

KÁTIA MARIA MORAIS EIRAS

**OTIMIZAÇÃO DO ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO DE POLPA
KRAFT DE EUCALIPTO COM DIÓXIDO DE CLORO
EM ALTA TEMPERATURA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2002

KÁTIA MARIA MORAIS EIRAS

**OTIMIZAÇÃO DO ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO DE POLPA
KRAFT DE EUCALIPTO COM DIÓXIDO DE CLORO
EM ALTA TEMPERATURA**

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

APROVADA: 28 de fevereiro de 2002.

Prof. Cláudio Mudado Silva

Dr^a Elenice Pereira Maia

Prof. José Lívio Gomide
(Conselheiro)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Conselheiro)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

*Aos meus
Zizi, Rossana, Susan,
Júnior e João Marcos.*

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade oferecida.

À CAPES, pela concessão do apoio financeiro na forma de bolsa de estudos.

Ao meu orientador, professor Dr. Jorge Luiz Colodette, pelos ensinamentos durante o curso, pelo direcionamento na elaboração da tese, pela dedicação e amizade.

Aos professores Drs. José Lívio Gomide, Rubens Chaves de Oliveira e Cláudio Mudado, pelos ensinamentos durante o curso, pelos valiosos conhecimentos na elaboração da tese e pela amizade.

Aos colegas de curso, Rogério Silva, Leandro Dalvi, Eduarda Frinhani, Simone Queiroz, Cláudio Arcanjo e Luciana Souza, pelo incentivo e pela amizade. Em especial, ao Gustavo Ventrone e Alfredo Mokfienski, pelos ensinamentos nas práticas laboratoriais.

À equipe do Laboratório de Celulose e Papel, Ana Márcia, Oldair, Carlos, Célio, Cláudio, Dora e Cassiana, pela atenção e colaboração.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Florestal, em especial à Rita de Cássia, da Secretaria da Pós-Graduação.

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

BIOGRAFIA

KÁTIA MARIA MORAIS EIRAS, filha de Veríssimo do Carmo Eiras e Sebastiana Moraes Eiras, nasceu em 12 de abril de 1971, em Pouso Alegre, Minas Gerais.

Cursou o primeiro grau no Colégio Sagrado Coração de Maria e o segundo grau no Centro Educacional Sigma, em Brasília, Distrito Federal.

Cursou Engenharia Florestal na Universidade de Brasília, graduando-se em 1997.

De agosto de 1996 a dezembro de 1999 atuou como técnica em pesquisas do Setor de Química da Madeira, no Laboratório de Produtos Florestais do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (sede).

Em março de 2000, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Mestrado, da Universidade Federal de Viçosa, em Minas Gerais, concluindo os requisitos necessários para obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2002.

CONTEÚDO

| | Página |
|---|---------------|
| LISTA DE QUADROS | viii |
| LISTA DE FIGURAS..... | xi |
| RESUMO | xiv |
| ABSTRACT | xvi |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 4 |
| 2.1. Formação dos Ácidos Hexenurônicos nas Cadeias de Xilanas..... | 4 |
| 2.2. Reatividade dos AHex's | 6 |
| 2.3. Efeitos Deletérios dos AHex's no Branqueamento de Polpas | 8 |
| 2.4. Estágio de Hidrólise Ácida para Remoção de AHex's | 10 |
| 2.5. Estágio Ácido Combinado com Estágio de Dióxido de Cloro (A/D) | 14 |
| 2.6. Estágio de Dióxido de Cloro em Alta Temperatura (D/A ou D _{HT})..... | 15 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS | 18 |
| 3.1. Material..... | 18 |
| 3.2. Métodos..... | 19 |
| 3.2.1. Descrição do Plano de Trabalho da Etapa I..... | 19 |
| 3.2.2. Descrição do Plano de Trabalho da Etapa II | 20 |

| | Página |
|--|---------------|
| 3.2.3. Métodos de Branqueamento | 21 |
| 3.2.3.1. Designificação com Dióxido de Cloro (D_0)..... | 21 |
| 3.2.3.2. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D_1 e D_2) | 22 |
| 3.2.3.3. Extração Alcalina Simples (E)..... | 22 |
| 3.2.3.4. Hidrólise Ácida (A)..... | 22 |
| 3.2.3.5. Estágio Ácido Seguido de Estágio de Dióxido de Cloro (A/D)..... | 23 |
| 3.2.3.6. Branqueamento com Dióxido de Cloro a Quente (D_{HT}) | 23 |
| 3.2.3.7. Extração Alcalina Reforçada com Oxigênio e Peróxido de Hidrogênio (Eop)..... | 23 |
| 3.2.4. Métodos de Análise da Polpa | 24 |
| 3.2.4.1. Conteúdo de Xilose e Ácidos Hexenurônicos..... | 25 |
| 3.2.4.1.1. Preparo da Amostra..... | 25 |
| 3.2.4.1.2. Condições Cromatográficas | 26 |
| 3.2.4.2. Conteúdo de Metais | 28 |
| 3.2.4.3. Organoclorados Adsorvíveis (OX) | 29 |
| 3.2.5. Métodos de Análise dos Filtrados do Branqueamento | 29 |
| 3.2.5.1. Organoclorados Adsorvíveis (AOX)..... | 29 |
| 3.2.5.2. Carbono Orgânico Total (TOC)..... | 30 |
| 3.2.5.3. Ácido Oxálico | 30 |
| 3.2.5.3.1. Preparo da Amostra..... | 30 |
| 3.2.5.3.2. Condições Cromatográficas | 30 |
| 3.2.6. Refino e Testes de Resistência Física das Polpas | 31 |
| 3.2.6.1. Resistência à Tração e ao Alongamento | 32 |
| 3.2.7. Reatividade do Filtrado do Estágio Ácido com o ClO_2 | 35 |
| 3.2.8. Análise Estatística de Resultados..... | 35 |
| 3.2.9. Determinação do Custo do Branqueamento pelas Seqüên- cias DEopD e $D_{HT}EopD$ | 36 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 37 |
| 4.1. Otimização das Variáveis do Primeiro Estágio de Dioxidação..... | 37 |
| 4.1.1. Efeito do Tempo e da Temperatura..... | 37 |
| 4.1.2. Efeito do pH..... | 49 |
| 4.1.3. Efeito do Fator Kappa | 51 |

| | Página |
|--|---------------|
| 4.1.3.1. Extração Alcalina Simples (E) <i>versus</i> Oxidativa com Peróxido de Hidrogênio (Eop) | 52 |
| 4.2. Estudo Comparativo entre as Seqüências DEopD e D _{HT} EopD..... | 54 |
| 4.2.1. Refinabilidade e Propriedades Físicas das Polpas Branqueadas pelas Seqüências DEopD e D _{HT} EopD | 58 |
| 4.2.2. Reatividade do Filtrado do Estágio Ácido com o ClO ₂ | 62 |
| 4.3. Comparação entre as Tecnologias de Pré-Branqueamento de Polpa Kraft-O ₂ de Eucalipto | 63 |
| 4.3.1. Otimização da Temperatura do Tratamento Ácido..... | 64 |
| 4.3.2. Comparação entre os tratamentos AD, A/D, D _{HT} e D | 64 |
| 4.4. Resultados Gerais das Seqüências de Branqueamento | 66 |
| 4.4.1. Consumo de Reagentes..... | 66 |
| 4.4.2. Propriedades Químicas da Polpa..... | 67 |
| 4.4.3. Refinabilidade e Propriedades Físicas das Polpas Branqueadas pelas Seqüências A/DEop(DnD), D _{HT} Eop(DnD) e DEop(DnD) | 68 |
| 5. CONCLUSÕES | 73 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 74 |
| APÊNDICES | 78 |
| APÊNDICE A | 79 |
| APÊNDICE B | 80 |
| APÊNDICE C | 84 |
| APÊNDICE D | 86 |
| APÊNDICE E | 88 |

LISTA DE QUADROS

| | Página |
|---|---------------|
| 1 Caracterização das amostras de polpas A e B | 18 |
| 2 Testes físicos realizados nas polpas e a respectiva norma Tappi..... | 32 |
| 3 Preço dos reagentes empregados no branqueamento de polpa pelas seqüências DEopD e D _{HT} EopD | 36 |
| 4 Valores de número kappa e alvura médios das amostras de polpa após o estágio de dioxidação seguido de extração alcalina, realizada a 60 °C e a 95 °C (D _{HT} E) | 39 |
| 5 Equações e coeficientes de determinação mais bem adaptados ao número kappa, medido após o branqueamento DE | 46 |
| 6 Equações e coeficientes de determinação mais bem adaptados à alvura, medida após o branqueamento DE | 46 |
| 7 Análise comparativa do primeiro estágio de dioxidação realizado em duas condições extremas de tempo/temperatura (fator kappa 0,22 e pH 3,0) | 48 |
| 8 Efeito do pH no desempenho do primeiro estágio de branqueamento (fator kappa 0,22) efetuado em condições normais (D) e em alto tempo/temperatura (D _{HT}), medidos após a extração simples..... | 50 |

| | Página | |
|----|---|----|
| 9 | Comparação entre extração simples (E) e oxidativa (EoP) considerando duas condições extremas de tempo/temperatura no primeiro estágio de dioxidação (D e D _{HT}), para fatores kappa de 0,22 e 0,26 e pH 3,0..... | 53 |
| 10 | Características da polpa branqueada pelas seqüências DEopD e D _{HT} EopD..... | 54 |
| 11 | Características do filtrado combinado do branqueamento da polpa pelas seqüências DEopD e D _{HT} EopD | 55 |
| 12 | Consumo de reagentes e custos envolvidos no branqueamento da polpa pelas seqüências DEopD e D _{HT} EopD | 55 |
| 13 | Propriedades físicas das polpas branqueadas pelas seqüências DEopD e D _{HT} EopD, medidas no índice de tração de 70 N.m/g | 58 |
| 14 | Efeito da temperatura no desempenho do estágio ácido..... | 64 |
| 15 | Resultados dos tratamentos AD, A/D, D _{HT} e D, medidos após extração alcalina oxidativa com peróxido de hidrogênio (Eop) | 65 |
| 16 | Cargas de dióxido de cloro, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico calculadas após extração oxidativa (Eop) e ao final do branqueamento até alvura de 90 ± 0,5% ISSO..... | 67 |
| 17 | Resultados finais de branqueamento com as seqüências ADEop(DnD), A/DEop(DnD), D _{HT} Eop(DnD) e DEop(DnD)..... | 67 |
| 1A | Condições gerais de branqueamento para as seqüências DEopD e D _{HT} EopD..... | 79 |
| 1B | Condições gerais de branqueamento para a seqüência ADEop(DnD) – fator kappa de 0,30 (estágio A a 95 °C) | 80 |
| 2B | Condições gerais de branqueamento para a seqüência A/DEop(DnD) – fator kappa de 0,22 (estágio A a 95 °C) | 80 |
| 3B | Condições gerais de branqueamento para a seqüência A/DEop(DnD) – fator kappa de 0,30 (estágio A a 95 °C) | 81 |
| 4B | Condições gerais de branqueamento para a seqüência D _{HT} Eop(DnD) – fator kappa de 0,22 | 81 |
| 5B | Condições gerais de branqueamento para a seqüência D _{HT} Eop(DnD) – fator kappa de 0,30 | 82 |

| | Página |
|--|---------------|
| 6B Condições gerais de branqueamento para a seqüência DEop(DnD) – fator kappa de 0,22..... | 82 |
| 7B Condições gerais de branqueamento para a seqüência DEop(DnD) – fator kappa de 0,30..... | 83 |
| 1C Resultados dos testes físicos das polpas branqueadas pelas seqüências DEopD e D _{HT} EopD..... | 84 |
| 2C Resultados dos testes físicos das polpas branqueadas pelas seqüências A/DEop(DnD), D _{HT} EopD e DEop(DnD)..... | 85 |
| 1D Resumo da análise de variância para número kappa e alvura % ISO nas diferentes condições de fator kappa, tempo, temperatura e pH..... | 86 |
| 2D Desdobramento do pH dentro da temperatura, fator kappa e tempo de reação para número kappa e alvura da polpa branqueada..... | 87 |

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|---|---------------|
| 1 Conversão de 4-O-metil-glucuronoxilana em hexenuronoxilana (AHex's) durante a polpação Kraft, como sugerido por Clayton (1963), citado por JIANG et al. (2000)..... | 6 |
| 2 Grupos funcionais do ácido hexenurônico | 7 |
| 3 Produtos da reação do dióxido de cloro com os ácidos hexenurônicos..... | 8 |
| 4 Ligação covalente entre o AHex e a lignina, conforme proposto por JIANG et al. (2000b), via acoplamento radicalar | 10 |
| 5 Produtos de hidrólise ácida do ácido hexenurônico..... | 11 |
| 6 Representação típica das curvas de carga <i>versus</i> deformação durante os testes de tração | 33 |
| 7 Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,22 e pH 4,0 | 40 |
| 8 Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,18 e pH 4,0 | 40 |
| 9 Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,14 e pH 4,0 | 41 |

| | | |
|----|--|----|
| 10 | Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,10 e pH 4,0 | 41 |
| 11 | Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,22 e pH 3,0 | 42 |
| 12 | Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,18 e pH 3,0 | 42 |
| 13 | Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,14 e pH 3,0 | 43 |
| 14 | Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,10 e pH 3,0 | 43 |
| 15 | Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,22 e pH 2,5 | 44 |
| 16 | Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,18 e pH 2,5 | 44 |
| 17 | Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,14 e pH 2,5 | 45 |
| 18 | Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,10 e pH 2,5 | 45 |
| 19 | Efeito do fator kappa nas características da polpa branqueada em condições normais (D) e em alto tempo/temperatura (D _{HT}) – pH final 3,0 | 51 |
| 20 | Consumo de dióxido de cloro no branqueamento de polpa pelas seqüências DEopD e D _{HT} EopD | 56 |
| 21 | Energia consumida no refino das polpas branqueadas pelas seqüências D ₀ EopD e D _{HT} EopD em função de seus índices de tração..... | 59 |

| | Página | |
|----|---|----|
| 22 | Grau Schopper Riegler das polpas branqueadas pelas seqüências D_0EopD e $D_{HT}EopD$ em função de seus índices de tração..... | 59 |
| 23 | Módulo de elasticidade para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0EopD e $D_{HT}EopD$ em função de seus índices de tração..... | 60 |
| 24 | Energia de deformação para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0EopD e $D_{HT}EopD$ em função de seus índices de tração..... | 60 |
| 25 | Índice de rasgo para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0EopD e $D_{HT}EopD$ em função de seus índices de tração..... | 61 |
| 26 | Índice de arrebentamento para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0EopD e $D_{HT}EopD$ em função de seus índices de tração..... | 61 |
| 27 | Módulo de elasticidade específico para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0EopD e $D_{HT}EopD$ em função de seus índices de tração | 62 |
| 28 | Taxa de consumo de dióxido de cloro pelo filtrado do estágio ácido a 95 °C, para fatores kappa de 0,18 e 0,22 (equivalente a 0,66 e 0,81 g/l de ClO_2 , respectivamente)..... | 63 |
| 29 | Energia consumida no refino <i>versus</i> índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências $A/DEop(DnD)$, $D_{HT}Eop(DnD)$ e $D_0Eop(DnD)$ | 70 |
| 30 | Módulo de elasticidade específico <i>versus</i> índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências $A/DEop(DnD)$, $D_{HT}Eop(DnD)$ e $D_0Eop(DnD)$ | 70 |
| 31 | Índice de rasgo <i>versus</i> índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências $A/DEop(DnD)$, $D_{HT}Eop(DnD)$ e $D_0Eop(DnD)$ | 71 |
| 32 | Índice de arrebentamento <i>versus</i> índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências $A/DEop(DnD)$, $D_{HT}Eop(DnD)$ e $D_0Eop(DnD)$ | 71 |
| 33 | Energia de deformação <i>versus</i> índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências $A/DEop(DnD)$, $D_{HT}Eop(DnD)$ e $D_0Eop(DnD)$ | 72 |
| 1E | Taxa de consumo de dióxido de cloro pelo filtrado do estágio ácido a 60 °C e a 95 °C para fatores kappa de 0,10, 0,14, 0,18 e 0,22..... | 88 |

RESUMO

EIRAS, Kátia Maria Morais, M.S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2002. **Otimização do estágio de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Conselheiros: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

Este estudo teve como principal objetivo otimizar as variáveis operacionais (pH, fator kappa, tempo e temperatura) do primeiro estágio de branqueamento de polpa celulósica de eucalipto com dióxido de cloro, realizado em alto tempo/temperatura (D_{HT}), tendo como base a seqüência de três estágios DEopD. Teve também como objetivo comparar os desempenhos de quatro tratamentos de pré-branqueamento de polpa kraft- O_2 de eucalipto, a saber: (1) estágio ácido em alta temperatura seguido de estágio de dióxido de cloro convencional, com lavagem intermediária da polpa (AD); (2) estágio ácido seguido de estágio de dióxido de cloro em alta temperatura, sem lavagem intermediária da polpa (A/D); (3) estágio de dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}); e (4) estágio de dióxido de cloro convencional (D) - referência. O desempenho dos vários tratamentos foi medido ao final do branqueamento da polpa a 90% ISO, pela comparação das seqüências ADEop(DnD), A/DEop(DnD), D_{HT} Eop(DnD) e DEop(DnD). As condições mais adequadas para operar o estágio D_{HT} incluem fator kappa entre 0,18 e 0,26, pH

de 3-4, temperatura de 95 °C e 90-120 minutos. de reação. Quando operado nessas condições, o estágio D_{HT} é mais eficiente para deslignificar a polpa, porém apresenta menor seletividade e menor eficiência de alvejamento em relação ao estágio D convencional (60°C, 30 min) operado no mesmo pH e fator kappa. O pH de operação do estágio D_{HT} independe do tempo e da temperatura de reação, estando o valor ótimo na faixa de 3-4. O alto tempo/temperatura utilizado no estágio D_{HT} reduz a formação de OX e metais na polpa e de AOX e oxalato no filtrado. O estágio D_{HT} melhora a estabilidade de alvura da polpa branqueada e resulta numa economia global de ClO_2 da ordem de 10-12%, reduzindo o custo do branqueamento em cerca de 7%; no entanto, ele reduz o rendimento global do branqueamento (~1%) e a viscosidade (~14%), o teor de xilanas (~2%) e o teor de AHex's (~18%) da polpa branqueada. Também aumenta a carga orgânica do efluente de branqueamento. O estágio D_{HT} não afeta as propriedades físicas da polpa branqueada, mas aumenta o requerimento de energia no refino (~18%). Numa avaliação geral, o estágio (D_{HT}) é mais atrativo que o estágio D convencional, uma vez que reduz o custo total do branqueamento sem prejudicar a qualidade da polpa, além de minimizar a geração de compostos organoclorados. Na comparação entre as tecnologias AD, A/D, D_{HT} e D, verificou-se que a ordem de eficiência entre elas é $AD > A/D = D_{HT} > D$. Embora não haja diferença de eficiência entre A/D e D_{HT} , a primeira apresenta maior seletividade. A tecnologia AD é a mais eficiente, pois resulta numa economia de dióxido de cloro três vezes maior que a das tecnologias A/D e D_{HT} , além de produzir polpas com maior viscosidade. Deve ser ressaltado, no entanto, que as tecnologias A/D e D_{HT} eliminam um estágio de branqueamento em relação à AD e permitem o branqueamento até 90% ISO numa seqüência de três estágios, que tem sido a tendência nos últimos anos para minimizar o investimento de capital.

ABSTRACT

EIRAS, Kátia, Maria Morais M.S., Universidade Federal de Viçosa, February 2002. **Optimisation of the high temperature chlorine dioxide bleaching stage for eucalyptus kraft pulp.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Committee Members: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

The objective of this study was to optimise the operational conditions (pH, kappa factor, time and temperature) of the first chlorine dioxide bleaching stage operated with a long period of time and a high temperature (D_{HT}), using a 3-stage (DEopD) bleaching sequence as a reference. It was also the objective of the study to compare the performance of four different pre-bleaching treatments for eucalyptus kraft- O_2 pulp, namely: (1) hot acid stage followed by conventional chlorine dioxide stage with inter-stage washing (AD); (2) hot acid stage followed by hot chlorine dioxide stage without inter-stage washing (A/D); (3) chlorine dioxide stage at long time and high temperature (D_{HT}); and (4) conventional chlorine dioxide stage (D) - reference. The various treatment performances were assessed at 90% ISO brightness by comparing the sequences ADEop(DnD), A/DEop(DnD), D_{HT} Eop(DnD) and DEop(DnD). The most suitable conditions to operate the D_{HT} stage include kappa factor between 0.18 and 0.26, 3-4 pH, 95°C, and 90-120 min. When operated under these conditions the D_{HT} stage shows higher delignification efficiency and lower selectivity and brightening action in relation to a conventional D stage (30 min,

60 °C) for similar kappa factor and pH values. The D_{HT} stage time and temperature does not significantly affect the optimum pH of this stage which seems to be in the range of 3-4. The high temperature and time used in the D_{HT} stage decreases the metals content and OX formation in the pulp. It also decreases the oxalate and AOX contents in the filtrates. The D_{HT} stage results in improved pulp brightness stability and decreased chlorine dioxide requirement by 10-12%, thus decreasing bleaching costs by about 7%. On the other hand, it decreases overall bleaching yield (~1%), viscosity (~14%), pulp xylan (~2%) and HexA's (~18%) contents. It also increases effluent organic load. Furthermore, the D_{HT} stage increases refining energy requirement although it has no significant impact on pulp strength properties. In general, the D_{HT} stage is more attractive than the conventional one because it decreases overall bleaching costs and the generation of chlorinated organics, without penalising pulp quality. The comparison among the technologies AD, A/D, D_{HT} and D showed the following order of efficiency: $AD > A/D = D_{HT} > D$. Although the A/D and D_{HT} efficiencies are similar, A/D technology is more selective. The AD stages shows to be the most attractive technology to bleach eucalyptus pulp because it saves three times as much chlorine dioxide as the A/D and D_{HT} . Moreover, it producing pulps with higher viscosities. It should be noted that the A/D and D_{HT} technologies save one bleaching stage in relation to the AD one and still allow for the achievement of 90% ISO brightness pulp in a less capital intensive three bleaching stage sequence.

1. INTRODUÇÃO

O branqueamento de polpa celulósica consiste da degradação e solubilização de componentes coloridos nela presentes por meio da ação de agentes químicos oxidantes, como oxigênio, cloro, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio. O objetivo é obter polpa alvejada, de qualidade superior, com rendimento máximo.

Em meados da última década, foi diagnosticada a presença de grupos de ácidos hexenurônicos (AHex's) nas cadeias de xilanas, formados durante a polpação alcalina, pela modificação dos ácidos 4-O-metilglucurônicos, originalmente presentes nessas cadeias. Apesar de os AHex's protegerem as xilanas contra a reação de despolimerização terminal no processo de polpação, a presença de ligações duplas e conjugadas, em suas estruturas, é prejudicial ao processo de branqueamento da polpa. Os AHex's consomem reagentes químicos durante o processo, causam reversão de alvura de polpas branqueadas e são fontes de ácido oxálico, responsável por incrustações em equipamentos industriais.

Algumas tecnologias têm sido propostas para remover os AHex's da polpa nos estágios iniciais do processo de branqueamento, que incluem a introdução de novos estágios ou a alteração das condições de estágios já existentes na planta de branqueamento. Por exemplo, o tratamento de hidrólise ácida da polpa é eficaz para remover esses ácidos, mas não vem sendo utilizado em grande escala, como um estágio completo de

branqueamento (A). Isso porque o tratamento ácido não resulta em alveamento da polpa e, adicionalmente, requer alto investimento de capital para a sua instalação.

Posteriormente, foi sugerido o estágio de branqueamento com dióxido de cloro a quente, realizado seqüencialmente ao estágio ácido, sem lavagem intermediária da polpa (A/D). As condições operacionais do estágio (A/D) são típicas de uma hidrólise ácida em alta temperatura. A adoção dessa técnica permite obter, simultaneamente, a remoção dos AHex's, promovida pela hidrólise ácida, e a deslignificação e o alveamento da polpa, promovidos pelo dióxido de cloro.

Mais recentemente, foi sugerido o estágio de branqueamento com dióxido de cloro em alta temperatura como uma etapa completa (D_{HT}). O estágio D_{HT} fundamenta-se no princípio de que a taxa de reação do dióxido de cloro com a lignina é muito mais rápida do que com os AHex's e que a maior parte desse reagente é consumida em reações com a lignina nos primeiros minutos de reação. Os AHex's são eliminados posteriormente, durante a retenção prolongada da polpa em meio ácido e em alta temperatura.

Em fábricas que produzem polpa kraft branqueada de eucalipto tem sido verificado crescente interesse em identificar e aplicar a adequada tecnologia para remover os AHex's da polpa. A razão disso é que as madeiras do gênero *Eucalyptus* possuem, originalmente, alto teor de xilanas e, conseqüentemente, alto conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa marrom. Por outro lado, a potencial redução do custo operacional, pela diminuição do consumo de reagentes no branqueamento, e a do custo de capital, pelo uso de seqüências curtas de três estágios, têm sido grandes atrativos. Adicionalmente, a minimização dos problemas de reversão de alvura, sempre associados ao branqueamento ECF (*elemental chlorine free*) de polpas de eucalipto, é outro fator motivador ao desenvolvimento de tecnologias eficazes para remover os AHex's.

No entanto, os possíveis efeitos da adoção de um estágio para remoção de AHex's no rendimento global do processo e nas propriedades físico-químicas da polpa branqueada de eucalipto e dos filtrados de branqueamento não são inteiramente conhecidos.

Portanto, este estudo teve como objetivo otimizar as variáveis operacionais do primeiro estágio de dioxidação realizado a quente (D_{HT}) e comparar a sua *performance* à de outras tecnologias, como AD, A/D e D convencional, esta última já consagrada para o pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto. As seqüências de três estágios DEopD e DEop(DnD) foram utilizadas como base para os estudos comparativos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Formação dos Ácidos Hexenurônicos nas Cadeias de Xilanas

Apesar de serem menos abundantes que a celulose, as hemiceluloses contribuem significativamente para rendimento do processo de polpação e para as propriedades físicas da polpa.

Tanto o cozimento da madeira quanto o branqueamento da polpa afetam a estrutura das hemiceluloses. As altas alcalinidade e temperatura do licor de cozimento empregado na polpação kraft são responsáveis por modificações na estrutura físico-química e na localização das xilanas da polpa. São verificados fenômenos de despolimerização parcial das cadeias e dissolução de carboidratos no licor de cozimento (SJÖBERG et al., 2001), degradação dos grupos laterais e redeposição das cadeias sobre as fibras (RYDHOLM, 1965). Polpas oriundas de diferentes processos de cozimento exibem grandes variações no seu conteúdo de hemiceluloses. O maior conteúdo de xilanas é encontrado particularmente em polpas produzidas por processos kraft (SJÖBERG et al., 2001).

Ácidos carboxílicos podem estar presentes na celulose, na lignina e nas hemiceluloses, sendo mais freqüentes nas xilanas. Os ácidos urônicos nas cadeias de xilanas de coníferas ou folhosas estão na proporção de um grupo de ácido glicurônico para cada seis unidades de β -D-xilopiranosose

(TELEMAN et al., 1995). Os principais são o ácido 2-O-4-metil- α -D-glicopiranosilurônico e o ácido glicurônico (BUCHERT et al., 2001). O total de grupos carboxílicos em polpas kraft convencionais de *Pinus* e bétula variam entre 85 e 125 mmole/kg, respectivamente, segundo Laine et al. (1996), citados por BUCHERT et al. (1995), e 89-90% desses grupos estão na forma de grupos laterais de ácidos urônicos em xilanas.

As condições de cozimento também afetam o conteúdo de grupos carboxílicos na polpa. Quando a carga de álcali ativo varia de 18 a 22%, o total de grupos carboxílicos nas xilanas decresce de 5,5 a 2,3%, empregando-se fator H constante (BUCHERT et al., 1995). Polpas provenientes de cozimentos Kraft com alto teor de álcali efetivo residual apresentam menor conteúdo de xilanas e de ácidos hexenurônicos que as produzidas com baixo álcali efetivo residual (COLODETTE et al., 2000).

Os ácidos urônicos presentes como grupos laterais das cadeias de xilanas sofrem modificações em sua estrutura química e, em certos casos, são eliminados. A principal modificação detectada durante o cozimento kraft é a conversão do grupo 2-O-4-metil- α -D-glicopiranosilurônico em ácido 4-deoxi- β -L-*threo*-4-hexenurônico (ácido hexenurônico) (BUCHERT et al., 1996; VOURINEN et al., 1996), via β -eliminação do grupo metoxila. A conversão do 4-O-metil-glucouronoxilose em hexenuronoxilose foi claramente demonstrada por Johansson e Samuelson (1977), citados por JIANG et al. (2000), no tratamento de serragem de madeira com álcali (NaOH 1 M) a 150 °C. O grupo de ácido hexenurônico é formado rapidamente durante o aumento da temperatura de cozimento de 110 para 150 °C. A reação ocorre em pH 12 a 13 e tempo de reação de 1 a 3 horas (TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997) (Figura 1). Em temperatura constante de 170 °C, a formação desses grupos tende a decrescer.

O ácido hexenurônico é um dos principais ácidos urônicos constituintes da polpa (BUCHERT et al., 1996; VOURINEN et al., 1997; HENRICSON, 1997; DAHLMAN et al., 1996).

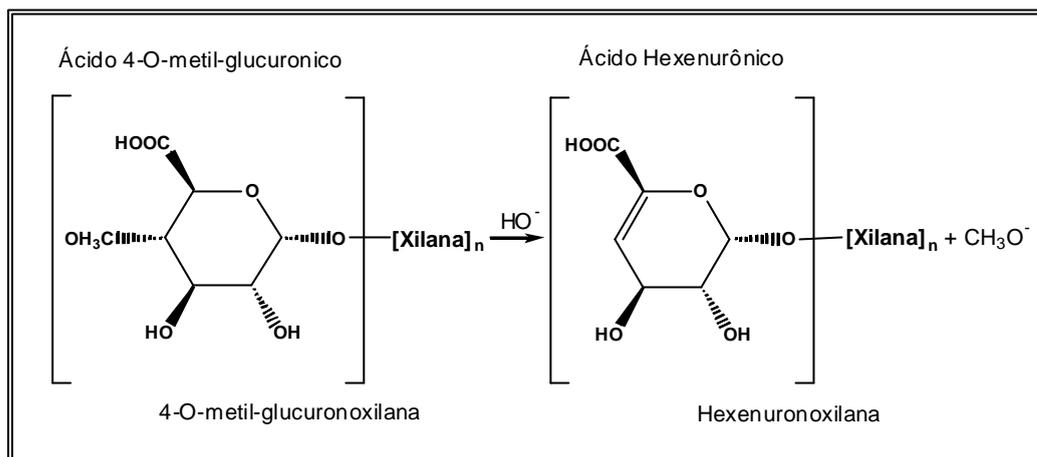


Figura 1 – Conversão de 4-O-metil-glucuronoxilana em hexenuronoxilana (AHex's) durante a polpação kraft, como sugerido por Clayton (1963), citado por JIANG et al. (2000).

2.2. Reatividade dos AHex's

Os ácidos hexenurônicos contêm grupos funcionais de enol-éter ou de ácidos carboxílicos α , β -insaturados, em destaque na Figura 2, que influenciam sua estabilidade e reatividade (JIANG et al., 2000). Em geral, ambos os grupos são inertes sob condições ligeiramente ácidas. Sob fortes condições ácidas, os grupos de enol-éter sofrem hidrólise rápida, levando à formação de aldeído ou cetona e álcool.

Os ácidos hexenurônicos não reagem com oxigênio ou peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Entretanto, agentes eletrofílicos de branqueamento, como dióxido de cloro, ozônio e perácidos, reagem com as duplas ligações carbono-carbono dos sítios de ataque por eletrófilos nos ácidos hexenurônicos (HENRICSON, 1997; BERGNOR-GIDNERT et al., 1998; SILTALA et al., 1998).

Na determinação de número kappa, cerca de 20 a 50% do consumo de permanganato de potássio pela polpa pré-deslignificada com oxigênio é atribuído aos AHex's, que contribuem para o aumento do número kappa da polpa. Os AHex's são responsáveis por 3-6 unidades de kappa da polpa de madeira de folhosa e 1-3 unidades da polpa de madeira de coníferas (HENRICSON, 1997; VOURINEN et al., 1997, e RATNIEKS et al., 1997). Esses ácidos desempenham papel tão importante quanto o da lignina no branqueamento.

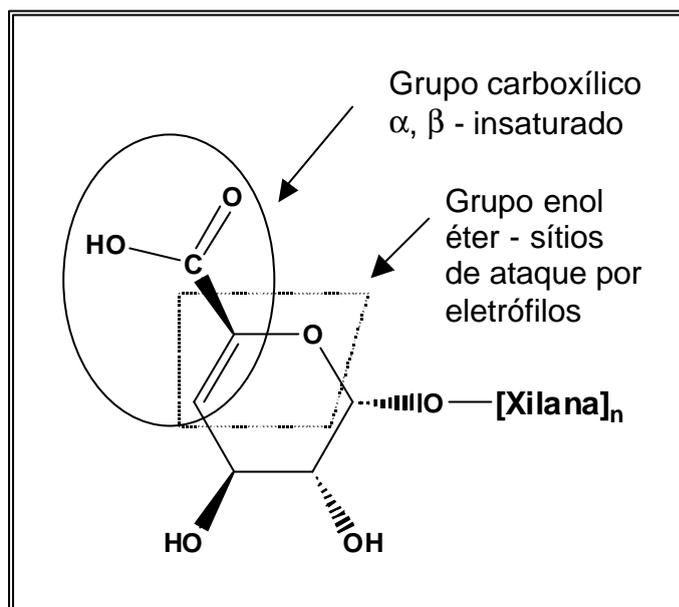


Figura 2 – Grupos funcionais do ácido hexenurônico.

Os AHex's consomem dióxido de cloro, ozônio e perácidos na proporção de sua contribuição para o número kappa da polpa, significando um desperdício de reagentes por reações laterais, em detrimento de reações de deslignificação e alvejamento da polpa. Estudos conduzidos por SJÖBERG et al. (2001), demonstraram que no branqueamento com dióxido de cloro ocorre hidrólise de AHex's das xilanas presentes na superfície e no interior das paredes das fibras, fato também confirmado por BERGNOR-GIDNERT et al. (1998).

DAHLMAN et al. (1996), estudaram a composição de hemiceluloses dissolvidas após o branqueamento de polpas com peróxido de hidrogênio e verificaram que a fração de xilanas apresentava conteúdo significativo de AHex's (4-6 mol por 100 mol de xilose), certificando-se de que esses ácidos são estáveis diante do tratamento com peróxido de hidrogênio. HENRICSON (1997) encontrou o mesmo conteúdo de AHex's antes e após tratamento da polpa com peróxido de hidrogênio.

2.3. Efeitos Deletérios dos AHex's no Branqueamento de Polpas

Os ácidos hexenurônicos são degradados pelo dióxido de cloro (BUCHERT et al., 1995; TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997; HENRICSON et al., 1997). Os produtos da degradação dos AHex's pelo dióxido de cloro são ácidos dicarboxílicos clorados e não-clorados. Os principais são os ácidos tetrárico, pentárico, 2-cloro-2-deoxipentárico e 3-deoxi-3,3-dicloro-2-oxohexárico (VUORINEN et al., 1997), como ilustra a Figura 3. De forma geral, a soma desses compostos corresponde, estequiometricamente, à quantidade de AHex's consumida durante a reação com o dióxido de cloro.

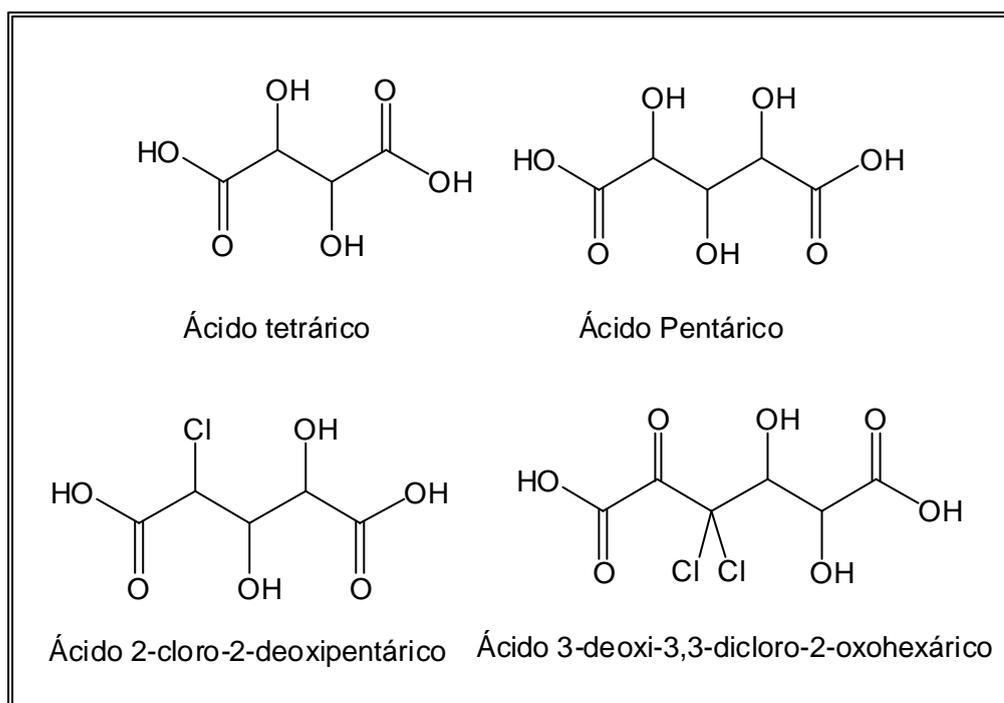


Figura 3 – Produtos da reação do dióxido de cloro com os ácidos hexenurônicos.

Os ácidos dicarboxílicos clorados são formados comumente em valores mais baixos de pH, típicos do primeiro estágio de dioxidação. O aumento do pH não somente decresce o conteúdo total de ácidos dicarboxílicos, como também reduz a proporção de produtos diclorados e

monoclorados (VUORINEN et al., 1997). Obviamente, os produtos clorados são formados em reações secundárias do cloro formado *in situ* a partir do clorito, e o alto pH favorece a hidroxilação em detrimento da cloração.

Teoricamente, a formação dos compostos 2-cloro-2-deoxipentárico e 3-deoxi-3,3-dicloro-2-oxohexárico consome três equivalentes de Cl_2 ativo. A remoção de 50 meq AHex/kg de polpa decresce o consumo de cloro ativo no branqueamento em 18 g/kg, o que corresponde a 5 equivalentes de Cl_2 por AHex. A formação desses compostos é reduzida em 98% quando AHex's são removidos da polpa antes do primeiro estágio de dioxidação (VOURINEN et al., 1997).

A formação de AOX, bem como de organoclorados de baixo peso molecular (organoclorados extraíveis - EOX) durante o branqueamento com ClO_2 , tem sido foco de pesquisas nos últimos anos. Reações do dióxido de cloro com a lignina geram o ácido hipocloroso, sendo o equilíbrio desta espécie com o cloro responsável pela formação de AOX (LACHENAL et al., 1998c). Menores teores de AOX são obtidos pelo decréscimo da consistência de reação e pelo aumento de pH (REEVE et al., 1995). Isso é explicado pelo baixo poder do HOCl em realizar reações de cloração, quando comparado ao do Cl_2 (LACHENAL et al., 1998c).

A modificação do perfil de pH do tratamento com ClO_2 tem sido proposta como alternativa para redução de AOX. Após um primeiro estágio ácido de reduzida duração, o pH é alterado para alcalino e mantido no tempo remanescente (LJUNGGREN et al., 1994). Entretanto, o alto pH afeta negativamente a taxa de deslignificação, uma vez que menos cloro molecular é produzido (MORTHA et al., 2001). LACHENAL et al. (1998c), estudaram o processo (DnD), em que, em pH próximo à neutralidade ocorre certa degradação do ClO_2 , porém não afeta a deslignificação da polpa e proporciona redução do teor de AOX. Foi verificada taxa 40% menor na formação de AOX com a aplicação do estágio (DnD). A explicação para a manutenção da taxa de deslignificação foi baseada numa maior taxa de saponificação dos ácidos carboxílicos e no aumento da acessibilidade à matriz lignocelulósica, promovida pela etapa de neutralização (n). SÜSS et al. (2001) afirma ainda que a configuração (DnD) encurta o processo, pela eliminação de um estágio de extração em relação à configuração DED.

A existência de ligações covalentes entre a lignina residual e os ácidos hexenurônicos (Figura 4), tem sido proposta como responsável pela baixa branqueabilidade de certas polpas (JIANG et al., 2000b).

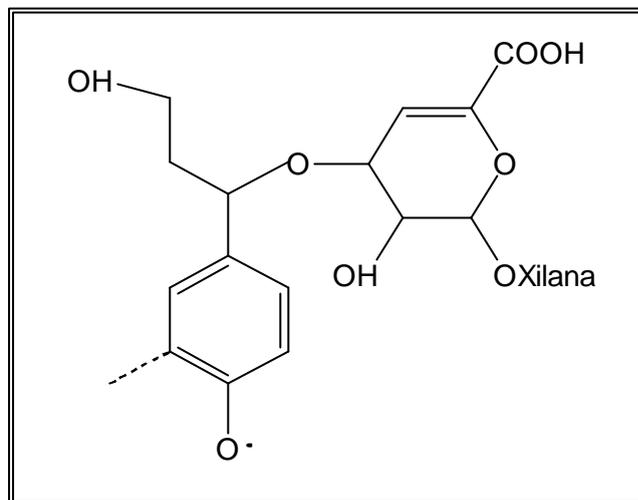


Figura 4 - Ligação covalente entre o AHex e a lignina, conforme proposto por JIANG et al. (2000b), via acoplamento radicalar.

A fração de ácidos hexenurônicos ligados à lignina (complexo lignina-carboidrato – CLC) é passível de hidrólise ácida. COSTA e COLODETTE (2001) encontraram no filtrado, após hidrólise, cerca de 12,7 mmol AHex's/kg de polpa, que pode estar complexado com a lignina. Foi verificado que o maior consumo de dióxido de cloro se deve à fração de lignina residual e complexo lignina-carboidrato e, em seguida, à fração de AHex's. As ligações éter dos complexos lignina-carboidrato são relativamente instáveis durante a hidrólise ácida; portanto, um tratamento ácido pode melhorar a deslignificação e a branqueabilidade da polpa (JIANG et al., 2000).

2.4. Estágio de Hidrólise Ácida para Remoção de AHex's

Uma vez que os ácidos hexenurônicos reagem com agentes comuns de branqueamento, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para removê-los de maneira seletiva, previamente ao branqueamento, de forma a minimizar seus impactos no branqueamento da polpa.

Os ácidos hexenurônicos podem ser seletivamente removidos previamente ao branqueamento por hidrólise em meio ácido em alta temperatura, conforme descrito por VOURINEN et al. (1996). A hidrólise dos ácidos hexenurônicos segue a cinética de reação que sugere uma reação não catalítica de ácidos livres, sendo a taxa de reação proporcional à fração de ácidos não-dissociados e à concentração de íons hidrônio. A remoção desses ácidos é mais seletiva em pH 3-3,5, de duas a quatro horas de reação e em 90-110 °C (VOURINEN et al., 1996).

Polpas diferentes exigem condições particulares para o estágio ácido. Usualmente, cerca de 80% dos AHex's são removidos após duas horas a 95 °C e pH 3 para diferentes polpas. O efeito da hidrólise ácida é mais pronunciado em polpas de folhosas que em polpas de coníferas. Além disso, o estágio pode ser conduzido de forma a preservar as propriedades da fibra e sem causar perda significativa de rendimento do processo (HENRICSON, 1997).

A análise do efluente do estágio ácido indica que alguns produtos liberados durante o tratamento ácido absorvem radiação na região ultravioleta do espectro. A maioria desses produtos é originária de carboidratos e identificada como derivados de furanos. Os produtos da degradação ácida dos AHex's são os ácidos 2- furancarboxílico, fórmico e 5-carboxy-2-furaldeído (TELEMAN et al., 1996) (Figura 5).

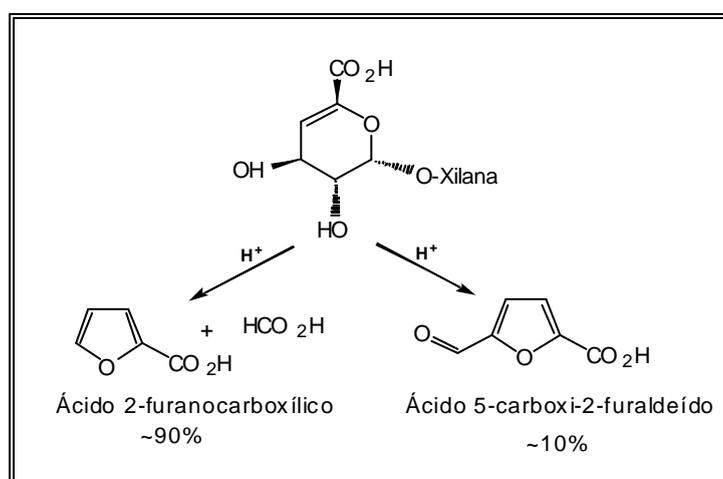


Figura 5 – Produtos de hidrólise ácida do ácido hexenurônico.

A velocidade da hidrólise aumenta nove vezes com o aumento da temperatura de reação de 80 para 100°C, segundo Shimizu (1981), citado por JIANG et al. (2000), sendo o ácido 2-furano carboxílico o produto mais abundante (90%).

Em meio ácido, os ácidos hexenurônicos reagem mais rapidamente que qualquer outra estrutura de carboidrato. A energia de ativação da hidrólise da celulose é maior (~ 114,5 kJ/mol) que a dos AHex's (87,6 kJ/mol) (VOURINEN et al., 1997). A dissolução dos carboidratos, principalmente xilose, é dependente do tempo de reação em meio ácido. Portanto, o estabelecimento do tempo ótimo de reação é fundamental para condução do estágio.

Não são observados produtos de degradação de lignina (VOURINEN et al., 1996) nos filtrados da hidrólise ácida, porém isso não significa que a lignina residual permanece intacta. A análise de lignina antes e após um estágio ácido indica que algumas ligações do tipo β O4 são clivadas. Como resultado, é notado ligeiro aumento do número de grupos fenólicos livres (Lachenal et al., 1988, citados por LACHENAL et al., 1998b).

O tratamento ácido é interessante por várias razões: (1) é aplicável em seqüências de branqueamento ECF ou TCF; (2) promove economia de agentes de branqueamento; (3) aumenta a estabilidade da alvura da polpa; (4) reduz a formação de incrustações em equipamentos de branqueamento; e (5) auxilia na remoção de metais de transição cujos efeitos deletérios ao estágio de peróxido de hidrogênio são conhecidos. Quando aplicado antes do estágio de deslignificação com oxigênio, o estágio ácido contribui para aumento da seletividade do processo, mas, idealmente, ele deve ser aplicado após a deslignificação com oxigênio.

Partindo do pressuposto de que a lignina residual está ligada aos carboidratos através de ligações éter relativamente instáveis ao ácido, um tratamento ácido tem o efeito adicional de aumentar a branqueabilidade da polpa (JIANG et al., 2000).

A aplicação do estágio ácido em polpa Kraft-O₂ de bétula foi estudada por SILTALA et al. (1998), em escala industrial. A redução de 3,5 unidades de número kappa correspondeu a uma redução de 70% dos ácidos hexenurônicos em sete horas de reação a 86 °C e pH 3,5. Como

conseqüência, a aplicação do estágio ácido após a deslignificação com oxigênio da seqüência O(Z/Q)(OP)(Z/Q)P representou economia de 20% de peróxido de hidrogênio, para a mesma dosagem de ozônio. Foi também verificado decréscimo na formação de oxalato.

No mesmo estudo, o autor observou que o estágio ácido pode afetar as propriedades da polpa. Foi verificado que o índice de rasgo da polpa, medido em índice de tração de 50 Nm/g, foi aproximadamente 6% menor em relação à referência. A redução foi atribuída à perda de resistência das fibras causada pela hidrólise de carboidratos durante o estágio ácido, o que pôde ser confirmado pela redução da viscosidade da polpa. HENRICSON (1997) observou essa mesma tendência para polpas de coníferas, embora não tenha verificado efeito negativo do estágio ácido nas propriedades de polpas de folhosas. Observou também que a perda de rendimento no estágio ácido é da ordem de 1% para cada quatro unidades de kappa reduzidas.

Em um tratamento ácido, a espécie H^+ protona os ácidos carboxílicos, reduz o número de sítios de carga negativa e libera os íons metálicos da polpa. Os AHex's possuem forte afinidade por metais de transição. Íons magnésio e cálcio naturalmente presentes na polpa podem ser solubilizados em meio ácido, especialmente em pH abaixo de 4. Na verdade, o principal motivo da polpa kraft ter maior afinidade por metais, em relação às polpas mecânicas, é a presença de maiores quantidades de AHex's na polpa kraft (DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997). O estágio ácido controla o perfil de metais na polpa e substitui o estágio de quelação em seqüências de branqueamento TCF (SILTALA et al., 1998). Segundo HENRICSON (1997), o teor de Fe e Mn diminui durante o tratamento ácido, porém um estágio de quelação é mais eficiente para remover Mn.

A formação de oxalato, a partir de reações entre oxidantes e AHex's, é reduzida após a hidrólise dos AHex's durante o estágio ácido. HENRICSON (1997) destaca que a oxidação da polpa com ozônio conduz a uma maior formação de oxalatos, pois os AHex's sofrem oxidação no estágio de ozonólise e o oxalato é formado por hidrólise no estágio Eop. O mesmo mecanismo de reação é verificado no branqueamento com dióxido de cloro; porém, neste caso, a geração de oxalato é menor. Por isso, a hidrólise ácida dos AHex's previamente ao branqueamento reduz o risco de incrustações

quando o filtrado é recirculado. LACHENAL et al. (1998), afirmam ser a formação de oxalatos diretamente relacionada ao número kappa da polpa independente do reagente.

O conteúdo de ácidos hexenurônicos também afeta a estabilidade da alvura de polpas. O tratamento de hidrólise ácida promove significativa redução da reversão de alvura (HENRICSON, 1997; SILTALA et al., 1998). A tendência ao amarelecimento é proporcional ao conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa (BUCHERT et al., 1997). As polpas branqueadas com ozônio ou dióxido de cloro apresentam menor quantidade de grupos carboxílicos, o que se deve às reações de hidrólise dos ácidos hexenurônicos promovidas por esses reagentes. Conseqüentemente, essas polpas também apresentam maior estabilidade de alvura em condições de teste de envelhecimento termal, quando comparada às polpas branqueadas com peróxido de hidrogênio (BUCHERT et al., 1996). Polpas branqueadas por processos TCF baseados em oxigênio e peróxido de hidrogênio, os quais não reagem com AHex's, apresentam menor estabilidade de alvura (BUCHERT et al., 1997).

2.5. Estágio Ácido Combinado com Estágio de Dióxido de Cloro (A/D)

De acordo com VOURINEN et al. (1996), em seqüências com estágio ácido seguido de ozonólise, faz-se necessária lavagem da polpa entre os estágios para remoção dos produtos de hidrólise (ácidos furanocarboxílicos). Entretanto, os autores relatam que esse procedimento é desnecessário se o estágio ácido for seguido de dioxidação, tendo em vista a baixa reatividade do ClO_2 com produtos da hidrólise ácida. HENRICSON (1997), confirma que o material orgânico formado no estágio ácido não consome dióxido de cloro, pois numa comparação entre os tratamentos A/D e AD verificou que a lavagem entre estágios não afetou o consumo de reagentes nem a branqueabilidade da polpa. Os autores não recomendam a lavagem entre estágios.

RATNIEKS et al. (2000) mencionam que os parâmetros de operação dos dois estágios conjugados - A/D são plenamente compatíveis e sinérgicos. A celulose ácida proveniente de um estágio ácido em alta

temperatura segue diretamente para o primeiro estágio com dióxido de cloro; o pH da polpa proveniente do ácido melhora o controle do estágio D subsequente. Numa aplicação industrial, o autor verificou que a adoção do estágio A/D resulta em aumento da produção de polpa. Também foi verificado que a adoção do estágio A/D resulta em maior remoção de cálcio devido a maior temperatura e tempo de reação da polpa em condições ácidas, comparado ao estágio D convencional.

2.6. Estágio de Dióxido de Cloro em Alta Temperatura (D/A ou D_{HT})

O dióxido de cloro é uma espécie eletrofílica que ataca, predominantemente, os anéis aromáticos com grupos de hidroxílicos fenólicos livres. O uso industrial do dióxido de cloro em substituição ao cloro teve como propósito inicial reduzir as perdas de resistência da polpa causadas pelo cloro e aumentar a seletividade do processo. Um benefício adicional dessa substituição é a redução de compostos organoclorados no efluente de branqueamento. A implantação do primeiro estágio de branqueamento com 100% de dióxido de cloro requer investimentos de capital em geração de dióxido, materiais e equipamentos especiais, que aumentam o custo total da operação. Conseqüentemente, obter maior eficiência em estágio com dióxido de cloro tem sido objeto de pesquisas no campo de branqueamento de polpa.

As condições de operação para deslignificação com ClO₂ têm mostrado que a temperatura não é considerada um fator crítico. Comumente, as fábricas operam o estágio de dióxido em baixas temperaturas, variando entre 40 e 60 °C. A razão disso é que a taxa de reação do ClO₂ com a lignina é muito rápida.

Entretanto, foi proposto por Norden e Mellander (1996), citados por LACHENAL et al. (1998a), que em se operando o estágio de dióxido em alta temperatura pode-se reduzir o tempo de sua reação com a lignina a poucos minutos. Adicionalmente, em condição de alta temperatura, o pH do estágio D convencional pode ser facilmente ajustado aos valores adequados ao estágio de hidrólise ácida em alta temperatura. Dessa forma, desempenha-se um estágio de dióxido combinado com estágio ácido, denominado D/A ou

D_{HT} , reduzindo assim o custo operacional do branqueamento, sem aumentar significativamente o custo de capital.

O estágio D em alta temperatura (95 °C) tem mostrado ser mais eficiente que o estágio D convencional conduzido em baixa temperatura (45 °C) (LACHENAL et al., 1998b; CHIRAT et al., 1999). Em alta temperatura, o ClO_2 é consumido em poucos minutos e, a despeito disso, o número kappa reduz continuamente num intervalo de um a três horas. Esse efeito é muito mais pronunciado em polpas de folhosas que em polpas de coníferas. Em polpas kraft de folhosas, 15 a 20% do ClO_2 pode ser economizado, comparado com o estágio D convencional, para atingir o mesmo número kappa após DE (LACHENAL et al., 1998b).

A hidrólise de ácidos hexenurônicos pelo meio ácido do estágio D em alta temperatura é a responsável por essa redução adicional do kappa. Em menor extensão, a acidólise da lignina residual também contribui. Essa inferência é fundamentada na detecção de uma nova banda de absorção (350 nm) no espectro UV-visível, cuja intensidade é reduzida após tratamento com boroidreto. O tratamento com boroidreto é comumente realizado para identificar a presença de grupos carbonila, que, nesse caso, são originados da clivagem de ligações éter residuais da lignina (LACHENAL et al., 1998b).

A alta temperatura do estágio D não afeta a qualidade da polpa quando o pH é mantido superior a 2. No entanto, a alvura da polpa após um estágio de dióxido seguido de extração alcalina simples tende a ser negativamente influenciada pelo aumento da temperatura. A viscosidade da polpa é alterada com as condições de alta temperatura (LACHENAL et al., 1998b).

O conteúdo de grupos de ácidos hexenurônicos presentes na polpa de madeira de folhosa é significativo a ponto de consumir quantidades apreciáveis de dióxido de cloro. É estimado que, para polpas de bétula, o consumo de dióxido chegou a 11 mmol/100 g de polpa, o que representa aproximadamente 7,5 kg/t.s.a de ClO_2 . (JIANG et al., 2001). Para polpa de eucalipto, COSTA et al. (2001) encontrou uma economia de 2,42 kg/t.s.a. de ClO_2 . Maiores economias são verificadas quando o tempo de retenção é estendido por várias horas. Um estágio D durante três horas é equivalente a

um estágio A de duas horas seguido de um estágio D de uma hora (LACHENAL et al., 1998b).

COSTA et al. (2001), comparando os consumos de ClO_2 das seqüências ADEopD(PO) e DEopD(PO), verificaram que a primeira consome 5,64 kg/t.s.a a menos. Por outro lado, a seqüência D_{HT} EopD(PO) consome apenas 2,42 kg/t.s.a a menos. Embora a economia propiciada pelo estágio D_{HT} seja menos da metade daquela do tratamento AD, ela ainda é muito atrativa pois não requer estágio adicional de branqueamento.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foram utilizadas duas amostras de polpa kraft de eucalipto, pré-deslignificadas com oxigênio, produzidas pelo processo kraft contínuo. As amostras, denominadas polpa A e polpa B, possuíam as características apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Caracterização das amostras de polpas A e B

| Parâmetros | Polpa A | Polpa B |
|-----------------------|---------|---------|
| Número Kappa | 8,7 | 11,2 |
| Viscosidade, mPa.s | 20,6 | 25,1 |
| Alvura, % ISO | 46,9 | 42,5 |
| AHex's, mmol/kg polpa | 57,8 | 57,5 |
| Metais, mg/kg polpa | | |
| Fe | 29,2 | - |
| Cu | 0,55 | - |
| Ca | 646 | - |
| Mn | 12,3 | - |
| Mg | 52,1 | - |

3.2. Métodos

Para efeito de organização do trabalho, o plano experimental foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa (I), realizada com a polpa A, foi efetuado minucioso estudo de otimização das condições de operação do primeiro estágio de branqueamento com dióxido em alta temperatura. Na segunda etapa (II), realizada com a polpa B, foram comparados quatro procedimentos para realizar o primeiro estágio de branqueamento. O plano de trabalho de cada uma das etapas, bem como as metodologias empregadas para o branqueamento e a análise das polpas e dos filtrados, encontram-se descritos a seguir.

3.2.1. Descrição do Plano de Trabalho da Etapa I

Nesta etapa, foram otimizadas as variáveis fator kappa, temperatura, tempo de retenção e pH do primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro. As condições em que foram obtidos os melhores resultados foram aplicadas em um estudo comparativo das seqüências DEopD e D_{HT}EopD. O experimento foi instalado no delineamento inteiramente casualizado, no esquema fatorial 2 x 3 x 4 x 4 (duas temperaturas: 60 e 95 °C; três níveis de pH final: 2,5, 3,0 e 4,0; quatro fatores kappa: 0,10, 0,14, 0,18 e 0,22; e quatro tempos de retenção: 30, 60, 120 e 180 minutos), totalizando 96 tratamentos, que foram realizados em duplicata.

Após todos os experimentos, a polpa foi lavada com água destilada, na proporção de 9 m³ por tonelada de polpa seca e, em seguida, submetida a um estágio de extração alcalina simples a 75°C, por uma hora, com 1,2% de NaOH, na consistência de 10%.

O efeito das variáveis foi monitorado por meio da medição de alvura, viscosidade e número kappa da polpa branqueada após extração. Foram também avaliados o pH final e o residual de dióxido de cloro no filtrado do estágio de dioxidação e o pH final da extração.

O estudo comparativo de branqueabilidade da polpa pelas seqüências DEopD e D_{HT}EopD avaliou o efeito do primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro, conduzido em condições normais (30

minutos e 60 °C, D), e em alto tempo/temperatura (180 minutos e 95 °C, D_{HT}). Os resultados foram interpretados com base na composição química da polpa branqueada e do filtrado, nas propriedades ópticas e físicas da polpa e no rendimento e consumo de reagentes de branqueamento. As condições gerais de branqueamento encontram-se apresentadas no Quadro 1A.

3.2.2. Descrição do Plano de Trabalho da Etapa II

Nesta etapa, foram comparadas quatro tecnologias aplicadas ao primeiro estágio de branqueamento: (1) estágio ácido em alta temperatura seguido de estágio de dióxido de cloro convencional, com lavagem intermediária da polpa (AD); (2) estágio ácido seguido de estágio de dióxido de cloro em alta temperatura, sem lavagem intermediária da polpa (A/D); (3) estágio de dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}); e (4) estágio de dióxido de cloro convencional (D) – referência.

Primeiramente, a temperatura do estágio de hidrólise ácida (A) foi otimizada. Foram avaliadas três temperaturas (85, 90 e 95 °C). A escolha da melhor temperatura de reação foi baseada nos valores de número kappa, conteúdo de ácidos hexenurônicos, alvura e viscosidade da polpa, bem como nos valores de demanda química de oxigênio (DQO) dos filtrados.

As quatro tecnologias aplicadas ao primeiro estágio de branqueamento foram comparadas nas seguintes condições: **estágio AD**: consistência de 10%, pH 3,5, temperatura de 95 °C e tempo de reação de 120 minutos para estágio A, e consistência de 10%, pH 3,5, temperatura de 60 °C e tempo de reação de 30 minutos para estágio D; **estágio A/D**: consistência de 10%, pH 3,5; temperaturas de 95 e 85 °C e tempo de reação de 120 e 10 minutos para os estágios A e D, respectivamente; **estágio D_{HT}**: consistência de 10%, pH 3,5, temperatura de 95 °C e tempo de reação de 130 minutos; **estágio D convencional**: consistência de 10%, pH 3,5, temperatura de 60 °C e tempo de reação de 30 minutos.

Os resultados foram monitorados pela medição de viscosidade, número kappa, alvura final e conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa

após estágio de extração alcalina reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (Eop). O estágio Eop foi realizado nas seguintes condições: foram aplicadas cargas fixas de oxigênio (3 kg O₂/t), peróxido de hidrogênio (5 kg H₂O₂/t) e de sulfato de magnésio hidratado (3 kg MgSO₄.7H₂O/t) para todas as seqüências avaliadas, tomando como base a massa da polpa absolutamente seca utilizada no estágio. O estágio Eop foi conduzido em pH 11, temperatura de 95 °C, tempo de retenção de 60 minutos e pressão de 500 kPa.

Posteriormente, foi realizado um estudo comparativo da branqueabilidade da polpa entre as seqüências ADEop(DnD), A/DEop(DnD), D_{HT}Eop(DnD) e DEop(DnD), aplicando fatores kappa de 0,22 e 0,30 nos primeiros estágios de dioxidação. As polpas e os filtrados produzidos pelas várias seqüências de branqueamento foram submetidos a testes físico-químicos.

As condições gerais de branqueamento pelas seqüências citadas estão sumariadas nos Quadros 1B a 7B.

3.2.3. Métodos de Branqueamento

3.2.3.1. Deslignificação com Dióxido de Cloro (D₀)

A etapa de deslignificação com dióxido de cloro foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 20 g de polpa absolutamente secas, nas condições descritas no item 3.2.1; ou com amostras de 260 g de polpa absolutamente seca; conforme descrito nos Quadros 1A, 1B, 6B e 7B. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O e H₂SO₄ foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A etapa de deslignificação foi efetuada em duplicata.

3.2.3.2. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D₁ e D₂)

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 160 g, nas condições apresentadas nos Quadros 1A e 1B a 7B. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O e H₂SO₄ ou NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de NaOH ou H₂SO₄ para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após a mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH e residual de dióxido de cloro. As etapas de branqueamento com dióxido de cloro foram efetuadas em duplicatas.

3.2.3.3. Extração Alcalina Simples (E)

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 17 g de polpa, absolutamente secas. Foi adicionada água à polpa, para ajuste de consistência, e em seguida NaOH, para ajuste do pH. Após a mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH. As extrações alcalinas foram efetuadas em duplicata.

3.2.3.4. Hidrólise Ácida (A)

Esta etapa foi realizada em reator/misturador Quantum - Mark V (reator de hastelloy), com amostras de 250 gramas de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 1B. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada, juntamente com a carga de H₂SO₄ preestabelecida, e aquecida até a temperatura desejada. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de

pH e DQO. A polpa foi transferida para um descarregador de polpa e então lavada. O tratamento ácido foi efetuado em duplicata.

3.2.3.5. Estágio Ácido Seguido de Estágio de Dióxido de Cloro (A/D)

Esta etapa foi realizada em reator/misturador Quantum - Mark V (reator de hastelloy), com amostras de 250 gramas de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas nos Quadros 2B e 3B. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada, juntamente com a carga de H_2SO_4 preestabelecida, e aquecida até a temperatura desejada. Terminado o tempo de reação do estágio ácido, foi adicionado o dióxido de cloro. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi transferida para um descarregador de polpa e então lavada. O tratamento foi efetuado em duplicata.

3.2.3.6. Branqueamento com Dióxido de Cloro a Quente (D_{HT})

O branqueamento com dióxido de cloro, a quente, foi realizado em reator/misturador Quantum - Mark V (reator de hastelloy), com amostras de 250 gramas de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas nos Quadros 4B e 5B. A polpa pré-aquecida foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Em seguida, foram adicionados o ácido sulfúrico e o dióxido de cloro nas dosagens predeterminadas e medido o pH inicial da reação. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi transferida para um descarregador de polpa e então lavada. O tratamento foi efetuado em duplicata.

3.2.3.7. Extração Alcalina Reforçada com Oxigênio e Peróxido de Hidrogênio (E_{op})

Esta etapa foi realizada em reator/misturador Quantum - Mark V (reator de teflon), com amostras de 250 gramas de polpa absolutamente

secas, nas condições apresentadas nos Quadros 1A e 1B a 7B. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de H₂O₂ e NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O₂ até o valor desejado. A mistura foi mantida pelo tempo determinado e, em seguida, o sistema foi despressurizado e a reação continuada por um período adicional. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH, residual de peróxido e DQO. A polpa foi transferida para um descarregador de polpa e então lavada. As extrações alcalinas foram efetuadas em duplicata.

3.2.4. Métodos de Análise da Polpa

A determinação do número kappa e da viscosidade em CED (hidróxido de etilenodiamina cúprica) da polpa, bem como a formação de folhas manuais e a medição de alvura, antes (A.D.) e após (O.D.) o envelhecimento, seguiu os procedimentos analíticos da TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (2000).

O número de cor posterior (NPC) foi determinado de acordo GIERTZ (1945), citado por RAPSON e SPINNER (1979), cujos parâmetros óticos derivam da equação de Kubelka e Munk, conforme a equação [1] apresentada a seguir:

$$\text{NPC} = \left[\frac{(1 - R_{\infty \text{ O.D.}})^2}{2 R_{\infty \text{ O.D.}}} - \frac{(1 - R_{\infty \text{ A.D.}})^2}{2 R_{\infty \text{ A.D.}}} \right] \times 100 \quad [1]$$

em que

NPC = número de cor posterior;

R_∞ O.D. = reflectância de uma espessura infinita de folhas medidas após envelhecimento (alvura O.D.); e

R_∞ A.D. = reflectância de uma espessura infinita de folhas medidas antes do envelhecimento (alvura A.D.).

3.2.4.1. Conteúdo de Xilose e Ácidos Hexenurônicos

3.2.4.1.1. Preparo da Amostra

A polpa foi acondicionada em sala com temperatura e umidade relativa constantes, a fim de atingir consistência aproximada de 90%. A amostra foi moída em moinho do tipo Willey e peneirada. Foi selecionado o material retido em peneira ASTM com tela de 40 mesh e acondicionado em sala climatizada, com temperatura e umidade relativa constantes.

Foram pesados 300 mg de polpa, com precisão de 0,1 mg, e transferidos, quantitativamente, para um tubo de ensaio de cerca de 60 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro. Foram adicionados, por meio de pipeta, 3 ml de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10-15°C) e mantido o conjunto a $30 \pm 0,2$ °C, em banho-maria por 60 minutos, misturando-se freqüentemente com bastão de vidro (130 x 4 mm). Após exatamente 60 minutos, a mistura foi transferida quantitativamente para um frasco fechado hermeticamente. Os frascos foram colocados numa autoclave calibrada para 118 °C e 27 psi, mantendo a temperatura por 60 minutos. A mistura foi filtrada em membrana filtrante de celulose regenerada com porosidade de 0,45 µm. O filtrado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml e aferido.

Foi tomada uma alíquota de 125 ml da amostra hidrolisada, sendo adicionados 4,8 g de $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e 10 ml de solução de Eritritol (1,2,3,4-butanetetrol) 10 ppm. O pH foi ajustado para 5,3 com solução saturada de Ba(OH)_2 . A solução saturada de hidróxido de bário tem a função de precipitar o sulfato como sulfato de bário, o qual é eliminado por centrifugação seguida de filtração. A seguir, a amostra foi concentrada em evaporador rotativo e passada através de uma resina de octadecil-sílica, para eliminação de componentes indesejáveis. Em seguida, centrifugada por três minutos, a 5.000 rpm, filtrada em membrana filtrante de celulose regenerada com porosidade de 0,45 µm, concentrada para 10 ml e, novamente, filtrada em coluna Sep-Pack C18 Plus.

A eliminação do sulfato, oriundo da hidrólise, bem como de componentes fenólicos e macromoléculas, se faz necessária porque a

presença destes diminui a resolução e danifica a coluna cromatográfica. Devido à baixa concentração de certos monômeros das hemiceluloses, a amostra deve ser concentrada até que atinja o limite inferior para detecção e quantificação destes.

3.2.4.1.2. Condições Cromatográficas

A) Xilose

A amostra foi preparada conforme item 3.2.4.1.1. e injetada num cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) marca Shimadzu, modelo Class-VP V 5.02, utilizando as condições cromatográficas a seguir:

Coluna: Shim-pack SCR-101P;

Fase estacionária: co-polímero de estireno-divinilbenzeno, tendo chumbo como cátion trocador;

Fase móvel: água deionizada;

Fluxo: 0,55 ml/min;

Temperatura da coluna: 80 °C; e

Detector: Índice de refração (RID).

A porcentagem de pentose foi calculada conforme a equação [2], apresentada a seguir.

$$\% = (C * F * 8,333E-3) / R \quad [2]$$

em que

% = porcentagem do componente de carboidrato na amostra, na sua forma polimérica, base peso da polpa absolutamente seca;

C = concentração, em ppm, de cada componente na amostra, determinada pela área definida no cromatograma em relação à curva de calibração dos padrões de carboidratos;

F = fator de correção das massas dos monômeros (carboidratos)

para as suas correspondentes formas poliméricas; para pentoses, $F = 0,8875$, e para hexoses, $F = 0,9000$;

R = fator para a correção da perda de parte dos componentes, nas várias etapas de preparo da amostra (R = concentração do Eritritol determinada pelo cromatógrafo/1000);

$$8,333E-3 = (1/100^* \times 2,5/300) \times 100^{**}$$

em que

100^* = transformação da concentração em ppm obtida em massa de CH_2O nos 10 ml finais (após a concentração);

2,5 = correção da massa contida no volume tomado para análise, para a massa contida no volume total (250 mL);

300 = massa da amostra (mg); e

100^{**} = transformação em porcentagem.

A separação dos açúcares ocorre pelo mecanismo de troca de ligante, no qual as moléculas de água da fase móvel inicialmente ligadas ao chumbo (fase estacionária) são substituídas pelos componentes da amostra (xiloses). São as cargas parciais negativas (-OH) da xilose que se ligam aos átomos de chumbo.

B) Ácidos Hexenurônicos

Os AHex's foram quantificados no filtrado da hidrólise ácida drástica da polpa. As condições de hidrólise ácida utilizada foram previstas na determinação de lignina Klason, pelo método de miniamostras descrito por GOMIDE e DEMUNER (1968), preparado conforme item 3.2.4.1.1. Em condições de hidrólise ácida drástica, o AHex's é degradado a ácido 2-furóico, com rendimento aproximado de 90% (TELEMAN et al., 1996). A amostra foi injetada num cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) marca Shimadzu, modelo Class-VP V 5.02, utilizando as condições cromatográficas a seguir:

Coluna: Shim pack SCR – 102H;

Fase estacionária: co-polímero de estireno-divinilbenzeno, tendo hidrogênio como cátion trocador;

Fase móvel: H₂SO₄ 5,0 mmol/l;

Fluxo: 1,5 ml/min;

Temperatura: 60 °C; e

Detector: UV 254 nm.

Uma curva de calibração foi construída com as seguintes concentrações de ácido 2-furóico: 12, 24, 48, 72, 96 e 120 µmol/l. A análise dos cromatogramas foi efetuada utilizando-se um padrão de ácido furóico como referência, sendo a concentração do ácido hexenurônico calculada conforme a equação [3], apresentada a seguir.

$$[\text{HexA}] = C \cdot 0,9259 \quad [3]$$

em que

C = concentração em µmol/l de ácido 2-furóico; e

Fator 0,9259 = transformação de µmol/l de ácido 2-furóico para mmol (HexA)/kg de polpa.

3.2.4.2. Conteúdo de Metais

Foram pesados 5 g de massa de polpa absolutamente seca, com precisão de 0,1 mg, e transferidas, quantitativamente, para um cadinho de porcelana. O cadinho foi colocado numa mufla, aquecida a 600 °C, para mineralização da polpa. Em seguida, a polpa mineralizada foi submetida a um tratamento de hidrólise, com solução de ácido clorídrico 50%, em alta temperatura, e filtrada em papel-filtro de filtração lenta, com solução de ácido clorídrico 1%.

A amostra foi diluída e injetada em espectrofotômetro de absorção atômica, para determinação do conteúdo de ferro, cobre, cálcio, manganês e

magnésio. Os procedimentos analíticos seguiram a norma Tappi 266. A análise de metais foi feita em duplicata.

3.2.4.3. Organoclorados Adsorvíveis (OX)

A polpa branqueada foi moída em moinho tipo Willey. Foi pesado, aproximadamente, 0,02 g de massa de polpa absolutamente seca, com precisão de 0,1 mg, e transferido, quantitativamente, para um frasco erlenmeyer de 500 ml, onde foram adicionados 5 ml de nitrato de sódio concentrado, 2 ml de ácido nítrico e uma porção medida (~50 mg) de carvão ativado. O volume de 100 ml do frasco foi completado com água deionizada. A mistura foi agitada por uma hora. Em seguida, a amostra foi filtrada em atmosfera de nitrogênio gasoso.

O conteúdo de organoclorados adsorvíveis na polpa (OX) foi medido com um medidor de halogênios adsorvíveis fabricado pela Euroglas, modelo ECS 1600, de acordo com procedimentos padrões da SCAN W 9:89. As análises de organoclorados adsorvíveis foram realizadas em duplicata.

3.2.5. Métodos de Análise dos Filtrados do Branqueamento

A demanda química de oxigênio (DQO) e a cor dos filtrados foram determinadas seguindo os métodos analíticos da CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION (1986), H. 3P e H. 5P, respectivamente. A titulação dos licores residuais e de soluções seguiu os procedimentos descritos por KRAFT (1967).

3.2.5.1. Organoclorados Adsorvíveis (AOX)

O filtrado do estágio de branqueamento foi diluído e tomada uma amostra de 10 ml, a qual foi transferida para um frasco erlenmeyer de 500 ml, onde foram adicionados 5 ml de nitrato de sódio concentrado, 2 ml de ácido nítrico e uma porção medida (~50 mg) de carvão ativado. O volume de 100 ml do frasco foi completado com água deionizada. A mistura foi agitada por uma hora. Em seguida, a amostra foi filtrada na presença de

nitrogênio gasoso.

O conteúdo de organoclorados adsorvíveis (AOX) foi medido utilizando-se um medidor de halogênios adsorvíveis fabricado pela Euroglas, modelo ECS 1600, de acordo com procedimentos padrões da SCAN W 9 (1989). As análises de organoclorados adsorvíveis foram feitas em duplicata.

3.2.5.2. Carbono Orgânico Total (TOC)

O valor de carbono orgânico total foi analisado diretamente em uma amostra do filtrado, de acordo com STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER (APHA/ AWWA/ WEF) 5310:1 (1998), utilizando-se um analisador Shimadzu, modelo TOC 5000A.

3.2.5.3. Ácido Oxálico

3.2.5.3.1. Preparo da Amostra

Tomou-se uma amostra do filtrado e adicionou ácido sulfúrico 4 N, a fim de manter o pH em torno de 2. Neste pH, o ácido oxálico apresenta-se na forma não-cristalizada, o que viabiliza a etapa posterior de filtragem. A amostra foi filtrada através de uma membrana de celulose regenerada (0,45 µm de porosidade), e a fração líquida, coletada e armazenada. Construiu-se uma curva de calibração com as seguintes concentrações de ácido oxálico: 1, 5, 10, 20, 40 e 60 mg/l. A análise do cromatograma forneceu diretamente o conteúdo de ácido oxálico no filtrado.

3.2.5.3.2. Condições Cromatográficas

A amostra foi preparada conforme item 3.2.5.3.1 e injetada num cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) marca Shimadzu, modelo Class-VP V 5.02, utilizando as condições cromatográficas a seguir:

Coluna: Shim pack IC – A1;

Fase estacionária: resina de polimetacrilato contendo amônio quaternário;

Fase móvel: biftalato de potássio 1,5 mmol/l;

Fluxo = 1,2 ml/min;

Temperatura = 45 °C; e

Detector: condutividade elétrica.

3.2.6. Refino e testes de resistência física das polpas

Inicialmente, para o preparo das amostras, cada polpa foi hidratada por quatro horas e desagregada a 1,5% de consistência por 30.000 rotações, em um desagregador laboratorial tipo Regmed. Alcançado o número de rotações, a polpa foi desaguada, com conseqüente formação de uma manta, a qual teve sua consistência elevada para 10% (peso da manta 300 g = 30 g a.s. + 270 g de água). Para cada polpa foram preparadas quatro mantas, que corresponderam a quatro níveis de refino.

O refino foi realizado em moinho laboratorial PFI, utilizando intervalos de revoluções de forma a permitir o desenvolvimento de propriedades físicas com a ação do refino. A polpa, na forma de manta à temperatura ambiente, era uniformemente distribuída na câmara, onde, após fechada, iniciava-se o refino. A intensidade de refino foi expressa em graus Schopper-Riegler (°SR), seguindo a norma ABCP C10/73. A polpa sem refino, após desagregada por 30.000 rotações, foi transferida diretamente do desagregador para o homogeneizador com conseqüente formação de folhas.

Para realização dos testes físicos foram formadas folhas laboratoriais com 60 g/m², em formador laboratorial tipo Tappi, e acondicionadas em ambiente climatizado com temperatura de 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 2%. No Quadro 2 estão apresentadas as normas que regem os testes físicos realizados nas polpas.

Quadro 2 – Testes físicos realizados nas polpas e a respectiva norma Tappi

| | |
|--|-------------|
| Formação de folhas laboratoriais de papéis | T 205 sp-95 |
| Gramatura de papéis | T 220 sp-96 |
| Testes físicos de papéis | T 220 sp-96 |
| Resistência ao arrebentamento | T 403 om-97 |
| Espessura de folhas de papéis | T 411 om-97 |
| Resistência ao rasgo | T 414 om-98 |
| Resistência à passagem de ar | T 536 om-96 |

3.2.6.1. Resistência à Tração e ao Alongamento

As determinações relativas aos testes de tração, ou seja, índice de tração, tensão e deformação ao limite de proporcionalidade (elasticidade), alongamento, energia absorvida pelo corpo-de-prova em regime de tração (TEA) e módulo de elasticidade específico (MOE), ou seja, índice de rigidez sob força de tração, foram realizadas em aparelho de testes do tipo Instron-modelo 4204 com sistema computadorizado de aquisição, análise e saída de dados, conforme norma TAPPI T 494 om-88 (*Tensile Breaking Properties of Paper and Paperboard – using constant rate elongation apparatus*). As condições de teste foram: distância entre as garras de 100 mm, velocidade de 25 mm/min e capacidade da célula de carga de 1000 N. Os testes foram realizados em corpos-de-prova de 160 x 15 mm. A leitura dos valores das forças aplicadas foi feita através do uso de célula de carga, e a determinação das deformações se deu pelo deslocamento da barra de tracionamento do referido equipamento. Tanto a célula de carga como barra de tracionamento são conectadas a um sistema de aquisição de dados controlado por computador, o qual permite o controle automatizado do sistema responsável pela coleta de dados e derivação das propriedades.

Durante a realização dos testes de tração, as propriedades são obtidas das relações gráficas, relativas às forças aplicadas e às respectivas deformações sofridas pelas amostras, conforme exemplificado na Figura 6.

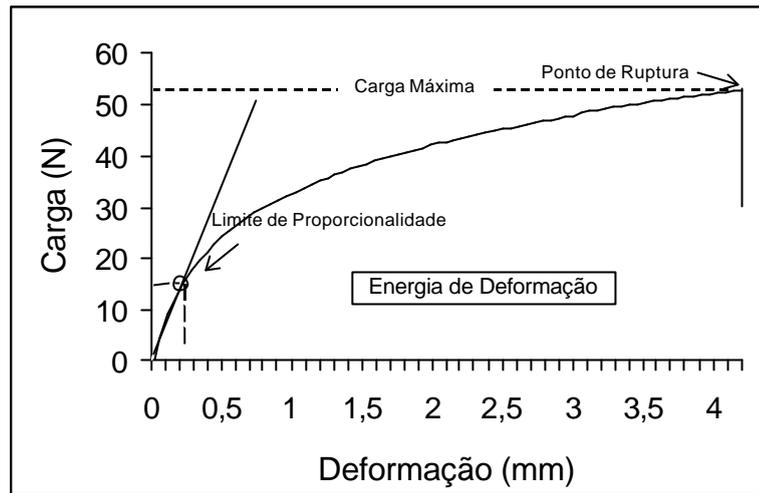


Figura 6 - Representação típica das curvas de carga *versus* deformação durante os testes de tração.

A seguir são apresentadas as informações gerais sobre os dados obtidos no teste de tração.

Carga ao ponto de ruptura: força necessária para romper totalmente o corpo-de-prova, expressa em Newton (N) ou em um dos seus múltiplos.

Deformação ao ponto de ruptura (alongamento): obtida pela divisão do valor da deformação (mm) ao ponto de ruptura pelo comprimento inicial do corpo-de-prova sob condições de teste (distância entre garras), expresso em porcentagem de deformação.

Energia de deformação - TEA: é a medida da habilidade de o corpo-de-prova absorver energia sob condições de aplicação de carga e indica o trabalho realizado por este ao ser submetido a variações crescentes de carga até a ruptura. O TEA é representado pela área sob a curva da Figura 6, dividida pela área facial da respectiva amostra, e foi obtido pela seguinte equação [4]:

$$TEA = 10.000 A/L W \quad [4]$$

em que

A = área sobre a curva de carga-deformação em J (Figura 6), que é obtida por integração;

L = distância inicial entre garras, cm; e

W = largura do corpo-de-prova, cm.

Tensão ao ponto de ruptura (*stress*): é dada pela divisão da carga aplicada no momento da ruptura pela área da seção transversal do corpo-de-prova, expressa em Pascal, ou em um de seus múltiplos.

Módulo de elasticidade: também conhecido como módulo de Young, sendo definido, com base na lei de Hooke, como a inclinação da porção linear inicial da curva de tensão (*stress*, σ) pela deformação (*strain*, ϵ). Como na porção inicial do diagrama a tensão (σ) é proporcional à deformação (ϵ), o módulo de elasticidade é definido segundo a equação [5] a seguir.

$$E = \sigma/\epsilon \quad [5]$$

em que

E = módulo de elasticidade, Pa, ou um de seus múltiplos;

σ = tensão (*stress*), Pa, ou um de seus múltiplos; e

ϵ = deformação relativa (adimensional).

Módulo de elasticidade específico: é calculado pela divisão entre o módulo de elasticidade (E), MPa, e a densidade da amostra testada (kg/m^3), sendo expresso em MN.m/kg.

Tensão ao limite de proporcionalidade: obtida pela divisão da carga registrada no ponto do diagrama de carga-deformação apresentado na Figura 6, em que a curva se desvia da linearidade, pela área da seção transversal do corpo-de-prova. É expressa, geralmente, em Pa, ou em um de seus múltiplos.

Deformação no limite de proporcionalidade: é obtida pela divisão do valor da deformação, registrada no ponto em que a porção inicial linear do diagrama carga-deformação desvia-se da linearidade (Figura 6), pelo

comprimento inicial do corpo-de-prova, sob condições de teste, sendo expressa em percentagem.

3.2.7. Reatividade do Filtrado do Estágio Ácido com o ClO₂

Foi coletado suficiente volume de filtrado do estágio ácido executado conforme item 3.2.3.4. Esse filtrado foi utilizado para realizar experimento delineado no esquema fatorial 2 x 6 (dois fatores kappa: 0,18 e 0,22 e seis tempos de reação: 5, 15, 30, 60, 120 e 180), com repetição, totalizando 24 tratamentos.

Foram medidos 800 ml de filtrado ácido (pH 3,0) e transferidos para erlenmeyer de 1.000 ml. Foi adicionada a dosagem de ClO₂ apropriada para produzir concentração equivalente ao fator kappa de 0,18 ou 0,22, na consistência de 10%. O volume foi, então, completado para 900 mL. As concentrações utilizadas foram de 0,66 e 0,81 g/l de ClO₂, para os fatores kappa de 0,18 e 0,22, respectivamente. O erlenmeyer foi devidamente fechado com rolha de borracha, pré-aquecido em forno microondas e depositado em banho quente à temperatura de 95 °C e pH 3,0. Após terminado cada tempo de reação conforme estabelecido no esquema fatorial supracitado, o frasco foi retirado do banho e tomada uma alíquota de 5 ml para determinação do residual de dióxido de cloro.

3.2.8. Análise Estatística de Resultados

Os dados foram submetidos à análise de variância e ao teste F, de acordo com o delineamento fatorial descrito no item 3.2.1. Os efeitos do tempo e do fator kappa, em cada pH e cada temperatura, foram estudados por meio de análise de regressão, em que foram avaliados o coeficiente de determinação (R²), o erro de estimativa da regressão e a análise de resíduos. Foram testados modelos lineares, e as melhores equações foram escolhidas com base nos coeficientes de regressão por meio do teste t e na adequação do modelo de dados. O efeito da temperatura em cada pH, número kappa e tempo foi analisado por meio do teste F a 5% de probabilidade, bem como o efeito do pH dentro dos outros fatores.

3.2.9. Determinação do Custo do Branqueamento pelas Seqüências DEopD e D_{HT}EopD

O custo total do branqueamento foi calculado com base no custo total de reagentes, madeira e vapor e no rendimento do branqueamento. O custo total de reagentes químicos foi determinado a partir das dosagens de reagentes aplicadas em cada estágio das seqüências DEopD e D_{HT}EopD, em kg/t.a.s. de polpa branqueada, e do preço de cada reagente (Quadro 3).

Quadro 3 – Preço dos reagentes empregados no branqueamento de polpa pelas seqüências DEopD e D_{HT}EopD

| Reagente Químico | Preço (US\$/Kg polpa) |
|--------------------------------|-----------------------|
| ClO ₂ | 0,800 |
| H ₂ O ₂ | 0,965 |
| O ₂ | 0,06 |
| NaOH | 0,342 |
| H ₂ SO ₄ | 0,06 |

O custo devido à perda de rendimento foi calculado considerando-se o aumento no consumo de madeira e assumindo-se que uma tonelada de madeira (absolutamente seca) custa em média US\$40.00. O custo do vapor para operar o estágio D em temperatura convencional (60°C) e elevada (95°C) por tonelada (a.s.) de polpa foi fornecido por empresa nacional que opera o estágio em tais temperaturas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Otimização das Variáveis do Primeiro Estágio de Dioxidação

4.1.1. Efeito do Tempo e da Temperatura

No Quadro 4 são apresentadas as médias do número kappa e da alvura da polpa, medidas após dioxidação e extração (DE), sendo a dioxidação realizada a 60°C e 95°C em vários níveis de tempo de reação, pH e fator kappa.

Foi verificado, pelo teste F, que as médias de número kappa das polpas tratadas a 60 e 95 °C diferem significativamente entre si a 5% de probabilidade, na maioria dos tempos de reação, pH e fator kappa avaliados, exceto pelo tempo de 30 min. Atribui-se esse resultado à insuficiência de tempo para ocorrência da hidrólise ácida dos AHex's, mesmo a 95 °C. Em geral, as médias de alvura obtidas a 60 e 95 °C não diferem significativamente entre si, para fatores kappa de 0,10-0,18 e tempos de reação de 30-120 minutos. Entretanto, no tempo de reação de 180 min, foi verificado que as médias das alvuras obtidas a 95 °C são significativamente mais baixas que as obtidas a 60 °C. Esses resultados indicam que o tempo ótimo para se operar o primeiro estágio de dioxidação a 95 °C é de 120 min. Nesse tempo, obtém-se significativa redução do número kappa, sem

prejudicar a alvura da polpa. Note que, no caso do fator kappa 0,22, o tempo de 90 min foi o valor máximo a partir do qual ocorreu diferença significativa entre as alvuras, nas temperaturas de 60 e 95 °C. Portanto, a escolha do tempo ideal para operar o estágio de dioxidação a quente (95 °C) depende da dosagem de dióxido de cloro aplicada.

Para qualquer tratamento realizado, foi testado, pelo método de titulação, o residual de dióxido de cloro no filtrado do branqueamento. Foi observado consumo de 100% do dióxido de cloro para todos os casos.

Uma avaliação mais clara dos resultados apresentados no Quadro 4 pode ser vista nas Figuras 7 a 18, onde são mostradas estimativas do número kappa e da alvura, obtidas após o primeiro estágio de dioxidação (D) seguido de extração simples (E), em função do tempo de retenção do estágio D. As equações de regressão que geraram as curvas dos gráficos encontram-se nos Quadros 5 e 6.

Foi possível constatar que a taxa de deslignificação da polpa, medida pela redução do número kappa após DE, aumentou com o aumento do tempo e da temperatura de reação (Figuras 7 a 18), para qualquer fator kappa ou pH ou fator kappa utilizados no estágio de dioxidação. De modo geral, o tempo de reação foi o parâmetro que mais afetou a taxa de deslignificação. A taxa de variação do número kappa, isto é, Δkappa por minuto de reação, foi mais pronunciada na temperatura de 95 °C. Isso é explicado pela maior taxa de hidrólise ácida dos AHex's na temperatura mais elevada e não pela maior eficiência do dióxido em alta temperatura. Na temperatura de 60 °C, o uso de longo tempo de reação no primeiro estágio de dioxidação é menos justificável que a 95 °C.

Quanto ao alvejamento, medido pela alvura da polpa após DE, foi verificado efeito positivo do tempo de reação do estágio de dioxidação conduzido a 60 °C, ao passo que, a 95 °C, a alvura da polpa decresceu com o aumento do tempo de reação, independentemente do fator kappa e do pH. Nos primeiros 30-60 minutos de reação, a dioxidação conduzida a 95 °C produziu alvuras mais altas que a 60 °C. No entanto, à medida que o tempo de reação se estendeu acima dessa faixa, o oposto se verificou (Figuras 7 a 18).

Quadro 4 – Valores de número kappa e alvura médios das amostras de polpa após o estágio de dioxidação seguido de extração alcalina, realizada a 60 °C (DE) e a 95 °C (D_{HT}E)

| pH | Fator Kappa | Tempo (minutos) | Temperatura (°C) | | | |
|-----|-------------|-----------------|------------------|--------|--------------|---------|
| | | | Número Kappa | | Alvura ISO % | |
| | | | 60°C | 95°C | 60°C | 95°C |
| 2,5 | 0,10 | 30 | 5,10 A | 5,35 A | 65,25 A | 65,06A |
| | | 60 | 5,55 A | 4,30 B | 63,22 A | 64,29A |
| | | 120 | 5,25 A | 4,75 B | 63,44 A | 62,71A |
| | | 180 | 5,00 A | 2,90 B | 64,20 A | 63,44A |
| | 0,14 | 30 | 4,75 A | 4,40 A | 65,32 A | 68,06 B |
| | | 60 | 4,90 A | 4,03 B | 65,48 A | 67,63 B |
| | | 120 | 4,75 A | 4,05 B | 65,90 A | 65,26 A |
| | | 180 | 4,50 A | 3,05 B | 67,24 A | 64,56 B |
| | 0,18 | 30 | 4,30 A | 3,95 A | 68,79 A | 69,80 A |
| | | 60 | 4,30 A | 2,95 B | 68,79 A | 68,34 A |
| | | 120 | 3,70 A | 3,20 B | 67,49 A | 67,34 A |
| | | 180 | 3,45 A | 2,50 B | 69,32 A | 66,72 B |
| | 0,22 | 30 | 3,65 A | 3,10 B | 69,76 A | 71,77 B |
| | | 60 | 3,80 A | 2,80 B | 70,17 A | 70,70 A |
| | | 120 | 3,40 A | 3,10 A | 70,55 A | 68,50 B |
| | | 180 | 3,20 A | 2,20 B | 71,36 A | 68,20 B |
| 3,0 | 0,10 | 30 | 5,45 A | 6,05 B | 64,02 A | 64,47 A |
| | | 60 | 5,65 A | 4,53 B | 63,14 A | 64,09 A |
| | | 120 | 4,15 A | 5,30 B | 63,05 A | 62,75 A |
| | | 180 | 4,85 A | 3,85 B | 63,91 A | 60,74 B |
| | 0,14 | 30 | 3,20 A | 4,85 B | 66,02 A | 67,83 A |
| | | 60 | 5,05 A | 3,85 B | 65,66 A | 66,71 A |
| | | 120 | 3,98 A | 4,50 B | 66,07 A | 65,36 A |
| | | 180 | 3,90 A | 3,30 B | 68,13 A | 64,52 B |
| | 0,18 | 30 | 3,75 A | 3,60 A | 68,88 A | 68,95 A |
| | | 60 | 4,50 A | 3,15 B | 69,24 A | 68,41 A |
| | | 120 | 3,49 A | 3,50 A | 69,31 A | 68,05 A |
| | | 180 | 4,08 A | 2,75 B | 69,08 A | 67,26 B |
| | 0,22 | 30 | 3,35 A | 3,65 A | 70,82 A | 71,30 A |
| | | 60 | 3,90 A | 2,70 B | 70,07 A | 71,16 A |
| | | 120 | 2,74 A | 3,05 A | 71,05 A | 69,06 B |
| | | 180 | 2,93 A | 2,50 B | 71,66 A | 69,08 B |
| 4,0 | 0,10 | 30 | 5,25 A | 4,98 B | 67,48 A | 66,41 A |
| | | 60 | 5,80 A | 4,49 B | 65,71 A | 65,54 A |
| | | 120 | 4,85 A | 4,25 B | 65,75 A | 64,30 A |
| | | 180 | 4,75 A | 3,60 B | 66,38 A | 64,45 B |
| | 0,14 | 30 | 5,45 A | 4,29 B | 67,44 A | 69,16 B |
| | | 60 | 4,65 A | 3,97 B | 67,16 A | 68,64 A |
| | | 120 | 4,12 A | 3,55 B | 68,49 A | 65,91 A |
| | | 180 | 4,23 A | 2,70 B | 68,71 A | 66,46 B |
| | 0,18 | 30 | 4,30 A | 3,45 A | 71,01 A | 71,63 A |
| | | 60 | 4,40 A | 3,00 B | 69,92 A | 70,08 A |
| | | 120 | 3,55 A | 3,60 A | 70,79 A | 69,30 A |
| | | 180 | 3,44 A | 2,40 A | 71,57 A | 68,51 B |
| | 0,22 | 30 | 3,85 A | 2,95 A | 72,73 A | 73,11 A |
| | | 60 | 3,45 A | 2,75 A | 72,58 A | 72,79 A |
| | | 120 | 2,84 A | 3,00 A | 72,76 A | 71,11 B |
| | | 180 | 2,77 A | 2,45 B | 73,13 A | 69,72 B |

Em cada linha, A difere de B pelo teste F (P < 0,05).

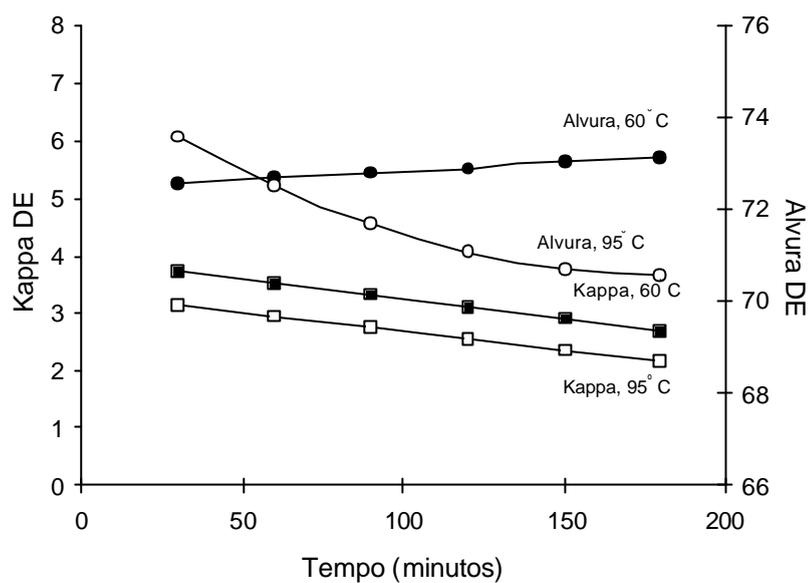


Figura 7 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95 °C. Fator kappa 0,22 e pH 4,0.

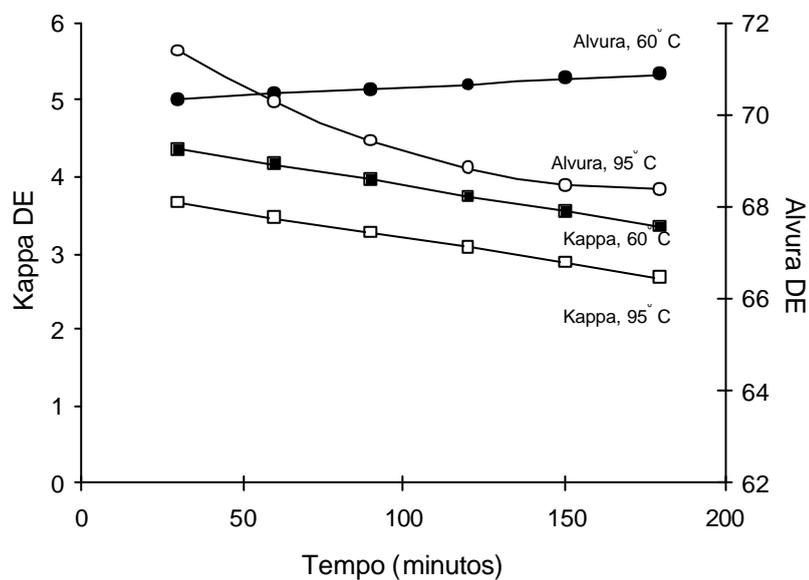


Figura 8 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,18 e pH 4,0.

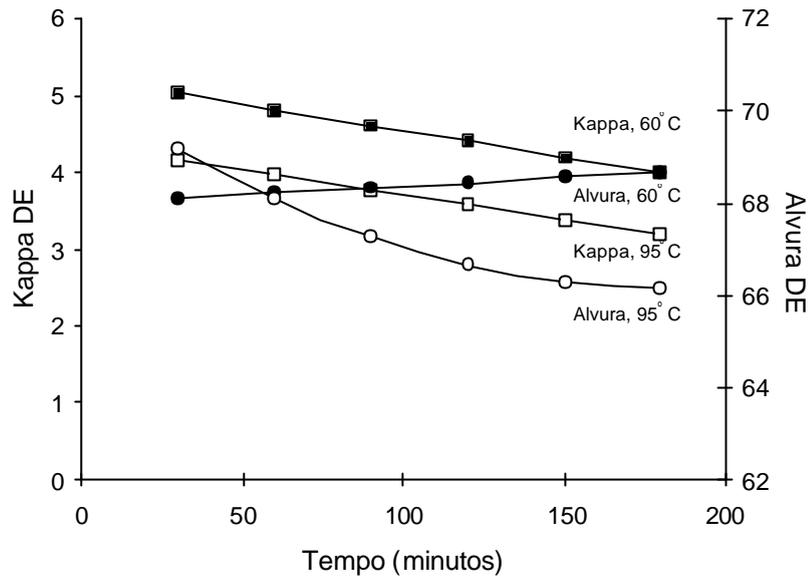


Figura 9 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,14 e pH 4,0

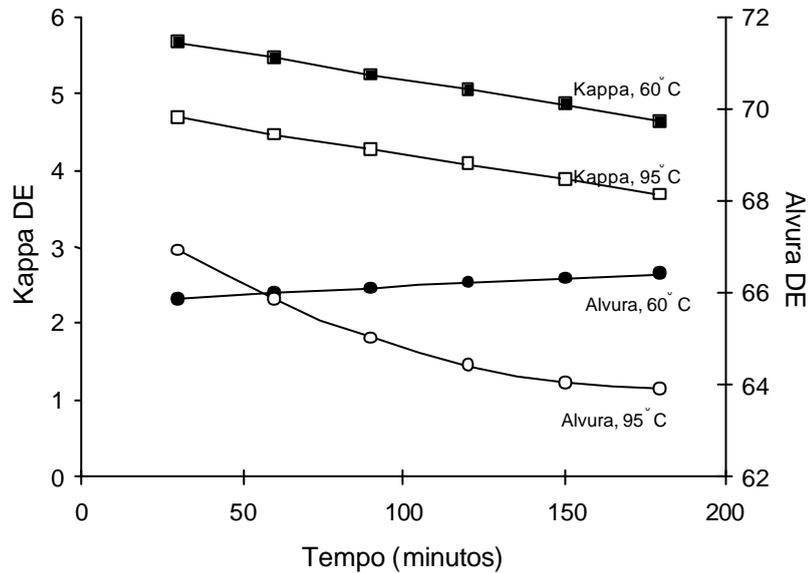


Figura 10 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,10 e pH 4,0.

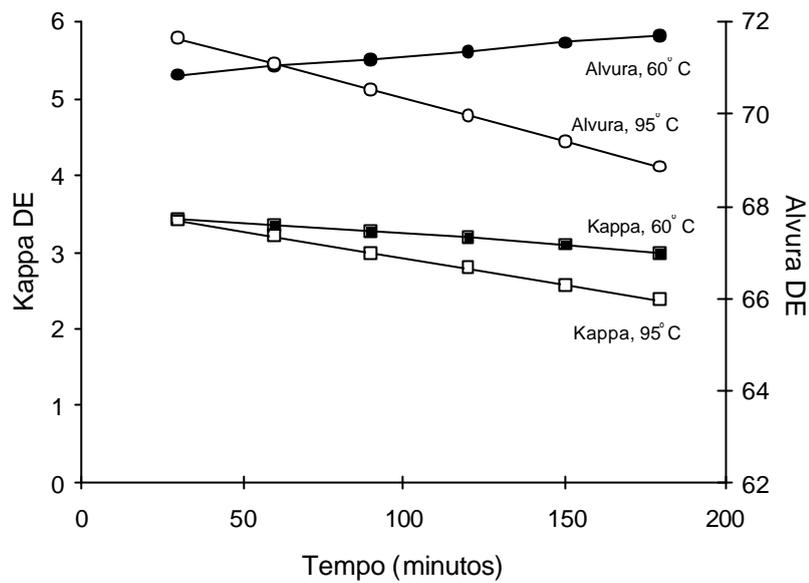


Figura 11 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,22 e pH 3,0.

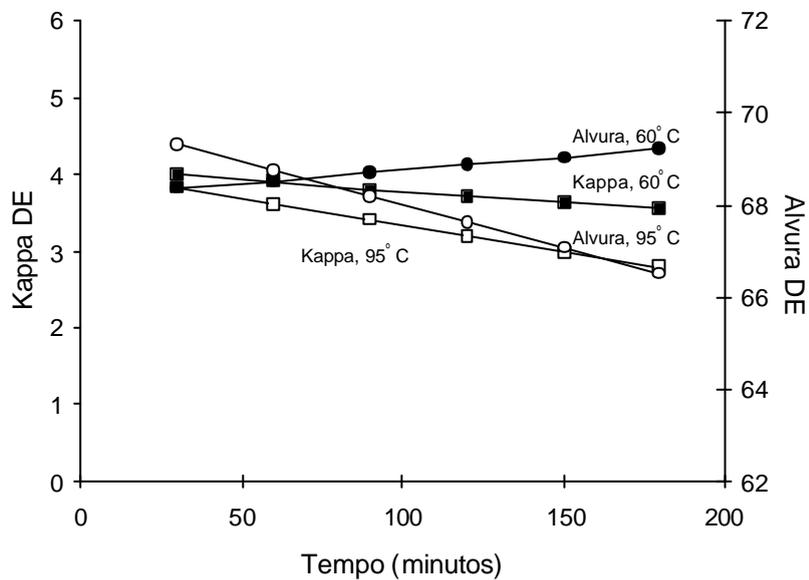


Figura 12 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,18 e pH 3,0.

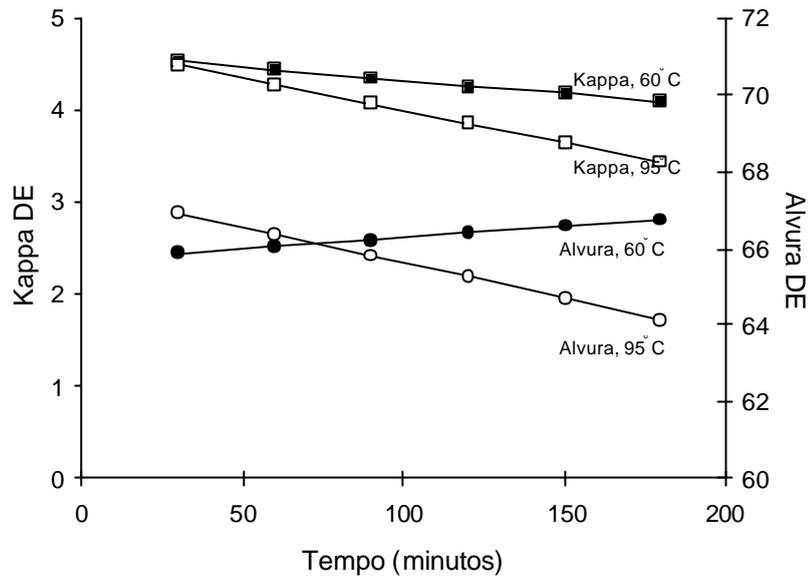


Figura 13 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,14 e pH 3,0.

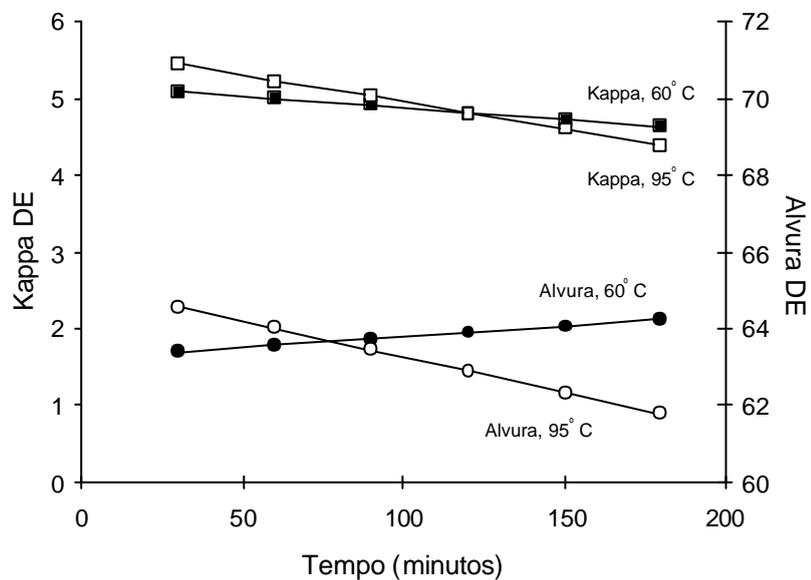


Figura 14 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,10 e pH 3,0.

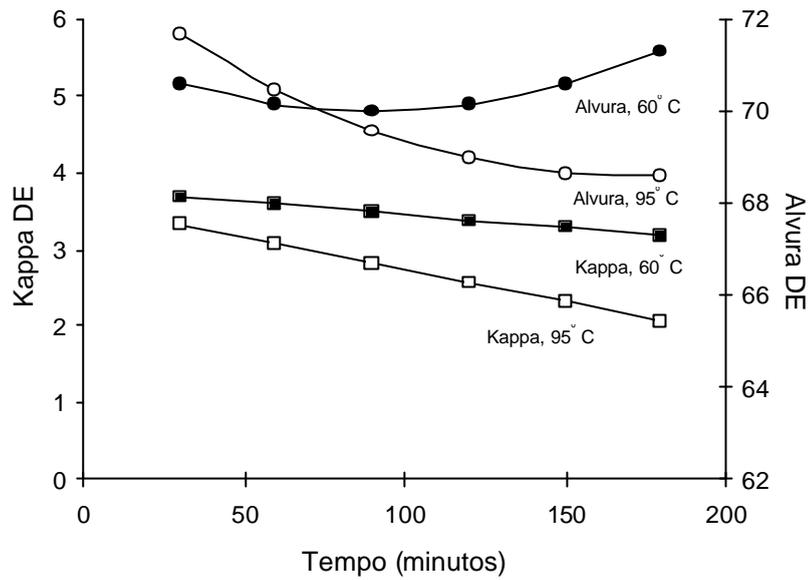


Figura 15 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,22 e pH 2,5.

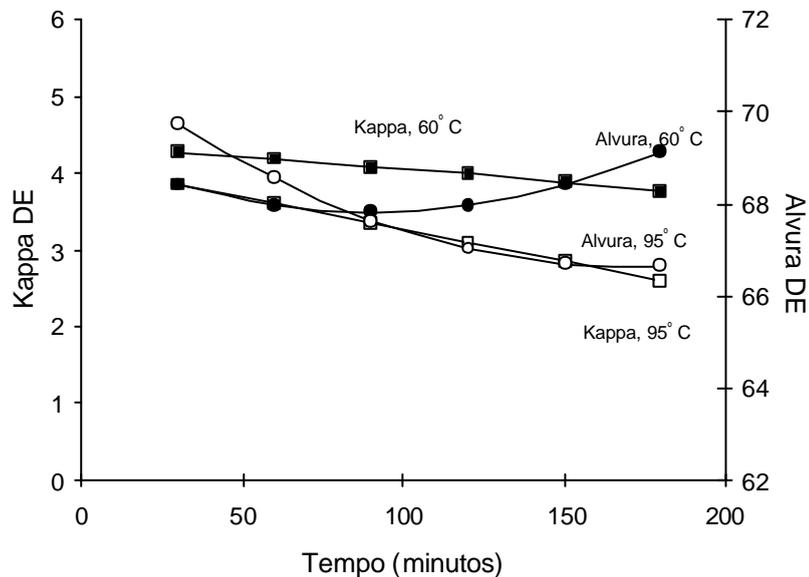


Figura 16 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,18 e pH 2,5.

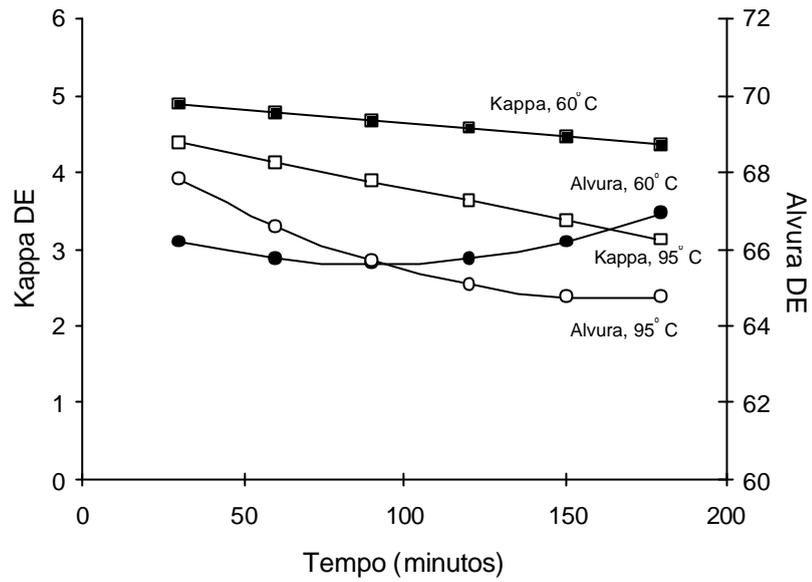


Figura 17 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,14 e pH 2,5.

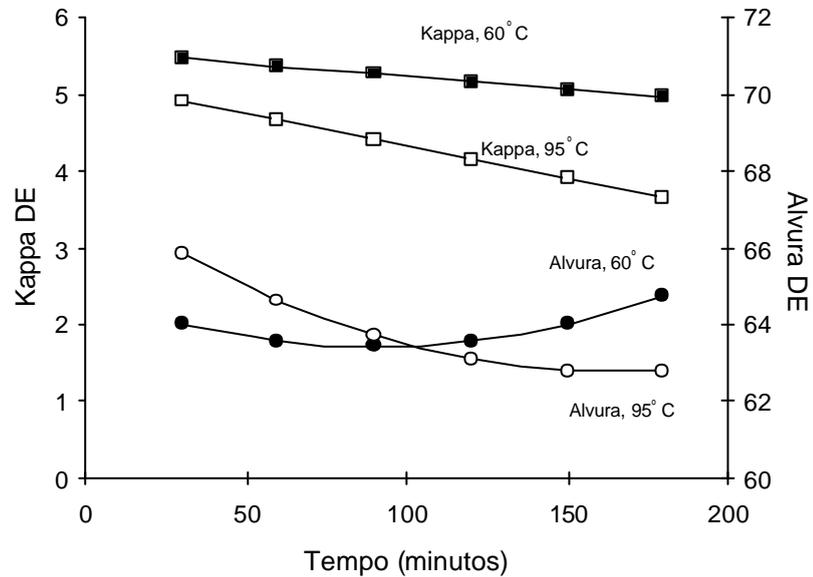


Figura 18 – Estimativa do número kappa e da alvura da polpa após (DE) em função do tempo de retenção. Estágio D conduzido a 60°C e a 95°C. Fator kappa 0,10 e pH 2,5.

Quadro 5 – Equações e coeficientes de determinação mais bem adaptados ao número kappa, medido após o branqueamento DE

| Número Kappa | | | |
|--------------|------------------|--|----------------|
| pH | Temperatura (°C) | Equação | R ² |
| 2,5 | 60 | $\hat{Y} = 7,0505 - 0,003389^{**}T - 14,8125^{**}FK$ | 0,938 |
| | 95 | $\hat{Y} = 6,4748 - 0,008351^{**}T - 132594^{**}FK$ | 0,801 |
| 3,0 | 60 | $\hat{Y} = 6,5353 - 0,002953^{**}T - 13,6750^{**}FK$ | 0,584 |
| | 95 | $\hat{Y} = 9,1553 - 0,006920^{**}T - 43,4811^{**}FK + 83,2023^{*}FK^2$ | 0,804 |
| 4,0 | 60 | $\hat{Y} = 7,4877 - 0,006788^{**}T - 16,2219^{**}FK$ | 0,923 |
| | 95 | $\hat{Y} = 6,1544 - 0,006519^{**}T - 12,8438^{**}FK$ | 0,848 |

** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste de t.

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste de t.

Quadro 6 – Equações e coeficientes de determinação mais bem adaptados a alvura, medida após o branqueamento DE

| Alvura (%ISO) | | | |
|---------------|------------------|--|----------------|
| pH | Temperatura (°C) | Equação | R ² |
| 2,5 | 60 | $\hat{Y} = 59,2540 - 0,02866^{**}T + 0,0001593^{**}T^2 + 54,7656FK$ | 0,953 |
| | 95 | $\hat{Y} = 62,4640 - 0,05397^{**}T + 0,0001595^{**}T^2 + 48,5656^{**}FK$ | 0,969 |
| 3,0 | 60 | $\hat{Y} = 57,0363 + 0,005763^{**}T + 61,9156^{**}FK$ | 0,956 |
| | 95 | $\hat{Y} = 59,2728 - 0,01859^{**}T + 58,7250^{**}FK$ | 0,968 |
| 4,0 | 60 | $\hat{Y} = 60,1936 + 0,003716T + 55,7250^{**}FK$ | 0,946 |
| | 95 | $\hat{Y} = 62,7335 - 0,04796^{**}T + 0,0001324^{**}T^2 + 55,3812^{**}FK$ | 0,974 |

** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste de t.

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste de t.

Foi verificado que o aumento da temperatura de 60 para 95°C, no primeiro estágio de dioxidação, resultou em acréscimo de 1,5 a 2,5% na alvura durante os primeiros 30 minutos de branqueamento, independentemente do fator kappa ou pH. Valores similares de alvura foram observados ao final de 60 e 90 minutos de reação em temperaturas de 60 e 95 °C. Entretanto, o prolongamento do tempo de reação para 180 minutos, com o incremento da temperatura de 60 para 95 °C, reduziu a alvura em 3 a 4% (Quadro 4, Figuras 7 a 18).

O maior valor de alvura, 73% ISO após DE, foi atingido nas condições de branqueamento com fator kappa 0,22 em pH 4,0, conduzido a 60°C por 180 min; já o menor valor, 61% ISO após DE, foi verificado nas condições de fator kappa 0,10 em pH 3,0, conduzido a 95°C por 180 min (Quadro 4, Figuras 7 a 18). O branqueamento conduzido em pH 4,0 apresentou, em geral, os melhores valores de alvura para todos os casos.

Observa-se que o primeiro estágio de dioxidação efetuado em alto tempo/temperatura é mais eficiente para deslignificar a polpa e menos eficiente para alvejá-la. A menor eficiência de alvejamento é explicada pelo efeito da temperatura na conversão parcial do dióxido em espécies com menor capacidade alvejante, porém com boa capacidade de deslignificação (ex.: HClO e Cl₂). Por outro lado, a exposição da polpa à condição de elevado tempo/temperatura em meio ácido favorece a remoção dos AHex's da polpa, o que resulta em decréscimo do número kappa, mas não tem efeito na alvura - os AHex's não são responsáveis pela cor escura da polpa, embora consumam permanganato no teste de número kappa (leucocromóforos). No entanto, a perda de alvura no estágio em alta temperatura não é de fácil explicação.

Tem sido postulado que o escurecimento da polpa observado após tratamento ácido, conduzido a 95 °C e tempo de reação prolongado, é causado pelo aumento do conteúdo de grupos fenólicos livres componentes da lignina residual, especialmente estruturas tipo estilbenos, consideradas potentes cromóforos (UCHIDA et al., 1999). Esses autores também relatam que essas estruturas podem ser degradadas pelo oxigênio e, por isso, sugerem a realização do tratamento ácido sob pressão de oxigênio como uma maneira de aumentar a sua eficiência.

No Quadro 7 é apresentada uma análise comparativa de resultados para o fator kappa de 0,22 e pH 3,0, obtidos em condições extremas de tempo/temperatura, que caracterizam os estágios D convencional (30 minutos e 60 °C) e D_{HT} (180 minutos e 95 °C), conforme sugerido pela literatura especializada (CHIRAT et al., 1999). Nessas condições, foram avaliados outros parâmetros além do número kappa e da alvura, como viscosidade e metais na polpa e AOX nos filtrados combinados dos estágios D e E.

Quadro 7 – Análise comparativa do primeiro estágio de dioxidação realizado em duas condições extremas de tempo/temperatura (fator kappa 0,22 e pH 3,0)

| Parâmetros | 60 °C, 30 min (D) | 95 °C, 180 min (D _{HT}) |
|--|-------------------|-----------------------------------|
| Nº kappa* | 3,44 | 2,37 |
| Alvura, % ISO* | 70,8 | 68,9 |
| Viscosidade, mPa.s | 19,6 | 17,3 |
| Metais, mg/kg polpa: | | |
| Fe | 11,6 | 9,0 |
| Ca | 330,7 | 138,6 |
| Mn | 3,6 | 2,1 |
| Mg | 29,3 | 11,6 |
| AOX no filtrado, kg Cl ⁻ /t polpa | 0,42 | 0,19 |

* Valores estimados pelas equações apresentadas nos Quadros 5 e 6.

Verifica-se que a condição de alto tempo/temperatura resulta em maior deslignificação (número kappa cerca de 31% inferior), menor alveijamento (alvura 2,6% inferior) e maior degradação dos carboidratos (viscosidade 11,7% inferior). A perda de viscosidade parece ser justificada pela significativa redução do número kappa na condição de alto tempo/temperatura (Quadro 7).

Foi verificado efeito positivo da condição de alto tempo/temperatura do estágio D no conteúdo metálico da polpa. Em tais condições de reação foram extraídos 58-60% mais Ca e Mg da polpa e o conteúdo de Fe e Mn foi reduzido em 22 e 42%, respectivamente, em relação ao tratamento em condições normais. A condição de alto tempo/temperatura promove a hidrólise ácida dos AHex's, que são considerados estruturas capazes de

formar complexos com metais (BUCHERT et al., 1995). A redução do conteúdo metálico concomitantemente à hidrólise ácida dos AHex's é muito vantajosa, pois favorece o estágio subsequente de extração oxidativa com peróxido, que se tornou prática comum na indústria. No entanto, a maior extração de metais pelo estágio D_{HT} leva à maior concentração de metais alcalinos terrosos no filtrado ácido, o que tem impacto negativo na reutilização desses filtrados, podendo inclusive aumentar os níveis de incrustação por carbonato de cálcio em etapas alcalinas de lavagem.

Durante o branqueamento da polpa com dióxido de cloro são formados compostos organoclorados. A reação do ClO_2 com a lignina conduz à formação *in-situ* de HOCl, que reage com a lignina para formar AOX no efluente (SÜSS, 2000; LACHENAL et al., 1998c). Note que a condição de alto tempo/temperatura reduziu a formação de AOX em 54,7%, fato que pode, certamente, ser explicado pela hidrólise ácida dos AHex's, que também são fontes de geração de organoclorados, e, provavelmente, pelas condições extremas de tempo/temperatura, que podem favorecer a decomposição de compostos organoclorados.

4.1.2. Efeito do pH

No Quadro 8 é apresentado um sumário de resultados, indicando o efeito do pH do primeiro estágio de dioxidação nas características da polpa, medidas após a extração alcalina (DE e D_{HT}), para duas condições operacionais extremas de tempo e temperatura no primeiro estágio, $60\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$ e $95\text{ }^\circ\text{C}/180\text{ min}$, que caracterizam os estágios D e D_{HT} , respectivamente.

Os resultados indicam que na faixa de 2,5 - 4,0, o pH não tem efeito expressivo no número kappa da polpa, tendo em vista que a diferença entre os valores máximos e mínimos não ultrapassa 0,3 unidade de número kappa. A interação entre pH e os outros fatores estudados (temperatura, fator kappa e tempo de reação), para o número kappa da polpa, foi analisada por meio do teste F a 5 e a 1% de probabilidade e encontra-se apresentada no Quadro 2D. Para a maioria dos casos analisados, o pH não influenciou significativamente o número kappa da polpa.

Quadro 8 – Efeito do pH no desempenho do primeiro estágio de branqueamento (fator kappa 0,22) efetuado em condições normais (D) e em alto tempo/ temperatura (D_{HT}), medidos após a extração simples

| Parâmetros | DE | | | D _{HT} E | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| | 2,5 | 3,0 | 4,0 | 2,5 | 3,0 | 4,0 |
| pH | 2,5 | 3,0 | 4,0 | 2,5 | 3,0 | 4,0 |
| No kappa* | 3,69 | 3,44 | 3,72 | 2,05 | 2,37 | 2,16 |
| Alvura, % ISO* | 70,60 | 70,80 | 72,60 | 68,60 | 68,80 | 70,60 |
| Viscosidade, mPa.s | 18,70 | 17,40 | 18,10 | 17,50 | 17,30 | 17,40 |
| AOX, kg Cl ⁻ /t polpa | 0,50 | 0,42 | 0,42 | 0,21 | 0,19 | 0,18 |

* Valores estimados pelas equações apresentadas nos Quadros 5 e 6.

No entanto, o pH teve influência significativa na alvura da polpa. Em geral, valores mais elevados de alvura foram verificados para o pH 4, em acordo com o conceito já consolidado de que nesse pH o dióxido de cloro apresenta o seu maior poder alvejante (DENCE e REEVE, 1996). O efeito do pH nos outros fatores estudados (temperatura, fator kappa e tempo de reação), para alvura da polpa, foi analisado por meio do teste F a 5 e a 1% de probabilidade e encontra-se apresentado no Quadro 2D. Para a maioria dos casos analisados, o pH influenciou significativamente a alvura da polpa.

Independentemente do pH, o estágio de dioxidação em alto tempo/temperatura de reação resultou em maior taxa de deslignificação e menor alveamento da polpa, como já observado previamente (Figuras 7 a 18).

O pH da dioxidação não afetou a viscosidade da polpa nas condições convencional e de alto tempo/temperatura. As alterações no pH do estágio com dióxido de cloro influenciam diretamente a formação de clorato/clorito, que afeta a carga efetiva de oxidante disponível para deslignificação. Entretanto, na faixa de pH investigada (2,5-4,0), não houve efeito significativo do pH na taxa de deslignificação e na degradação dos carboidratos da polpa.

A formação de AOX nos filtrados DE e D_{HT} decresceu com o aumento do pH de reação, tanto para a condição convencional quanto para a de alto tempo/temperatura. Note que os valores de AOX dos filtrados provenientes do tratamento em alto tempo/temperatura são substancialmente menores, como já demonstrado previamente. REEVE

(1995), JONCOURT et al. (2000) e LACHENAL et al. (1998c) relatam que o aumento do pH resulta em decréscimo na formação de AOX no efluente. Isso é explicado pela conversão do Cl_2 em HOCl , que tem menor capacidade de promover reações de substituição aromática. Com a finalidade de obter melhor desdesignificação, é conveniente operar o estágio D em valores mais baixos de pH, o que implica maior formação de compostos organoclorados na polpa e no efluente. LACHENAL et al. (1998c) relatam também que a formação de organoclorados no branqueamento com ClO_2 depende da concentração de dióxido no sistema, aumentando com o aumento da dosagem desse reagente e da consistência de reação.

4.1.3. Efeito do Fator Kappa

Na Figura 19 são apresentados histogramas indicando o efeito do fator kappa na alvura (19A) e no número kappa (19B), para duas condições operacionais, 60 °C/30 min e 95 °C/180 min, as quais caracterizaram os estágios D e D_{HT} , respectivamente.

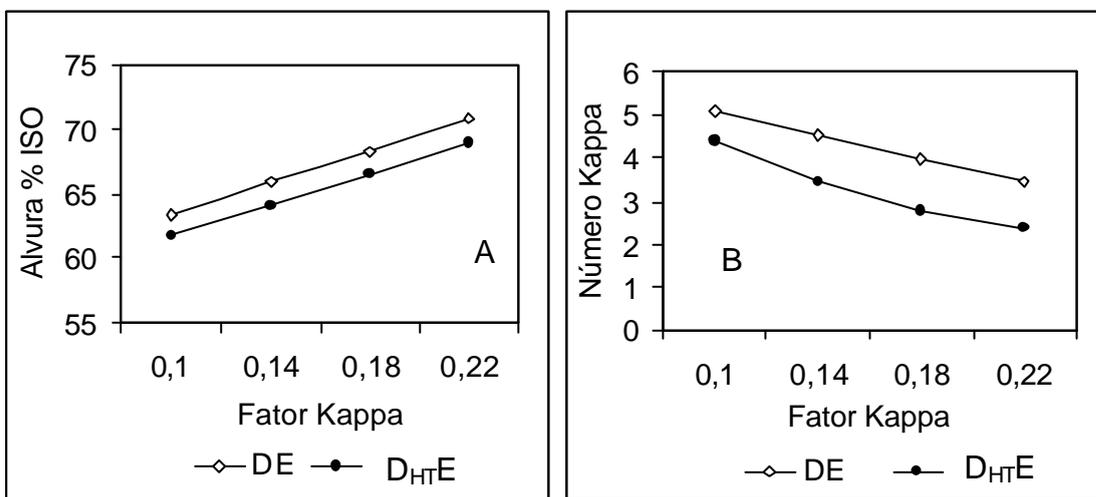


Figura 19 - Efeito do fator kappa nas características da polpa branqueada em condições normais (D) e em alto tempo/temperatura (D_{HT}) - pH final 3.

Como esperado, o aumento do fator kappa resultou em decréscimo do número kappa e aumento da alvura da polpa, medida após a extração alcalina. Em geral, considera-se que o branqueamento de polpa de eucalipto na alvura de 90% ISO, com seqüência de três estágios, requer número kappa após extração ≤ 3 , valor este alcançado somente quando o primeiro estágio de dioxidação foi efetuado em alto tempo/temperatura e com fator kappa mínimo de 0,18. Considerando que a tendência do branqueamento atual é para seqüências mais curtas, o estágio D_{HT} (180 minutos, 95 °C) parece ser uma alternativa mais viável que o estágio D convencional (30 minutos, 60 °C) para esse tipo de seqüência. A literatura especializada (Pryke e Reeve, 2000; SUSS, 2001) não recomenda fatores kappa acima de 0,22, tendo em vista a perda potencial de dióxido de cloro por reações laterais de decomposição a clorato, causadas pelo excesso de concentração desse reagente.

4.1.3.1. Extração Alcalina Simples (E) versus Oxidativa com Peróxido de Hidrogênio (Eop)

Usualmente, num estudo de otimização das condições operacionais do primeiro estágio de dioxidação, não é coerente usar peróxido de hidrogênio na extração, uma vez que tempo, temperatura, pH e fator kappa do estágio afetam o conteúdo de metais da polpa que será submetida à extração. Considerando que os metais, especialmente os de transição, causam decomposição do peróxido de hidrogênio num estágio de extração oxidativa com peróxido de hidrogênio, torna-se difícil isolar o efeito das variáveis da dioxidação se a avaliação da polpa for realizada após um estágio Eop. Por isso, o estudo de otimização dessas variáveis, previamente discutido, foi conduzido utilizando-se extração alcalina convencional após a dioxidação. Entretanto, a prática comercial sugere o uso de extração oxidativa com oxigênio e peróxido, após a primeira dioxidação, no branqueamento ECF de polpa de eucalipto.

No Quadro 9 é mostrado o desempenho dos estágios de dioxidação, operado nas condições extremas convencional e de alto tempo/temperatura quando seguido de simples extração e de extração oxidativa com peróxido

(0,5% H₂O₂ base polpa), para fatores kappa de 0,22 e 0,26. Verifica-se que o ganho de alvura devido à adição de peróxido na extração é muito significativo, porém a penalidade na alvura causada pela condição de alto tempo/temperatura do estágio de dioxidação ainda permanece após o estágio Eop, a despeito de a polpa tratada a quente conter menor conteúdo de metais de transição (ver Quadro 7).

Quadro 9 – Comparação entre extração simples (E) e oxidativa (Eop) considerando duas condições extremas de tempo/temperatura no primeiro estágio de dioxidação (D e D_{HT}), para fatores kappa 0,22 e 0,26 e pH 3,0

| Parâmetros | DE | DEop | DEop | D _{HT} E | D _{HT} Eop | D _{HT} Eop |
|--------------------|------|------|------|-------------------|---------------------|---------------------|
| Fator Kappa | 0,22 | 0,22 | 0,26 | 0,22 | 0,22 | 0,26 |
| Nº kappa | 3,44 | 3,20 | 2,82 | 2,37 | 1,70 | 1,47 |
| Alvura, % ISO | 70,8 | 79,9 | 81,3 | 68,8 | 77,6 | 79,2 |
| Viscosidade, mPa.s | 19,0 | 15,3 | 15,5 | 17,3 | 13,7 | 12,8 |

O uso de peróxido na extração resultou em benefício adicional de redução do kappa, mas o efeito é pouco significativo tendo em vista a reconhecida baixa eficiência deslignificante do peróxido de hidrogênio. O uso de peróxido de hidrogênio na extração decresceu a viscosidade em cerca de 20% (para o fator kappa de 0,22), o que sugere a necessidade de se utilizar algum tipo de estabilizador do peróxido nesse estágio (ex.: magnésio). Por outro lado, o uso de peróxido na extração agravou ainda mais o impacto negativo da condição de alto tempo/temperatura da dioxidação na viscosidade da polpa.

O aumento do fator kappa de 0,22 para 0,26 teve efeito significativo no número kappa e na alvura da polpa (Quadro 9). O uso de um fator kappa mais alto nesse caso pode ser uma alternativa concreta para o branqueamento da polpa de eucalipto a 90% ISO, numa seqüência de três estágios, especialmente quando a polpa proveniente da deslignificação com oxigênio apresenta número kappa acima de 10. No entanto, as condições de tempo e temperatura do estágio D_{HT} tornam possível consumir quantidades

maiores de dióxido no primeiro estágio (fatores kappa mais altos), permitindo assim distribuição mais uniforme da dosagem total do dióxido nos dois únicos estágios de dioxidação de uma seqüência com três estágios.

4.2. Estudo Comparativo entre as Seqüências DEopD e D_{HT}EopD

Nos Quadros 10, 11 e 12 estão apresentados os resultados do branqueamento de polpa de eucalipto pelas seqüências DEopD e D_{HT}EopD, realizadas em condições operacionais similares, exceto pelo primeiro estágio, que foi conduzido em condições normais na seqüência DEopD e em alto tempo/temperatura de reação na seqüência D_{HT}EopD. A dosagem de dióxido de cloro foi ajustada no segundo estágio de dioxidação de forma que produzisse alvura final de $90 \pm 0,5\%$ ISO.

Quadro 10 – Características da polpa branqueada pelas seqüências DEopD e D_{HT}EopD

| Parâmetros | Resultados do Branqueamento | |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| | DEopD | D _{HT} EopD |
| Alvura, % ISO | 89,9 | 89,7 |
| Reversão de Alvura, NCP | 0,42 | 0,39 |
| Viscosidade, mPa.s | 19,7 | 16,9 |
| Metais na polpa, mg/t polpa: | | |
| Fe | 8,6 | 6,0 |
| Ca | 463 | 362 |
| Mn | 4,1 | 2,7 |
| Mg | 26,3 | 22,1 |
| OX, g Cl ⁻ /t polpa | 188 | 163 |
| Xilanas, % base polpa | 15,1 | 13,2 |
| AHex's , mmol/kg polpa | 16,3 | 13,3 |

Quadro 11 – Características do filtrado combinado do branqueamento da polpa pelas seqüências DEopD e D_{HT}EopD

| Parâmetros | Resultados do Branqueamento | |
|--|-----------------------------|----------------------|
| | DEopD | D _{HT} EopD |
| Oxalato, kg/t polpa | 0,71 | 0,58 |
| AOX do filtrado, kg Cl ⁻ /t polpa | 0,44 | 0,28 |
| DQO do filtrado kg O ₂ /t polpa | 8,15 | 11,04 |
| COR do filtrado kg Pt/t polpa | 7,31 | 10,44 |
| TOC do filtrado, kg/t polpa | 14,0 | 17,4 |

Quadro 12 - Consumo de reagentes e custos envolvidos no branqueamento da polpa pelas seqüências DEopD e D_{HT}EopD

| Parâmetros | Resultados do Branqueamento | |
|------------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| | DEopD | D _{HT} EopD |
| ClO ₂ total, % | 1,68 | 1,49 |
| H ₂ O ₂ , % | 0,5 | 0,5 |
| O ₂ , % | 0,5 | 0,5 |
| NaOH, % | 1,45 | 1,45 |
| H ₂ SO ₄ , % | 0,65 | 0,65 |
| Rendimento do branqueamento, % | 96,8 | 95,9 |
| Custo de Reagentes, US\$/t polpa | 25,4 | 23,7 |
| Custo de Madeira, US\$/t polpa | 2,24 | 2,87 |
| Custo de Vapor, US\$/t polpa | 0,85 | 1,27 |
| Custo Total, US\$/t polpa | 28,49 | 27,84 |

Os valores de consumo total de ClO₂ indicam que a seqüência D_{HT}EopD é mais eficiente que a convencional, pois consumiu cerca de 11% menos ClO₂ (Figura 20). Essa economia de ClO₂ reduziu o custo total de reagentes em 6,7% (Quadro 12).

A seqüência com D_{HT} no primeiro estágio produziu polpa com maior estabilidade de alvura, medida pelo NCP (Quadro 10), fato esse que pode ser explicado pela alta temperatura do estágio, que resultou em maior eliminação (~18%) de AHex's e metais da polpa (Quadro 10). Esses resultados estão de acordo com HENRICSON (1997) e SILTALA et al. (1998), que também verificaram significativo aumento da estabilidade de alvura após a hidrólise dos AHex's.

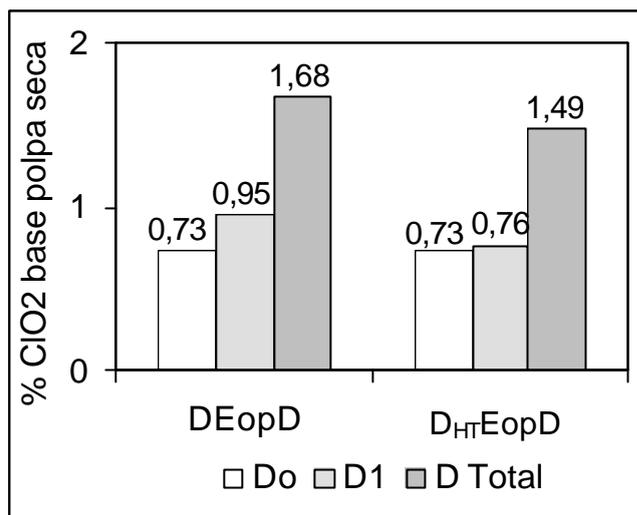


Figura 20 – Consumo de dióxido de cloro no branqueamento de polpa pelas seqüências DEopD e D_{HT}opD

A viscosidade da polpa branqueada pela seqüência contendo o estágio D_{HT} foi inferior (~14%) à da branqueada pela seqüência referência, porém o valor final obtido é aceitável para a maioria das aplicações de polpa kraft branqueada de eucalipto. Além disso, o conteúdo de xilanas da polpa referência foi cerca de 2% superior ao da polpa branqueada pela seqüência contendo o estágio D_{HT} (Quadro 10).

Foi verificado também que a polpa branqueada pela seqüência D_{HT}opD apresentou menor teor de metais que a branqueada pela seqüência DEopD - 30,2, 21,8, 34,1 e 16,0% do conteúdo de Fe, Ca, Mn e Mg, respectivamente (Quadro 11). Polpas com menores teores de metais são desejáveis, pois, além de apresentarem maior estabilidade de alvura, mostram menor condutividade e menor tendência à degradação química e à precipitação de precursores de *pitch* (BEAUDRY, 1994). Em contraposição, a manutenção do magnésio na polpa é vantajosa, tendo em vista que esse metal diminui a degradação dos polissacarídeos durante o tratamento posterior com peróxido, evitando assim quedas substanciais de viscosidade (COLODETTE et al., 1994).

Durante o branqueamento da polpa com dióxido de cloro são formados compostos organoclorados. A reação do ClO₂ com a lignina conduz à formação *in situ* de HOCl, que reage com a lignina para formar

organoclorados, os quais são eliminados com o efluente (AOX) ou ficam retidos na polpa (OX) (Süss, 2000). Note que a seqüência $D_{HT}EopD$ produziu 36% menos AOX no efluente (Quadro 11) e 13% menos OX na polpa (Quadro 10), embora tenha usado apenas 11% menos cloro ativo que a referência (Quadro 12). A menor formação de AOX no efluente e OX na polpa durante o branqueamento pela seqüência $D_{HT}EopD$ se deve ao alto tempo/temperatura utilizado no estágio D_{HT} , condição esta que favorece a decomposição de organoclorados, fontes de AOX e OX.

A formação de oxalatos nos filtrados do branqueamento é função da redução de número kappa (degradação da lignina e hidrólise dos AHex's) nas etapas de branqueamento. Alguns autores sugerem que a formação de oxalatos depende também do tipo de reagente utilizado no branqueamento. A composição das diferentes espécies ativas de branqueamento no estágio D_{HT} (ex: ClO_2^- , HClO, Cl_2 , ClO^- , etc.) não é necessariamente a mesma existente num estágio D convencional, o que também pode ser a explicação para diferenças nos valores de oxalatos nos filtrados. As condições de alto tempo/temperatura do estágio D_{HT} favorecem a eliminação dos AHex's da polpa por hidrólise ácida e isto é, provavelmente, a maior contribuição do menor teor de oxalatos no filtrado do branqueamento pela seqüência $D_{HT}EopD$ (Quadro 11). A remoção de íons cálcio e a redução de oxalato no filtrado, promovidas pelo estágio D em alto tempo/temperatura, minimizam os problemas de incrustações nos equipamentos dos estágios subseqüentes e aumentam a viabilidade de reaproveitamento dos filtrados na planta de branqueamento.

A perda de rendimento no branqueamento pela seqüência $D_{HT}EopD$ foi cerca de 1% maior que a da referência (Quadro 12), valor esse similar ao encontrado por HENRICSON (1997), trabalhando com polpa de bétula. Esses resultados são corroborados pelos maiores valores de DQO, cor e TOC observados nos seus filtrados (Quadro 11). Em conseqüência da perda de rendimento, houve acréscimo no custo relativo da madeira. A condição de alta temperatura também elevou o custo de vapor da seqüência $D_{HT}EopD$. Equacionando os custos de reagentes, madeira e vapor, verifica-se que o custo do branqueamento de polpa pela seqüência $D_{HT}EopD$ foi 2% menor que o da seqüência $DEopD$. Esse ganho é válido para a seqüência curta de

três estágios avaliada. Em seqüências mais longas de 45 estágios esse ganho pode não se verificar, pois os benefícios do estágio D_{HT} tendem a ser compensados em outros estágios.

4.2.1. Refinabilidade e Propriedades Físicas das Polpas Branqueadas pelas Seqüências DEopD e D_{HT} EopD

Nas Figuras 21 a 27 estão apresentados os resultados de refinabilidade e propriedades físicas das polpas branqueadas pelas seqüências DEopD e D_{HT} EopD em função do índice de tração. Adicionalmente, no Quadro 13 são apresentados os valores das várias propriedades físicas no índice de tração de 70 N.m/g, valor aproximado em que é obtida a maximização do índice de rasgo.

Observa-se que, em geral, as propriedades das polpas branqueadas pelas duas seqüências são similares (Figuras 21 a 27). O estágio D_{HT} não tem impacto negativo nas propriedades da polpa. No entanto, a refinabilidade da polpa branqueada pela seqüência contendo o estágio D_{HT} é inferior à da seqüência referência, como indicado pelo consumo de energia cerca de 18% superior para se alcançar a mesma tração (Figura 22) e o mesmo grau de refino. A maior dificuldade do refino da polpa branqueada pela seqüência contendo um estágio D_{HT} se deve ao seu menor teor de xilanas (~2%), já discutido anteriormente (Quadro 10).

Quadro 13 - Propriedades físicas das polpas branqueadas pelas seqüências DEopD e D_{HT} EopD, medidas no índice de tração de 70 N.m/g

| Propriedades | DEopD | D_{HT} EopD |
|--|-------|---------------|
| Módulo de Elasticidade (GPa) | 4,3 | 4,2 |
| Índice de Arrebentamento (kPa.m ² /g) | 4,5 | 4,3 |
| Índice de Rasgo (mN.m ² /g) | 9,2 | 9,1 |
| Energia de Refino (W.h) | 13,6 | 16,1 |
| Módulo de Elasticidade Específico (MN.m/kg) | 4,3 | 4,2 |
| Drenabilidade (°SR) | 26,6 | 27 |
| Energia Absorvida no Esforço de Tração (J/m ²) | 98,2 | 98 |

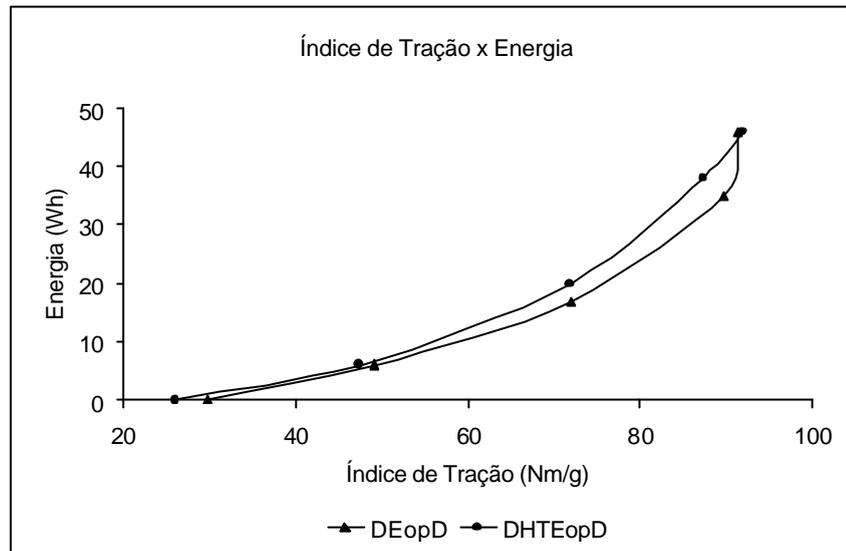


Figura 21 – Energia consumida no refino das polpas branqueadas pelas seqüências D_0 EopD e D_{HT} EopD em função de seus índices de tração.

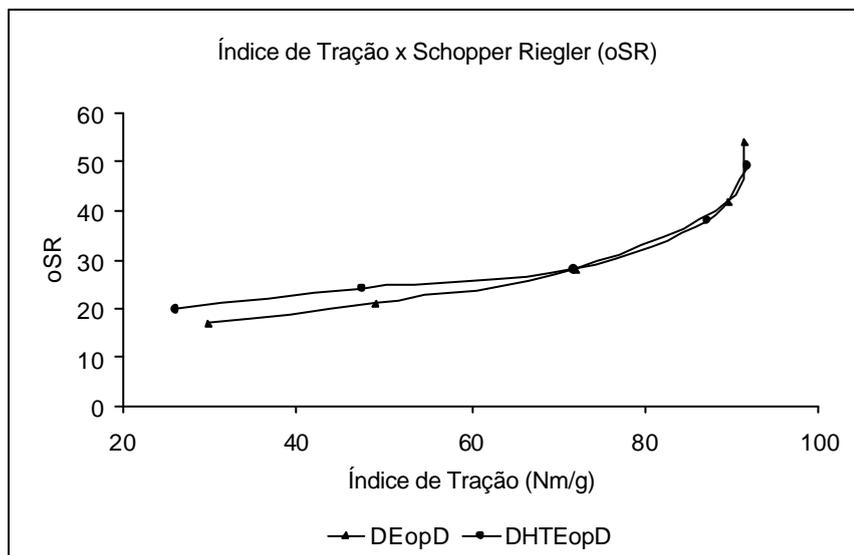


Figura 22 – Grau Schopper Riegler das polpas branqueadas pelas seqüências D_0 EopD e D_{HT} EopD em função de seus índices de tração.

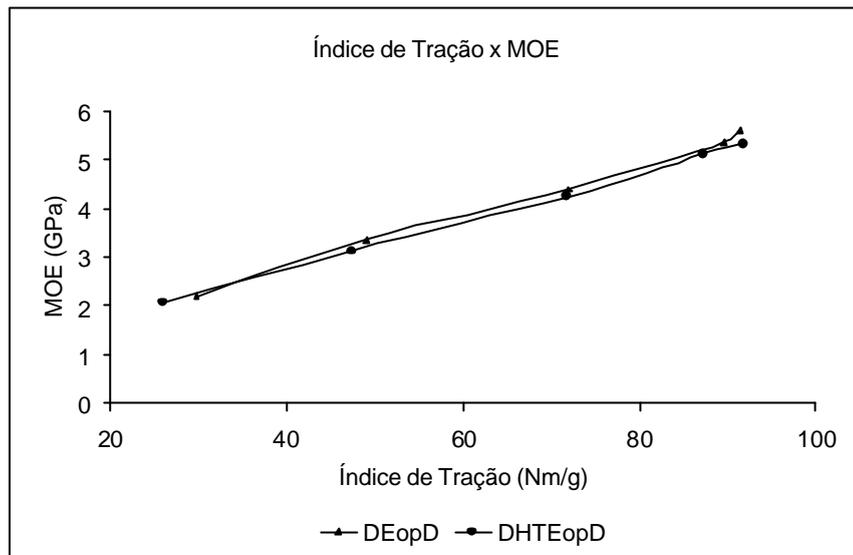


Figura 23 – Módulo de elasticidade para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0 EopD e D_{HT} EopD em função de seus índices de tração.

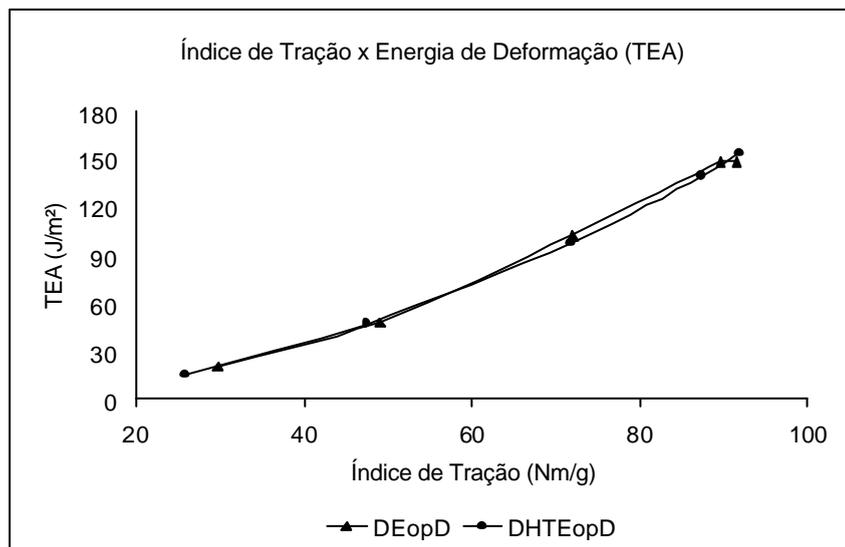


Figura 24 – Energia de deformação para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0 EopD e D_{HT} EopD em função de seus índices de tração.

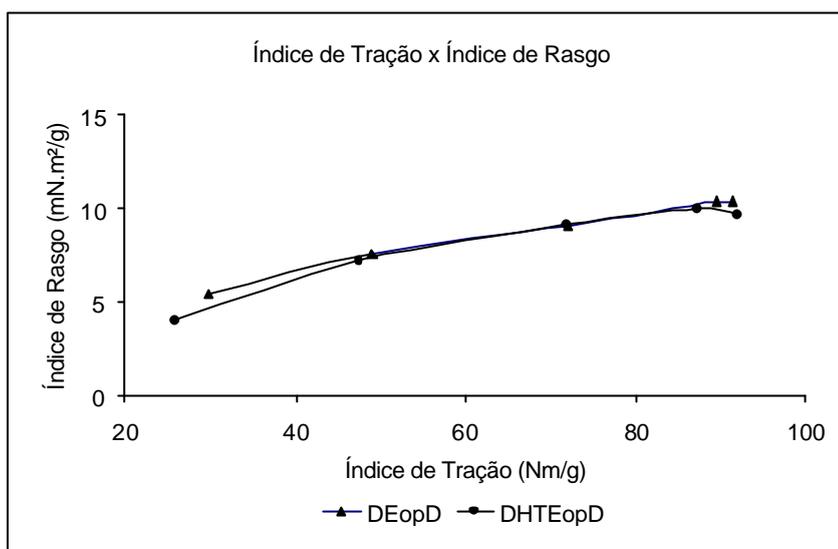


Figura 25 – Índice de rasgo para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0 EopD e D_{HT} EopD em função de seus índices de tração.

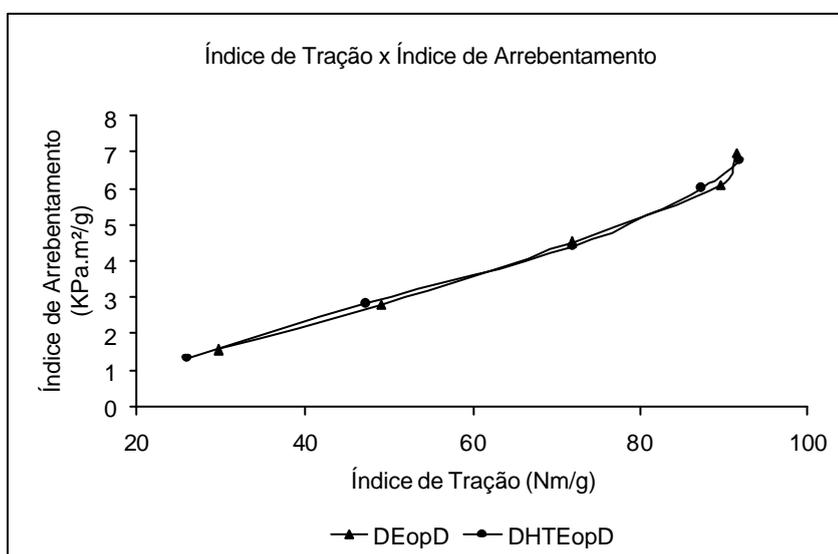


Figura 26 – Índice de arrebatamento para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0 EopD e D_{HT} EopD em função de seus índices de tração.

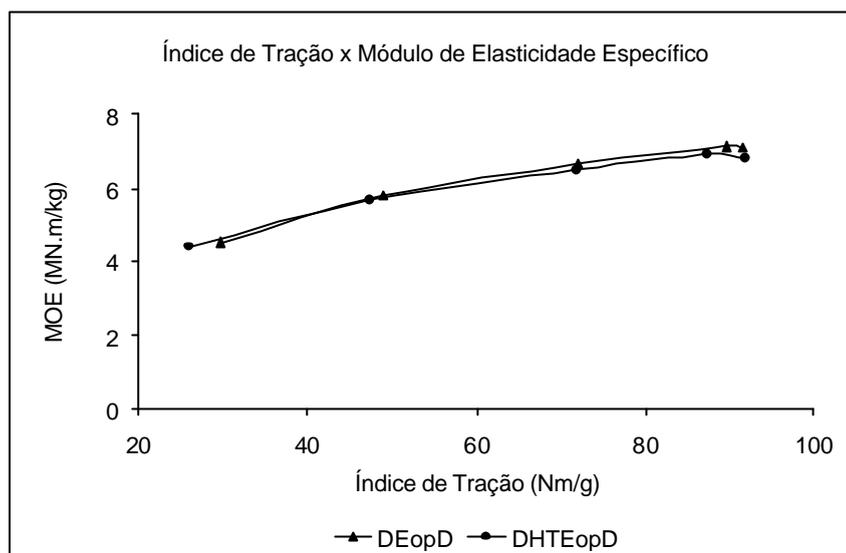


Figura 27 – Módulo de elasticidade específico para as polpas branqueadas pelas seqüências D_0 EopD e D_{HT} EopD em função de seus índices de tração.

4.2.2. Reatividade do Filtrado do Estágio Ácido com o ClO_2

O objetivo deste experimento foi determinar a viabilidade de se utilizar o ClO_2 para o branqueamento de uma polpa que sofreu hidrólise ácida, mas não foi lavada após o tratamento. A Figura 28 mostra a taxa de consumo do ClO_2 pelo filtrado ácido a 95 °C para os fatores kappa de 0,18 e 0,22, na completa ausência de polpa. Foi assumida consistência de 10% para calcular a dosagem de ClO_2 . Constatou-se que em apenas cinco minutos de reação 60% do ClO_2 é consumido pelo filtrado e em 60 minutos é verificado o consumo total.

Portanto, a afirmação de que num estágio D_{HT} a taxa de reação do dióxido com a lignina é muito mais rápida que com os AHex's (LACHENAL et al., 1998a) é questionável, tendo em vista a grande aptidão do dióxido de cloro para reagir com estruturas do tipo furano-carboxílicas (SILVA et al., 2001). Por este teste é constatado que a fração significativa do dióxido pode ser consumida em reações com os produtos da hidrólise dos ácidos hexenurônicos. As reações com os produtos da hidrólise dos AHex's explicam a baixa economia de ClO_2 (~11%) proporcionado pelo estágio de dioxidação em alto tempo/temperatura (D_{HT}), em relação à referência (30 minutos e 60 °C).

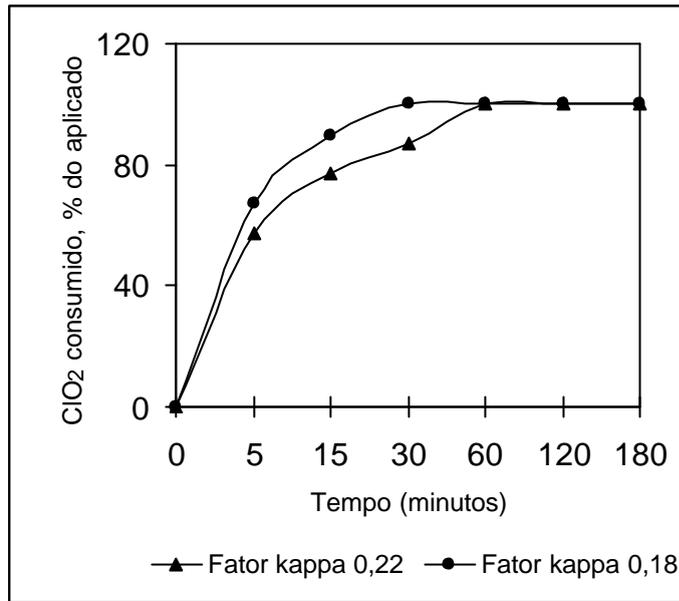


Figura 28 – Taxa de consumo de dióxido de cloro pelo filtrado do estágio ácido a 95 °C, para fatores kappa de 0,18 e 0,22 (equivalente a 0,66 e 0,81 g/l de ClO₂, respectivamente).

4.3. Comparação entre as Tecnologias de Pré-branqueamento de Polpa Kraft-O₂ de Eucalipto

A realização do teste de reatividade do filtrado do estágio ácido com dióxido de cloro (item 4.2.2) indicou um consumo desse reagente pelos produtos de hidrólise dos AHex's, culminando em reduzida economia de ClO₂ (11%) no estágio D_{HT} e contrariando as informações coletadas na literatura, que sugerem economia de 20% (LACHENAL et al., 1998a; CHIRAT et al., 1999). Visto que tanto o estágio de dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}) como o estágio ácido (A), ou o estágio de dióxido de cloro a quente realizado seqüencialmente ao estágio ácido (A/D), promovem a hidrólise ácida dos AHex's, as seqüências ADEop(DnD), A/DEop(DnD), D_{HT}Eop(DnD) e DEop(DnD) foram comparadas. O principal objetivo deste estudo foi verificar a importância da lavagem da polpa após a hidrólise ácida dos ácidos hexenurônicos.

4.3.1. Otimização da Temperatura do Tratamento Ácido

A amostra de polpa B foi submetida ao tratamento ácido em temperaturas de 85, 90 e 95 °C, pH 3,5, 120 minutos e 10% consistência. Os resultados apresentados no Quadro 14 indicam que o melhor desempenho do estágio ácido foi a 95 °C, em que foi alcançada redução de 24% no número kappa da polpa e de 33,7% no conteúdo de ácidos hexenurônicos. A relação direta entre a redução do conteúdo de ácidos hexenurônicos e o número kappa foi abordada por VOURINEN et al. (1996) e LI e GELLERSTEDT (1997). No teste de número kappa, os grupos de ácidos hexenurônicos reagem com o permanganato de potássio. A temperatura teve pouco efeito na alvura e na viscosidade da polpa. O aumento da temperatura promoveu a redução do número kappa e o aumento da DQO dos filtrados. Portanto, a temperatura de 95 °C foi considerada a mais adequada para a realização do tratamento ácido (A) e, por conseguinte, dos tratamentos A/D, AD e D_{HT}.

Quadro 14 – Efeito da temperatura no desempenho do estágio ácido

| Resultados | Temperaturas | | |
|-------------------------------|--------------|-------|-------|
| | 85 °C | 90 °C | 95 °C |
| Número Kappa | 9,9 | 8,9 | 8,5 |
| Δ Kappa, % | 11,6 | 20,5 | 24,1 |
| Alvura, %ISO | 41,2 | 41,7 | 41,9 |
| Viscosidade, m.Pas | 23,1 | 22,4 | 22,1 |
| Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg | 43,5 | 38,9 | 38,3 |
| Δ Ácidos Hexenurônicos, % | 24,7 | 32,7 | 33,7 |
| DQO do filtrado, kg/t.a.s. | 11,4 | 11,7 | 12,9 |

4.3.2. Comparação entre os tratamentos AD, A/D, D_{HT} e D

No tratamento A/D foram aplicadas as temperaturas de 95 °C para o estágio A, a qual indicou melhor desempenho do estágio ácido no estudo de otimização, e de 85 °C para o estágio D, considerando uma perda de 10 °C

na transferência da polpa de A para D, sem lavagem intermediária. No tratamento AD foram aplicadas as temperaturas de 95 °C para o estágio A e de 60 °C para o estágio D convencional. O estágio D em alto tempo/temperatura foi realizado a 95 °C, e o estágio D convencional, a 60 °C. Em todos os casos foi utilizado fator kappa de 0,22 e 0,30. Os resultados dos vários tratamentos, medidos após o estágio Eop, realizado em condições constantes (95 °C, 60 minutos a 10% de consistência), estão apresentados no Quadro 15.

Quadro 15 – Resultados dos tratamentos AD, A/D, D_{HT} e D, medidos após extração alcalina oxidativa com peróxido de hidrogênio (Eop)

| Seqüência | Fator Kappa | Parâmetros | | | |
|---------------------|-------------|-------------------|--------------|--------------|-----------------|
| | | Viscosidade, mPas | Número Kappa | Alvura, %ISO | DQO, kg/t polpa |
| ADEop | 0,30 | 18,3 | 2,0 | 81,4 | 15,8 |
| A/DEop | 0,22 | 16,2 | 2,8 | 78,6 | 13,8 |
| A/DEop | 0,30 | 15,8 | 2,2 | 78,6 | 16,2 |
| D _{HT} Eop | 0,22 | 14,3 | 3,1 | 78,2 | 11,9 |
| D _{HT} Eop | 0,30 | 14,2 | 2,3 | 79,0 | 16,0 |
| DEop | 0,22 | 18,6 | 4,4 | 79,0 | 11,9 |
| DEop | 0,30 | 18,6 | 2,9 | 79,7 | 15,5 |

Foi verificado que, para um mesmo fator kappa, os desempenhos de deslignificação dos estágios A/D e D_{HT} são aproximadamente iguais entre si e significativamente superiores ao desempenho do estágio D convencional, tomando como parâmetro o número kappa. Essa tendência foi observada tanto para fator kappa de 0,22 quanto para o de 0,30. Do ponto de vista de alveamento da polpa, não houve diferenças significativas entre os tratamentos A/D, D_{HT} e D. As viscosidades das polpas tratadas pelos estágios D_{HT} foram inferiores às do estágio A/D, que, por sua vez, foram inferiores às do estágio D. As perdas de viscosidade no estágio D_{HT} alcançaram valores da ordem de 3 - 5 mPas em relação ao estágio D, apesar de ter sido usado MgSO₄ no estágio Eop. O melhor desempenho, no

entanto, foi observado pelo tratamento AD, fator kappa de 0,30, em que foram verificados a melhor deslignificação e o melhor alveamento. A viscosidade, nesse caso, teve apenas ligeira redução: cerca de 0,3 unidade de mPas abaixo do valor encontrado para o estágio D convencional.

4.4. Resultados Gerais das Seqüências de Branqueamento

4.4.1. Consumo de Reagentes

O resumo dos resultados apresentados no Quadro 16 indica que tanto o estágio D_{HT} quanto o A/D permitem economizar cerca de 10 e 11% de dióxido de cloro ativo total no branqueamento, em relação ao estágio D convencional, para os fatores kappa de 0,22 e 0,30, respectivamente. Não houve diferenças no consumo de dióxido entre os estágios D_{HT} e A/D. A economia de soda foi de 8% ao final do branqueamento tanto para o estágio D_{HT} quanto para o A/D, em relação ao D convencional, para o fator kappa de 0,22. Para o estágio D_{HT} houve economia de 60 – 70% de ácido; já para A/D foram aplicadas cargas de ácido similares às do D convencional.

Independentemente da tecnologia de branqueamento utilizada no primeiro estágio, os consumos de dióxido de cloro foram mais baixos para o fator kappa de 0,30 do que para o 0,22 (Quadro 16). Por se tratar de uma seqüência curta, a aplicação de maior dosagem de oxidante no primeiro estágio torna o processo mais eficiente, pois melhora a distribuição dos reagentes na seqüência.

Quadro 16 – Cargas de dióxido de cloro, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico calculadas após extração oxidativa (Eop)* e ao final do branqueamento até alvura de $90 \pm 0,5\%$ ISO

| Seqüência | Fator Kappa | ClO ₂ kg/t | | NaOH, kg/t | | H ₂ SO ₄ , kg/t | |
|--------------------------|-------------|-----------------------|------------|------------|------------|---------------------------------------|------------|
| | | Após Eop | Após (DnD) | Após Eop | Após (DnD) | Após Eop | Após (DnD) |
| ADEop(DnD) | 0,30 | 9,8 | 16,4 | 15 | 17,5 | 11,5 | 12,5 |
| A/DEop(DnD) | 0,22 | 9,4 | 23,4 | 12 | 16,5 | 11,5 | 11,5 |
| A/DEop(DnD) | 0,30 | 12,8 | 19,4 | 15 | 17,5 | 11,5 | 12,5 |
| D _{HT} Eop(DnD) | 0,22 | 9,4 | 23,4 | 12 | 16,5 | 4,5 | 4,5 |
| D _{HT} Eop(DnD) | 0,30 | 12,8 | 19,4 | 15 | 17,5 | 3,0 | 4,0 |
| DEop(DnD) | 0,22 | 9,4 | 27,4 | 12 | 19 | 11,5 | 11,5 |
| DEop(DnD) | 0,30 | 12,8 | 23,4 | 15 | 17,5 | 11,5 | 12,0 |

* Dosagem de H₂O₂ constante e igual a 5 kg/t.

4.4.2. Propriedades Químicas da Polpa

O fator kappa de 0,30 aplicado no primeiro estágio de dioxidação contribuiu para a maior eficiência do branqueamento para todas as seqüências estudadas, conforme os resultados apresentados no Quadro 17. Esse ganho em eficiência foi anteriormente discutido e é atribuído à melhor distribuição de reagentes na seqüência.

Quadro 17 – Resultados finais de branqueamento com as seqüências ADEop(DnD), A/DEop(DnD), D_{HT}Eop(DnD) e DEop(DnD)

| Seqüência | Fator Kappa | Viscosidade (mPas) | Alvura AD (% ISO) | Alvura OD (% ISSO) |
|--------------------------|-------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| ADEop(DnD) | 0,30 | 16,2 | 90,1 | 89,8 |
| A/DEop(DnD) | 0,22 | 13,1 | 90,4 | 89,4 |
| A/DEop(DnD) | 0,30 | 15,2 | 90,1 | 89,6 |
| D _{HT} Eop(DnD) | 0,22 | 12,1 | 90,1 | 88,9 |
| D _{HT} Eop(DnD) | 0,30 | 13,9 | 89,6 | 88,8 |
| DEop(DnD) | 0,22 | 14 | 90,4 | 89,2 |
| DEop(DnD) | 0,30 | 17,9 | 90,0 | 89,2 |

As viscosidades finais das polpas tratadas pelas tecnologias D_{HT} e A/D foram inferiores às da referência, sendo o estágio D_{HT} mais danoso à viscosidade que o A/D. Para o fator kappa de 0,30, a viscosidade final da polpa branqueada com o estágio D_{HT} foi da ordem de 4 mPas mais baixa que a da referência. Isso é explicado pela maior seletividade da dioxidação em relação à hidrólise ácida a quente.

A literatura reporta (COSTA et al., 2001) que a tecnologia A/D é mais eficiente no uso do dióxido de cloro que a tecnologia D_{HT} . Entretanto, os resultados apresentados no Quadro 16 não indicaram diferenças entre as duas tecnologias no que tange ao consumo de dióxido de cloro. A tecnologia A/D mostrou-se mais seletiva, tendo em vista as maiores viscosidades finais alcançadas (Quadro 17).

Deve ser notado que a tecnologia A/D pode ser ainda mais eficiente no consumo de dióxido se for efetuada uma lavagem entre os estágios A e D. Os resultados apresentados no Quadro 16 indicam que a tecnologia AD, isto é, A/D com lavagem intermediária, permite redução de 18% no consumo total de dióxido de cloro em relação às tecnologias D_{HT} ou A/D. Em relação à referência, D convencional, a tecnologia AD resultou numa economia de dióxido de 30%. Adicionalmente, a tecnologia AD é significativamente mais seletiva que a D_{HT} e A/D e ligeiramente menos seletiva que a referência.

4.4.3. Refinabilidade e Propriedades Físicas das Polpas Branqueadas pelas Seqüências A/DEop(DnD), D_{HT} Eop(DnD) e DEop(DnD)

Foram avaliadas as propriedades físicas das polpas branqueadas pelas seqüências A/DEop(DnD), D_{HT} Eop(DnD) e DEop(DnD). Dos parâmetros analisados para as polpas branqueadas, os resultados de energia consumida no refino, módulo de elasticidade, índice de rasgo, índice de arrebentamento e energia de deformação estão apresentados em gráficos plotados em função dos correspondentes índices de tração (Figuras 29 a 33). No Quadro 2C estão apresentados os resultados experimentais. O índice de tração foi escolhido para se relacionar graficamente com as demais propriedades, a fim de facilitar comparações das propriedades entre as amostras e por se tratar de uma das propriedades mais exigidas

para produzir diversos tipos de papéis a partir da polpa de eucalipto. Além disso, essa propriedade é influenciada pelas variáveis dos processos usados na produção de polpa e pode alterar o número e a resistência de ligações interfibras.

Observa-se que as polpas branqueadas pelas três seqüências apresentam refinabilidades similares entre si (Figura 29), especialmente em níveis de tração acima de 60 Nm/g. As propriedades de resistência das três polpas também não diferiram significativamente, indicando que a perda de viscosidade nos estágios A/D e D_{HT} não foi suficientemente alta a ponto de comprometer essas propriedades (Figuras 29 a 33).

Na avaliação das propriedades ópticas da polpa, foi verificado que o primeiro estágio de branqueamento, quer seja A/D, D_{HT} ou D, não resultou em diferenças significativas na opacidade e no coeficiente de dispersão de luz para qualquer nível de refino avaliado. Tais parâmetros são representativos na avaliação da integridade das fibras frente ao refino.

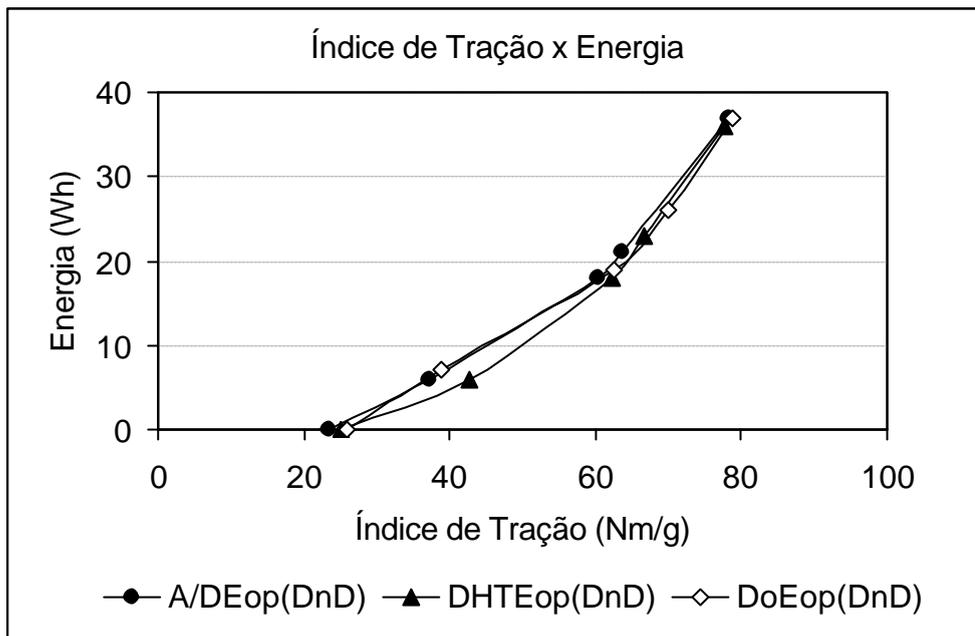


Figura 29 – Energia consumida no refino *versus* índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências A/DEop(DnD), DHTEop(DnD) e DoEop(DnD).

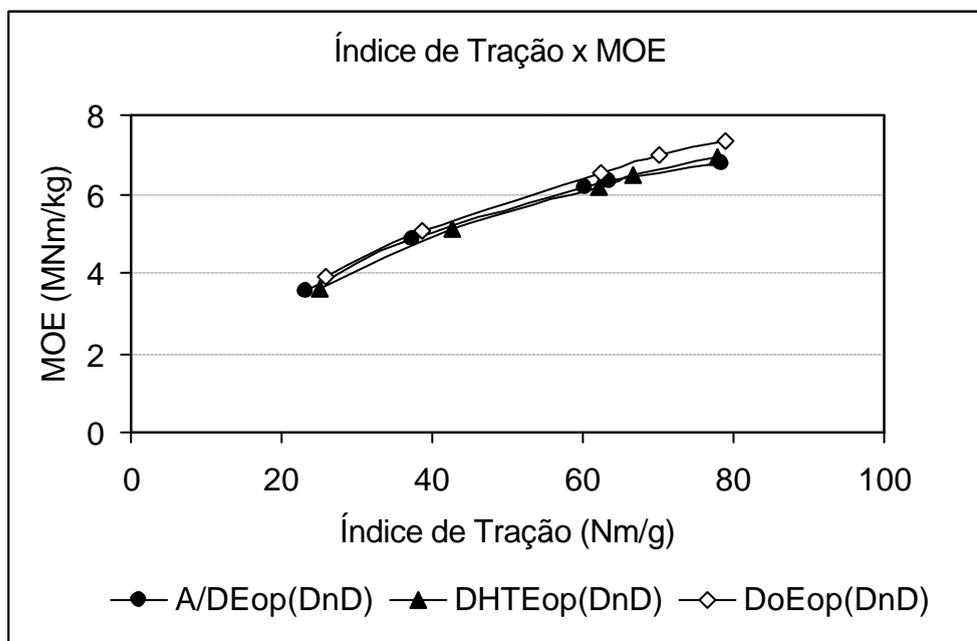


Figura 30 – Módulo de elasticidade específico *versus* índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências A/DEop(DnD), DHTEop(DnD) e DoEop(DnD).

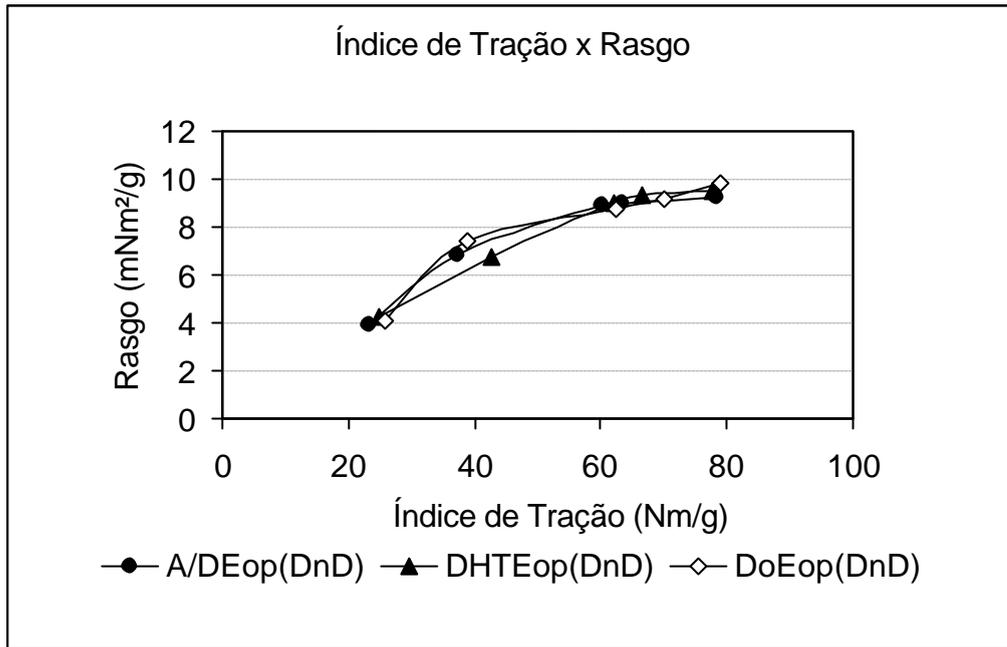


Figura 31 – Índice de rasgo *versus* índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências A/DEop(DnD), D_{HT}Eop(DnD) e D₀Eop(DnD).

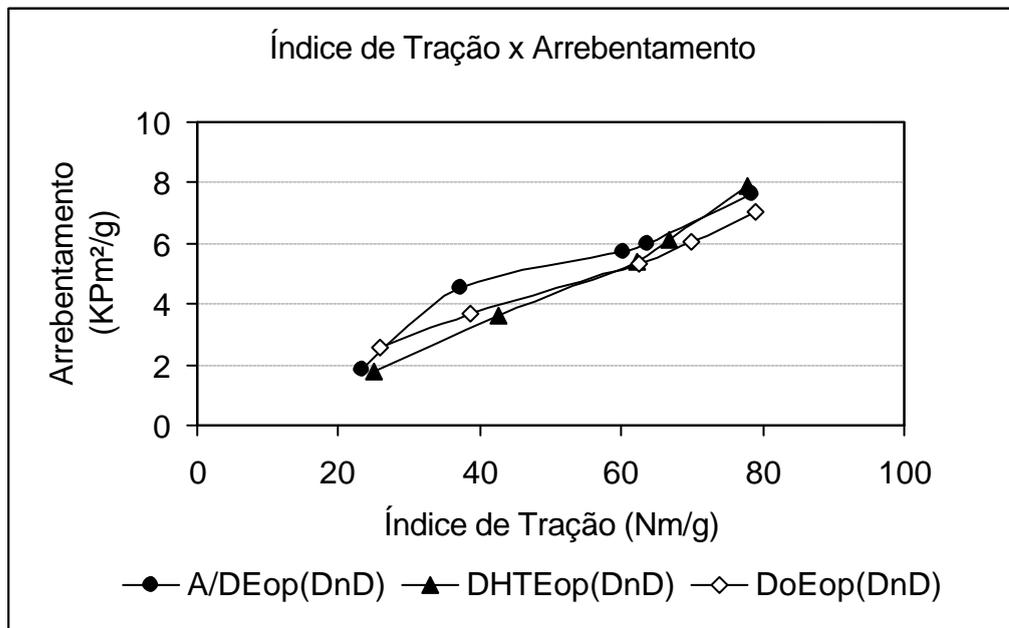


Figura 32 – Índice de arrebatamento *versus* índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências A/DEop(DnD), D_{HT}Eop(DnD) e D₀Eop(DnD).

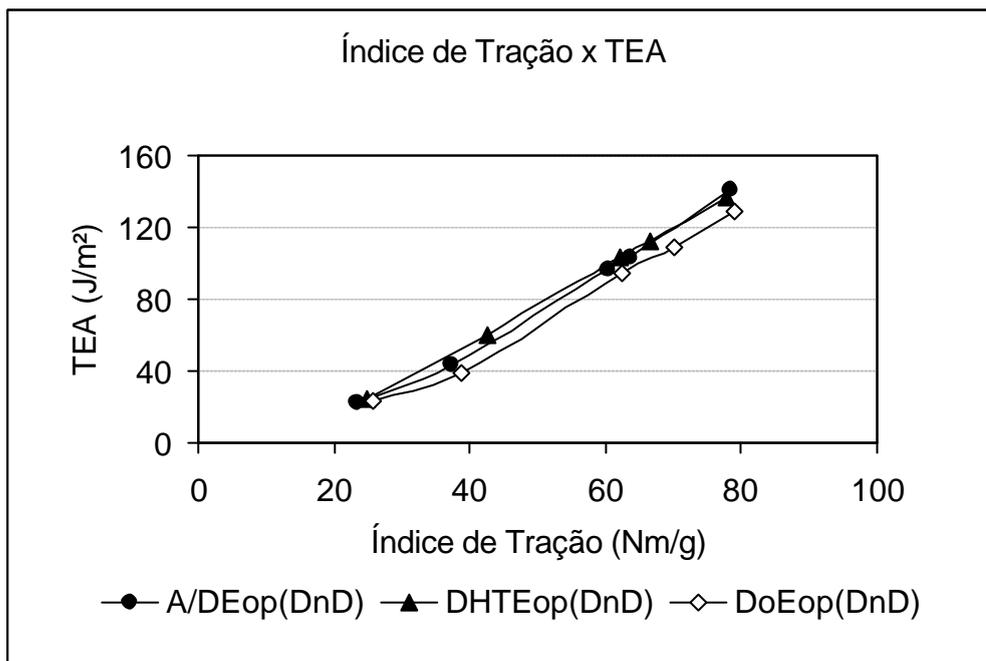


Figura 33 – Energia de deformação *versus* índice de tração das polpas branqueadas pelas seqüências A/DEop(DnD), DHTEop(DnD) e DoEop(DnD).

5. CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos neste estudo, chegou-se às seguintes conclusões:

- As condições ótimas para operação do primeiro estágio de dioxidação em alta temperatura (95 °C), estágio D_{HT} , aplicado à polpa kraft- O_2 de eucalipto são: pH 3-4, fator kappa entre 0,18 e 0,26 e tempo de reação de 90 a 120 min.

- Quando utilizado na seqüência de três estágios DEopD, o estágio D_{HT} é mais eficiente que o estágio D convencional, resultando em redução do custo operacional e em significativa diminuição da geração de compostos organoclorados (OX na polpa e AOX no efluente) no branqueamento, sem afetar a qualidade da polpa.

- O estágio D_{HT} facilita o processo de branqueamento de polpa kraft de eucalipto em três estágios, sendo muito atrativo no que se refere ao requerimento de capital para a instalação do processo.

- A tecnologia D_{HT} apresenta eficiência similar e menor seletividade em relação à tecnologia A/D, quando aplicada ao primeiro estágio da seqüência de três estágios DEop(DnD). Tanto a tecnologia D_{HT} como a **A/D** são menos eficientes e seletivas que a tecnologia **AD**, sendo esta última a mais recomendada para o branqueamento de polpa kraft O_2 de eucalipto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEAUDRY, Albert–Remy. Manage your metals with a multipurpose chelant. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, San Diego, 1994. **Anais...** San Diego, Tappi, 1994, p.1245-1271.
- BERGNOR-GIDNERT, E.; TOMANI, P. E.; DAHLMAN, O. Influence on pulp quality during the removal of hexenuronic acids. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Helsinki, 1998. **Anais...** Helsinki, Finnish Pulp and Paper Research Institute, 1998, p.185-193.
- BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; VIIKARI, L.; VOURINEN, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi Journal**, **78**(11): 125-130, 1995.
- BUCHERT, J., TENKANEN, M., EK, M., TELEMAN, A., VIIKARI, L., e VOURINEN, T. Effects of pulping and bleaching on pulp carbohydrates and technical properties. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington, 1996. **Anais...** Washington, Tappi, 1996, p.39-42.
- BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIIKARI, L.; EK, M. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. **Tappi Journal**, **80**(6):165-170, 1997.
- BUCHERT, J., TENKANEN, M. e TAMMINEN, T. Characterization of carboxylic acids during kraft and superbath pulping. Peer Reviewed Paper. **Tappi Journal**, **84**(4), 2001.
- CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. Technical Section. **Standard test methods**. Montreal, 1986.
- CHIRAT, C.; CARDONA-BARRAU, D.; TURCO, H.; VIARDIN, M-T. High temperature chlorine dioxide delignification. Potential uses. In: FORUM ASSOCIATE MEMBERS, 4, 1999. **Anais...** Grenoble, CTP, 1999.
- COLODETTE, J. L.; DE OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L.; GHOSH, A. K.; SINGH, U. P.; SINGH, R. P. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. **O Papel**, **55**(2):25-35, 1994.
- COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., GIRARD, R., JAASKELAINEN, A-S., ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on hardwood pulp yield, quality and bleachability. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Halifax, 2000. **Anais...** Montreal, PAPTAC, 2000, p. 41-48.
- COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa kraft-O₂ na sua branqueabilidade. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34, São Paulo, 2001. **Anais...** São Paulo, ABTCP, 2001, sessão técnica II.

- COSTA, M. M.; FONSECA, M. J. O.; PIMENTA, D. L.; COLODETTE, J. L. Processos de branqueamento com estágio de hidrólise ácida a quente (A_{hor}) para polpa kraft- O_2 de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34, São Paulo, 2001. **Anais...** São Paulo, ABTCP, 2001, sessão técnica II.
- DAHLMAN, O.; MORCK, R.; LARSSON, P.T. Effects of TCF-bleaching on hemicelluloses. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington, 1996. **Anais...** Washington, Tappi, 1996. p. 371-376.
- DENCE, C. W.; REEVE, D. **Pulp bleaching**. Atlanta: Tappi Press, 1996.
- DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E. Uronic acid and metals control. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9, 1997, Montreal. **Anais...** Montreal, CPPA, 1997, p. M5-1-M5-4.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel**, **47**(8):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, Orlando, 1997. **Anais...** San Francisco, Miller Freeman, 1997, session 4.1.
- JIANG, Z.; LIEROP, B.V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, **83**(1): 167-175, 2000.
- JIANG, Z.; VAN LIEROP, B.; NOLIN, A.; BERRY, B. A new insight into the bleachability of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Halifax, 2000. **Anais...** Montreal, PAPTAC, 2000, p.163-168.
- JONCOURT, M. J.; FROMENT, P.; LACHENAL, D.; CHIRAT, C. Reduction of AOX during chlorine dioxide bleaching. Peer Reviewed Paper. **Tappi Journal**, **83**(1) 2000.
- KRAFT, F. Bleaching of pulps. In: MacDONALD, R.G. **Pulp and paper manufacture**. 3 ed., New York: McGraw-Hill Book Company, 1967, p.628-725.
- LACHENAL, D.; CHIRAT, C. High temperature ClO_2 bleaching of kraft pulp. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Helsinki, 1998. **Anais...** Helsinki, Finnish Pulp and Paper Research Institute, 1998, p. 95-98.
- LACHENAL, D.; CHIRAT, C.; VIARDIN, M-T. High temperature chlorine dioxide delignification. A breakthrough in ECF bleaching of hardwood kraft pulps. In: FORUM ASSOCIATE MEMBERS, 3, Grenoble, 1998. **Anais...** Grenoble, CTP, 1998.

- LACHENAL, D.; JONCOURT, M. J.; FROMENT, P.; CHIRAT, C. Reduction of the formation of AOX during chlorine dioxide bleaching. **Journal of Pulp and Paper Science**, **24**(1): 14-17, 1998.
- LI, J., GELLERSTEDT, G. On the structural significance of kappa number measurement. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9, 1997, Montreal. **Anais...** Montreal, CPPA, 1997, p.G1-1 - G1-1-4.
- LJUNGGREN, S., BERGNOR, E.; KOLAR, J., Modified modern ClO₂ bleaching. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Vancouver, 1994. **Anais...** Vancouver, s.d., 1994, p 169-176.
- MORTHA, G.; LACHENAL, D.; CHIRAT, C. Modeling multistage ClO₂ bleaching. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11, Nice, 2001. **Anais...** Nice, CPPA, 2001, p. 447-451.
- PRYKE, D. C.; REEVE, D. W. Chlorine dioxide delignification practices in Canada. In: SPRING CONFERENCE, Whistler, 1997. **Anais...** Montreal, CPPA, 1997.
- RAPSON, H. W.; SPINNER, H. W. Brightness reversion in bleached pulps. In: SINGH, R. P. **The bleaching of pulp**. 3 ed. Atlanta: Standard Press, Inc., 1979. 14, 685 p.
- RATNIEKS, E.; FOELKEL, C.; SACON, V.; SAUER, M. Improved pulp bleachability via high temperature acid extraction. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, Orlando, 1997. **Anais...** San Francisco, Miller Freeman, 1997, session 5.3.
- RATNIEKS, E.; ZANCHIN, R.A.; PINTO, R.P.; VENTURA, J.W.; DA SILVEIRA, P.R.P.; PEREIRA, F.F.; DIAS, J.; HEPP, C.L.; SAUER, M.J. Controle do número kappa com o estágio ácido – experiência pioneira com celulose de eucalipto. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL, São Paulo, 2000. **Anais...** São Paulo, ABTCP, 2000.
- REEVE, D.W.; WEISHAR, K.M.; LI, L. Process Modifications to decrease organochlorine formation during chlorine dioxide delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, **21**(6): J197, 1995.
- RYDHOLM, S. A. **Pulping processes**. New York: Interscience, 1965, p. 596.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **Testing Committee**. Estocolmo: SCAN W9: 1989.
- SILTALA, M.; WINBERG, K.; ALENIUS, M.; HENRICSON, K.; LÖNNBERG, B. Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCFz bleaching of kraft pulp. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Helsinki, 1998. **Anais...** Helsinki, Finnish Pulp and Paper Research Institute, 1998, p. 279-287.

- SILVA, M.R.; MOUNTEER, A.; COLODETTE, J. L. Ácidos hexenurônicos. Parte II: Remoção e impacto na branqueabilidade e qualidade de polpa e no processo de branqueamento. **O Papel**, 6(62): 77-84, 2001.
- SJÖBERG, J.; DAHLMAN, O.; JANSSON, U. B.; LARSSON, P. O. Effect of acidic xylan on kraft pulp fiber surfaces. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11, Nice, 2001. **Anais...** Nice, CPPA, 2001, p. 301-304.
- STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER. **Standard methods**. (APHA/ AWWA/ WEF), 20 ed., 1998.
- SÜSS, H. U.; FILHO LEPORINI, C.; SCHMIDT, K. Branqueamento de pasta kraft de eucalipto com baixo teor residual de compostos halogenados (OX) – “ECF-Light”. **O Papel**, 5(61): 63-68, 2000.
- SÜSS, H. U.; FILHO LEPORINI, C.; SCHMIDT, K. Alvura superior no branqueamento de pasta kraft de eucalipto. **O Papel**, 2(62): 25-35, 2001.
- TECHINICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.
- TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; VOURINEN, T. Characterization of 4-deoxy- β -L-thereo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 280, p 55-71, 1995.
- TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M.; VUORINEN, T. Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterization of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, 2(280): 197-208, 1996.
- TÖRNGREN, A.; GELLERSTEDT, G. The nature of organic bound chlorine from ECF-bleaching found in kraft pulp. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9, Montreal, 1997. **Anais...** Montreal, CPPA, 1997, p. M2-1 – M2-4.
- UCHIDA, Y.; MIURA, T.; IWASAKI, M. Acid treatment under pressurized oxygen gas. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, Orlando, 1999. **Anais...** Orlando, Tappi, 1999, p. 317-322.
- VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington, 1996. **Anais...** Washington, Tappi, 1996, p. 43-51.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Quadro 1A – Condições gerais de branqueamento para as seqüências DEopD e D_{HT}EopD

| Condições | DEopD | | | D _{HT} EopD | | |
|------------------------------------|-------|-------|------|----------------------|-------|------|
| | D | Eop | D | D _{HT} | Eop | D |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 60 | 85 | 70 | 95 | 85 | 70 |
| Tempo, min | 30 | 15+60 | 180 | 180 | 15+60 | 180 |
| Pressão Inicial, kPa | | 200 | | | 200 | |
| Fator Kappa | 0,22 | | | 0,22 | | |
| ClO ₂ , % | 1,92 | | * | 1,92 | | * |
| H ₂ O ₂ , % | | 0,5 | | | 0,5 | |
| H ₂ SO ₄ , % | 0,65 | | | 0,65 | | |
| NaOH, % | | 1,2 | 0,25 | | 1,2 | 0,25 |
| O ₂ , % | | 0,5 | | | 0,5 | |
| pH final | 3,0 | 11,0 | 4,0 | 3,0 | 11,0 | 4,0 |

* Dosagem otimizada para obter alvura de $90 \pm 0,5\%$ ISO.

APÊNDICE B

Quadro 1B – Condições gerais de branqueamento para a seqüência ADEop(DnD) – fator kappa de 0,30 (estágio A a 95 °C)

| Condições | Estágio de Branqueamento | | | | | |
|---|--------------------------|-----|-----------------|---------|---------|---------|
| | A | D | E _{OP} | (DnD) | (DnD) | (DnD) |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 95 | 60 | 95 | 75 | 75 | 75 |
| Tempo, min | 120 | 30 | 60 | 90+5+90 | 90+5+90 | 90+5+90 |
| Pressão Inicial, kPa | - | - | 200+0 | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t.a.s | - | - | 5,0 | - | - | - |
| O ₂ , kg/ t.a.s | - | - | 3,0 | - | - | - |
| NaOH, kg/ t.a.s | - | - | 15,0 | 2,5 | 2,5 | 4,5 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s | - | - | 3,0 | - | - | - |
| H ₂ SO ₄ , kg/ t.a.s | 11,5 | - | - | 1,0 | 0,5 | - |
| ClO ₂ , kg/ t.a.s | - | 9,8 | - | 4,6+2,0 | 6,6+4,0 | 8,6+6,0 |
| pH Inicial | - | 3,5 | - | - | - | - |
| pH Final | 3,5 | 2,7 | 11,0 | 4,0 | 3,8 | 3,7 |

Quadro 2B – Condições gerais de branqueamento para a seqüência A/DEop(DnD) – fator kappa de 0,22 (estágio A a 95 °C)

| Condições | Estágio de Branqueamento | | | | |
|---|--------------------------|-----------------|---------|---------|----------|
| | A/D | E _{op} | (DnD) | (DnD) | (DnD) |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 95/85 | 95 | 75 | 75 | 75 |
| Tempo, min | 120/10 | 60 | 90+5+90 | 90+5+90 | 90+5+90 |
| Pressão Inicial, kPa | - | 500+0 | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t.a.s | - | 5,0 | - | - | - |
| O ₂ , kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| NaOH, kg/ t.a.s | - | 12,0 | 2,0 | 4,5 | 7,0 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| H ₂ SO ₄ , kg/ t.a.s | 11,5 | - | - | - | - |
| ClO ₂ , kg/ t.a.s | 9,4 | - | 6,0+4,0 | 8,0+6,0 | 10,0+8,0 |
| pH Inicial | - | - | - | - | - |
| pH Final | 3,5/2,1 | 10,4 | 3,7 | 4,1 | 3,8 |

Quadro 3B – Condições gerais de branqueamento para a seqüência A/DEop(DnD) – fator kappa de 0,30 (estágio A a 95 °C)

| Condições | Estágio de Branqueamento | | | | |
|---|--------------------------|-----------------|---------|---------|---------|
| | A/D | E _{OP} | (DnD) | (DnD) | (DnD) |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 95/85 | 95 | 75 | 75 | 75 |
| Tempo, min | 120/10 | 60 | 90+5+90 | 90+5+90 | 90+5+90 |
| Pressão Inicial, kPa | - | 500+0 | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t.a.s | - | 5,0 | - | - | - |
| O ₂ , kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| NaOH, kg/ t.a.s | - | 15,0 | 2,5 | 2,5 | 4,5 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| H ₂ SO ₄ , kg/ t.a.s | 11,5 | - | 1,0 | 0,5 | - |
| ClO ₂ , kg/ t.a.s | 12,8 | - | 4,6+2,0 | 6,6+4,0 | 8,6+6,0 |
| pH Inicial | - | - | - | - | - |
| pH Final | 3,5/2,1 | 11,1 | 4,1 | 4,0 | 4,0 |

Quadro 4B – Condições gerais de branqueamento para a seqüência D_{HT}Eop(DnD) – fator kappa de 0,22

| Condições | Estágio de Branqueamento | | | | |
|---|--------------------------|-----------------|---------|---------|----------|
| | D _{HT} | E _{op} | (DnD) | (DnD) | (DnD) |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 95 | 95 | 75 | 75 | 75 |
| Tempo, min | 30 | 60 | 90+5+90 | 90+5+90 | 90+5+90 |
| Pressão Inicial, kPa | 200 | 500+0 | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t.a.s | - | 5,0 | - | - | - |
| O ₂ , kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| NaOH, kg/ t.a.s | - | 12,0 | 2,0 | 4,5 | 7,0 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| H ₂ SO ₄ , kg/ t.a.s | 4,5 | - | - | - | - |
| ClO ₂ , kg/ t.a.s | 9,4 | - | 6,0+4,0 | 8,0+6,0 | 10,0+8,0 |
| pH Inicial | - | - | - | - | - |
| pH Final | 3,4 | 11,0 | 3,7 | 4,2 | 3,8 |

Quadro 5B – Condições gerais de branqueamento para a seqüência $D_{HT}Eop(DnD)$ - fator kappa de 0,30

| Condições | Estágio de Branqueamento | | | | |
|---|--------------------------|-------|---------|---------|---------|
| | D_{HT} | Eop | (DnD) | (DnD) | (DnD) |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 95 | 95 | 75 | 75 | 75 |
| Tempo, min | 30 | 60 | 90+5+90 | 90+5+90 | 90+5+90 |
| Pressão Inicial, kPa | - | 500+0 | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t.a.s | - | 5,0 | - | - | - |
| O ₂ , kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| NaOH, kg/ t.a.s | - | 15,0 | 2,5 | 2,5 | 4,5 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| H ₂ SO ₄ , kg/ t.a.s | 3,0 | - | 1,0 | 0,5 | - |
| ClO ₂ , kg/ t.a.s | 12,8 | - | 4,6+2,0 | 6,6+4,0 | 8,6+6,0 |
| pH Inicial | - | - | - | - | - |
| pH Final | 3,6 | 11,0 | 3,7 | 3,9 | 4,0 |

Quadro 6B – Condições gerais de branqueamento para a seqüência $DE_{OP}(DnD)$ – fator kappa de 0,22

| Condições | Estágio de Branqueamento | | | | |
|---|--------------------------|-------|---------|---------|----------|
| | D | Eop | (DnD) | (DnD) | (DnD) |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 60 | 95 | 75 | 75 | 75 |
| Tempo, min | 30 | 60 | 90+5+90 | 90+5+90 | 90+5+90 |
| Pressão Inicial, kPa | - | 500+0 | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t.a.s | - | 5,0 | - | - | - |
| O ₂ , kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| NaOH, kg/ t.a.s | - | 12,0 | 2,0 | 4,5 | 7,0 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| H ₂ SO ₄ , kg/ t.a.s | 11,5 | - | - | - | - |
| ClO ₂ , kg/ t.a.s | 9,4 | - | 6,0+4,0 | 8,0+6,0 | 10,0+8,0 |
| pH Inicial | 3,5 | - | - | - | - |
| pH Final | 2,8 | 10,2 | 3,8 | 3,8 | 3,6 |

Quadro 7B – Condições gerais de branqueamento para a seqüência DEop(DnD) – fator kappa de 0,30

| Condições | Estágio de Branqueamento | | | | |
|---|--------------------------|-------|---------|---------|---------|
| | D | Eop | (DnD) | (DnD) | (DnD) |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 60 | 95 | 75 | 75 | 75 |
| Tempo, min | 30 | 60 | 90+5+90 | 90+5+90 | 90+5+90 |
| Pressão Inicial, kPa | - | 500+0 | - | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t.a.s | - | 5,0 | - | - | - |
| O ₂ , kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| NaOH, kg/ t.a.s | - | 15,0 | 2,5 | 2,5 | 4,5 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/ t.a.s | - | 3,0 | - | - | - |
| H ₂ SO ₄ , kg/ t.a.s | 11,5 | - | 1,0 | 0,5 | - |
| ClO ₂ , kg/ t.a.s | 12,8 | - | 4,6+2,0 | 6,6+4,0 | 8,6+6,0 |
| pH Inicial | 3,5 | - | - | - | - |
| pH Final | 2,4 | 11,2 | 4,1 | 4,1 | 3,9 |

APÊNDICE C

Quadro 1C – Resultados experimentais dos testes físicos das polpas branqueadas pelas seqüências DoEopD e D_{HT}EopD

| Amostra | Revolução | Consumo Energia, Wh | °SR | Espessura, µm | Índice de Tração N, m/g | T.E.A, J/m ² | M.O.E. MNm/kg | Índice de Arrebentamento kPa, m ² /g | Índice de Rasgo mN, m ² /g |
|----------------------|-----------|---------------------|-----|---------------|-------------------------|-------------------------|---------------|---|---------------------------------------|
| DoEopD | 0 | 0 | 17 | 134,0 | 29,76 | 19,48 | 4,53 | 1,56 | 5,45 |
| | 500 | 6 | 21 | 110,0 | 49,04 | 47,79 | 5,79 | 2,82 | 7,60 |
| | 1500 | 17 | 28 | 98,00 | 72,02 | 102,4 | 6,65 | 4,53 | 9,06 |
| | 3000 | 35 | 42 | 85,80 | 89,57 | 148,3 | 7,13 | 6,08 | 10,35 |
| | 4000 | 46 | 54 | 80,00 | 91,41 | 148,0 | 7,08 | 6,94 | 10,35 |
| D _{HT} EopD | 0 | 0 | 20 | 135,0 | 25,89 | 15,55 | 4,38 | 1,32 | 4,04 |
| | 500 | 6 | 24 | 115,0 | 47,42 | 46,77 | 5,67 | 2,84 | 7,20 |
| | 1500 | 18 | 28 | 96,00 | 71,86 | 97,88 | 6,49 | 4,42 | 9,09 |
| | 3000 | 35 | 38 | 85,00 | 87,29 | 139,02 | 6,93 | 6,01 | 9,99 |
| | 4000 | 46 | 49 | 80,00 | 91,86 | 153,97 | 6,8 | 6,78 | 9,68 |

Quadro 2C – Resultados experimentais dos testes físicos das polpas branqueadas pelas seqüências A/DEop(DnD), D_{HT}Eop(DnD) e DEop(DnD)

| Amostra | Revolução | Consumo Energia Wh | °SR | Espes-sura µm | Peso Espec.Ap arente kg/m³ | Vol. Espec. Aparente cm³/g | Índice Tração N.m/g | Alonga-mento % | T.E.A. J/m² | M.O.E. MNm/kg | Índice Arreb. kPa,m²/g | Índice Rasgo mN,m²/g | Resist. p. Ar s/100cm³ | Opacidade % | Coef. Disp. Luz m²/kg |
|--------------------------------|-----------|--------------------|------|---------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|----------------|-------------|---------------|------------------------|----------------------|------------------------|-------------|-----------------------|
| 1 A/Deop (DnD) | 0 | 0 | 20,0 | 140,00 | 457,50 | 2,19 | 23,33 | 1,97 | 22,48 | 3,54 | 1,81 | 3,91 | 0,53 | 80,20 | 46,65 |
| | 500 | 6 | 24,0 | 125,00 | 514,40 | 1,94 | 37,23 | 2,45 | 43,60 | 4,86 | 4,56 | 6,86 | 1,55 | 79,00 | 42,30 |
| | 1500 | 18 | 32,0 | 100,00 | 640,60 | 1,56 | 60,24 | 3,44 | 96,40 | 6,17 | 5,72 | 8,88 | 4,18 | 76,20 | 36,25 |
| | 1715 | 21 | 35,0 | 98,00 | 656,83 | 1,53 | 63,50 | 3,52 | 102,81 | 6,35 | 5,99 | 9,00 | 7,95 | 75,49 | 35,11 |
| | 3000 | 37 | 53,0 | 85,00 | 754,12 | 1,33 | 78,36 | 3,98 | 141,30 | 6,78 | 7,64 | 9,26 | 30,59 | 71,22 | 28,25 |
| 2 D _{HT} Eop (DnD) | 0 | 0 | 19,0 | 145,00 | 436,90 | 2,29 | 24,96 | 2,02 | 24,25 | 3,62 | 1,80 | 4,26 | 0,62 | 80,20 | 46,85 |
| | 500 | 6 | 23,0 | 115,00 | 554,35 | 1,80 | 42,70 | 2,98 | 60,74 | 5,10 | 3,60 | 6,77 | 1,60 | 78,55 | 41,95 |
| | 1500 | 18 | 31,0 | 105,00 | 609,52 | 1,64 | 62,22 | 3,56 | 102,59 | 6,19 | 5,40 | 9,04 | 4,85 | 76,44 | 36,00 |
| | 1930 | 23 | 35,0 | 100,00 | 639,18 | 1,57 | 66,67 | 3,64 | 112,40 | 6,50 | 6,11 | 9,30 | 10,10 | 75,64 | 34,60 |
| | 3000 | 36 | 45,0 | 90,00 | 713,33 | 1,40 | 77,79 | 3,83 | 136,91 | 6,96 | 7,87 | 9,47 | 23,18 | 73,65 | 31,10 |
| 3 DEop(DnD) | 0 | 0 | 20,0 | 140,00 | 461,79 | 2,17 | 25,80 | 1,88 | 23,81 | 3,92 | 2,55 | 4,10 | 0,67 | 81,75 | 48,55 |
| | 500 | 7 | 23,0 | 120,00 | 527,92 | 1,89 | 38,76 | 2,16 | 38,99 | 5,06 | 3,70 | 7,43 | 1,24 | 80,55 | 42,70 |
| | 1500 | 19 | 30,0 | 110,00 | 581,81 | 1,72 | 62,49 | 3,24 | 94,01 | 6,54 | 5,31 | 8,73 | 4,52 | 76,85 | 36,63 |
| | 2125 | 26 | 35,0 | 102,00 | 633,38 | 1,60 | 70,00 | 3,39 | 108,60 | 7,00 | 6,03 | 9,18 | 8,86 | 75,60 | 34,37 |
| | 3000 | 37 | 42,0 | 90,00 | 705,56 | 1,42 | 78,86 | 3,61 | 129,02 | 7,35 | 7,04 | 9,81 | 14,93 | 73,85 | 31,21 |

NOTA: Revoluções = nº de revoluções do refinador; T.E.A. = energia absorvida em regime de tração; °SR = grau Schopper Riegler; M.O.E. = Módulo de Elasticidade Específico.

APÊNDICE D

Quadro 1D – Resumo da análise de variância para número kappa e alvura % ISO nas diferentes condições de fator kappa, tempo, temperatura e pH

| Fontes de Variação | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | |
|--------------------|--------------------|----------------|--------------|
| | | Número Kappa | Alvura % ISO |
| Tratamento | 95 | 1,6189 ** | 16,5321** |
| Fator Kappa (1) | 3 | 27,4941 ** | 400,5451** |
| Temperatura (2) | 1 | 17,6055 ** | 16,2576 ** |
| Tempo (3) | 3 | 7,3434 ** | 16,3800 ** |
| pH (4) | 2 | 0,1932 ** | 75,6169 ** |
| 1 * 2 | 3 | 0,1828 ** | 1,3420 * |
| 1 * 3 | 9 | 0,1052 ** | 0,4469 ns |
| 1 * 4 | 6 | 0,1393 ** | 1,3404 * |
| 2 * 3 | 3 | 3,8852 ** | 32,2520 ** |
| 2 * 4 | 2 | 1,6176 ** | 1,5536 * |
| 3 * 4 | 6 | 0,1656 ** | 0,4039 ns |
| 1 * 2 * 3 | 9 | 0,2297 ** | 1,6816 ** |
| 1 * 2 * 4 | 6 | 0,2597 ** | 0,1815 ns |
| 1 * 3 * 4 | 18 | 0,1977 ** | 0,3806 ns |
| 2 * 3 * 4 | 6 | 0,5933 ** | 0,1897 ns |
| 1 * 2 * 3 * 4 | 18 | 0,1297 ** | 0,5487 ns |
| Resíduo | 96 | 0,0392 | 0,4604 |
| CV (%) | | 5,06 | 1,00 |

** F calculado significativo a 1% de probabilidade.

* F calculado significativo a 5% de probabilidade.

ns F calculado não-significativo a 5% de probabilidade.

Quadro 2D – Desdobramento do pH dentro da temperatura, fator kappa e tempo de reação para número kappa e alvura da polpa branqueada

| Fontes de Variação | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | |
|---|--------------------|----------------|--------------|
| | | Número Kappa | Alvura ISO % |
| pH/ 60 ^o C; FK 0,1e 30 min | 2 | 0,0617 ns | 6,1525 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,1 e 60 min | 2 | 0,0317 ns | 4,2705 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,1 e 120 min | 2 | 0,06190 ns | 4,2427 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,1 e 180 min | 2 | 0,0317 ns | 3,6366 ** |
| pH/95 ^o C; FK 0,1 e 30 min | 2 | 0,5954 ** | 1,9671 * |
| pH/95 ^o C; FK 0,1 e 60 min | 2 | 0,0307 ns | 1,2405 ns |
| pH/95 ^o C; FK 0,1 e 120 min | 2 | 0,5517 ** | 1,6546 * |
| pH/95 ^o C; FK 0,1 e 180 min | 2 | 0,4850 ** | 7,3581 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,14 e 30 min | 2 | 2,6517 ** | 2,3218 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,14 e 60 min | 2 | 0,0817 ns | 1,6954 * |
| pH/60 ^o C; FK 0,14 e 120 min | 2 | 0,3411 ** | 4,1811 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,14 e 180 min | 2 | 0,1804 * | 1,1043 ns |
| pH/95 ^o C; FK 0,14 e 30 min | 2 | 0,1761 * | 1,0158 ns |
| pH/95 ^o C; FK 0,14 e 60 min | 2 | 0,0176 * | 2,5211 ** |
| pH/95 ^o C; FK 0,14 e 120 min | 2 | 0,4517 * | 0,2450 ns |
| pH/95 ^o C; FK 0,14 e 180 min | 2 | 0,1817 ns | 2,4584 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,18 e 30 min | 2 | 0,2017 ** | 3,1433 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,18 e 60 min | 2 | 0,0199 * | 0,6420 ns |
| pH/60 ^o C; FK 0,18 e 120 min | 2 | 0,0243 ** | 5,4814 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,18 e 180 min | 2 | 0,2689 ns | 3,7667 ** |
| pH/95 ^o C; FK 0,18 e 30 min | 2 | 0,1317 ns | 3,7513 ** |
| pH/95 ^o C; FK 0,18 e 60 min | 2 | 0,0217 ** | 1,9405 * |
| pH/95 ^o C; FK 0,18 e 120 min | 2 | 0,0867 * | 1,9587 * |
| pH/95 ^o C; FK 0,18 e 180 min | 2 | 0,0650 ns | 1,6783 * |
| pH/60 ^o C; FK 0,22 e 30 min | 2 | 0,1267 ns | 4,5443 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,22 e 60 min | 2 | 0,1117 ns | 4,0307 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,22 e 120 min | 2 | 0,2556 * | 2,6992 ** |
| pH/60 ^o C; FK 0,22 e 180 min | 2 | 0,0949 ns | 1,7946 * |
| pH/95 ^o C; FK 0,22 e 30 min | 2 | 0,2717 ** | 2,9486 ** |
| pH/95 ^o C; FK 0,22 e 60 min | 2 | 0,0050 ns | 2,4122 ** |
| pH/95 ^o C; FK 0,22 e 120 min | 2 | 0,0050 ns | 3,7761 ** |
| pH/95 ^o C; FK 0,22 e180 min | 2 | 0,0517 ns | 1,1576 ns |
| Resíduo | 96 | 0,0392 | 0,4604 |

** F calculado significativo a 1% de probabilidade.

* F calculado significativo a 5% de probabilidade.

ns F calculado não-significativo a 5% de probabilidade.

APÊNDICE E

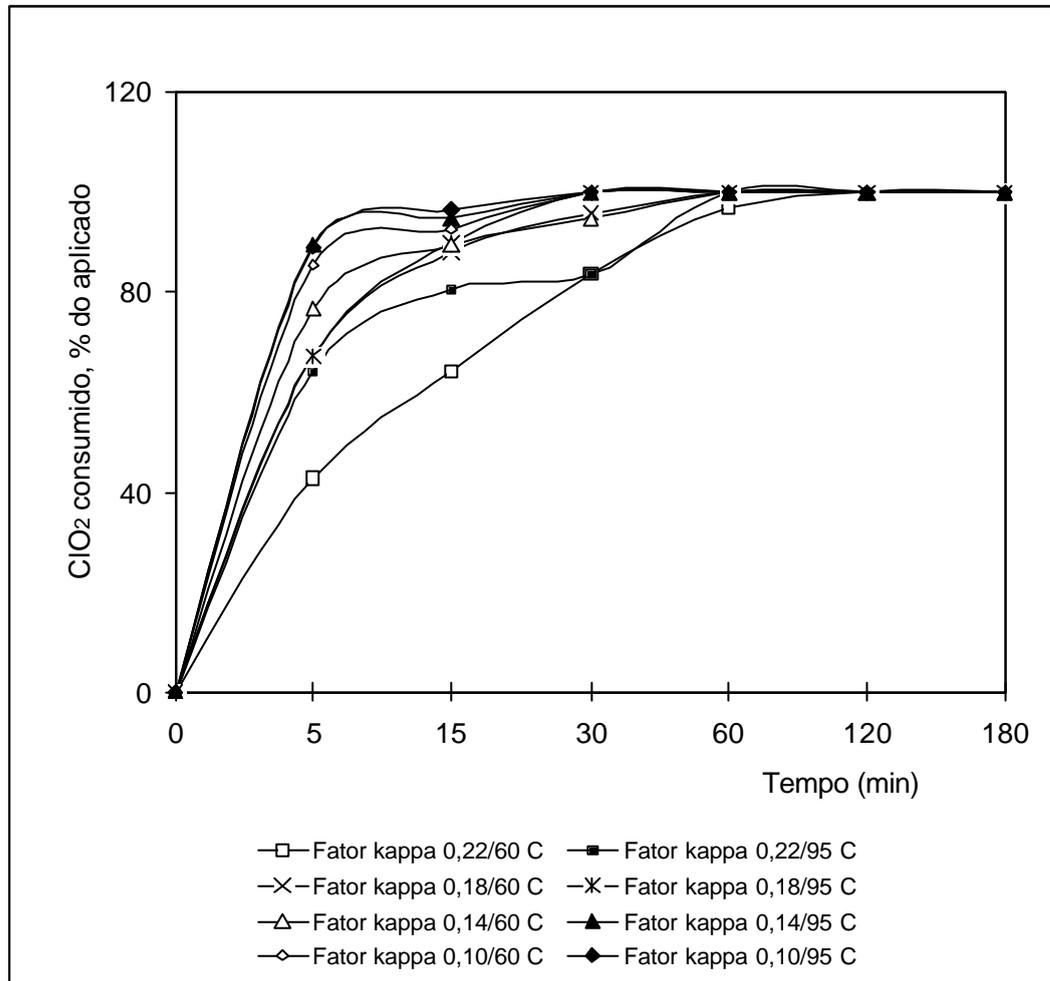


Figura 1E – Taxa de consumo de dióxido de cloro pelo filtrado do estágio ácido a 60 °C e a 95 °C para fatores kappa de 0,10, 0,14, 0,18 e 0,22.