido de cloro e, por isto, resultou em polpa branqueada com o maior conteúdo de OX, isto é, 120 g Cl⁻/t polpa (Figura 3). As seqüências D(EOP)D(PO), D(EO)D(PO), D_{hot}(EOP)D(PO) e A_{hot}D(EOP)D(PO) resultaram em polpas com valores estatisticamente semelhantes de OX e menores que 60 g Cl⁻/t, em razão da substituição de parte do dióxido de cloro por peróxido de hidrogênio e, ou, pelo estágio de hidrólise dos AHex's. Tal fato mostra que estes ácidos contribuem para a formação de organoclorados na polpa branqueada. A

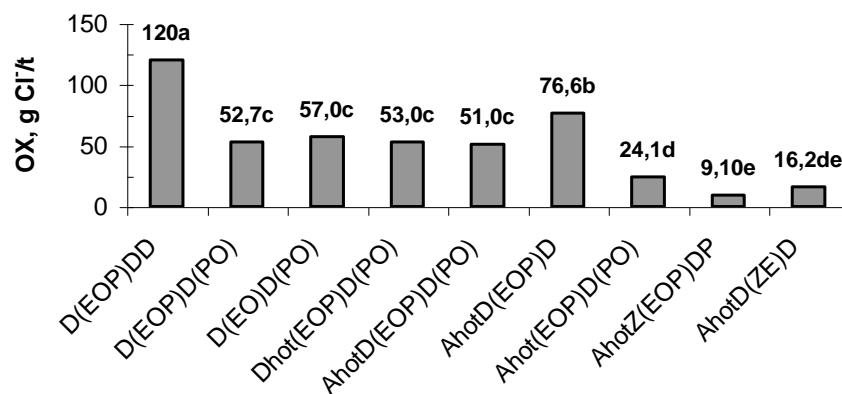


Figura 3 - Conteúdo de organoclorados (OX) na polpa branqueada pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura $90 \pm 0,2$ % ISO. As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

redução do conteúdo destes compostos indesejáveis é mais uma das grandes vantagens da inserção de um estágio A_{hot} na seqüência de branqueamento, podendo, assim, atender a nichos de mercado mais exigentes quanto a este parâmetro. O efeito do A_{hot} no conteúdo de OX da polpa pode ser visto mais nitidamente, comparando as seqüências D(EOP)DD *versus* A_{hot}D(EOP)D. O consumo de dióxido de cloro é apenas 1,47 kg ClO₂/t menor na seqüência com o estágio A_{hot} (Figura 2), enquanto o conteúdo de OX é 36,2 % (43,4 mg Cl⁻/t) menor nesta seqüência (Figura 3) e estatisticamente diferenciado. A seqüência A_{hot}(EOP)D(PO) apresenta valores ainda mais baixos de OX na polpa, podendo ser considerada ECF-light (< 30 g Cl⁻/t). Estes valores são explicados pelo somatório dos efeitos da inserção de um estágio A_{hot}, da eliminação do estágio D₀ e da substituição parcial da carga de dióxido de cloro por peróxido de hidrogênio. A polpa branqueada pela seqüência A_{hot}Z(EOP)DP apresentou o

menor valor de organoclorados, diferenciado estatisticamente em virtude do uso de ozônio (3,33 kg O₃/t), que reduziu significativamente o conteúdo de lignina da polpa, entrando no primeiro estágio de dioxidação. O número kappa após os estágios A_{hot}Z(EOP) foi de 2,1 unidades. A outra seqüência, com ozonólise no segundo estágio de branqueamento, A_{hot}D(ZE)D, apresentou conteúdo de OX superior e igual estatisticamente à seqüência A(EOP)D(PO). Este fato pode ser explicado pela localização da etapa de ozonólise na seqüência e pelo maior consumo de dióxido de cloro necessário para atingir 90% ISO de alvura.

Os resultados de reversão de alvura apresentados na Figura 4 indicam, por meio da análise estatística, que a polpa branqueada pela seqüência-referência apresenta menor estabilidade de alvura que as branqueadas pelas seqüências alternativas, exceto pela seqüência A_{hot}D(ZE)D. Comparando a seqüência-referência com as D(EOP)D(PO) e D(EO)D(PO), tem-se o efeito da adição de uma maior carga de peróxido de hidrogênio no último estágio de branqueamento. Verifica-se que existe redução da reversão de alvura, estatisticamente comprovada, em virtude do aumento da concentração de peróxido de hidrogênio em meio alcalino no último estágio de branqueamento, D(EOP)D(PO) *versus* D(EO)D(PO). Tal fato é explicado pela eficiência do H₂O₂/HO⁻ na remoção de estruturas do tipo carbonilas presentes na polpa, as quais são fontes de instabilidade de alvura. Segundo GRATZL (1990), em meio alcalino, essas estruturas são passíveis de ataque nucleofílico por ânions hidroperóxido (HOO⁻).

O estágio A_{hot} mostra o efeito significativo no incremento da estabilidade de alvura da polpa branqueada, D(EOP)DD *versus* A_{hot}D(EOP)D. Essa tendência tem sido relatada na literatura para polpas de fibras longas (BUCHERT et al., 1997a). A inserção de um estágio de ozonólise da polpa gera um incremento significativo na instabilidade de alvura da polpa, principalmente quando não seguida de algum estágio alcalino que contém peróxido de hidrogênio, A_{hot}Z(EOP)DP *versus* A_{hot}D(ZE)D.

A perda de viscosidade durante branqueamento (Figura 5) relaciona-se com a seletividade de cada seqüência de branqueamento, já que elas foram comparadas para 90 ± 0,2% ISSO, e com as propriedades físico-mecânicas. Os valores de perda de viscosidade durante o branqueamento mostram, por meio da análise estatística, que a seqüência-referência foi a mais seletiva dentre as

avaliadas. Tal fato é explicado pela maior seletividade da dioxidação em relação à hidrólise ácida a quente, ozonólise e peroxidação. As seqüências alternativas apresentaram perdas de viscosidade semelhantes durante o branqueamento, da ordem de 6,7 a 7,8 mPa.s, enquanto a referência perdeu apenas 5,8 mPa.s.

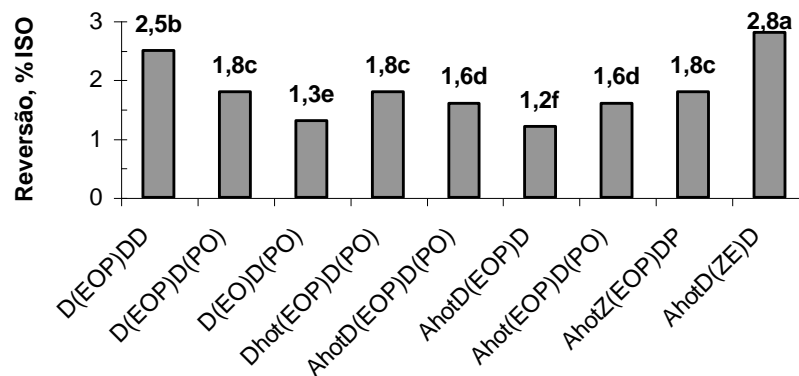


Figura 4 - Reversão de alvura (105 °C/18 h) da polpa branqueada, pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura de $90 \pm 0,2\%$ ISO. As médias comparadas entre colunas veja as demais, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

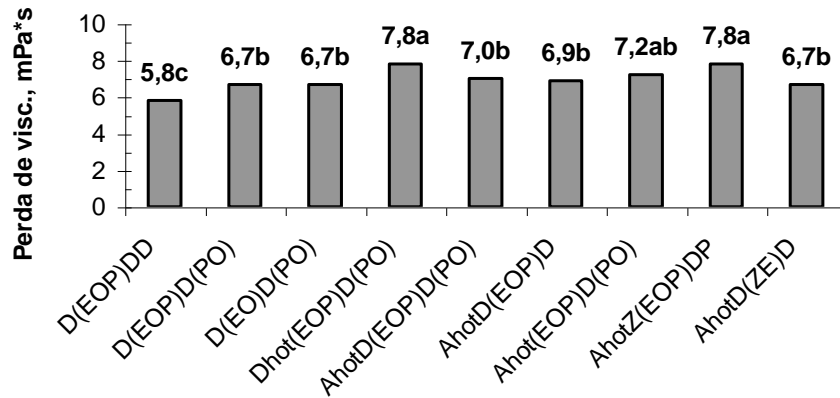


Figura 5 - Perda de viscosidade durante o branqueamento da polpa pelas várias seqüências avaliadas, para obtenção de alvura de $90 \pm 0,2\%$ ISO. As médias comparadas entre colunas veja as demais, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

3.3. Características físico-mecânicas da polpa branqueada

Neste trabalho, as principais características físico-mecânicas das polpas branqueadas pelas seqüências avaliadas, para o índice de tração fixo, são apresentadas no Quadro 12D, do Apêndice D. Este índice de tração foi escolhido dentro da faixa, em que se tem o ponto de máximo do índice de rasgo das polpas branqueadas pelas diferentes seqüências alternativas, como pode ser evidenciado na Figura 6. As equações referentes a cada equação, o coeficiente de correlação, o índice de tração máximo, bem como o índice de rasgo máximo, estão apresentados no Quadro 2D, do apêndice D. Para as seqüência avaliadas, o valor de índice de tração de 70 N.m/g está dentro da faixa em que se tem os maiores valores de índice de rasgo, ou seja, existe uma tendência de redução do índice de rasgo, caso seja intensificado o refino.

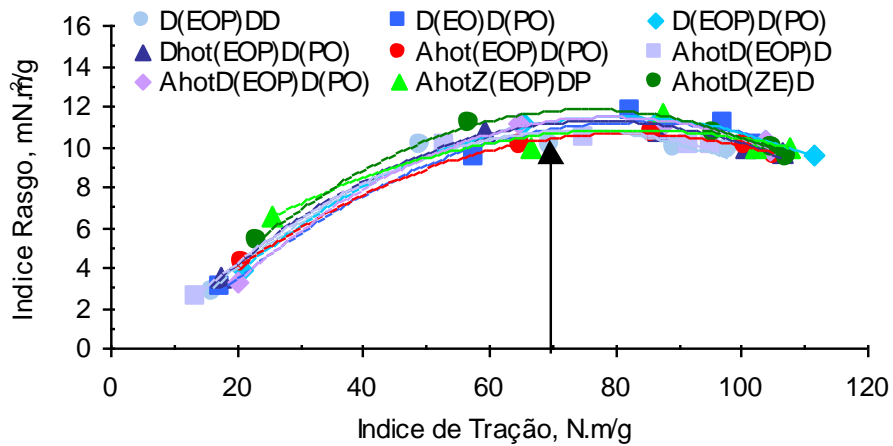


Figura 6 - Comportamento do índice de rasgo, em função do índice de tração, para atingir o índice de tração 70 N.m/g.

Um dos principais parâmetros geralmente observados para polpas voltadas para o mercado de papéis de imprimir e escrever é o consumo de energia de refino para um índice de tração 70 N.m/g, preestabelecido (Figura 7). A seqüência-referência D(EOP)DD, apresentou valores significativamente superiores aos das seqüências avaliadas, exceto para a seqüência

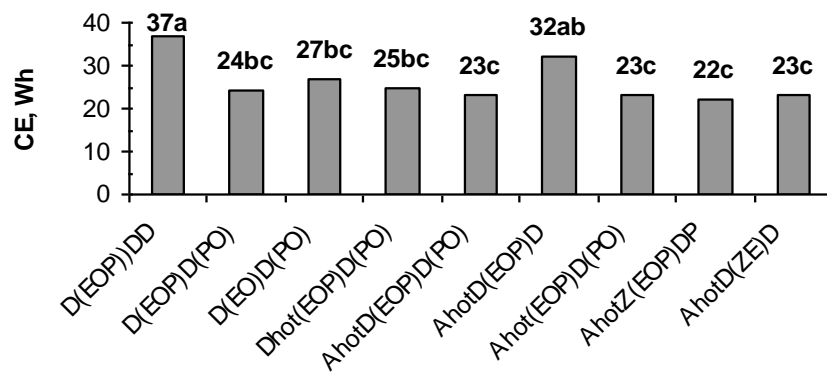


Figura 7 - Consumo de energia (CE) de refino, para as seqüências avaliadas, para atingir o índice de tração 70 N.m/g. As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

A_{hot}D(EOP)D. Este fato pode ser explicado pela presença de duas etapas alcalinas, com exceção para as seqüências A_{hot}D(EOP)D e A_{hot}D(ZE)D. Provavelmente, a fibra pode estar mais suscetível aos efeitos primários de refino,

por causa da ação das condições alcalinas em temperaturas elevadas, diminuindo a integridade da parede celular das fibras. Tal fato leva a um maior incremento de resistências dependentes do contato fibra-fibra e do número das ligações de hidrogênio, como índice de tração, índice de estouro etc. Desta forma, outro fator de grande importância na evolução do grau de refino da polpa (refinabilidade) deve-se à constituição química das polpas branqueadas. Assim, polpas com maior conteúdo de hemicelulose apresentam maior refinabilidade (RATNIEKS e FOELKEL, 1996). Para as seqüências com ozonólise da polpa pode-se cogitar, também, a presença de grupos funcionais (carbonila ou carboxila), que podem conferir à polpa maior potencial de ligação entre fibras adjacentes. Este fato explica a maior refinabilidade da polpa originada da seqüência $A_{hot}D(ZE)D$, que mesmo com apenas uma etapa alcalina apresentou valores estatisticamente diferenciados da referência e semelhantes às seqüências alternativas com duas etapas alcalinas.

Como conseqüência da intensidade de refino para atingir o índice de tração 70 N.m/g e da constituição química da polpa branqueada pelos diferentes processos, tem-se o comportamento de sua drenabilidade (Figura 8). Excluindo as seqüências com ozonólise da polpa e para um índice de tração fixo, a polpa branqueada pela seqüência-referência apresentou valores de resistência à drenabilidade estatisticamente superior ($^{\circ}SR = 36$) aos das demais seqüências. Este fato está coerente com a menor intensidade de refino requerida pelas seqüências alternativas, quando comparada como a de $D(EOP)DD$, tida como referência. É importante observar que para um mesmo índice de tração a seqüência $A_{hot}D(EOP)D$ apresentou valores estatisticamente menores de $^{\circ}SR$, conseqüentemente resultou em boa drenabilidade. Este parâmetro é de grande importância, pois afeta diretamente a velocidade e, portanto, na produção das máquinas. Tendência semelhante pode ser observada para os valores de CSF (*Canadian Standard Freeness*) que são apresentados no Quadro 12D, do Apêndice D.

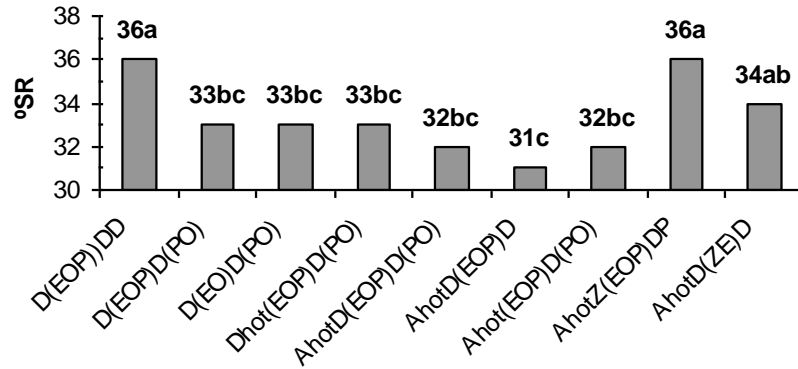


Figura 8 - Valores de drenabilidade (°SR), das seqüências avaliadas, para atingir o índice de tração 70 N.m/g. As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

A Figura 9 mostra o decréscimo do volume específico (*bulk*) das polpas, em função do índice de tração sem refino. Quanto à produção de polpas *tissue*, uns dos principais parâmetros a serem considerados são o volume específico aparente (VEA) e o índice de tração sem refino (RATNIEKS e FOELKEL, 1996). Neste estudo, verifica-se que as polpas branqueadas pelas seqüências alternativas apresentam valores ligeiramente inferiores de VEA, em relação aos da polpa-referência, exceto para a

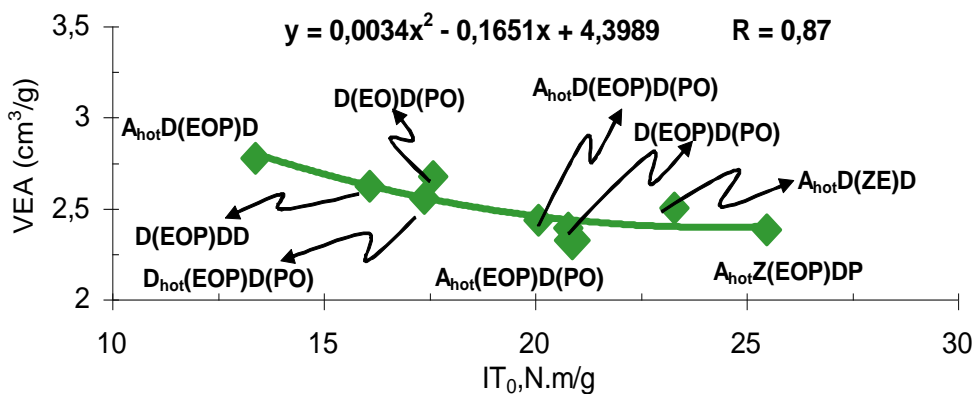


Figura 9 - Correlação entre o volume específico aparente (VEA) e índice de tração das seqüências avaliadas, para polpas sem refino.

seqüência AhotD(EOP)D, provavelmente por causa do efeito de um maior colapsamento das fibras e do afrouxamento da estrutura da fibra,

proporcionando sua maior flexibilidade. Um valor de coeficiente de correlação alto, conforme mostrado na Figura 9, é um indicativo de uma boa consistência dos resultados para as polpas das diferentes seqüências alternativas avaliadas. As seqüências com menor índice de tração e maior valor de VEA são desejáveis para produção de polpas voltadas para o mercado de papéis *tissue*.

3.4. Características do efluente das seqüências avaliadas

Os principais parâmetros da qualidade do efluente são apresentados no Quadro 11D, no Apêndice D. Os parâmetros DQO, DBO₅ e cor foram mensurados no efluente combinado de cada seqüência. Este efluente teve como origem a mistura de partes iguais do filtrado de cada estágio da seqüência. Observa-se na Figura 10 que a DQO do efluente combinado do branqueamento foi mais elevada para a seqüência A_{hot}D(EOP)D(PO). Valores intermediários foram encontrados para as seqüências D(EOP)D(PO), D(EO)D(PO) e D_{hot}(EOP)D(PO), enquanto valores próximos da referência foram observados para as seqüências com ozônio, A_{hot}Z(EOP)DP e A_{hot}D(ZE)D. Os valores de DQO dos filtrados de branqueamento apresentaram alta correlação ($R > 0,92$) com os rendimentos

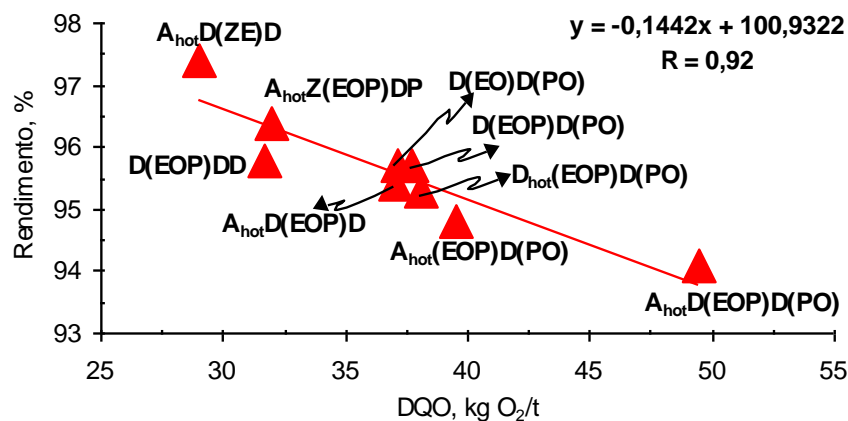


Figura 10 - Correlação entre o rendimento e a DQO dos filtrados combinados das seqüências avaliadas.

do branqueamento. Tal correlação permitiu determinar, para as seqüências estudadas, que 1% de perda de rendimento no branqueamento corresponde a uma DQO em torno de 6,8 kg O₂/t de polpa. Outros trabalhos com seqüências

ECF reportaram relações significativamente maiores da ordem de 11 kg O₂/t para cada 1% de rendimento perdido (SÜSS e FILHO, 1997). Esta diferença pode estar relacionada com o maior nível de oxidação em que se encontra a matéria orgânica presente nos filtrados originados das seqüências de branqueamento avaliadas neste trabalho, em relação aos valores da literatura. Além do rendimento, a DQO também correlaciona-se com a cor do efluente, como mostrado na Figura 11.

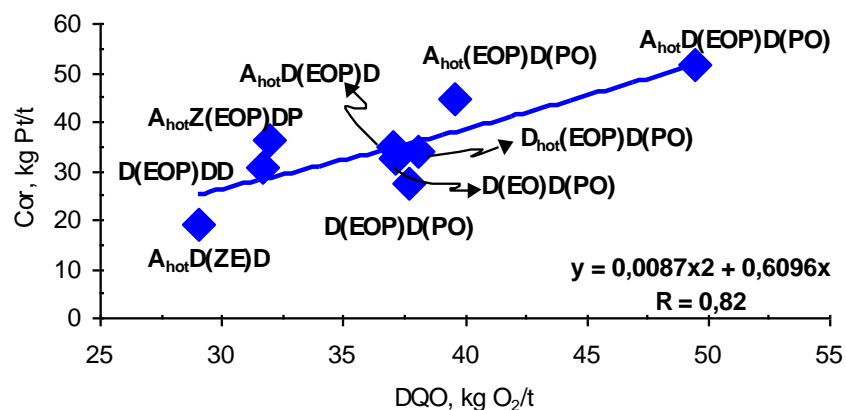


Figura 11 - Correlação entre a DQO e a cor dos efluentes combinados das seqüências avaliadas.

A tratabilidade ou biodegradabilidade do efluente pode ser expressa pela relação entre seus valores de DBO₅ e DQO. Quanto maior essa relação, maior a biodegradabilidade do efluente para uma mesma DQO, ou seja, o efluente apresenta uma maior fração de orgânicos biodegradáveis. Um dos principais parâmetros de qualidade do efluente, que correlaciona com a sua biodegradabilidade (DBO₅/DQO), é o seu conteúdo de organoclorados (AOX). Os resultados da Figura 12 indicam boa correlação ($R > 0,90$) entre esses parâmetros para as seqüências avaliadas. Nota-se que as seqüências alternativas resultaram em efluentes de maior biodegradabilidade do que a referência, sendo os efluentes das seqüências com ozônio, A_{hot}Z(EOP)DP e A_{hot}D(ZE)D, os mais biodegradáveis.

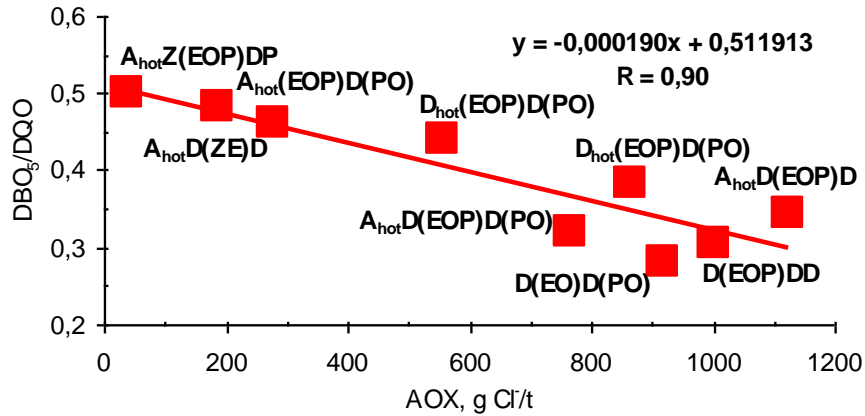


Figura 12 - Correlação entre a biodegradabilidade (DBO_5/DQO) do efluente e o conteúdo de AOX nos filtrados gerados pelas seqüências avaliadas.

Na Figura 13 está a relação entre o conteúdo de organoclorados ligados, quimicamente, na polpa (OX) e a quantidade de AOX presente nos filtrados combinados do branqueamento. Verifica-se que, à medida que o dióxido de cloro é substituído por hidrólise dos AHex's e, ou, por peróxido de hidrogênio e ozônio, reduz-se, concomitantemente, o conteúdo de OX na polpa e AOX no efluente. Nota-se que existe boa correlação entre os parâmetros de OX na polpa e de AOX no efluente.

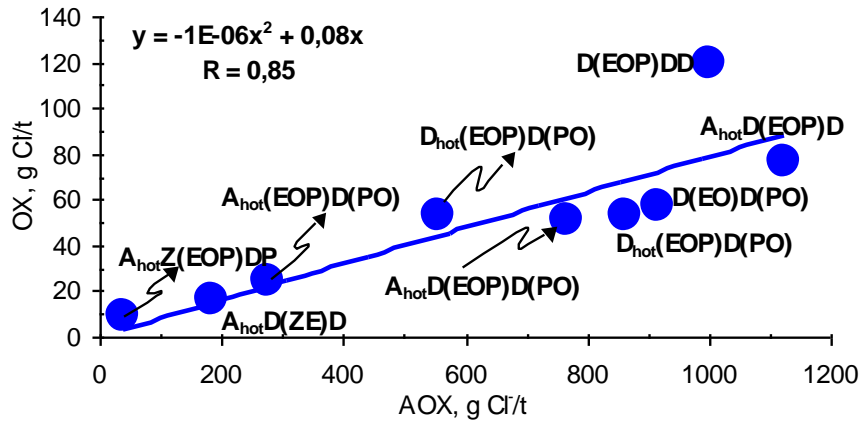


Figura 13 - Correlação entre OX e AOX gerados na polpa e nos efluentes, respectivamente para as seqüências avaliadas.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo foram avaliadas várias seqüências de branqueamento alternativas, objetivando minimizar o consumo de dióxido de cloro, reduzir o custo e minimizar o impacto ambiental do processo de branqueamento em relação à seqüência D(EOP)DD. As alternativas avaliadas incluíram o uso intensivo de peróxido de hidrogênio, do estágio ácido a quente (A_{hot}), do estágio de dioxidação a quente (D_{hot}) e do estágio de ozonólise da polpa. As principais conclusões deste estudo foram:

1. As alternativas mais viáveis de branqueamento envolvem a aplicação de um estágio A_{hot}, sendo a seqüência mais atrativa a A_{hot}(EOP)D(PO).

2. A inserção de um estágio A_{hot} , seqüência $A_{hot}D(EOP)D(PO)$, resultou em uma redução de 5,64 kg ClO_2/t , enquanto o estágio D_{hot} , seqüência $D_{hot}(EOP)D(PO)$, resultou em uma economia de apenas 2,42 kg ClO_2/t , em relação à referência, $D(EOP)D(PO)$.

3. Em comparação com o estágio D_{hot} , o A_{hot} apresenta as vantagens adicionais de facilitar o fechamento parcial do circuito de águas e de melhorar, significativamente, a qualidade do efluente do branqueamento, além da possibilidade de reduzir a reposição de hidróxido de sódio na fábrica.

4. Quando o peróxido de hidrogênio é intensivamente usado no processo de branqueamento, o fator de substituição é da ordem de 1,39 kg $ClO_2/kg H_2O_2$.

5. O estágio A_{hot} e o uso intensivo de peróxido de hidrogênio melhoram a estabilidade de alvura da polpa branqueada.

6. O uso intensivo de peróxido de hidrogênio, do estágio A_{hot} , e de ozônio no branqueamento melhora a refinabilidade da polpa. Tais alternativas, não afetam a qualidade de polpa.

7. A qualidade do efluente do branqueamento, medida pela carga orgânica (DQO) e pela biodegradabilidade, é melhorada quando são utilizadas tais alternativas de branqueamento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT**. NBR 1997-2000.

BUCHERT, J., LAINE, J., TENKANEN, M., VUORINEN, T., VILKARI, L. Characterization of uronic acids during kraft and superbatches pulping. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal, Canada. **Proceedings...** Montreal: Oral presentation, M3-1 - M3-3, 1997a.

BUCHERT, J., BERGNOR, E., LINDBLAD, G., VILKARI, L., EK, M. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. **Tappi Journal**, v.80, n.6, p.165-171, 1997b.

BUCHERT, J., TELEMAN, A., HARJUNPÄÄ, V., TENKANEN, M., VILKARI, L., VUORINEN, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi Journal**, v.78, n.11, p.125-130, 1995

CALDAS, P.G., CARNEIRO, C.J.G., MANFREDI, V. Industrial evaluation for continuous production of ECF pulp at Bahia Sul Celulose. In: 2000 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2000, June 27-30, Canada. **Proceedings...** Canada: Poster presentations, 2000. p.235–239.

- COLODETTE, J.L., SHAH, P., BRITO, A.C., SALVADOR, E. Alternative Method to apply in ECF Bleaching: The Z3 Technology. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, v.2, 1999, Orlando. **Proceedings...** Orlando, 1999. 741p.
- COSTA, M.M., CORREIA, F.M., BISSIAT, J.I., MOLINAR, P. Estudos de solubilização química de incrustações no estágio D₂ da seqüência ECF - D₀E₀D₁D₂. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL CONFERENCE, 1999, São Paulo. **Anais...** [s.n.], São Paulo, 1999.
- DEVENYNS, J., CHAUVEHEID, E. Uronic acids and metals control. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal. **Proceedings...** Montreal: Oral presentation, M5-1 - M5-4, 1997.
- ELSANDER, A., GELLERSTEDT, G., EK, M. Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM, 1997, San Francisco, USA. **Proceedings...** San Francisco, 1997. p.63-66.
- GELLERSTEDT, G., LI, J. HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, v.294, p.41-51, 1996.
- GERMAN STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER, WASTE WATER AND SLUDGE. **Deutsche Norm** Alemanha: DIN 38 414-S 18, Nov. 1989.
- GRATZL, J.S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, 1990, Toronto, Atlanta. **Proceedings...** [s.n.]. Toronto: TAPPI, 1990. p.1-22.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **International Standard**. ISO.
- LI, J., GELLERSTEDT, G. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, v.302, p.213-218, 1997.
- PTS, PAPIERTECHNISHE STIFTUNG FÜR FÜRCHUNG UND AUSBILDUNG IN PAPIERZEUGUNG UND PAPIERVER-ARBEITUNG. Determination of the total Halogenated Organics OX Content. **32 Pulp Testing**, 1990.
- RATNIEKS, E., FOELKEL, C. Uma discussão teórica-prática sobre polpas de eucalipto para a fabricação de papel "tissue". In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 29., 1996, São Paulo. **Anais...** [S.N.], São Paulo: ABTCP, 1996. p.717-734.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **Testing Committee**. Estocolmo: SCAN W9: 1989.

SJÖSTRÖM, E. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, 1993, New York. **Academic Press**, New York, 1993.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (APHA/ AWWA/ WEF). **Standard Methods**, 20 ed., 1998.

SÜSS, H.U., FILHO, C.L. Balancing hydrogen peroxide bleaching effects and pulp yield. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL CONFERENCE, 1997, São Paulo. **Proceedings...** [s.n.], São Paulo, 1997.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.

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. **Carbohydrate Research**, v.280, p.197-208, 1996.

VUORINEN, T., FAGERSTRÖM, P., RÄSÄNEN, E., VIKKULA, A., HENRICSON, K., TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal. **Proceedings...** Montreal:Oral presentation, M4-1- M4-4., 1997.

VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTRÖM, P., BUCHERT, J., TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washington-DC, 1996. p.43-52.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DA SEQUÊNCIA $A_{hot}(EOP)D(PO)$ EM CIRCUITO SEMI-FECHADO DE BRANQUEAMENTO

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a indústria de celulose vem modificando e otimizando os seus processos fabris, com o objetivo de melhorar a sua capacidade de produção, a qualidade de seus produtos e, sobretudo, o seu desempenho ambiental. Mundialmente, existe uma consciência crescente da escassez de água, o que inaugura um novo período de abordagens voltadas às questões ambientais que dominam os cenários político, jurídico, econômico e administrativo de vários processos industriais.

Dentre os diversos estágios que compõem o processo kraft, a planta de branqueamento constitui a maior fonte de geração de efluentes líquidos. Geralmente, esses efluentes contêm altos teores de matéria orgânica, alta cor e compostos organoclorados, bem como residuais de produtos químicos usados na planta de branqueamento. Portanto, alternativas que buscam a reutilização dos filtrados do branqueamento, parcial ou totalmente, promovem impacto significativo de redução do consumo de água, da geração de efluentes e sobretudo da poluição ambiental. Por outro lado, a reutilização desses filtrados do branqueamento é desafiante, por causa do acúmulo de elementos não-processáveis ENP's (*Non-Process Elements – NPE's*) no sistema. Maior atenção tem sido dada aos seguintes elementos: Cl, K, P, Si, Al, Mg, Ca, Ba, Mn, Fe e Cu (VÄLTILÄ et al., 1996; ULMGREN, 1997, 1996; GLEADOW et al., 1997).

Os principais efeitos dos ENP's que dificultam o fechamento de circuito são: aumento da taxa de decomposição de agentes de branqueamento derivado do oxigênio, formação de incrustações, aumento da taxa de corrosão de equipamentos e tubulações, acúmulo no sistema de recuperação, incremento da carga de *dregs*, *grits* e outros (TRAN et al., 1990; LINDBERG et al., 1994), além de causar prejuízos à qualidade da polpa. COSTA et al. (2000) relataram que apesar da existência dos ENP's nos filtrados de branqueamento existem também elementos desejáveis como o Na. Este fato deve ser levado em consideração numa avaliação econômica das seqüências de branqueamento, já que o processo necessita de reposições periódicas deste elemento no sistema de recuperação.

Com a finalidade de reduzir o consumo de hidróxido de sódio no processo, a carga orgânica (DQO) e o volume dos efluentes enviados à estação

de tratamento secundário, foi proposta a utilização da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$, com fechamento parcial de circuito de águas. Esta seqüência foi a alternativa considerada de melhor potencial no estudo apresentado no Capítulo 3. Nesta seqüência, praticamente a metade do volume dos filtrados usados na lavagem da polpa é potencialmente reutilizável no processo como água industrial.

O principal objetivo deste capítulo foi avaliar o impacto do fechamento parcial dos circuitos de água da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$ na branqueabilidade da polpa, medida pelo consumo de reagentes químicos e pela qualidade do efluente gerado. Avaliou-se, também, o potencial de reutilização dos filtrados do estágio A_{hot} e (EOP) no processo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Foram utilizadas duas amostras de polpas kraft pré-deslignificadas com oxigênio (Kraft-O₂), originadas de cozimento modificado (*Kobudo^{mari}*) da madeira de *Eucalyptus* spp. As principais características das polpas estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Características das amostras de polpa kraft-O₂ industriais

Parâmetros Analisados	Identificação das Amostras
-----------------------	----------------------------

		H	J
Número kappa		8,3	7,1
AHex's, mmol/kg		33,99	36,78
Viscosidade, mPa.s		19,6	19,3
Alvura, % ISO		49,1	56,5
DQO da polpa, kg O ₂ /t		10,2	4,19
Perda alcalina, kg NaOH/t		11,3	5,8
Teor cinza, %		0,53	0,58
Conteúdo de metais, g/t	Ca	1.290	666
	Mg	139	34,0
	Mn	3,70	1,04
	Fe	4,41	6,92
	Cu	0,21	1,17

2.2. Métodos

2.2.1. Plano experimental

2.2.1.1. Estratégias de recirculação dos filtrados da seqüência A(EOP)D(PO)

Neste estudo foi utilizada a polpa kraft-O₂ identificada pela letra H (Quadro 1). A estratégia de recirculação de filtrados para a seqüência A_{hot}(EOP)D(PO) é mostrada na Figura 1. A simulação baseou-se numa seqüência que tem elementos de lavagem após os estágios A_{hot}, (EOP) e D, bem como prensas após a pré-O₂ e o estágio (PO). O fator de diluição nos filtros e na prensa desta seqüência de branqueamento foi fixado em 1,67 m³/t. Após a prensa da pré-O₂, foi necessário um volume de 6,67 m³/t de filtrado para ajuste de consistência de 30 para 10%. Neste ponto, o ajuste de consistência foi realizado com o próprio filtrado do estágio A_{hot}. No entanto, existe ainda um volume disponível de 4,0 m³/t. Deste volume, 3,89 m³/t foram projetados para serem utilizados na caustificação na lavagem da lama de cal (~ 2,78 m³/t) e do *dregs* (~ 1,11 m³/t). O restante (0,11 m³/t) deve ser encaminhado para a estação de tratamento de efluentes. Como água de lavagem para o estágio A_{hot}, foram utilizados 4 m³/t de condensado da evaporação, que somados aos 5 m³/t de filtrado oriundos do estágio (EOP) totalizaram um volume de 9 m³/t. O restante do efluente alcalino (4 m³/t) procedente do estágio (EOP) foi enviado para a lavagem na prensa da pré-O₂. A lavagem da polpa pré-O₂ não foi simulada em laboratório. O condensado da evaporação apresentava as seguintes características: pH de 9,2, DQO de 1.564 mg O₂/L, cor de 183 mg Pt/L e TRS de 19,2 mg SO₂/L.

Como água de lavagem do estágio (EOP), foram utilizados 4 m³/t de condensado da evaporação, que somados aos 5 m³/t de filtrados provenientes

da máquina formadora de celulose (água branca) totalizaram 9 m³/t. Com essa estratégia, parte significativa do efluente do branqueamento retorna para o sistema de recuperação. Somente 9 m³/t de filtrado do estágio D foram totalmente descartados para a estação de

tratamento de efluentes. Na simulação em laboratório, a água branca foi substituída por água destilada.

No estágio (PO), foram utilizados como água de lavagem 4 m³/t de água branca, incluindo para diluição da polpa (6,67 m³/t). O mesmo volume de filtrado originado na lavagem da polpa após estágio (PO) foi utilizado como água de lavagem no estágio D.

2.2.1.2. Lavagem da polpa

A simulação da lavagem da polpa, utilizando filtro a vácuo, foi efetuada da seguinte forma: a polpa proveniente do estágio de branqueamento efetuado na consistência de 10% foi diluída para 1,5% com filtrado do ciclo anterior, exceto no primeiro ciclo, no qual foi utilizada água destilada. Após a diluição, a polpa foi desaguada em coluna e lavada por deslocamento, com o equivalente a 9 m³/t de filtrado do ciclo anterior, exceto no primeiro ciclo, no qual foi utilizada água destilada. A remoção de água por vácuo no final da lavagem foi efetuada de forma a manter uma consistência de 12% na polpa lavada. Esse procedimento foi efetuado após cada estágio, exceto para o último estágio. Após o estágio (PO), foi simulada uma lavagem por prensa, tal como previsto na Figura 1. A simulação da lavagem da polpa por prensa foi efetuada da seguinte forma: a polpa proveniente do estágio de dioxidação efetuado na consistência de 10% foi diluída para 4% com filtrado do próprio (PO) do ciclo anterior, exceto no primeiro ciclo, no qual foi utilizada água destilada. Após diluição, a polpa foi desaguada em coluna, lavada por deslocamento com o equivalente a 4 m³/t de água destilada e centrifugada até a consistência de 30%.

A primeira amostra de polpa foi lavada com água destilada, sendo os filtrados de todos os estágios da seqüência armazenados. Esses, por sua vez, foram utilizados no ajuste de consistência e lavagem da próxima amostra de polpa, de acordo com o esquema mostrado na Figura 1. Foi denominada de ciclo

de branqueamento cada uma destas etapas, simulando o processo industrial. Os ciclos foram repetidos tantas vezes quanto necessário, até que os valores de DQO dos filtrados de cada estágio se estabilizarem.

2.2.2. Condições dos estágios de branqueamento

2.2.2.1. *Tratamento ácido a quente (A_{hot})*

O tratamento de hidrólise ácida foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 150 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após a adição de água, para ajuste da consistência, e de ácido sulfúrico suficiente, para ajuste do pH, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 140' a 95 °C. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH. Foram coletadas amostras de polpa para análises do número kappa, da viscosidade e da alvura.

2.2.2.2. *Extração alcalina oxidativa reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP)*

A extração reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP) foi realizada num reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. A polpa foi colocada no reator na consistência de 10% e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de hidróxido de sódio, de peróxido de hidrogênio e de oxigênio. Foi utilizado oxigênio para pressurizar o sistema até 200 kPa. A mistura foi mantida por 85 minutos a 85°C e a pressão foi decrescida para zero ao término de 15 minutos. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH, DQO e residual de peróxido de hidrogênio. Amostras de polpa foram removidas para determinação do número kappa, da viscosidade e da alvura.

2.2.2.3. *Branqueamento com dióxido de cloro (D)*

Este estágio foi efetuado em saco de polietileno, com amostras de 100 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas nos Quadros 2. Previamente, o pH inicial foi ajustado com hidróxido de sódio e, posteriormente, adicionado dióxido de cloro. O requerimento de hidróxido de sódio para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após a mistura manual, em saco de polietileno, a suspensão foi pré-aquecida em forno de microondas, até a temperatura desejada, e transferida para um banho termostatizado, onde foi mantido pelo tempo estabelecido. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises do pH final, do DQO e do residual de dióxido de cloro.

2.2.2.4. Branqueamento com peróxido pressurizado (PO)

Esta etapa foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. A polpa foi colocada no reator, na consistência adequada, e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de H_2O_2 , NaOH e O_2 ao sistema, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida sob a pressão estabelecida pelo tempo determinado. Após completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH, DQO e residual de peróxido de hidrogênio. Amostras de polpa foram removidas para determinação do número kappa, da viscosidade e da alvura.

2.2.3. Procedimentos analíticos

Exceto quando explicitamente descritos, os métodos de análises utilizados foram padrões TAPPI, DIN, PTS, ISO e STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, de acordo com o Quadro 3.

Quadro 2 - Condições gerais de branqueamento

Condições	Estágios de Branqueamento			
	A _{hot}	(EOP)	D	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min	140	15+70	150	60
Temperatura, °C	95	85	75	102
pH _{final} , (± 0,2)	3,5	11,0	4,5	11,0
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	-	-	0,167
Pressão, kPa	-	200 + 0	-	400
H ₂ SO ₄ , %	1,2	-	-	-
NaOH, %	-	0,89	0,33 – 0,5	0,89
H ₂ O ₂ , %	-	0,33	-	1,0 – 1,33
ClO ₂ , %	-	-	2,78	-

Quadro 3 - Parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos

Parâmetros Analisados	Metodologia
Confecção de folhas	TAPPI - 205
Número kappa	TAPPI - 236
Viscosidade	TAPPI - 230
Alvura	ISO - 2469
Halogêneos Orgânicos (OX)	PTS – RH : 012/90
Halogêneos Orgânicos Adsorvíveis (AOX)	DIN - 38414
Perda alcalina	SCAN – C 3073
Teor cinza	TAPPI - 211
Conteúdo de metais	TAPPI - 266
Concentração da solução e residual	Iodometria
Toxicidade Aguda (MICROTOX), EC50%	CETESB – L5.227
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	STANDARD METHODS – 2540 D
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	STANDARD METHODS – 5220 D
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	STANDARD METHODS – 5220 C
Cor	STANDARD METHODS – 2120 C

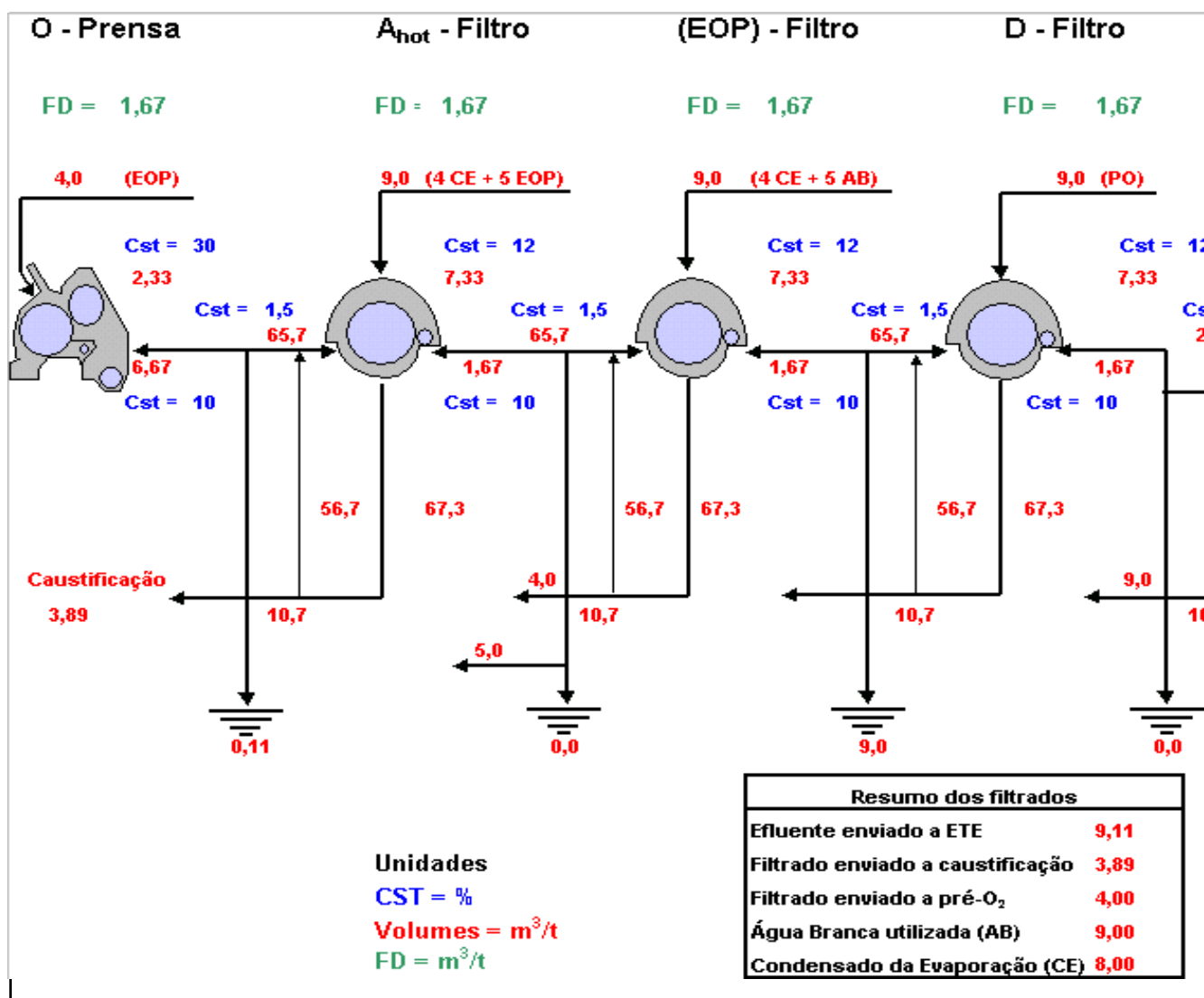


Figura 1 - Esquema de recirculação de filtrados utilizados na seqüência A_{hot}(EOP)D(PO).

Quadro 4 - Impacto da recirculação de filtrados no branqueamento pela seqüência A_{hot}(EOP)D(PO) ^{1/}

Nº de Ciclos	Alvura, %ISO				Número Kappa			Viscosidade, mPa.s				Carga de Ácido de Po	
	A _{hot}	(EOP)	D	(PO)	A _{hot}	(EOP)	D	A _{hot}	(EOP)	D	(PO)	A _{hot}	(EOP)
00	49,3	58,4	80,6	90,0	6,4	5,3	1,1	20,4	17,1	15,3	10,9	1,20	0,33
01	49,2	57,3	79,4	88,5	6,3	5,3	1,3	21,9	17,8	15,7	10,4	1,20	0,33
02	48,9	58,2	80,5	89,9	6,5	5,5	1,1	19,8	17,1	15,2	10,5	1,20	0,33
03	48,6	58,4	82,2	90,1	6,5	5,3	1,2	20,5	16,6	14,7	10,8	1,20	0,33
04	48,8	58,8	82,5	90,1	6,3	5,4	1,1	20,1	15,5	15,1	11,2	1,20	0,33
05	48,5	58,5	82,8	90,0	6,3	5,6	1,1	20,0	16,6	14,4	11,1	1,20	0,33
06	48,2	57,6	81,8	89,9	6,5	5,2	1,1	20,4	15,8	13,5	10,6	1,20	0,33
07	47,5	58,6	82,7	89,8	7,5	6,1	1,2	20,7	15,8	13,3	10,6	1,20	0,33

08	46,1	57,6	81,2	90,0	7,3	6,1	1,0	20,4	15,2	13,3	10,9	1,20	0,33
09	47,5	58,1	82,6	90,1	7,3	6,1	1,3	20,8	15,3	13,5	10,5	1,20	0,33
10	48,9	57,4	81,4	90,1	7,8	6,2	1,4	20,1	14,8	13,8	10,7	1,20	0,33

^{1/} Principais condições do branqueamento de acordo com o Quadro 2.

^{2/} Nos ciclos 01 e 02 o consumo é de 0,33% NaOH e nos demais ciclos, de 0,5% NaOH.

^{3/} Nos ciclos 01 e 02 o consumo é de 1% H₂O₂ e nos demais ciclos, de 1,33% H₂O₂.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estabilidade de DQO dos filtrados

Como observado na Figura 2, os filtrados dos vários estágios da seqüência A_{hot}(EOP)D(PO) atingiram estabilidade nos valores de DQO somente após o décimo ciclo de branqueamento. Essa estabilidade da concentração de compostos orgânicos mensurada pela DQO significa que quando uma seqüência de branqueamento é repetida, utilizando os filtrados do ciclo anterior, não há variação significativa no valor de DQO dos filtrados. O número de ciclos para atingir valores de DQO constantes, ou em estado estacionário, está estreitamente relacionado com o fator diluição e com o tipo de lavagem empregado. Na lavagem por filtros a vácuo, inicialmente a polpa é diluída para baixa consistência (1,5%), ocorrendo, portanto, uma significativa diluição do material orgânico nos filtrados, o que torna o equilíbrio de DQO mais difícil. Neste caso, torna-se necessário um maior número de ciclos para atingir valores de DQO constantes, em relação, por exemplo, a um sistema de lavagem por difusores, cuja consistência da polpa é mantida constante durante a lavagem.

Também na lavagem por prensa, a polpa é diluída para consistências maiores (de 4 a 6%), o que minimiza o número de ciclos em relação aos filtros a vácuo.

É importante notar que cerca de 8 m³/t de condensado da evaporação foram utilizados na lavagem da polpa, sendo distribuídos igualmente na lavagem da polpa, após os estágios A_{hot} e (EOP). A utilização do condensado da evaporação como água de lavagem no branqueamento é necessária em virtude do interesse de reduzir o volume de efluente a ser tratado além da carga. Geralmente, o condensado pode ser usado na caustificação e no último elemento lavador após pré-O₂, perfazendo um volume semelhante ao do licor preto fraco enviado à evaporação (~ 8 a 9 m³/t) como mencionado na Figura 1.

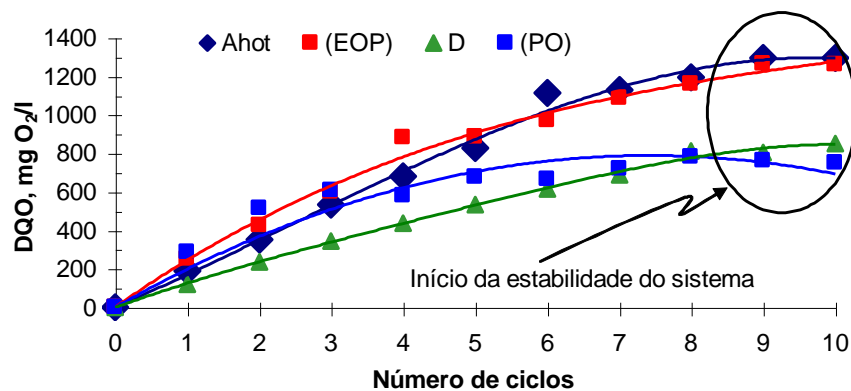


Figura 2 - Comportamento dos valores de DQO em função dos ciclos de branqueamento.

3.2. Efeito da reciclagem de filtrados no branqueamento

Os resultados experimentais deste estudo de recirculação dos filtrados de lavagem estão apresentados no Quadro 4. Neste, a alvura final da polpa branqueada estabilizou-se após o segundo ciclo de branqueamento. Tal fato indica que o acúmulo de DQO que ocorreu após o segundo ciclo não teve efeito significativo nesta propriedade da polpa.

Como consequência da redução da alvura após o primeiro ciclo, houve um aumento de 0,33% na dosagem de peróxido de hidrogênio no estágio (PO). Do segundo ciclo em diante, não houve aumento no requerimento de reagentes químicos. Ao longo dos ciclos, também não houve impacto

significativo na viscosidade final da polpa e nem no número kappa após cada estágio, o que resultou numa seletividade semelhante em todos os ciclos (Quadro 4)

3.3. Caracterização dos efluentes da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$

O Quadro 5 mostra as principais características dos efluentes originados da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$, após dez ciclos de branqueamento. De acordo com o esquema proposto na Figura 1, basicamente têm-se dois efluentes da seqüência: os filtrados dos estágios A_{hot} e D. A maior fração do efluente enviado à estação de tratamento de efluentes é constituída por filtrado D, já que uma fração significativa do filtrado do estágio A_{hot} é passível de reutilização.

Observa-se que os pHs dos efluentes dos vários ciclos são semelhantes e próximos da neutralidade. Esse fato se deve à utilização de um filtrado alcalino de um estágio posterior na lavagem da polpa dos estágios A_{hot} e D, como apresentado na Figura 1. Pode ser observado também (Quadro 5) que a maior parte da carga orgânica solúvel, medida pelos parâmetros DQO, DBO_5 e cor gerada no branqueamento, é originada dos filtrados do estágio A_{hot} . Geralmente, uma maior parte do volume deste filtrado ($\sim 6,67 \text{ m}^3/\text{t}$), é utilizada no ajuste de consistência de 30 para 10%. O restante ($\sim 4 \text{ m}^3/\text{t}$) é passível de recirculação e reaproveitamento, já que apresenta baixos teores de cloretos. Com a reutilização deste filtrado do estágio A_{hot} , parte da carga orgânica deixa de ser enviada para ETE. Portanto, a maior parte do efluente de branqueamento, em volume, a ser enviada à estação de tratamento de efluentes é originada no estágio de dioxidação.

Os níveis de concentração de matéria orgânica indicados pela DQO no filtrado estão numa faixa inferior à dos efluentes atuais da CENIBRA (Quadro 5). É importante observar que o material enviado à ETE, vindo da dioxidação, apresenta excelente biodegradabilidade. Tendo em vista a alta relação ($DBO_5/DQO = 0,54$), cerca de 54% da DQO deste efluente é passível de remoção durante tratamento biológico, o que é confirmado pela ausência de toxicidade aguda (MICROTOX). A cor do efluente a ser tratado é também muito baixa, o que é vantajoso, já que o tratamento biológico não é eficiente na remoção de cor do efluente industrial. Tal fato mostra que esses compostos que

promovem a cor do efluente podem ser removidos pelas lavagens dos primeiros estágios de branqueamento. YOUSEFIAN e

Quadro 5 - Principais características dos efluentes originados da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$

Parâmetros Analisados	Efluentes do 10 ^o Ciclo da Seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$ *	
	A_{hot}	D
pH	6,7	6,7
Toxicidade aguda (MICROTOX), EC 50%	> 100	> 100
DQO, mg O ₂ /l (kg O ₂ /t)	1.297 (11,67)	851 (7,66)
DBO ₅ , mg O ₂ /l	670	456
Biodegradabilidade, DBO ₅ /DQO	0,52	0,54
Cor, mg Pt/l	1.356	94,0
AOX, mg Cl ⁻ /l	0,6	5,8
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV), mg/l	968	635
Inorgânicos, mg/l	Na	594
	SO ₄ ⁼	1.172
	Cl	66,5
	K	54,7
	Ca	31,3
	Mg	2,42
	Fe	0,04
	Cu	0,04
	Mn	0,86
	P	4,66
	Al	1,02
Insolúveis em HCl	9,33	7,33

* Características médias do efluente industrial da CENIBRA vindo da seqüência D(EOP)DD: DQO de 1.074 mg O₂/l, AOX de 0,49 mg Cl⁻/t e EC_{50%} de 20,3.

REEVE (2000) mencionaram que esses compostos são de alto peso molecular vindos da lignina residual, os quais apresentam baixa biodegradabilidade diante do tratamento biológico. Este é o motivo pelo qual a implantação de um estágio de pré-O₂ apresenta impacto significativo de redução da cor do efluente industrial. Com esta estratégia de recirculação de filtrados proposta, obtiveram-se resultados de cor abaixo daqueles valores típicos de efluentes tratados biologicamente, ou mesmo por uma etapa terciária (WÖRSTER et al., 1999). O efluente a ser tratado apresentou também baixo conteúdo de compostos organoclorados (AOX). Este fato se deve à baixa carga de dióxido de cloro aplicado (10,56 kg ClO₂/t), aliada ao baixo número kappa da polpa que entra na dioxidação.

O valor de sólidos dissolvidos voláteis (SDV) listado no Quadro 5 indica o impacto global dos inertes orgânicos do filtrado do estágio A_{hot} . Levando em consideração o volume que pode ser usado na caustificação ($3,89 \text{ m}^3/\text{t}$) e o valor destes orgânicos solúveis mensurado no filtrado do estágio A_{hot} , tem-se um valor em torno de $3,77 \text{ kg SSV}/\text{t}$. Estes, por sua vez, podem permanecer na lama de cal ou no licor branco fraco que dissolve o *smelt* no tanque de dissolução. Neste último caso, o impacto dos ENP's (orgânicos) no sistema se dá no sistema de remoção de *dregs*, bem como no licor branco.

Além da carga orgânica dos filtrados a serem recirculados, devem ser levados em consideração alguns inorgânicos solúveis em meio alcalino. Dentre os principais, os íons de cloreto e de potássio, acumulam continuamente no ciclo do elemento sódio. Estes concentram-se em maior intensidade na cinza do precipitador eletrostático, sendo este um ponto estratégico para sua remoção (TRAN et al., 1990). Existe uma série de processos disponíveis no mercado que apresenta uma eficiência aceitável na remoção de cloreto e potássio da cinza do precipitador eletrostático (MAPLES et al., 1994; SHENASSA et al., 1996; PFROMM e RAPP, 1997; JEMAA et al., 1998; MINDAY et al., 1998). De um modo geral, os principais problemas causados pela alta concentração de cloretos e potássio no ciclo de recuperação se resumem em entupimento e corrosão nas tubulações da caldeira, bem como na contínua recirculação destes inertes no processo (HUPA et al., 1997). Portanto, a partir de certos níveis, a reutilização de filtrados que contêm íons, geralmente, requer a implantação de processos específicos para removê-los ou mesmo de purgas da cinza do precipitador eletrostático. TRAN et al. (1990) relataram que níveis normais dos íons Cl e K são, respectivamente, valores inferiores a 7% e entre 1 e 5% base sólidos secos do licor preto concentrado. Como mostrado no Quadro 5, o alto conteúdo de íons Cl no filtrado do estágio (D) é o principal constituinte químico que dificulta a reutilização deste filtrado, em circuito fechado.

Além dos íons cloreto e potássio, outros ENP's, também solúveis em meio alcalino, são os íons de P e Si. Esses, por sua vez, tendem a acumular no sistema de recuperação na forma de compostos inorgânicos, principalmente no ciclo do cálcio, aumentando a carga morta na circulação da lama de cal (ULMGREN, 1997). É bem conhecido o efeito que os íons de P e Si têm na perda de eficiência da reação de calcinação do forno. Em torno de 1% (base peso) de

Si e de P na lama decresce a CaO útil, respectivamente, em torno de 6 e 5% (base peso). A sílica também tem alta solubilidade no licor branco, em torno de 15 mmol/L como íons silicato - $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^-$, e pode acumular no circuito. Na presença de concentrações superiores à solubilidade dos íons silicato é formado o silicato de cálcio (CaSiO_3) na caustificação, que sai na forma de *grits* na etapa de extinção da cal (*slaking*) (ULMGREN, 1996). Segundo VÄLTTILÄ et al. (1996), a sílica pode ser removida com eficiência pela adição de magnésio se a relação molar Mg/Si estiver em torno de 5 a 6 e o pH for maior que 10,5. Já o fosfato de cálcio é acumulado no ciclo da lama, pois este é muito mais solúvel no licor verde do que no licor branco (ULMGREN, 1996, 1997). Segundo GLEADOW et al. (1997), uma das formas de controle desse ENP se dá pela purga da lama de cal, com posterior reposição de calcário ou cal.

Por outro lado, existem outros ENP's insolúveis em meio alcalino. O Al e o Mg, salvo algum distúrbio significativo nas suas proporções, são removidos simultaneamente do sistema. Esses elementos, mais o carbonato, formam um composto insolúvel em meio alcalino denominado *hydrotalcite* - $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, em que x varia de 0,1 a 0,34 (ULMGREN, 1997). Este composto pode sair através da decantação ou filtração dos *dregs*, juntamente com outros ENP's que formam sais pouco solúveis em meio alcalino (Fe, Mn, Cu e etc.). Portanto, um dos principais pontos de remoção dos ENP's do processo se dá pela eficiente purga do *dregs* (ULMGREN, 1996, 1997). Visando aumentar a eficiência de remoção de *dregs* do sistema, têm-se, basicamente, três opções: 1) adição de flocculantes apropriados, 2) adição de cal e 3) filtração (GLEADOW et al., 1997).

Entre os inorgânicos solúveis no filtrado do estágio A_{hot} existem elementos de valor econômico. O Na presente no filtrado deve ser considerado como elemento de reposição, já que o mesmo faz parte do principal ciclo do sistema de recuperação dos produtos químicos. Os íons SO_4^- devem ser considerados também como reposição do elemento enxofre do processo kraft, para manutenção dos níveis de sulfidez.

3.4. Reutilização do filtrado do estágio A_{hot}

Com o crescente aumento do ritmo de produção, em praticamente todas as fábricas, para uma mesma capacidade instalada dos equipamentos e, principalmente, dos elementos lavadores da linha de fibra, tem-se como fato o incremento da perda alcalina. Por exemplo, a Figura 3 mostra o comportamento da perda alcalina no período de 1999 a janeiro de 2001, nas linhas de fibra da CENIBRA. Além do incremento de produção, a tendência de aumento de perda alcalina da Linha 1 é devido ao início de operação da unidade de pré-deslignificação com oxigênio.

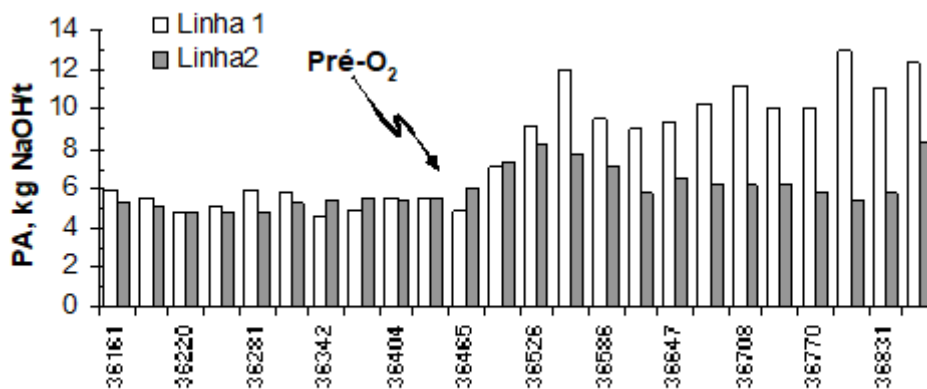


Figura 3 - Comportamento da perda alcalina no período de janeiro de 1999 a dezembro de 2000, para ambas as linhas de produção da Cenibra.

Outro fato importante a ser mencionado, e de difícil gerenciamento, está associado às tendências mercadológicas. Nos últimos seis meses, ocorreu uma crescente elevação no preço do hidróxido de sódio. Como pode ser observado na Figura 4, essa tendência assumiu uma forma exponencial no último semestre.

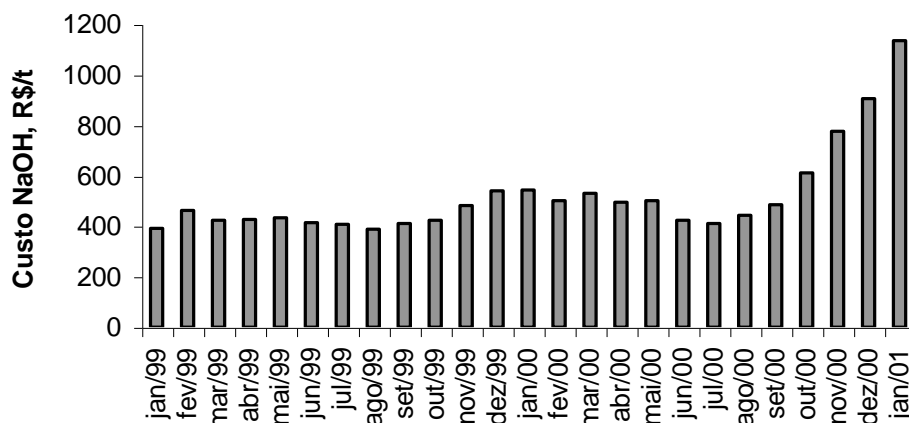


Figura 4 - Comportamento do custo do hidróxido de sódio no período de 1999 a janeiro de 2001.

Dessa forma, em função do incremento da perda alcalina e do custo do hidróxido de sódio, pode-se calcular o aumento do custo operacional por tonelada de celulose (Figura 5), neste período. Observa-se que existe um incremento significativo de 1999 para janeiro 2001. Assim, o custo de produção da linha 1 e 2 é de 13,30 e 8,10 R\$/t, respectivamente, devido à reposição do hidróxido de sódio, tendo como base, exclusivamente, a perda alcalina estimada após a prensa da pré-O₂ do período do ano de 2000 e o custo do hidróxido de sódio de janeiro de 2001.

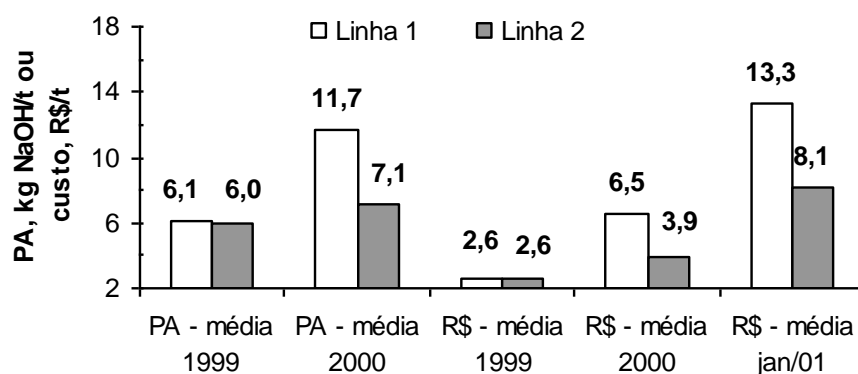


Figura 5 - Valores médios estimados de perda alcalina e do custo de produção correspondente ao período de 1999 a janeiro de 2001.

Portanto, qualquer alternativa que resulte em recuperação do elemento sódio no processo tem impacto significativo no custo de produção. Desta forma, como previsto na Figura 1, a recirculação e o reaproveitamento do filtrado do estágio A_{hot} , estágio este posicionado após o estágio da pré- O_2 , são alternativas eficientes de recuperação do elemento sódio no processo. Esse fato é sem dúvida a principal justificativa econômica de se recircular o efluente oriundo do A_{hot} . É importante observar também que, somado à recuperação de parte do elemento sódio, tem-se um decréscimo significativo do consumo de água industrial e de geração de efluentes. Paralelamente à redução do volume de efluente tem-se a redução da carga de DQO, DBO, cor e AOX, gerados na planta de branqueamento. Estes fatores deverão ter um impacto significativo num futuro próximo, com a cobrança pelo uso da água e pelo lançamento de efluentes com a nova legislação em vigor no Brasil.

3.5. A_{hot} versus D_{hot} no primeiro estágio

Se no primeiro estágio de branqueamento for adicionado dióxido de cloro, tal como previsto na tecnologia D_{hot} , os benefícios citados no item anterior não serão alcançados, além do evidente incremento de temperatura do efluente a ser tratado. A favor da utilização do D_{hot} citam-se a redução da carga de ácido sulfúrico para ajustar o pH desta etapa e a redução no consumo de peróxido de hidrogênio. A Figura 6 mostra um comparativo dos custos estimados dos reagentes químicos de branqueamento para ambas as tecnologias, comparados com os da seqüência D(EOP)DD (Capítulo 3). Os principais resultados, estágio por estágio, das seqüências

referência, $D_{hot}(EOP)D(PO)$ e $A_{hot}(EOP)D(PO)$, para a polpa F (Quadro 1), estão listados no Quadro 1E, do Apêndice E. Para reposição de hidróxido de sódio, levou-se em consideração a realidade da Cenibra da linha 1 para o ano de 2000, cuja perda alcalina média foi de 11,7 kg NaOH/t e o custo atual é de aproximadamente R\$1.135/t NaOH. Considerou-se também a redução de metade do consumo de água (9 m³/t), tendo como consequência um mesmo decréscimo na geração de efluentes.

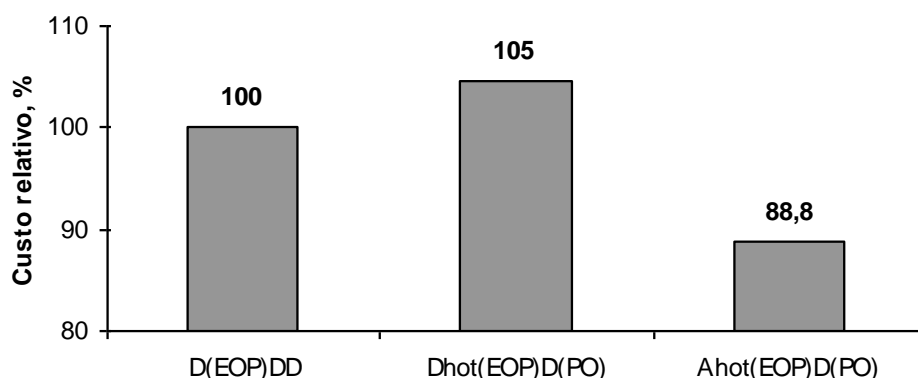


Figura 6 - Comparação dos custos dos produtos químicos de branqueamento entre as tecnologias A_{hot} e D_{hot} , de acordo com o consumo dos produtos químicos (referência do Capítulo 3).

Em decorrência do incremento do preço do hidróxido de sódio no último ano, pode ser observado, nessa figura, que a recuperação do elemento sódio intensifica as diferenças de custo operacional dos produtos químicos. Conclui-se, pela Figura 6, que existe uma diferença de 16,2% a favor da tecnologia A_{hot} , em relação ao D_{hot} . Neste contexto, sob o ponto de vista de custo operacional dos produtos químicos de branqueamento, não resta dúvida de que a tecnologia do A_{hot} é superior à tecnologia do D_{hot} . Portanto, os principais diferenciais entre elas são a possibilidade de fechamento de circuito com o estágio A_{hot} e a recuperação do hidróxido de sódio contido no efluente do estágio A_{hot} . Basicamente, existem duas formas de retornar este filtrado ao sistema de recuperação, que não

exigem ampliação da capacidade de evaporação: 1) lavando em contracorrente a polpa pré-O₂ e 2) enviando o filtrado do estágio A_{hot} para a lavagem da lama de cal (Figura 1).

A opção de enviar o filtrado ácido em contracorrente para lavar a polpa pré-O₂ tem como principais desvantagens os seguintes pontos: a) acréscimo do consumo de hidróxido de sódio no estágio da pré-O₂ (Figura 7); b) alto risco de formação de oxalato de cálcio na interface do estágio A_{hot} com o estágio anterior da pré-O₂, em função da presença de oxalato e de cálcio vindo, respectivamente, da pré-O₂ e do A_{hot}, aliados ao decréscimo de pH para a faixa de 2 a 8, propiciando uma maior formação de oxalato de cálcio (ULMGREN, 1997 e COSTA et al. 1999); c) provável recirculação de metais pesados solubilizados durante A_{hot} sob condições ácidas a quente; (d) reprecipitação de lignina residual, proveniente do arraste (*carry-over*) da pré-O₂ e, ou, de estruturas hidrolisáveis da lignina residual em meio ácido a quente; e e) recirculação dos derivados furanosídicos (2-furóico e 5-formil-2-furóico), originados da hidrólise ácida dos AHex's.

A alternativa de reutilização do filtrado ácido como água industrial na lavagem da lama de cal tem como desvantagens: a) necessita de previa filtração do efluente, com a finalidade de remoção das fibras; b) incremento do conteúdo de inertes ou elementos não-processáveis, tanto na lama de cal a ser calcinada, quanto no licor verde a ser clarificado. Por outro lado, é desnecessária a utilização de hidróxido de sódio para correção de pH. O volume de efluente a ser usado na área da caustificação é igual ao volume do licor branco de polpação, que é cerca de 3,89 m³/t. Destes volumes, 2,78 m³/t são geralmente utilizados na lavagem da lama de cal, enquanto o restante é usado para lavagem de *dregs* e outras aplicações na caustificação.

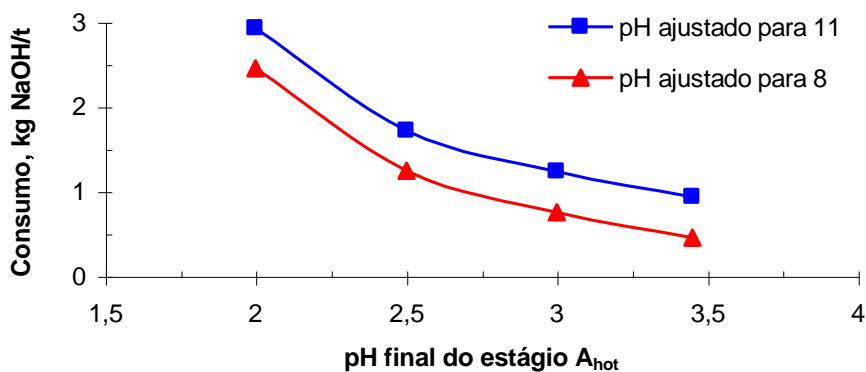


Figura 7 - Consumo de hidróxido de sódio em função do pH final do estágio A_{hot} realizado na polpa J (Quadro 1), nas condições de 95 °C por 140 minutos.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo foi avaliada a qualidade do efluente da seqüência $A_{hot}(EOP)D(PO)$, após a estabilização da DQO dos filtrados de cada estágio. A partir deste filtrado, foi verificado o impacto dos ENP's presentes no filtrado do estágio A_{hot} , no sistema. Foi mostrada, também, uma comparação dos custos de produtos químicos das tecnologias A_{hot} e D_{hot} . As principais conclusões deste capítulo foram as seguintes:

1. A DQO nos filtrados da seqüência de branqueamento $A_{hot}(EOP)D(PO)$ estabilizou-se no décimo ciclo de reutilização dos filtrados.
2. O incremento de DQO, devido à recirculação dos filtrados, resultou em aumento do consumo de 3,33 kg H_2O_2/t no estágio (PO), após o 2º ciclo, tendo o consumo permanecido estável após o 3º ciclo.

3. A estratégia de recirculação de filtrados utilizada reduziu o volume de filtrado de branqueamento em cerca de 9 m³/t.

4. A reutilização do filtrado do estágio A_{hot} na caustificação, em substituição aos filtrados usados na lavagem da lama de cal e do *dregs*, é mais indicada do que reutilizá-lo na lavagem da polpa pré-O₂. O impacto dos NEP's (quer seja orgânicos ou inorgânicos) no ciclo do cálcio é pequeno.

5. A reutilização do filtrado A_{hot} é uma medida economicamente justificável, além de ambientalmente mais correta.

6. O efluente resultante, ou seja, dos estágios D(PO), apresenta baixa carga de DQO, AOX, cor e boa biodegradabilidade.

7. A utilização do estágio A_{hot} como primeira etapa de branqueamento mostrou-se mais viável que D_{hot}.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CETESB – CIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. L5.227: Bioensaio de toxicidade aguda com *Photobacterium phosphoreum*: método de ensaio pelo sistema microtox. São Paulo, dez. 1987. 26p.

COSTA, M.M., CORREIA, F.M., BISSIATI, J.I., MOLINAR, P. Estudos de solubilização química de incrustações no estágio D₂ da seqüência ECF - OD₀EoD₁D₂. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 32., 1999, São Paulo. **Anais...** ABTCP: São Paulo, out. 1999. Não paginado.

COSTA, M.M., FONSECA, M.J.O., PIMENTA, D.L., COLODETTE, J.L. Branqueamento ECF de baixo investimento para a produção de 1 milhão adt/ano na CENIBRA. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE

- INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL, 2000, Iguazu, Argentina. **Proceedings...** Iguazu: CIADICYP, oct. 2000. Não paginado.
- GLEADOW, P. et al. Towards closed-cycle kraft: ECF versus TCF case studies. **Pulp Paper Can**, v.98, n.4, p.T100-179, Apr. 1997.
- HUPA, M., FREDERICK, J. Recovery boiler chemistry. In: TERRY, N.A. (Ed.) **Kraft recovery boilers**. TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, p.41-57, 1997.
- JEMAA, N., THOMPSON, R., BROWN, C., PALEOLOGOU, M., RICHARDSON, B., SHEEDY, M. (Eds.) Chloride removal from the kraft recovery boiler ESP dust using the precipitator dust purification (PDP) system. In: INTERNATIONAL CHEMICAL RECOVERY CONFERENCE, 1998. **Proceedings...** TAPPI, 1998. p.141-156.
- LINDBERG, H., ENGDAHL, H., PUUMALINEN, R. Strategies for metal removal control in closed cycle mills. 1994 In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1994, Vancouver. **Proceedings...** Vancouver, Jun. 13-16, 1994. Não paginado.
- MAPLES, G.E., AMBADY, R., CARON, J.R., STRATTON, S.C., CANOVAS, R.E.V. BFR. A new process toward bleach plant closure. **Tappi Journal**, v.77, n.11, p.71, Nov. 1994.
- MINDAY, A.M., BURKE, M.A., REID, D.W. E BROWN, C.J. An overview of various strategies for balancing salt cake, chloride and potassium levels in an ECF kraft mill. In: INTERNATIONAL CHEMICAL RECOVERY CONFERENCE, 1998.
- PAPIERTECHNISHE STIFTUNG FUR FURCHUNG UND AUSBILDUNG IN PAPIERZEUGUNG UND PAPIERVER-ARBEITUNG.32 PULP TESTING. "Determination of the total Halonated Organics OX Content".
- PFROMM, P.H., RAPP, H. Selective chloride removal from the kraft process: field test. **Institute of Paper Science and Technology**. Atlanta, Georgia, Oct. 8, 1997.
- SHENASSA, R., REEVE, D.W, DICK, P.D., COSTA, M.L. Chloride and potassium control in the closed kraft mill liquor cycles. **Pulp Paper Can**, v.97, n.5, p.173-179, May 1996.
- STANDARD METHODS, Examination of Water and Wastewater (**APHA/ AWWA/ WEF**). 20 ed., 1998.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, **TAPPI** Standard Methods. Atlanta, TAPPI. (s.d.) and TECHNICAL ASSOCIATION OF POLPING AND PAPER.

- TRAN, H.N., BARHAM, D., REEVE, D.W. Chloride and potassium in the kraft chemical recovery cycle. **Pulp Paper Can**, v.91, n.5, p.T185-190, May 1990.
- ULMGREN, P. Non-process elements in a bleached *kraft* pulp mill with a high degree of system closure-state of the art. **Nord. Pulp Paper Research Journal**, v.12, n.1, p.32-41, Jan. 1997.
- ULMGREN, P. Non-process elements in a bleached *kraft* pulp mill with increased system closure. In: TAPPI MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM, 1996, USA. **Proceedings...** TAPPI, Jan. 1996. p.17-26.
- VÄLTILÄ, O., JAARNO, S., JÄRVINEN, R., KÜSKILÄ, E. Removal of silica from bleach plant filtrates. In: TAPPI MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM, 1996, USA. **Proceedings...** TAPPI, Jan. 1996. p.309-315.
- WÖRSTER, H.E., COSTA, M.M., COLODETTE, J.L. Tratamento terciário de efluentes de fábricas de polpa kraft branqueada de eucalipto com ozônio - um estudo de laboratório. **Revista. Árvore**, 1999.
- YOUSEFIAN, S., REEVE, D.W. Classes of compounds responsible for COD and colour in bleached kraft mill effluents. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 2000, Denver. **Proceedings...** Denver: TAPPI-PAPTAC, May 7–10, 2000. Não paginado.

APÊNDICE A

Quadro 1A - Consumo de KMnO_4 pela lignina isolada, carboidratos e outras estruturas alifáticas

Composto	Significado da Estrutura	Equivalente KMnO_4/mol
Lignina isolada	Lignina kraft residual	11,6 ^a
Metil β -D-Glicopiranosídeo	Resíduo de monosacarídeo intermediário nos polisacarídeos	0,005
D-(+)-Xilose	Grupo final das pentoses nos polisacarídeos	0,22
α -D-(+)-Glicose	Grupo final das hexoses nos polisacarídeos	0,13 - 0,15 ^b
Ácido α -D-Galacturônico	Grupo final de ácido urônico nos polisacarídeos	0,081
DL-Glycerine aldeído	Aldeído acíclico	2,4
α -Terpineol	Dupla ligação Isolada	5,7
Crotonaldeído	α,β - aldeído insaturado	7,7 ^c
Ácido glicólico	ácido carboxílico α -hidroxilado	0,04
Ácido α -cetoglitárico	α -ceto ácido carboxílico	2,0
2-O-(4-deoxi- β -L-threo-hex-4-enopiranosilurônico)-D-xilana	AHexs	8,4 – 8,6 ^d

^a Valor do consumo médio de lignina isoladas de várias fontes de polpa kraft (LI e GELLERSTEDT, 1998)

^b Consumo de KMnO_4 correspondendo a 20 a 60% da adição.

^c Acetona foi usada como solvente orgânico.

^d (LI e GELLERSTEDT, 1997).

APÊNDICE B

Quadro 1B - Principais resultados da seqüência DEDD de cada fração do número kappa da polpa G

Descrição do Número Kappa	D		DE		DED		DEDD		Consumo Total, % ClO ₂	
	Número Kappa	% ClO ₂	Alvura, % ISO	Número Kappa	Alvura, % ISO	Alvura, % ISO	% ClO ₂	% ClO ₂ ^{2/}	Número Kappa	% ClO ₂
var	9,70	0,753	56,0	3,33	76,1	85,1	0,506	0,157	0,77	1,416
	9,70	0,664	56,0	2,98	76,9	85,2	0,453	0,114	0,81	1,231
a	8,40	0,575	59,4	3,02	75,7	85,4	0,459	0,198	0,51	1,233
ada c/ Hg ²⁺	3,21	0,220	60,2	0,97	72,1	84,4	0,330	0,083	0,41	0,632
la c/ NaBH ₄	3,08	0,211	56,9	1,00	73,5	85,2	0,304	0,076	0,44	0,591

^{1/} Branqueabilidade da polpa após cada tratamento, definido como a razão entre a diferença do número kappa após cada tratamento e o número kappa final após a seqüência de branqueamento DEDD e o consumo total de dióxido de cloro em porcentagem.

^{2/} Carga estimada de dióxido de cloro utilizado na seqüência DEDD para alvura de 88% ISO.

Quadro 2B - Principais resultados do branqueamento da polpa G não-lavada pela seqüência DEDD

Estágios	Estágios de Branqueamento			
	D ₀	E	D ₁	D ₂
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min	40	85	150	150
Temperatura, °C	50	85	75	75
pH _{final}	2,5	10,9	3,5	3,4
ClO ₂ , %	0,66	-	0,506	0,157
H ₂ SO ₄ , %	0,5	-	-	-
NaOH, %	-	0,6	0,08	0,138
Número kappa	-	3,33	-	0,77
Viscosidade, mPa.s	-	-	-	20,8
Alvura, % ISO	-	76,1	85,1	87,9
Reversão, % ISO	-	-	-	4,5
TOC dos filtrados, kg C/t	1,74	1,42	0,89	0,41
DQO dos filtrados, kg/t	8,00	7,45	3,52	2,12
AOX dos filtrados, g/t	347	0	82,2	15,0
ClO ₂ total, %			1,327	
TOC total dos filtrados, kg C/t			4,46	
DQO total dos filtrados, kg O ₂ /t			18,97	
AOX total dos filtrados, g/t			444	
Oxalato total dos filtrados, g/t			1,25	
Organoclorados total da polpa, g Cl/t			155	

Polpa kraft-O₂: # kappa de 9,7; viscosidade de 29,0 mPa.s e alvura de 56,0% ISO.

Quadro 3B - Principais resultados de branqueamento da polpa G lavada pela seqüência DEDD

Estágios	Estágios de Branqueamento			
	D ₀	E	D ₁	D ₂
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min	40	85	150	150
Temperatura, °C	50	85	75	75
pH _{final}	2,4	10,8	3,5	3,3
ClO ₂ , %	0,66	-	0,452	0,114
H ₂ SO ₄ , %	0,26	-	-	-
NaOH, %	-	0,6	0,07	0,136
Número Kappa	-	2,98	-	0,81
Viscosidade, mPa.s	-	-	-	18,8
Alvura, % ISO	-	76,9	85,2	88,1
Reversão, % ISO	-	-	-	4,6
TOC dos filtrados, kg C/t	1,79	1,15	0,91	0,43
DQO dos filtrados, kg/t	6,94	5,61	3,00	2,32
AOX dos filtrados, g/t	227	0	61,7	15,5
ClO ₂ total, %		1,230		
TOC total dos filtrados, kg C/t		4,28		
DQO total dos filtrados, kg O ₂ /t		17,9		
AOX total dos filtrados, g/t		304		
Oxalato total dos filtrados, g/t		1,07		
Organoclorados total da polpa, g Cl/t		136		

Polpa kraft-O₂: # kappa de 9,7; viscosidade de 29,0 mPa.s e alvura de 56,0% ISO.

Quadro 4B - Principais resultados de branqueamento da polpa G lavada e extraída pela seqüência DEDD

Estágios	Estágios de Branqueamento			
	D ₀	E	D ₁	D ₂
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min	40	85	150	150
Temperatura, °C	50	85	75	75
pH _{final}	2,5	11,1	3,4	3,6
ClO ₂ , %	0,575	-	0,459	0,22
H ₂ SO ₄ , %	0,24	-	-	-
NaOH, %	-	0,61	0,09	0,159
Número Kappa	-	3,02	-	0,51
Viscosidade, mPa.s	-	-	-	16,1
Alvura, % ISO	-	75,7	85,4	88,2
Reversão, % ISO	-	-	-	3,65
TOC dos filtrados, kg C/t	0,95	0,89	1,09	0,56
DQO dos filtrados, kg/t	4,72	4,36	4,34	3,0
AOX dos filtrados, g/t	162	0,0	63,1	16,7
ClO ₂ total, %		1,254		
TOC total dos filtrados, kg C/t		3,49		
DQO total dos filtrados, kg O ₂ /t		16,4		
AOX total dos filtrados, g/t		242		
Oxalato total dos filtrados, g/t		0,86		
Organoclorados total da polpa, g Cl/t		122		

Polpa kraft-O₂: # kappa de 8,4; viscosidade de 24,8mPa.s e alvura de 59,4% ISO.

Quadro 5B - Principais resultados de branqueamento da polpa G lavada, extraída e hidrolisada com Hg^{2+} pela seqüência DEDD

Condições / Resultados	Estágios de Branqueamento			
	D ₀	E	D ₁	D ₂
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min	40	85	150	150
Temperatura, °C	50	85	75	75
pH _{final}	2,5	11,3	3,4	3,8
H ₂ SO ₄ , %	0,133	-	0,06	-
NaOH, %	-	0,59	-	0,144
ClO ₂ , %	0,220	-	0,330	0,083
Número Kappa	-	0,99	-	0,41
Viscosidade, mPa.s	-	-	-	19,2
Alvura, % ISO	-	72,1	84,4	87,8
Reversão, % ISO	-	-	-	3,5
Rendimento, %	98,9	98,1	98,8	98,0
TOC dos filtrados, kg C/t	0,54	0,73	0,25	0,24
DQO dos filtrados, kg/t	2,34	3,38	2,00	1,13
AOX dos filtrados, g/t	21,6	18,09	5,85	0
ClO ₂ total, %			0,633	
Rendimento total, %			93,9	
TOC total dos filtrados, kg C/t			1,77	
DQO total dos filtrados, kg O ₂ /t			8,85	
AOX total dos filtrados, g/t			45,5	
Oxalato total dos filtrados, g/t			0,42	
Organoclorados total da polpa, g Cl/t			66,7	

Polpa kraft-O₂: # kappa de 3,21; viscosidade de 23,8 mPa.s e alvura de 60,2% ISO.

Quadro 6B - Principais resultados de branqueamento da polpa G lavada, extraída, hidrolisada com Hg^{2+} e reduzida com NaBH₄ pela seqüência DEDD

Condições / Resultados	Estágios de Branqueamento			
	D ₀	E	D ₁	D ₂
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min	40	85	150	150
Temperatura, °C	50	85	75	75
pH _{final}	2,5	11,2	3,5	4,4
ClO ₂ , %	0,211	-	0,304	0,076
H ₂ SO ₄ , %	0,216	-	0,051	-
NaOH, %	-	0,55	-	0,154
Número Kappa	-	1,0	-	0,44
Viscosidade, mPa.s	-	-	-	19,2
Alvura, % ISO	-	73,5	85,2	87,9
Reversão, % ISO	-	-	-	3,7
Rendimento, %	99,8	99,3	99,5	99
TOC dos filtrados, kg C/t	0,57	0,67	0,30	0,18
DQO dos filtrados, kg/t	2,44	3,65	1,24	1,16
AOX dos filtrados, g/t	21,7	6,30	9,45	0,0
ClO ₂ total, %			0,591	
Rendimento total, %			97,6	
TOC total dos filtrados, kg C/t			1,73	
DQO total dos filtrados, kg O ₂ /t			8,49	
AOX total dos filtrados, g/t			37,4	
Oxalato total dos filtrados, g/t			0,37	
Organoclorados total da polpa, g Cl/t			62,7	

Polpa kraft-O₂: # kappa de 3,08; viscosidade de 17,2 mPa.s e alvura de 56,4 % ISO.

Quadro 7B - Principais resultados dos estágios DE na polpa J, em função da carga de DMSO

Parâmetros	Estágios DE				
	0	1,0	2,0	4,0	10,0
Consistência, %			10/10		
Tempo, min			40/85		
Temperatura, °C			50/85		
ClO ₂ , % (FK=0,18)			1,278/-		
NaOH, %			-/1,111		
pH final ^{1/}			2,8/11,8 ± 0,2		
(CH ₃) ₂ SO, % ^{2/}	0	1,0	2,0	4,0	10,0
Consumo de ClO ₂ , %	99,9	99,1	94,0	92,3	86,5
Lignina Klason, %	0,10	0,150	0,17	0,17	0,18
Lignina, mmol/kg	5,08	7,61	8,63	8,63	9,14
AHex's, mmol/kg	32,0	40,5	41,6	42,8	42,4
Número kappa	3,6	5,2	5,2	5,2	5,3
# kappa estimado	3,28	4,28	4,50	4,60	4,62
Viscosidade, mPa.s	17,4	18,0	18,2	17,8	18,0
Alvura, % ISO	73,9	73,5	73,5	73,4	73,6
Conteúdo de AOX dos filtrados, g Cl ⁻ /t	77,8	21,6	15,7	11,9	9,0
Conteúdo de OX da polpa, g Cl ⁻ /t	56,5	6,2	0	0	0

^{1/} No estágio de dioxidação foi utilizado um tampão Na₂HPO₄ + C₆H₈O₇ (ácido cítrico) na relação de 1g : 5,53g, respectivamente.

^{2/} Carga de DMSO utilizada apenas no estágio de dioxidação.

Quadro 8B - Principais resultados do branqueamento com peróxido de hidrogênio de polpas pré-tratadas pelo processos (AnQ)(AnQ) e (AnQ)A_{hot}P da amostra J

Condições e Resultados	Amostras Pré-Tratadas pelo Processos													
	(AnQ)(AnQ)P							(AnQ)A _{hot} P						
	(AnQ)	P					(AnQ)	A _{hot}	P					
Tempo, min	(AnQ)	P					(AnQ)	A _{hot}	P					
Consistência, %	4	10					4	10	10					
Temperatura, °C	25-60	95					25-60	95	95					
SO ₂ , %	1	-					1	-	-					
NaOH, %	0,04	0,011					0,04	-	0,011					
H ₂ SO ₄ , %	-	-					-	0,3	-					
H ₂ O ₂ , %	-	2					-	-	2					
DTPA, %	2	-					2	-	-					
Silicato de Sódio, %	-	5					-	-	5					
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	0,5					-	-	0,5					
Quelante L0286A, %	-	2					-	-	2					
Tempo, min	15-60	30	90	150	210	270	15-60	140	30	90	150	210	270	
pH _{final}	2,5 - 6,0	10,6	10,5	10,5	10,5	10,4	2,5-6,0	3,5	10,6	10,5	10,5	10,5	10,4	
Consumo H ₂ O ₂ , %	-	20,1	42,2	56,3	60,3	64,6	-	-	21	42,8	56,5	60,7	65,1	
Viscosidade, mPa.s	18,1	18,1	17,7	17,4	17,0	17,0	18,1	16,4	16,4	16,1	15,8	15,4	15,2	
Alvura, % ISO	59,9	70,3	74,9	78,8	79	81,1	59,9	60,3	72,1	76,4	79,4	80,7	81,9	
Número kappa	6,6	6,2	5,9	5,5	5,1	5,0	6,6	3,8	3,3	3,2	2,8	2,7	2,7	
Lignina Klason, %	0,33	0,27	0,20	0,19	0,18	0,18	0,33	0,19	0,13	0,11	0,14	0,09	0,06	
Lignina, mmol/kg ^{1/}	16,66	13,74	9,94	9,88	9,34	8,92	16,66	9,49	6,68	5,56	7,08	4,67	2,99	
AHex's, mmol/kg	40,8	39,6	42,8	40,5	40,9	38,9	40,8	17,5	15,2	16,7	15,2	14,1	16,0	
Número kappa equivalente ^{2/}	5,4	4,9	4,7	4,5	4,5	4,3	5,4	2,6	2,1	2,1	2,1	1,7	1,7	
Conteúdo de metais, g/t	Ca	21,6					10,5							
	Mg	5,83					1,85							
	Mn	0,20					0,13							
	Fe	4,50					3,25							
	Cu	0,41					0,28							
	Zn	2,28					0,77							
	Co	0,07					0,0							

^{1/} Conteúdo de lignina calculado levando-se em consideração o teor de lignina Klason e o peso molecular de 197 g/mol.

^{2/} Uma unidade de número kappa equivalente a 8,84 mmol de lignina residual/kg ou 9,94 mmol de AHex's/kg.

APÊNDICE C

Quadro 1C - Efeito do tempo e da temperatura de reação no desempenho do estágio A_{hot}, para a amostra “A” (# kappa inicial = 7,1)

Condições e Resultados	Efeito do pH, da Temperatura e do Tempo								
Consistência, %	10								
Temperatura, °C	95			95			95		
Tempo, min	60			90			120		
Consumo H ₂ SO ₄ , %	0,7	0,6	0,4	0,7	0,6	0,5	0,7	0,6	0,5
pH inicial	2,9	3,5	4,1	3,1	3,5	4,1	3,1	3,5	4,1
pH final	2,9	3,5	4,1	3,0	3,5	4,1	3,0	3,5	4,1
# kappa	5,0	5,9	6,5	4,5	5,2	6,1	4,2	4,6	5,3
Redução do # kappa (Δk), unidades	2,1	1,2	0,6	2,6	1,9	1,0	2,9	2,5	1,8
Eficiência de redução do # kappa, % ^{1/}	29,6	16,9	8,5	36,6	26,8	14,1	40,8	35,2	25,4
Viscosidade, mPa.s	19,6	20,5	21,1	19	20,9	21,4	15,8	17,1	18,0
Redução de viscosidade, mPa.s (Δv)	2,7	1,8	1,2	3,3	1,4	0,9	6,5	5,2	4,3
Alvura, % ISO	56,4	56,7	57,4	56,8	57,0	57,3	56,0	56,3	57,1
Varição da alvura, % ISO	-0,6	-0,3	0,4	-0,2	0,0	0,3	-1,0	-0,7	0,1
Rendimento, %	98,6	98,8	99,6	98,6	99,4	99,7	97,6	97,7	99,0

^{1/} Eficiência de remoção do número kappa, calculado pela relação porcentual entre o delta de número kappa, observado após a hidrólise ácida (Δ # kappa) e o número kappa da amostra A

Quadro 2C - Efeito do pH e da consistência no desempenho do estágio A_{hot}, (95 °C a 120'), para a amostra “A”

Condições e Resultados	Efeito do pH e da Consistência da Amostra					
Consistência, %	3			10		
Consumo H ₂ SO ₄ , %	0,92	0,81	0,66	0,68	0,61	0,5
pH inicial	3,0	3,5	4,0	3,1	3,5	4,1
pH final	3,0	3,4	4,0	3,0	3,5	4,1
# kappa	4,3	4,8	5,4	4,2	4,6	5,3
Redução do # kappa (Δk), unidades	2,80	2,30	1,70	2,9	2,5	1,8
Eficiência na redução do # kappa, %	39,4	32,4	23,9	40,8	35,2	25,4

Viscosidade, mPa.s	18,8	20,4	20,9	15,8	17,1	1
Redução de viscosidade, mPa.s (Δv)	3,5	1,9	1,4	6,5	5,2	
Alvura, % ISO	56,1	56,4	56,5	56	56,3	5
Varição da alvura, % ISO	-0,9	-0,6	-0,5	-1	-0,7	
Rendimento, %	99	99	99,2	97,6	97,7	

Quadro 3C - Efeito do pH e do tipo de ácido no desempenho do estágio A_{hot} (10%, 95 °C a 120'), para a amostra "A"

Condições e Resultados		Tipo de Ácido				
Tipo de ácido		H ₂ SO ₄			SO ₂	
Consumo H ₂ SO ₄ , %	0,68	0,61	0,46	-	-	-
Consumo SO ₂ , %	-	-	-	2,22	1,44	1,11
Consumo HCl, %	-	-	-	-	-	-
pH inicial	3,1	3,5	4,1	-	-	-
pH final	3,0	3,5	4,1	2,5	3,1	3,3
# kappa	4,2	4,6	5,3	4,3	4,7	4,8
Redução do # kappa (Δk), unidades	2,9	2,5	1,8	2,8	2,4	2,3
Eficiência de redução do # kappa, %	40,8	35,2	25,4	39,4	33,8	32,4
Viscosidade, mPa.s	15,8	17,1	18,0	19,1	20,0	20,5
Redução de viscosidade, mPa.s (Δv)	6,5	5,2	4,3	3,2	2,3	1,8
Seletividade, dk/dv	0,45	0,48	0,42	0,88	1,04	1,28
Alvura, % ISO	56,0	56,3	57,1	60,1	60	59,9
Varição da alvura, % ISO	-1,0	-0,7	0,1	3,1	3,0	2,9
Rendimento, %	97,6	97,7	99,0	94,7	96,6	97,4
TRS, kg SO ₂ /t _{sa}	-	-	-	0,409	0,373	0,360

Quadro 4C - Efeito do pH, do número kappa e do tipo de ácido no desempenho do estágio A_{hot} (10% cst, 95 °C por 120'), para as amostras "A" e "B"

Condições / Resultados	Polpa A (# Kappa Inicial = 7,1)								H ₂ S
	H ₂ SO ₄			SO ₂				H ₂ S	
Tipo de ácido									
Consumo H ₂ SO ₄ , %	0,73	0,59	0,47	-	-	-	-	1,20	0,92
Consumo SO ₂ , %	-	-	-	2,22	1,44	1,11	0,78	-	-
pH inicial	3,1	3,5	4,1	-	-	-	-	2,6	3,04
pH final	3,0	3,5	4,1	2,5	3,1	3,3	3,7	2,6	3,2
# kappa	4,2	4,6	5,3	4,3	4,7	4,8	5,3	7,3	7,7
Redução do # kappa (Δ k), unidades	2,9	2,5	1,8	2,8	2,4	2,3	1,8	3,3	2,9
Eficiência de redução do # kappa, %	40,8	35,2	25,4	39,4	33,8	32,4	25,4	31,1	27,4
Viscosidade, mPa.s	16,2	17,7	18,3	19,1	20	20,5	21	23,4	25,1
Redução de viscosidade, mPa.s (Δ v)	6,1	4,6	4	3,2	2,3	1,8	1,3	5,1	3,4
Alvura, % ISO	56	56,3	57,1	60,1	60	59,9	59,7	50,4	51,7
Varição da alvura, % ISO	-1	-0,7	0,1	3,1	3	2,9	2,7	-0,3	1
Rendimento, %	97,6	97,7	99	97,7	98,5	98,9	99	99,7	99,6
TRS, % SO ₂	-	-	-	0,409	0,373	0,360	0,302	-	-

Quadro 5C - Efeito do tempo de retenção no desempenho do estágio A_{hot} (10%, 95 °C), para as amostras “A” e “B”

Condições / Resultados	Tempo de Reação, min			
	Polpa A (# Kappa Inicial = 7,1)			
	60	90	120	120
Consumo H ₂ SO ₄ , kg/ tsa	0,59	0,59	0,59	0,87
pH final	3,5	3,5	3,5	3,5
# kappa	5,9	5,2	4,6	8,5
Redução do # kappa (Δ k), unidades	1,2	1,9	2,5	2,1
Eficiência de redução do # kappa, %	16,9	26,8	35,2	19,8
Viscosidade, mPa.s	20,5	19,9	19,4	26,0
Redução de viscosidade, mPa.s (Δ v)	1,8	2,4	2,9	2,3
Alvura, %ISO	56,7	57,0	56,3	52,2
Varição da alvura, % ISO	-0,3	0	-0,7	1,5
Rendimento, %	98,6	99,4	97,7	99,6

Quadro 7D - Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência A_{hot}(EOP)D(PO)

Condições e Resultados	Estágio de Branqueamento									
	A _{hot}	(EOP)	D	(PO)	D	(PO)	D	(PO)	(PO)	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	85	75	102	75	102	75	102	102	102
Tempo, min	140	15+70	150	60	150	60	150	60	60	60
Pressão inicial, kPa	-	200+0	-	400	-	400	-	400	400	400
	-	0,333	-	1,0	-	1,0	-	0,333	0,666	1,0
	-	0,333	-	0,333	-	0,333	-	0,333	0,333	0,333
H ₂ O ₂ , %	-	0,888	0,0555	0,888	0,311	0,888	0,355	0,666	0,666	0,888
O ₂ , %	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH, %	-	-	0,634	-	0,845	-	1,056	-	-	-
H ₂ SO ₄ , %	-	-	-	0,166	-	0,166	-	0,166	0,166	0,166
ClO ₂ , %	3,5	11,7	-	-	-	-	-	11,6	11,5	11,6
Concentração de oxidante, %	3,4	11,5	3,5	10,6	4,3	10,4	3,6	10,3	9,9	10,5
ISO % A.D	-	100	100	80,9	100	80	100	77,7	78,7	59,8
ISO % O.D	50,8	60,3	78	89	81,1	90,0	81,5	88,3	89,6	90,4
ISO % kappa	-	-	-	88	-	88,3	-	87,3	88,4	89,2
Pressão, mPa.s	5,3	5,1	1,7	-	1,5	-	1	-	-	-
Pressão, mPa.s	18,5	15	-	-	-	11,5	-	12,5	12,1	11,7
Conversão, %	98,8	99,1	-	-	98,5	98,3	98,2	98,2	98,0	97,8
Cl ₂ equivalente, %						0,845				
Cl ₂ equivalente, % ^{1/}						1,333				
Conversão total, %						94,8				
Consumo de cloro da polpa, g Cl ₂ /t						24,1				
Consumo de cloro do efluente, g Cl ₂ /t						277				
Consumo de cloro do efluente, kg O ₂ /t						39,6				
Consumo de cloro do efluente, kg O ₂ /t						18,2				
Consumo de cloro do efluente, kg Pt/t						44,4				

^{1/} Valor estimado para 90% ISO por meio de uma curva de correlação para o estágio peroxidação.

APÊNDICE D

Quadro 1D - Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência D(EOP)DD

Condições e Resultados	Estágio de Branqueamento					
	D	(EOP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	50	85	75	75	75	75
Tempo, min	40	15+70	150	150	150	150
Pressão inicial, kPa	-	200+0	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , %	-	0,333	-	-	-	-
O ₂ , %	-	0,333	-	-	-	-
NaOH, %	-	1,0	-	0,111	0,111	0,166
H ₂ SO ₄ , %	1,0	-	0,1	-	-	-
ClO ₂ , %	0,570	-	0,845	0,0845	0,253	0,422
pH _{inicial}	-	11,7	-	-	-	-
pH _{final}	3,0	11,1	3,4	4,9	4,3	4,3

Oxidante consumido, %	100	100	100	100	100	100
Alvura, A.D % ISO	64,6	77,6	87,2	88,3	89,0	89,8
Alvura, O.D % ISO	-	-	-	85,7	86,2	87,3
Número kappa	-	4,2	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	-	14,9	14,0	13,7	13,4	13,4
Rendimento, %	99,1	98,0	99,1	-	-	99,5

ClO ₂ total, % ^{1/}	1,876
H ₂ O ₂ total, %	0,333
Rendimento total, %	95,8
OX total da polpa, g Cl ⁻ /t	133
AOX total do efluente, g Cl ⁻ /t	1112
DQO total do efluente, kg O ₂ /t	35,2
DBO ₅ total do efluente, kg O ₂ /t	10,8
Cor total do efluente, kg Pt/t	34,1

^{1/} Valor estimado para 90% ISO por meio de uma curva de correlação do último estágio de branqueamento.

Quadro 2D - Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência D(EOP)D(PO)

Condições e Resultados	Estágio de Branqueamento					
	D	(EOP)	D	(PO)	(PO)	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	50	85	75	102	102	102
Tempo, min	40	15+70	150	60	60	60
Pressão Inicial, kPa	-	200+0	-	400	400	400
H ₂ O ₂ , %	-	0,333	-	0,111	0,333	0,666
O ₂ , %	-	0,333	-	0,333	0,333	0,333
NaOH, %	-	1,0	-	0,444	0,666	0,888
H ₂ SO ₄ , %	1,0	-	-	-	-	-
ClO ₂ , %	0,57	-	0,486	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	-	-	0,1666	0,1666	0,1666
pH _{inicial}	-	-	-	11,7	11,6	11,7
pH _{final}	3,1	11,1	3,9	9,6	10,3	11,0
Oxidante consumido, %	100	100	100	100	83,8	70,4
Alvura, A.D % ISO	64,6	77,6	86,2	86,9	88,6	90,3
Alvura, O.D % ISO	-	-	-	85,2	86,9	88,5

Número kappa	-	4,2	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	-	14,9	-	13,3	12,8	12,5
Rendimento, %	99,1	98,0	99,4	-	-	99,1

ClO ₂ total, %	1,056
H ₂ O ₂ total, % ^{1/}	0,923
Rendimento total, %	95,7
OX total da polpa, g Cl ⁻ /t	52,7
AOX total do efluente, g Cl ⁻ /t	864
DQO total do efluente, kg O ₂ /t	37,7
DBO ₅ total do efluente, kg O ₂ /t	10,4
Cor total do efluente, kg Pt/t	27,3

^{1/} Valor estimado para 90% ISO por meio de uma curva de correlação do último estágio de branqueamento.

Quadro 3D - Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência D(EO)D(PO)

Condições e Resultados	Estágio de Branqueamento					
	D	(EO)	D	(PO)	(PO)	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	50	85	75	102	102	102
Tempo, min	40	(15+75)	150	102	102	102
Pressão Inicial, kPa	-	200	-	400	400	400
H ₂ O ₂ , %	-	-	-	0,666	1,0	1,333
O ₂ , %	-	0,333	-	0,333	0,333	0,333
NaOH, %	-	0,888	0,111	0,666	0,888	0,888
H ₂ SO ₄ , %	1,0	-	-	-	-	-
ClO ₂ , %	0,57	-	0,515	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	-	-	0,1666	0,1666	0,1666
pH _{inicial}	-	-	-	11,7	11,6	11,7
pH _{final}	3,7	11,7	4,0	9,8	10,3	9,9
Oxidante consumido, %	100	71,1	100	77,7	82,7	75,9

Alvura, A.D % ISO	-	71,1	84,6	90,0	90,7	91,1
Alvura, O.D % ISO	-	-	-	88,7	89,5	89,9
Número kappa	-	4,6	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	-	-	-	13,8	12,6	12,5
Rendimento, %	99,1	98,4	99,1	99,1	99,1	98,9
<hr/>						
ClO ₂ total, %				1,085		
H ₂ O ₂ total, % ^{1/}				0,666		
Rendimento total, %				95,8		
OX total da polpa, g Cl ⁻ /t				57,0		
AOX total do efluente, g Cl ⁻ /t				918		
DQO total do efluente, kg O ₂ /t				37,1		
DBO ₅ total do efluente, kg O ₂ /t				14,4		
Cor total do efluente, kg Pt/t				32,7		

^{1/} Valor estimado para 90% ISO por meio de uma curva de correlação do último estágio de branqueamento.

Quadro 4D - Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência D_{hot}(EOP)D(PO)

Condições e Resultados	Estágio de Branqueamento					
	D _{hot}	(EOP)	D	(PO)	(PO)	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	85	75	102	102	102
Tempo, min	140	15+70	150	60	60	60
Pressão Inicial, kPa	-	200+0	-	400	400	400
H ₂ O ₂ , %	-	0,333	-	0,333	0,666	1,0
O ₂ , %	-	0,333	-	0,333	0,333	0,333
NaOH, %	-	1,0	-	0,666	0,888	0,888
H ₂ SO ₄ , %	1,0	-	-	-	-	-

ClO ₂ , %	0,363	-	0,486	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	-	-	0,166	0,166	0,166
pH _{inicial}	-	-	-	11,5	11,6	11,8
pH _{final}	3,2	11,5	3,9	10,4	10,7	10,6
Oxidante consumido, %	100	100	100	91,8	79,1	66
Alvura, A.D % ISO	57,6	74,7	85,1	89,4	90,2	90,6
Alvura, O.D % ISO	-	-	-	88,0	88,4	89,1
Número kappa	-	3,2	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	-	13,6	13,1	12,2	11,4	11,0
Rendimento, %	98,6	97,9	99,7	99,2	99	98,9
ClO ₂ total, %				0,849		
H ₂ O ₂ total, % ^{1/}				0,898		
Rendimento total, %				95,3		
OX total das polpa, g Cl ⁻ /t				53,0		
AOX total do efluente, g Cl ⁻ /t				554		
DQO total do efluente, kg O ₂ /t				38,1		
DBO ₅ total do efluente, kg O ₂ /t				16,8		
Cor total do efluente, kg Pt/t				33,8		

^{1/} Valor estimado para 90% ISO por meio de uma curva de correlação do último estágio de branqueamento.

Quadro 5D - Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência A_{hot}D(EOP)D(PO)

Condições e Resultados	Estágio de Branqueamento						
	A _{hot}	D	(EOP)	D	(PO)	(PO)	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	50	85	75	102	102	102
Tempo, min	140	40	15+70	150	60	60	60
Pressão Inicial, kPa	-	-	200+0	-	400	400	400
H ₂ O ₂ , %	-	-	0,333	-	0,111	0,333	0,666
O ₂ , %	-	-	0,333	-	0,333	0,333	0,333
NaOH, %	-	-	1,0	0,055	0,666	0,888	0,888
H ₂ SO ₄ , %	1,4	0,2	-	-	-	-	-

ClO ₂ , %	-	0,363	-	0,486	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	-	-	-	0,166	0,166	0,166
pH _{inicial}	3,5	-	-	-	11,5	11,6	11,6
pH _{final}	3,4	2,6	11,2	3,5	10,2	10,3	10,2
Oxidante consumido, %	-	100	-	100	100	97,2	74
Alvura, A.D % ISO	50,8	64,7	77,5	86,8	88,5	90	91
Alvura, O.D % ISO	-	-	-	-	87,1	88,4	89,4
Número kappa	5,3	-	3,0	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	18,5	-	13,7	13,2	12,4	12,2	10,2
Rendimento, %	98,8	99,3	98,1	98,8	99,1	99,0	99,0
ClO ₂ total, %				0,849			
H ₂ O ₂ total, % ^{1/}				0,666			
Rendimento total, %				94,1			
OX total da polpa, g Cl ⁻ /t				45,9			
AOX total do efluente, g Cl ⁻ /t				689			
DQO total do efluente, kg O ₂ /t				44,5			
DBO ₅ total do efluente, kg O ₂ /t				14,2			
Cor total do efluente, kg Pt/t				46,3			

^{1/} Valor estimado para 90% ISO por meio de uma curva de correlação do último estágio de branqueamento.

Quadro 6D - Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência A_{hot}D(EOP)D

Estágio de Branqueamento	Estágio de Branqueamento					
	A _{hot}	D	(EOP)	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	50	85	75	75	75
Tempo, min	140	40	(15+75)	150	150	150
Pressão Inicial, kPa	-	-	200	-	-	-
H ₂ O ₂ , %	-	-	0,333	-	-	-
O ₂ , %	-	-	0,333	-	-	-
NaOH, %	-	-	0,888	0,166	0,222	0,277
H ₂ SO ₄ , %	1,4	0,111	-	-	-	-

ClO ₂ , %	-	0,634	-	0,845	1,056	1,27
pH _{inicial}	3,5	-	11,7	-	-	-
pH _{final}	3,4	2,9	11,4	4,5	4,2	4,2
Oxidante consumido, %	-	100	99,5	100	100	100
Alvura, A.D % ISO	50,8	70,1	81,2	89,3	89,9	90,4
Alvura, O.D % ISO	-	-	-	88,1	88,3	89,4
Número Kappa	5,3	2,8	2,0	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	18,5	18,0	14,1	12,8	12,3	11,6
Rendimento, %	98,8	99,2	98,1	99,5	99,4	99,2
ClO ₂ total, % ^{1/}				1,729		
H ₂ O ₂ total, %				0,333		
Rendimento total, %				95,6		
OX total da polpa, g Cl ⁻ /t				76,6		
AOX total do efluente, g Cl ⁻ /t				1404		
DQO total do efluente, kg O ₂ /t				34,6		
DBO ₅ total do efluente, kg O ₂ /t				12,8		
Cor total do efluente, kg Pt/t				35,1		

^{1/} Valor estimado para 90% ISO por meio de uma curva de correlação do último estágio de branqueamento.

Quadro 8D - Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência A_{hot}Z(EOP)DP

Condições e Resultados	Estágio de Branqueamento								
	A _{hot}	Z	(EOP)	D	P	D	P	D	P
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	50	85	75	90	75	90	75	90
Tempo, min	140	33	15+70	150	120	150	120	150	120
Pressão Inicial, kPa	-	-	200+0	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , %	-	-	0,333	-	0,333	-	0,333	-	0,333
O ₃ , %	-	0,333	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , %	-	-	0,333	-	-	-	-	-	-
NaOH, %	-	-	1,0	0,333	0,777	0,444	0,777	0,555	0,777

H ₂ SO ₄ , %	1,4	0,333	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , %	-	-	-	0,845	-	1,056	-	1,48	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	-	0,166	-	-	-	-	-	-
pH inicial	3,5	2,7	-	-	11,7	-	11,7	-	11,7
pH final	3,4	2,7	10,6	4,8	11,4	4,4	11,1	4,4	11,1
Rendimento, %	98,8	100	99,1	99,2	-	99,1	-	99	-
Consumo de oxidantes, %	-	91,8	100	100	100	100	100	100	100
Alvura, A.D % ISO	50,8	61	70,7	87,1	89,9	88	90,3	88,6	91
Alvura, O.D % ISO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Número kappa	5,3	2,8	2,1	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	18,5	16,5	13,7	10,7	8,5	9,9	7,5	9,5	7,4
ClO ₂ total, % ^{1/}						0,896			
H ₂ O ₂ total, %						0,666			
Rendimento total, %						96,4			
OX total da polpa, g Cl ⁻ /t						9,1			
AOX total do efluente, g Cl ⁻ /t						38,5			
DQO total do efluente, kg O ₂ /t						40,0			
DBO ₅ total do efluente, kg O ₂ /t						16,0			
Cor total do efluente, kg Pt/t						36,3			

^{1/} Valor estimado para 90% ISO por meio de uma curva de correlação para o estágio dioxidação.

Quadro 9D - Resultados experimentais, estágio por estágio, do branqueamento pela seqüência A_{hot}D(ZE)D

Condições e Resultados	Estágio de Branqueamento					
	A _{hot}	D	(ZE)	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	50	50/85	75	75	75
Tempo, min	140	40	33/85	150	150	150
O ₃ , %	-	-	0,333	-	-	-
O ₂ , %	-	-	-	-	-	-
NaOH, %	-	-	1,222	0,222	0,333	0,444
H ₂ SO ₄ , %	1,4	0,222	-	-	-	-
ClO ₂ , %	-	0,203	-	0,642	0,853	1,065

pH inicial	3,5	-	2,6	-	-	-
pH final	3,4	2,7	10,7	5,0	4,3	4,6
Consumo de oxidantes, %	-	100	90,0	100	100	100
Alvura, A.D % ISO	50,8	59,8	72,6	88,9	89,2	89,8
Alvura, O.D % ISO	-	-	-	-	-	87,0
Número kappa	5,3	-	1,6	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	18,5	-	15,3	14,3	13,5	12,5
Rendimento, %	98,8	99,8	99,3	99,7	99,6	99,5
ClO ₂ total, % ^{1/}				1,368		
Rendimento total, %				97,4		
OX total da polpa, g Cl ⁻ /t				16,2		
AOX total do efluente, g Cl ⁻ /t				186		
DQO total do efluente, kg O ₂ /t				29,0		
DBO ₅ total do efluente, kg O ₂ /t				6,89		
Cor total do efluente, kg Pt/t				12,2		

^{1/} Valor estimado para 90% ISO por meio de uma curva de correlação para o último estágio de dioxidação.

Quadro 10D - Custo dos principais reagentes químicos de branqueamento

Reagentes Químicos	Preço, R\$/kg Produto 100% ^{1/}	Preço, R\$/m ³ ^{1/}
ClO ₂	1,4028	-
H ₂ O ₂	1,375	-
O ₃	3,400	-
O ₂	0,105	-
H ₂ SO ₄	0,090	-
NaOH	0,552	-
MgSO ₄ , R\$/kg ^{2/}	0,350	-
Água industrial	-	0,038

Tratamento biológico

-

0,356

^{1/} Preços médios praticados no ano de 2000 na CENIBRA.

^{2/} Foi realizada uma tomada de preço com fornecedores nacionais.

Quadro 11D - Principais parâmetros de controle da qualidade da polpa branqueada ($90 \pm 0,2\%$ ISO) e do efluente gerados pelas seqüências alternativas avaliadas ^{1/}

Seqüência	Repetição	DQO, kg O ₂ /t	DBO ₅ , kg O ₂ /t	Cor, g Pt/t	DBO ₅ /DQO	AOX, g Cl/t	OX, g Cl/t	Viscosidade, mPa.s	ΔViscosidade, mPa.s	Rend., %	Reversão, %ISO
D(EOP)DD	A	33,2	10,3	33,0	0,310	1001	125,9	14,3	5,8	97,2	2,5
	B	30,1	9,1	28,4	0,301	1001	114,1	12,5	5,8	94,4	2,5
	Média	31,7d	9,7e	30,7de	0,306h	1001b	120a	13,4a	5,8c	95,8c	2,5b
D(EOP)D(PO)	A	39,5	15,3	29,3	0,388	906	55,2	13,3	6,8	97,1	1,8
	B	35,9	13,5	25,4	0,377	823	50,2	11,7	6,6	94,3	1,8
	Média	37,7c	14,4c	27,3e	0,382e	864cd	52,7c	12,5b	6,7b	95,7c	1,8c
D(EO)D(PO)	A	38,8	11,0	34,9	0,284	959	59,6	13,3	6,7	97,0	1,3
	B	35,4	9,8	30,4	0,276	876	54,4	11,7	6,7	94,4	1,3
	Média	37,1c	10,4e	32,7cd	0,280i	918bc	57,0c	12,5b	6,7b	95,7c	1,3e
D _{hot} (EOP)D(PO)	A	39,8	17,7	36,0	0,446	579	55,3	12,1	8,1	96,6	1,8
	B	36,4	15,8	31,5	0,434	530	50,7	10,7	7,5	94,0	1,8
	Média	38,1bc	16,8b	33,8cd	0,440d	554e	53,0c	11,4d	7,8a	95,3d	1,8c
A _{hot} D(EOP)D(PO)	A	51,7	16,7	55,1	0,323	801	53,4	13,0	7,0	95,4	1,6
	B	47,1	14,8	47,8	0,314	730	48,6	11,4	7,0	92,8	1,6
	Média	49,4a	15,8b	51,4a	0,319g	766d	51,0c	12,2bc	7,0b	94,1f	1,6d
A _{hot} D(EOP)D	A	38,8	13,6	37,7	0,350	1178	80,3	13,1	6,9	96,8	1,2
	B	35,2	12,0	32,5	0,340	1069	72,8	11,5	6,9	94,0	1,2
	Média	37,0c	12,8d	35,1c	0,345f	1123a	76,6b	12,3bc	6,9b	95,4d	1,2f
A _{hot} (EOP)D(PO)	A	41,5	19,4	47,8	0,467	291	25,3	12,8	7,2	96,2	1,6
	B	37,6	17,0	41,1	0,453	263	22,9	11,2	7,2	93,4	1,6
	Média	39,6b	18,2a	44,4b	0,461c	277f	24,1d	12,0c	7,2ab	94,8e	1,6d
A _{hot} Z(EOP)DP	A	33,5	17,0	38,9	0,507	40	9,5	12,1	8,0	97,8	1,8
	B	30,5	15,0	33,7	0,493	37	8,7	10,7	7,6	95,0	1,8
	Média	32,0d	16,0a	36,3c	0,500a	38,5g	9,1e	11,4d	7,8a	96,4b	1,8c
A _{hot} D(ZE)D	A	30,4	14,9	20,7	0,489	194	17,0	13,3	6,9	98,8	2,8
	B	27,6	13,1	17,9	0,476	177	15,5	11,7	6,5	96,0	2,8
	Média	29,0e	14,0c	19,3f	0,483b	186f	16,2de	12,5b	6,7b	97,4a	2,8 ^a

^ As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

Quadro 12D - Principais características físico-mecânicas das polpas branqueadas ($90 \pm 0,2\%$ ISO) pelas seqüências alternativas avaliadas para índice de tração (IT) 70 N.m/g

Seqüências	Repetição	Características Físico-Mecânicas ^{1/}									
		Nº Rev.	CE, wh	°SR	CSF, ml	IE, kPa.m ² /g	IR, mN.m ² /g	VEA, cm ³ /g	RA, s/ 100 ml	CDL, cm ² /g	OP, %
D(EOP)DD	A	3429	37	36,0	309	5,1	11,9	1,78	11,7	458	79,6
	B	3351	37	36,0	281	4,5	9,3	1,72	7,1	408	77,6
	Média	3390a	37a	36a	295de	4,8a	10,6a	1,75b	9,4b	433d	78,6f
D(EOP)D(PO)	A	1869	24	33,5	331	4,9	12,6	1,68	12,2	473	79,7
	B	1829	24	32,5	303	4,3	10,0	1,62	7,6	423	77,7
	Média	1849c	24bc	33bc	317c	4,6a	11,3a	1,65c	9,9b	448bc	78,7f
D(EO)D(PO)	A	1806	27	33,0	314	4,7	12,2	1,39	13,1	472	80,8
	B	1766	27	33,0	286	4,1	9,6	1,35	8,1	422	78,8
	Média	1786d	27bc	33bc	300d	4,4a	10,9a	1,37g	10,6b	447bc	79,8c
D _{hot} (EOP)D(PO)	A	1706	25	33,0	330	4,6	12,1	1,51	10,1	484	80,8
	B	1670	25	33,0	302	4,0	9,7	1,47	6,3	434	78,8
	Média	1688e	25bc	33bc	316c	4,3a	10,9a	1,49e	8,2b	459a	79,8c
A _{hot} D(EOP)D(PO)	A	1890	23	32,0	350	4,8	12,8	1,62	11,6	484	81,1
	B	1846	23	32,0	318	4,2	10,0	1,58	7,0	430	79,1
	Média	1868c	23c	32bc	334a	4,5a	11,4a	1,6d	9,3b	457ab	80,1b
A _{hot} D(EOP)D	A	2016	32	31,0	347	4,4	12,1	1,51	10,7	467	80,0
	B	1972	32	31,0	317	3,8	9,5	1,47	6,7	417	78,0
	Média	1994b	32ab	31c	332b	4,1a	10,8a	1,49e	8,7b	442cd	79e
A _{hot} (EOP)D(PO)	A	2015	23	32,5	359	4,5	11,9	1,81	12,7	467	80,4
	B	1971	23	31,5	327	3,9	9,3	1,77	7,9	417	78,4
	Média	1993b	23c	32bc	343a	4,2a	10,6a	1,79a	10,3b	442cd	79,4d
A _{hot} Z(EOP)DP	A	1797	22	36,0	304	5,2	12,1	1,62	10,9	477	81,3
	B	1759	22	36,0	278	4,6	9,7	1,58	6,9	429	79,3
	Média	1778d	22c	36a	291e	4,9a	10,9a	1,6d	8,9b	453ab	80,3a
A _{hot} D(ZE)D	A	1877	23	33,0	292	5,2	12,8	1,48	20,6	420	77,6
	B	1839	23	35,0	270	4,6	10,4	1,44	13,4	380	75,8
	Média	1858c	23c	34ab	281f	4,9a	11,6a	1,46f	17a	400e	76,7g

^{1/} Nº rev.: revoluções no PFI; CE: consumo de energia; °SR: Schopper-Riegler; CSF: Freeness; IE: índice de estouro; IR: índice de rasgo; VEA: volume específico aparente; RA: resistência à passagem de ar; CDL: coeficiente dispersão de luz; e OP: opacidade.

^{2/} As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

Quadro 13D - Ponto de inflexão do índice de rasgo, das polpas branqueadas pelas seqüências alternativas, para alvura de $90 \pm 0,2\%$

ISO

Seqüência	Equação (Figura 6)	R	IT para IR _M ^{1/}	IR _M ^{2/}
D(EOP)DD	$y = -0,0024x^2 + 0,3475x - 2,0122$	0,9854	72	10,6
D(EOP)D(PO)	$y = -0,0019x^2 + 0,3184x - 2,1031$	0,9987	84	11,2
D(EO)D(PO)	$y = -0,0021x^2 + 0,3405x - 2,2371$	0,9923	81	11,6
D _{hot} (EOP)D(PO)	$y = -0,0022x^2 + 0,3329x - 1,5908$	0,9973	76	10,5
A _{hot} D(EOP)D(PO)	$y = -0,0023x^2 + 0,3698x - 3,172$	0,9983	80	11,0
A _{hot} D(EOP)D	$y = -0,0022x^2 + 0,3287x - 1,4496$	0,9963	75	10,8
A _{hot} (EOP)D(PO)	$y = -0,0017x^2 + 0,2854x - 1,0133$	0,9996	84	11,0
A _{hot} Z(EOP)DP	$y = -0,0013x^2 + 0,2214x + 1,7498$	0,9619	85	11,2
A _{hot} D(ZE)D	$y = -0,0024x^2 + 0,3590x - 1,7507$	0,9980	75	11,7

^{1/} Índice de tração correspondente ao ponto de máximo índice de rasgo (IR_M).

^{2/} Valores de índice de rasgo máximo (IR_M).

APENDICE E

Quadro 1E - Principais resultados do branqueamento das seqüências D(EOP)DD, A_{hot}(EOP)D(PO) e D_{hot}(EOP)D(PO)

Condições e Resultados	Estágio de Branqueamento											
	D	(EOP)	D	D	A _{hot}	(EOP)	D	(PO)	D _{hot}	(EOP)	D	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	50	85	75	75	95	85	75	102	95	85	75	102
Tempo, min	40	15+70	150	150	140	15+70	150	60	140	15+70	150	60
Pressão Inicial, kPa	-	200+0	-	-	-	200+0	-	400	-	200+0	-	400
H ₂ O ₂ , %	-	0,333	-	-	-	0,333	-	1,0	-	0,333	-	0,57
O ₂ , %	-	0,333	-	-	-	0,333	-	-	-	0,333	-	-

NaOH, %	-	1,0	-	0,166	-	0,888	0,311	0,888	-	1,0	-	0,888
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	-	-	-	-	-	-	-	0,166	-	-	-	0,166
H ₂ SO ₄ , %	1,4	-	0,1	-	1,4	-	-	-	0,9	-	-	-
ClO ₂ , %	0,570	-	0,845	0,461	-	-	0,85	-	0,36	-	0,49	-
pH inicial	-	11,7	-	-	3,5	11,7	-	-	-	-	-	-
pH final	3,0	11,1	3,4	4,3	3,4	11,5	4,3	10,4	3,2	11,5	3,9	10,7
Rendimento, %	99,1	98,0	99,1	99,5	98,8	99,1	98,5	98,3	98,6	97,9	99,7	99
Consumo de oxidante, %	100	100	100	100	-	100	100	80	100	100	100	79,1
Alvura, A.D % ISO	64,6	77,6	87,2	90	50,8	60,3	81,1	89,9	57,6	74,7	85,1	90,0
Alvura, O.D % ISO	-	-	-	87,3	-	-	-	88,3	-	-	-	88,4
Número kappa	-	4,2	-	-	5,3	5,1	1,5	-	-	3,2	-	-
Viscosidade, mPa.s	-	14,9	14,0	13,4	18,5	15	-	11,5	-	13,6	13,1	11,4
ClO ₂ total, kg/t			1,876				0,845				0,850	
H ₂ O ₂ total, kg/t			0,333				1,333				0,900	
OX total da polpa, g Cl ⁻ /t			133				24,1				53,0	
AOX total do efluente, kg Cl ⁻ /t			1112				277				554	
DQO total, kg O ₂ /t			35,2				39,6				38,1	
DBO ₅ total, kg O ₂ /t			10,8				18,2				16,8	
Cor total, kg Pt/t			34,1				44,4				33,8	