

MARCOS SOUSA RABELO

**TECNOLOGIAS AVANÇADAS PARA PRÉ-BRANQUEAMENTO  
DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2006

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

T

R114t  
2006

Rabelo, Marcos Sousa, 1972-

Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de  
polpa kraft de eucalipto / Marcos Sousa Rabelo.

– Viçosa : UFV, 2006.

xxxii, 242f. : il. algumas col. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de  
Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Polpa de madeira - Branqueamento. 2. Polpação  
alcalina por sulfato. 3. Indústria de celulose - Tecnologia  
apropriada. 4. Eucalipto. I. Universidade Federal de  
Viçosa. II. Título.

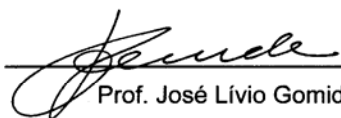
CDO adapt. CDD. 634.986114

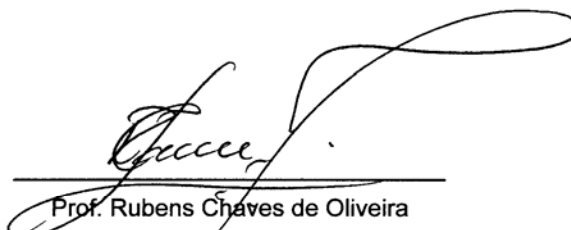
MARCOS SOUSA RABELO


**TECNOLOGIAS AVANÇADAS PARA PRÉ-BRANQUEAMENTO  
DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

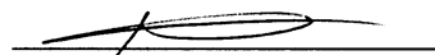
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de "Doctor Scientiae".

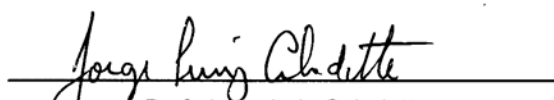
APROVADA: 20 de março de 2006

  
Prof. José Lívio Gomide  
(Conselheiro)

  
Prof. Rubens Chaves de Oliveira  
(Conselheiro)

  
Prof.ª Ann Munteer

  
Dr. Marcelo Rodrigues da Silva

  
Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

A Deus  
À minha família  
À minha namorada Ana Beatriz e família

## **AGRADECIMENTO**

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida durante o período de Doutorado.

À Votorantim Celulose e Papel – VCP, pelo apoio financeiro, pela doação de material e pela oportunidade de desenvolver este trabalho de tese em parceria com a UFV.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pelos ensinamentos ministrados durante o curso de Doutorado, pela orientação, pela amizade, pela paciência e pelo incentivo durante o período de realização deste curso.

Aos professores José Lívio Gomide, Rubens Chaves de Oliveira, pelo incentivo e pela contribuição para a realização deste trabalho de tese.

À professora Dra. Ann Munteer e ao engenheiro doutor Marcelo Rodrigues da Silva, pelas respectivas participações como membros da banca examinadora.

Aos amigos da minha casa em Viçosa, pelo o apoio e companheirismo durante todo o período de realização da minha tese.

Aos amigos Antônio Carlos, Ana Cláudia e Almerinda, pela colaboração especial para a realização do meu trabalho.

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

Aos funcionários da Votorantim Celulose e Papel, pelo apoio durante a realização do teste industrial.

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

## BIOGRAFIA

Marcos Sousa Rabelo, filho de Argemiro Alves Rabelo e Valdete Sousa Rabelo, nasceu em 27 de setembro de 1972, em São Paulo-SP.

Concluiu o 1º grau na Escola Estadual Marechal Carlos Machado Bitencourt, Guarulhos-SP e o 2º grau na Escola Estadual Nossa Senhora da Penha, São Paulo-SP.

Em 1994, ingressou no curso de Engenharia Industrial Química na Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena-SP, graduando-se em janeiro de 1998.

Em março de 1999, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Santa Catarina, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título de *Magister Scientiae*, em 02 de agosto de 2001.

Em março de 2002, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Doutorado, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título de *Doctor Scientiae*, em março de 2006.

## ÍNDICE

	Página
LISTA DE QUADROS.....	xi
LISTA DE FIGURAS .....	xvii
RESUMO .....	xxviii
ABSTRACT.....	xxx
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Deslignificação com Oxigênio .....	4
2.1.1. Cinética da etapa de deslignificação com oxigênio.....	5
2.1.2. Seletividade e Eficiência da Deslignificação com Oxigênio.....	7
2.2. Estágio Ácido (A) .....	16
2.3. Branqueamento com peroxiácidos.....	18
2.3.1. Estágio peroxiacético (Pa) .....	21
2.3.1.1. Estágio Pa obtido pelo PAG.....	24
2.4. Estágio de peróxido ácido catalisado com metais.....	25
2.4.1. Estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio (P <sub>Mo</sub> ).....	26
2.4.1.1. Otimização do estágio P <sub>Mo</sub> .....	28
2.5. Branqueamento com peróxido de hidrogênio.....	32
3. Referências Bibliográficas .....	37



<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>45</b>
<b>Melhorias na Deslignificação com Oxigênio .....</b>	<b>45</b>
RESUMO .....	45
ABSTRACT .....	47
1. INTRODUÇÃO .....	48
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	51
2.1. Material .....	51
2.2. Métodos .....	52
2.2.1. Deslignificação com oxigênio (O) .....	53
2.2.2. Deslignificação com oxigênio, reforçado com peróxido (OP) .....	54
2.2.3. Branqueamento com estágio ácido, ozônio em alta consistência e extração alcalina a/(Ze) .....	54
2.2.4. Branqueamento com dióxido de cloro (D) .....	55
2.2.5. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P) .....	55
2.3. Procedimentos Analíticos .....	56
2.4. Análise estatística .....	57
2.5. Cálculo do ganho de alvura; da eficiência de deslignificação; da seletividade; da queda de viscosidade; da remoção de HexA's e da reversão de alvura .....	57
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
3.1. Utilização de aditivos na deslignificação por oxigênio convencional (O) .....	59
3.1.1. Efeito da adição de metanol no estágio de deslignificação com oxigênio .....	59
3.1.2. Efeito da adição de sulfato de magnésio no estágio de deslignificação com oxigênio .....	64
3.1.3. Efeito da adição de 1,10-fenantrolina no estágio de deslignificação com oxigênio .....	69
3.2. Utilização de aditivos na deslignificação por oxigênio reforçada com peróxido (OP) .....	70
3.3. Utilização de TAED na deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido (OP) .....	71
3.4. Variação da temperatura e carga de álcali no estágio (O) .....	76
3.5. Aplicação do estágio "O" à 115°C na seqüência Oa/(Ze)DP .....	81
4. CONCLUSÕES .....	86
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88

<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>91</b>
<b>Alternativas ao estágio de hidrólise ácida a quente (A).....</b>	<b>91</b>
RESUMO .....	91
ABSTRACT.....	93
1. INTRODUÇÃO.....	95
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	98
2.1.1. Material .....	98
2.2. Métodos .....	98
2.2.1. Branqueamento com Ácido Peroxiacético (Pa), derivado do PAG .....	98
2.2.2. Branqueamento com Peróxido Ácido Catalisado por Molibdênio ( $P_{Mo}$ ) .....	99
2.2.3. Hidrólise ácida a quente (A) .....	100
2.2.4. Branqueamento com Ozônio em Média Consistência (Z) .....	101
2.2.5. Dióxido de cloro (D).....	101
2.2.6. Peróxido de hidrogênio (P).....	102
2.3. Procedimentos analíticos .....	103
2.4. Análise estatística .....	103
2.5. Cálculo do ganho de alvura; da eficiência de deslignificação; da seletividade; da queda de viscosidade; da remoção de HexA's e da reversão de alvura.....	103
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	106
3.1. Utilização do estágio de ácido peroxiacético produzido através do PAG ( $P_a$ ) - Amostra 1 .....	106
3.1.1. Aplicação do estágio Pa em substituição ao estágio A na seqüência AZDP .....	112
3.2 Utilização do estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio ( $P_{Mo}$ ) .....	117
3.2.1. Aplicação do estágio $P_{Mo}$ em substituição ao estágio A na seqüência AZDP .....	126
4. CONCLUSÕES.....	133
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

<b>Capítulo 3 .....</b>	<b>138</b>
<b>Aplicação industrial do estágio (P<sub>Mo</sub>).....</b>	<b>138</b>
RESUMO .....	138
ABSTRACT.....	140
1. INTRODUÇÃO.....	141
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	143
2.1. Descrição do processo.....	143
2.2. Procedimentos Analíticos.....	145
2.3. Cronograma .....	148
2.4. Análise estatística .....	149
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	150
4. CONCLUSÕES.....	171
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	172
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>173</b>
<b>Aplicação de Mg(OH)<sub>2</sub> nos estágios alcalinos de branqueamento .....</b>	<b>173</b>
RESUMO .....	173
ABSTRACT.....	175
1. INTRODUÇÃO.....	176
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	178
2.1. Material .....	178
2.2. Métodos .....	178
2.2.1. Branqueamento com Dióxido a quente (D*) .....	180
2.2.2. Extração oxidativa com peróxido (E <sub>P</sub> ) .....	181
2.2.3. Dióxido de cloro (D).....	181
2.2.4. Hidrólise ácida a quente (A) .....	181
2.2.5. Ozônio em média consistência (Z) .....	182
2.2.6. Ozônio em alta consistência a/(Ze) .....	182
2.2.7. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P) .....	183
2.3. Procedimentos analíticos .....	184
2.4. Análise estatística .....	184

2.5. Cálculo do ganho de alvura; da eficiência de deslignificação; da seletividade; da queda de viscosidade; da remoção de HexA's e da reversão de alvura.....	185
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	187
3.1. Substituição do NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no (E <sub>p</sub> ) da seqüência D*(E <sub>p</sub> )D .....	187
3.2. Substituição de NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio P .....	191
3.2.1. Substituição na seqüência AZDP .....	193
3.2.2. Substituição na seqüência a/(Ze)DP .....	200
4. CONCLUSÕES .....	203
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	205
CONCLUSÃO GERAL .....	207
APÊNDICES .....	209
APÊNDICE A .....	210
APÊNDICE B .....	217
APÊNDICE C .....	229
APÊNDICE D .....	235

## LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1 – Formação de ácido peroxiacético pelo sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PAG a 70°C .....	25
Quadro 2 – Efeito da temperatura no estágio P <sub>Mo</sub> .....	31
Quadro 3 – Ecotoxicidade dos compostos de molibdênio .....	32
Quadro 4 – Alvura e viscosidade do estágio E <sub>op</sub> e D final, para substituição de 25 e 50% de NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> .....	36
Quadro 1.1 – Caracterização das polpas marrons.....	51
Quadro 1.2 – Aditivos utilizados no estágio O e/ou (OP).....	52
Quadro 1.3 – Condições utilizadas no estágio O e (OP) .....	53
Quadro 1.4 – Condições utilizadas na seqüência a/(Ze)DP .....	53
Quadro 1.5 – Procedimentos analíticos utilizados nos ensaios .....	56
Quadro 1.6 – Comportamento da aplicação de metanol no teor de COT dos filtrados da deslignificação com oxigênio convencional (O).....	64
Quadro 1.7 – Comportamento da aplicação de sulfato de magnésio no teor de COT dos filtrados da deslignificação com oxigênio convencional (O).....	68
Quadro 1.8. – Comportamento da aplicação de 1-10 fenantrolina, com e sem a presença de ferro, nas propriedades classificatórias do estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O) .....	69
Quadro 1.9 - Comportamento da aplicação de aditivos nas propriedades classificatórias do estágio de deslignificação com oxigênio reforçado com peróxido de hidrogênio (OP).....	71

Quadro 1.10 – Comportamento da aplicação de TAED no teor de COT dos filtrados da deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP).....	76
Quadro 1.11 – Comportamento da temperatura e da carga de álcali no teor de COT dos filtrados da deslignificação por oxigênio convencional (O) .....	80
Quadro 1.12 – Custo relativo para produção da polpa branqueada pela seqüência Oa/(Ze)DP .....	86
Quadro 2.1 – Caracterização da polpa pré-O <sub>2</sub> .....	98
Quadro 2.2 – Condições gerais do branqueamento .....	102
Quadro 2.3 – Procedimentos analíticos utilizados nos ensaios .....	103
Quadro 2.4 – Custo operacional das seqüências de branqueamento P <sub>Mo</sub> ZDP e AZDP, para vários níveis de alvura.....	132
Quadro 3.1 – Condições gerais do branqueamento utilizadas durante o teste industrial .....	144
Quadro 3.2 – Procedimentos analíticos .....	146
Quadro 3.3 – Procedimentos analíticos utilizados para determinar as propriedades morfológicas e óticas .....	146
Quadro 3.4 – Procedimentos analíticos utilizados para determinar as propriedades químicas.....	147
Quadro 3.5 – Procedimentos analíticos utilizados para determinar as propriedades físico-mecânicas .....	147
Quadro 3.6 – Rastreabilidade dos metais ao longo da estação de tratamento de efluentes .....	155
Quadro 3.7 – Caracterização do teor de metais na polpa branqueada.....	156
Quadro 3.8 – Valores das propriedades de classificação determinantes para a qualidade do produto final.....	156
Quadro 3.9 – Valores das propriedades óticas e morfológicas do produto final .....	157
Quadro 3.10 – Valores das propriedades químicas do produto final .....	158
Quadro 3.11 – Análise do teste t para a resistência à drenabilidade .....	159

Quadro 3.12 – Análise do teste t para a capilaridade Klemm, rugosidade Bendtsen, resistência à passagem do ar e índice de retenção de água.....	162
Quadro 3.13 – Análise do teste t para a densidade aparente .....	163
Quadro 3.14 – Análise do teste t para a opacidade e coeficiente de dispersão da luz .....	165
Quadro 3.15 – Análise do teste t para o índice de tração, energia absorvida durante a tração e alongamento .....	168
Quadro 3.16 – Análise do teste t para o índice de rigidez, estouro e rasgo	170
Quadro 4.1 – Caracterização das amostras .....	178
Quadro 4.2 – Condições gerais de branqueamento para a seqüência D*E <sub>p</sub> D .....	179
Quadro 4.3 – Condições gerais de branqueamento para a seqüência AZDP .....	179
Quadro 4.4 – Condições gerais de branqueamento para a seqüência a/(Ze)DP .....	180
Quadro 4.5 – Procedimentos analíticos .....	184
Quadro 4.6 – Numero de permanganato, alvura e viscosidade após estágio final (D), da seqüência D*(E <sub>p</sub> )D, em relação à substituição do NaOH pelo Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio (E <sub>p</sub> ) .....	190
Quadro 4.7 – Análise do custo relativo para produção da polpa branqueada pela seqüência D*(E <sub>p</sub> )D com e sem a adição de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	191
Quadro A1 – Aplicação de metanol, sulfato de magnésio e fenantrolina, como aditivos, no estágio com oxigênio (O) (Polpa A) .....	210
Quadro A2 – Aplicação de metanol, sulfato de magnésio e fenantrolina, como aditivos, no estágio de oxigênio com peróxido (OP) (Polpa A) .....	211
Quadro A3 – Aplicação do TAED, nos estágios de oxigênio (O) e oxigênio com peróxido (OP) (Polpa B).....	212
Quadro A4 – Avaliação da variação da carga de NaOH e temperatura durante o estágios de oxigênio (O) (Polpa C).....	213
Quadro A5 – Branqueamento com a seqüência Oa/(Ze)DP, utilizando estágio de oxigênio a 100°C e 20 kg/t NaOH (Polpa C).....	214

Quadro A6 – Branqueamento com a seqüência Oa/(Ze)DP, utilizando estágio de oxigênio a 115°C e 20 kg/t NaOH (Polpa C).....	215
Quadro A7 – Branqueamento com a seqüência Oa/(Ze)DP, utilizando estágio de oxigênio a 115°C e 25 kg/t NaOH (Polpa C).....	216
Quadro B1 – Aplicação do estágio de ácido peroxiacético (P <sub>a</sub> ), produzido através do PAG, em comparação com a utilização do estágio ácido (A)....	217
Quadro B2 – Avaliação da utilização do estágio de ácido peroxiacético (P <sub>a</sub> ), produzido através do PAG, em relação ao tempo de armazenamento.....	218
Quadro B3 – Avaliação da produção de ácido peroxiacético, através do PAG, em relação ao tempo de produção. ....	219
Quadro B4 – Avaliação da utilização do estágio de ácido peroxiacético (P <sub>a</sub> ), produzido através do PAG, em substituição ao estágio ácido na seqüência AZDP .....	220
Quadro B5 – Avaliação da utilização do estágio de ácido peroxiacético (P <sub>a</sub> ), produzido através do PAG, em substituição ao estágio ácido na seqüência PaZDP .....	221
Quadro B6 – Avaliação da utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P <sub>Mo</sub> ) a 75°C.....	222
Quadro B7 – Avaliação da utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P <sub>Mo</sub> ) a 90°C.....	223
Quadro B8 – Avaliação da variação do pH na utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P <sub>Mo</sub> ) .....	224
Quadro B9 – Avaliação da variação da carga de peróxido de hidrogênio na utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P <sub>Mo</sub> ).225	
Quadro B10 – Avaliação da utilização de (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O e Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O, na utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P <sub>Mo</sub> ), avaliados em duas temperaturas (90 e 95°C) .....	226
Quadro B11 – Avaliação da utilização do estágio P <sub>Mo</sub> em substituição ao estágio ácido da seqüência AZDP (Seqüência referencia).....	227
Quadro B12 – Avaliação da utilização do estágio P <sub>Mo</sub> em substituição ao estágio ácido da seqüência P <sub>Mo</sub> ZDP (Seqüência molibdato).....	228



Quadro C1 – Cronograma da operação do teste industrial.....	229
Quadro C2 – Acompanhamento da concentração de Mo durante o teste industrial (Filtrados e do sal no tanque de solução).....	230
Quadro C3 – Acompanhamento da concentração de Mo durante o teste industrial (Polpa).....	231
Quadro C4 – Consumo de cloro ativo total e custo relativo durante o teste industrial .....	232
Quadro C5 – Valores obtidos dos testes classificatórios, morfológicos, óticos e químicos referentes à polpa referência.....	233
Quadro C6 – Valores obtidos dos testes físicos e mecânicos referentes à referência e a polpa tratada com molibdato de sódio .....	234
Quadro D1 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio E <sub>P</sub> da seqüência D*(E <sub>P</sub> )D (Referência).....	235
Quadro D2 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio E <sub>P</sub> da seqüência D*(E <sub>P</sub> )D (25% Mg(OH) <sub>2</sub> ) .....	236
Quadro D3 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio E <sub>P</sub> da seqüência D*(E <sub>P</sub> )D (50% Mg(OH) <sub>2</sub> ) .....	237
Quadro D4 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio E <sub>P</sub> da seqüência D*(E <sub>P</sub> )D (100% Mg(OH) <sub>2</sub> ) .....	238
Quadro D5 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio P da seqüência AZDP .....	239
Quadro D6 – Avaliação da substituição do hidróxido de magnésio em % peso no estágio P na seqüência AZDP (Branqueamento ECF).....	240
Quadro D7 – Avaliação da substituição do hidróxido de magnésio em % peso no estágio P na seqüência AZDP (Branqueamento ECF <i>light</i> ).....	240

Quadro D8 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio P da seqüência a/(Ze)DP .....	241
Quadro D9 – Avaliação da substituição do hidróxido de magnésio em % peso no estágio P na seqüência a/(Ze)DP (Branqueamento ECF).....	242

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Ilustração do mecanismo de dissolução da lignina, durante a deslignificação com oxigênio (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1987).....	7
Figura 2 - Utilização de metanol durante o branqueamento de polpa de coníferas com ozônio (Kappa inicial: 17,6, viscosidade: 1087mL/g) (JACOBSON <i>et al.</i> 1991).....	9
Figura 3 - Reação do tetra acetila etileno-diamina (TAED) com o peróxido na formação do ácido peroxiacético in situ (SUCHY e ARGYROPOULOS, 2002).....	11
Figura 4 - Efeito da carga de TAED na deslignificação pelo sistema TAED-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em meio alcalino com Kappa da polpa não branqueada de 24,8 (COUCHARRIERE <i>et al.</i> 2004).....	13
Figura 5 - Efeito da razão molar de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :TAED, em pH 7, a 50°C, em concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 0,4; 0,8; 1,6 e 2,8% e consistência da polpa de 10% (COUCHARRIERE <i>et al.</i> 2002).....	13
Figura 6 - Efeito da carga de NaOH no estágio de deslignificação com oxigênio (Condições: 60 min, 100°C, 10% consistência) (IIJIMA e TANEDA, 1996).....	14

Figura 7 - Efeito da temperatura na taxa de deslignificação com oxigênio, em polpa kraft de coníferas (DENCE e REEVE, 1996).....	15
Figura 8 - Razão entre a quantidade de lignina fenólica livre condensada em relação à quantidade de lignina fenólica total, após a deslignificação com oxigênio (ARGYROPOULOS e LIU, 2000). ....	16
Figura 9 – Mecanismo proposto das reações de oxidação dos ácidos hexenourônicos por peroxiácidos (HEIKKILÄ <i>et al.</i> 1998). ....	20
Figura 10 - Reações do íon hidroxônio, derivado de peroxiácidos, com a lignina (GIERER, 1982). ....	22
Figura 11 - Mecanismo proposto para a formação de ácido peroxiacético a partir do sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PAG em meio alcalino (KANG <i>et al.</i> 2004).....	24
Figura 12 - Reação de formação da estrutura diperóxi-molibdênio em meio ácido aquoso, a partir do peróxido de hidrogênio e trióxido de molibdênio (SUDMAN, 1988). ....	27
Figura 13 - Proposta de mecanismo do 4,4-dihidroxi-3,3-dimetoxiestilbeno, durante o estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (SUNDMAN, 1988).....	28
Figura 14 - Reação do diperóxido de molibdênio com olefinas (MIMOUN, 1980).....	28
Figura 15 - Efeito da carga de molibdato no número kappa e na viscosidade da polpa tratada com o sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Mo. (Nº. Kappa da polpa marrom de 29,0 e viscosidade 20,1. Condições do estágio: 12% consistência, 85°C, 2,0%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0,4%DTPA, 2 horas) (KUBELKA <i>et al.</i> 1992). ....	29
Figura 16 - Efeito da carga de peróxido no número kappa e na viscosidade da polpa tratada com o sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Mo (Nº. Kappa da polpa marrom de 29,0 e viscosidade 20,1. Condições do estágio: 12% consistência, 85°C, 500ppm de Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , 0,4%DTPA, 2 horas) (KUBELKA <i>et al.</i> 1992).....	29

Figura 17 - Efeito das cargas de molibdato e de peróxido no número kappa e na viscosidade da polpa tratada com o sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Mo (valores medidos após estágio E <sub>0</sub> ). (Condições do estágio de peróxido ácido: 10% consistência, 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 70°C, pH 2,5 e 60 minutos) (MOUNTEER <i>et al.</i> 1991).....	30
Figura 18 - Oxidação de estruturas de enonas por ânion hidroperóxido (GIERER, 1982).....	33
Figura 19 - Decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons metálicos (COLODETTE e DENCE, 1989). ....	34
Figura 1.1. – Efeito da aplicação de metanol na eficiência da taxa de deslignificação durante o estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O).....	61
Figura 1.2. - Efeito da aplicação de metanol na queda de viscosidade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).....	61
Figura 1.3. - Efeito da aplicação de metanol na seletividade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O). ....	62
Figura 1.4. - Efeito da aplicação de metanol no ganho de alvura durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).....	62
Figura 1.5. - Efeito da aplicação de metanol na remoção dos ácidos hexenourônicos durante a deslignificação por oxigênio convencional (O)...	63
Figura 1.6. – Efeito da aplicação de sulfato de magnésio na eficiência da taxa de deslignificação durante o estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O).....	65
Figura 1.7. - Efeito da aplicação de sulfato de magnésio na queda de viscosidade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O). ....	66
Figura 1.8. - Efeito da aplicação de sulfato de magnésio na seletividade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).....	66
Figura 1.9. - Efeito da aplicação de sulfato de magnésio na remoção dos ácidos hexenourônicos durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).....	67

Figura 1.10. - Efeito da aplicação de sulfato de magnésio no ganho de alvura durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).....	68
Figura 1.11 - Comportamento da aplicação de TAED na eficiência da deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP).....	73
Figura 1.12 - Comportamento da aplicação de TAED na queda de viscosidade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP). ....	73
Figura 1.13 - Comportamento da aplicação de TAED na seletividade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP).....	74
Figura 1.14 - Comportamento da aplicação de TAED no ganho de alvura durante a deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP).....	74
Figura 1.15 - Comportamento da aplicação de TAED na remoção de ácidos hexenourônicos durante a deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP). ....	75
Figura 1.16 - Comportamento da temperatura e da carga de álcali na eficiência de deslignificação durante o estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O). ....	78
Figura 1.17 - Comportamento da temperatura e da carga de álcali na queda de viscosidade durante o estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O).....	78
Figura 1.18 – Comportamento da temperatura e da carga de álcali na seletividade, durante a deslignificação com oxigênio convencional (O). ....	79
Figura 1.19 - Comportamento da temperatura e da carga de álcali no ganho de alvura, durante a deslignificação por oxigênio convencional (O). ....	79
Figura 1.20 - Comportamento da temperatura e da carga de álcali na remoção de HexA's, durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).....	80

Figura 1.21 - Comportamento da eficiência de deslignificação ao longo da seqüência Oa/(Ze)D para polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O). .....	82
Figura 1.22 - Comportamento da remoção de HexA's ao longo da seqüência Oa/(Ze)D para polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O). .....	82
Figura 1.23 - Comportamento do ganho de alvura ao longo da seqüência Oa/(Ze)D para polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O). .....	83
Figura 1.24 - Comportamento da queda de viscosidade ao longo da seqüência Oa/(Ze)D para polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O). .....	83
Figura 1.25 - Consumo de cloro ativo total em função da alvura final no branqueamento Oa/(Ze)DP de polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O). .....	84
Figura 2.1 - Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa na eficiência de deslignificação da polpa, medido após o estágio Pa.....	107
Figura 2.2 - Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa na remoção de HexA's da polpa, medido após o estágio Pa. ....	107
Figura 2.3 - Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa no ganho de alvura da polpa, medida após o estágio Pa. ....	108
Figura 2.4 - Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa na queda de viscosidade da polpa, medida após o estágio Pa. ....	109
Figura 2.5 - Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa na seletividade da polpa, medida após o estágio Pa. ....	109
Figura 2.6 - Efeito do tempo de armazenamento da solução de Pa em relação à eficiência de deslignificação da polpa, durante o estágio Pa. ....	110
Figura 2.7 - Efeito do tempo de armazenamento da solução de Pa em relação à remoção de HexA's da polpa, durante o estágio Pa. ....	111
Figura 2.8 - Efeito do tempo de armazenamento da solução de Pa em relação ao ganho de alvura da polpa, durante o estágio Pa. ....	111

Figura 2.9 - Efeito do tempo de armazenamento da solução de Pa em relação à queda de viscosidade da polpa, durante o estágio Pa.....	112
Figura 2.10 - Comportamento da eficiência de deslignificação da polpa branqueada pelas seqüências AZ e PaZ. ....	114
Figura 2.11 - Comportamento da remoção de HexA's da polpa branqueada pelas seqüências AZ e PaZ. ....	114
Figura 2.12 - Perfil do ganho de alvura da polpa branqueada pelas seqüências AZ e PaZ.....	115
Figura 2.13 - Perfil da queda de viscosidade da polpa branqueada pelas seqüências AZ e PaZ.....	115
Figura 2.14 - Características finais da polpa branqueada pela seqüência AZDP, para 3 cargas de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicadas no último estágio de branqueamento.....	116
Figura 2.15 - Características finais da polpa branqueada pela seqüência PaZDP, para 3 cargas de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicadas no último estágio de branqueamento.....	117
Figura 2.16 Efeito da carga de molibdênio no estágio P <sub>Mo</sub> , para diferentes temperaturas e tempos de reação em relação à eficiência de deslignificação da polpa e remoção de HexA's, em condições constantes de 10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 11% de consistência e pH 3,5.....	118
Figura 2.17 – Comportamento da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio P <sub>Mo</sub> no número kappa da polpa em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 11% de consistência e pH 3,5.....	119
Figura 2.18 - Comportamento da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio P <sub>Mo</sub> no teor de HexA's da polpa em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 11% de consistência e pH 3,5.....	119
Figura 2.19 - Composição do número kappa removido no tratamento com P <sub>Mo</sub> por 2-4 h de reação em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 11% de consistência e pH 3,5.....	120



Figura 2.20 Efeito da carga de molibdênio, no estágio $P_{Mo}$ , para diferentes temperaturas e tempos de reação em relação à queda de viscosidade e ganho de alvura da polpa, em condições constantes de 10kg/t $H_2O_2$ , 11% de consistência e pH 3,5.....	121
Figura 2.21 - Comportamento da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio $P_{Mo}$ na viscosidade da polpa em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t $H_2O_2$ , 11% de consistência e de pH 3,5.....	122
Figura 2.22 - Comportamento da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio $P_{Mo}$ na alvura da polpa em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t $H_2O_2$ , 11% de consistência e de pH 3,5. ....	122
Figura 2.23 - Efeito do pH do estágio $P_{Mo}$ na eficiência de deslignificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexA's da polpa, em condições constantes de 90°C, 2 horas, 0,1kg/t Mo,10kg/t $H_2O_2$ e 11% de consistência.....	124
Figura 2.24 - Efeito da carga de $H_2O_2$ do estágio $P_{Mo}$ na eficiência de deslignificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexA's da polpa, em condições constantes de 90°C, 2 horas, 0,1kg/t Mo,ph 3,5 e 11% de consistência. ....	125
Figura 2.25 - Comportamento da temperatura e do sal de molibdênio do estágio $P_{Mo}$ na eficiência de deslignificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexA's da polpa, em condições constantes de 2 horas, 0,1kg/t Mo, 10kg/t $H_2O_2$ , pH 3,5 e 11% de consistência. ....	126
Figura 2.26 - Comportamento da eficiência de deslignificação da polpa nas seqüências $P_{Mo}Z$ e AZ. ....	127
Figura 2.27 – Comportamento da remoção de HexA's da polpa nas seqüências $P_{Mo}Z$ e AZ. ....	128
Figura 2.28 - Comportamento do ganho de alvura da polpa nas seqüências $P_{Mo}Z$ e AZ. ....	128

Figura 2.29 - Comportamento da queda de viscosidade da polpa nas seqüências P <sub>M0</sub> Z e AZ. ....	129
Figura 2.30 – Comportamento da seletividade da polpa nas seqüências P <sub>M0</sub> Z e AZ. ....	129
Figura 2.31 - Alvura final e reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências AZDP, para várias cargas de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicadas no estágio P final. ....	130
Figura 2.32 - Alvura final e reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências P <sub>M0</sub> ZDP, para várias cargas de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicadas no estágio P final. ....	131
Figura 2.33 - Demanda total de cloro ativo pelas seqüências P <sub>M0</sub> ZDP e AZDP em função do teto de alvura. ....	131
Figura 3.1 - Ilustração do estágio P <sub>M0</sub> . ....	144
Figura 3.2 - Paralisações ocorridas durante o teste (Kappa do estágio P <sub>M0</sub> ). ....	148
Figura 3.3 - Redução do número kappa da polpa nos estágios A e P <sub>M0</sub> . ....	151
Figura 3.4 - Consumo de dióxido de cloro no estágio D das seqüências OAZDP e OP <sub>M0</sub> ZDP. ....	151
Figura 3.5 - Redução da viscosidade da polpa e da seletividade nos estágios A e P <sub>M0</sub> . ....	152
Figura 3.6 - Viscosidade final das polpas branqueadas pelas seqüências OAZDP e OP <sub>M0</sub> ZDP. ....	152
Figura 3.7 - Média do consumo de cloro ativo após a estabilidade do processo. ....	153
Figura 3.8 - Comparação do custo relativo após a estabilidade do processo. ....	154
Figura 3.9 – Degradação dos HexA's através da utilização do estágio P <sub>M0</sub> . ....	155
Figura 3.10 – Resistência à drenagem das folhas de polpas branqueadas pelo processo ECF (Referência) e processo P <sub>M0</sub> , em função do nível de refino. ....	159

Figura 3.11 - Capilaridade Klemm das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio) , em função do nível de refino. ....	160
Figura 3.12 - Rugosidade Bendtsen das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	160
Figura 3.13 - Resistência à passagem de ar das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	161
Figura 3.14 - Índice de retenção de água das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	161
Figura 3.15 - Densidade aparente das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	163
Figura 3.16 - Opacidade das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	164
Figura 3.17 - Coeficiente de dispersão da luz das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	164
Figura 3.18 - Índice de tração das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	166
Figura 3.19 - TEA das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ...	166
Figura 3.20 - Alongamento das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	167

Figura 3.21 - Índice de rigidez das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	168
Figura 3.22 - Índice de estouro das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	169
Figura 3.23 - Índice de rasgo das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e $P_{Mo}$ (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino. ....	169
Figura 4.1 – Efeito da substituição do NaOH por $Mg(OH)_2$ no estágio ( $E_p$ ) em relação à eficiência de deslignificação. ....	188
Figura 4.2 - Efeito da substituição do NaOH por $Mg(OH)_2$ no estágio ( $E_p$ ) em relação ao ganho de alvura. ....	189
Figura 4.3 - Efeito da substituição do NaOH por $Mg(OH)_2$ no estágio ( $E_p$ ) em relação ao pH final. ....	189
Figura 4.4 - Efeito da queda de viscosidade na seqüência $D^*(E_p)D$ , para vários níveis de substituição de NaOH por $Mg(OH)_2$ , no estágio ( $E_p$ ). ....	191
Figura 4.5 - Efeito da substituição do NaOH por $Mg(OH)_2$ no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação à alvura da polpa branqueada. ....	193
Figura 4.6 - Efeito da substituição do NaOH por $Mg(OH)_2$ no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação ao pH final. ....	194
Figura 4.7 - Efeito da substituição do NaOH por $Mg(OH)_2$ no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação ao consumo de peróxido de hidrogênio. ....	194
Figura 4.8 - Efeito da substituição do NaOH por $Mg(OH)_2$ no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação ao COT do filtrado do estágio P. ....	195
Figura 4.9 - Efeito da substituição do NaOH por $Mg(OH)_2$ no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação à viscosidade da polpa branqueada. ....	196
Figura 4.10 - Efeito da substituição do NaOH por $Mg(OH)_2$ no estágio P da seqüência ECF- <i>light</i> (AZDP), em relação à alvura da polpa branqueada. ....	197

Figura 4.11 - Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF- <i>light</i> (AZDP), em relação à viscosidade da polpa branqueada.....	197
Figura 4.12 - Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF- <i>light</i> (AZDP), em relação ao pH final. ....	198
Figura 4.13 - Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF- <i>light</i> (AZDP), em relação ao COT do filtrado do estágio P. ....	199
Figura 4.14 - Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF- <i>light</i> (AZDP), em relação ao consumo de peróxido de hidrogênio. ....	199
Figura 4.15 - Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (a/(Ze)DP), em relação à alvura da polpa branqueada. ....	200
Figura 4.16 - Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (a/(Ze)DP), em relação ao pH final.....	201
Figura 4.17 - Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (a/(Ze)DP), em relação ao consumo de peróxido de hidrogênio. ....	201
Figura 4.18 - Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH) <sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (a/(Ze)DP), em relação à viscosidade da polpa branqueada.....	202

## RESUMO

RABELO, Marcos Sousa, D.S., Universidade Federal de Viçosa, março de 2006. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Conselheiros: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira

O branqueamento ECF com as tecnologias atuais, à base de dióxido de cloro representa o segundo maior custo de produção de polpa kraft branqueada de eucalipto (US\$ 25-30/t), sendo a madeira o primeiro (US\$ 40-80/t). Por outro lado, a oferta de reagentes de branqueamento, tipicamente dióxido de cloro, tem sido fator limitante para o aumento da produção de muitas unidades industriais antigas, já que a capacidade de unidades geradoras desse reagente só pode ser aumentada pela sua completa substituição. Além disso, o efluente do branqueamento com dióxido de cloro é de difícil recirculação no sistema de recuperação química da fábrica. Tecnologias alternativas de branqueamento de polpa que minimizem o uso de dióxido de cloro são, portanto, muito bem-vindas. O foco das investigações em busca de reagentes alternativos tem sido na fase de pré-branqueamento da polpa, i.e., nos dois primeiros estágios da seqüência de branqueamento, visando a utilizar menos dióxido de cloro e baixar o número kappa da polpa que segue para a fase de alvejamento. A experiência prática industrial no Brasil demonstra que o número kappa da

polpa, após cozimento da madeira e deslignificação com oxigênio, varia de 9 a 11. O branqueamento subsequente da polpa com esse nível de número kappa requer de 36 a 44kg de cloro ativo por tonelada de polpa, ou seja, cerca de 4kg de cloro ativo por unidade de número kappa. Portanto, o principal objetivo deste estudo foi investigar alternativas que permitissem não só reduzir o consumo específico de dióxido de cloro, mas, principalmente, reduzir o número kappa da polpa que segue para a fase de alvejamento. Tais alternativas incluíram: (1) aumento da eficiência de deslignificação com oxigênio pelo uso de aditivos e otimização de variáveis operacionais; (2) substituição do estágio ácido e/ou primeiro estágio de dioxidação por um estágio de peróxido ácido catalisado com sais de molibdênio ( $P_{Mo}$ ) ou outros sais; (3) avaliação industrial do estágio  $P_{Mo}$  numa seqüência  $P_{Mo}ZDP$ ; e (4) substituição do NaOH por  $Mg(OH)_2$  nos estágios P e  $E_p$  das seqüências de branqueamento AZDP, a/(Ze)DP e  $D^*(E_p)D$ . O cumprimento desses objetivos resultou nos quatro capítulos deste trabalho. Foi concluído que o uso do  $MgSO_4$  na deslignificação com oxigênio associados à aplicação de condições mais severas de álcali (25kg/t) e temperatura (115°C) permitem reduzir o número kappa da polpa para valores abaixo de 9,0, diminuindo o custo do branqueamento pela seqüência  $Oa/(Ze)DP$ , sem prejuízo para a qualidade da polpa. A substituição do estágio ácido da seqüência AZDP, pelo estágio de peroxiacético (produzido a partir do pentacetato de glicose), também reduziu o kappa de entrada do alvejamento. A utilização do estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio ( $P_{Mo}$ ) em substituição ao estágio ácido (A) reduziu o kappa de entrada do alvejamento substancialmente, tendo reduzido também o custo total do branqueamento pela seqüência AZDP em R\$2,13/t de polpa. Tais resultados foram confirmados em teste industrial numa planta de 1200t/dia, sem prejuízo para a qualidade da polpa e do efluente de branqueamento. As melhores condições para operar o estágio  $P_{Mo}$  foram: temperatura 90-95°C; pH 3,5; 2 horas; 0,1kg/t molibdênio; e 5kg/t peróxido de hidrogênio. O principal efeito da redução do kappa observado no estágio  $P_{Mo}$  ocorreu pela remoção de ácidos hexenourônicos da polpa. Foi demonstrado ser possível substituir 25% do hidróxido de sódio e 100% do sulfato de magnésio

utilizados no estágio  $E_p$  pelo  $Mg(OH)_2$ , sem danos significativos para a viscosidade e alvura da polpa branqueada pela seqüência  $D^*(E_p)D$ .



## ABSTRACT

RABELO, Marcos Sousa, D.S., Universidade Federal de Viçosa, March, 2006. **Advanced technologies for eucalyptus kraft pulp pre-bleaching**. Adviser: Jorge Luiz Colodette. Committee members: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira

The EFC bleaching with the current technologies, based on the chlorine dioxide use represents the second greatest cost in the eucalyptus kraft pulp bleaching (US\$ 25-30/t), being the wood the first (US\$ 40-80/t). On the other hand, the bleaching reagents offer, typically chlorine dioxide, has been a limiting factor for the production increase in many old industrial units since the units capacity generating this reagent can only be increased by its complete substitution. Besides, the bleaching effluent with the chlorine dioxide is of difficult re-circulation in the chemical recovery. Pulp bleaching alternative technologies, which minimize the use of chlorine dioxide are, therefore, very welcome. The focus of the investigations searching for alternative reagents have been based on the pulp pre-bleaching, i.e., in the two stages of the bleaching sequence, aiming at using less chlorine dioxide and lower the number of kappa pulp that follows the bleaching phase. The practical industrial experience in Brazil shows that the kappa number, after the wood cooking and delignification with oxygen, varies from 9 to 11. The subsequent pulp bleaching with this level of kappa number requires from 33 to 44kg of active chlorine per pulp ton, that is, about 4kg of chlorine per

kappa number unit. Therefore, the main objective of this study was to investigate alternatives, which allowed, not only the specific chlorine dioxide consume reduction but also, and mainly, the kappa pulp number reduction that follows to the bleaching phase. Such alternatives included: (1) increase in the delignification efficiency with oxygen by the use of additives and optimization of the operational variables; (2) substitution of the acid stage and/or first de-oxidation stage by a peroxide acid catalyzed with molybdenum salts ( $P_{Mo}$ ) or other salts; (3) industrial evaluation of the  $P_{Mo}$  stage in a  $P_{Mo}ZDP$  sequence; and (4) NaOH substitution by  $Mg(OH)_2$  in the P and  $E_p$  stages of the AZDP,  $a/(Ze)DP$  and  $D^*(E_p)D$  bleaching sequences. These objectives accomplishments resulted in the four chapters of this work. The  $MgSO_4$  use in the oxygen delignification and the application of the most severe alkali conditions (25kg/t) and of the temperature (115°C) allow the kappa pulp number reduction to values of 9,0, thus reducing the bleaching cost by the  $Oa/(Ze)DP$  sequence, without pulp quality loss. The substitution of the sequence AZDP acid stage by the peroxide acetic stage (produced from the glucose pentacetate), also reduced the kappa of the bleaching start, with the bleaching time reduction. The peroxide acid catalyzed with molybdenum ( $P_{Mo}$ ) use in substitution of the acid stage (A) reduced substantially the kappa of the bleaching start, having also reduced the bleaching total cost by the AZDP sequence in R\$2,13/t of pulp. Such results were confirmed in a trial mill in a 1200t/day plant without pulp quality loss and the bleaching effluent. The best conditions to operate the  $P_{Mo}$  stage were: temperature 90-95°C; pH 3,5; 2 hours; 0,1kg/t molybdenum and; 5kg/t hydrogen peroxide. The principal effect of the kappa reduction observed in the  $P_{Mo}$  stage occurred through the hexenuronic acid removal from the pulp. That the substitution of 25% of the sodium hydroxide and 100% of magnesium sulphate used in the  $E_p$  stage by the  $Mg(OH)_2$  was demonstrated to be possible without significant damage to the viscosity and brightness of the pulp bleached by the  $D^*(E_p)D$  sequence.

## 1. INTRODUÇÃO

O branqueamento da polpa celulósica tem como principal finalidade obter uma polpa de alvura adequada às exigências do mercado, através da remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo, principalmente, a lignina e os seus produtos degradados, os ácidos hexenourônicos, os extrativos e os íons metálicos. O branqueamento deve ser realizado, preferencialmente, com um mínimo de degradação e de perda de rendimento da polpa, de consumo de produtos químicos, de formação de grupos carbonilas e de impacto ao meio ambiente. Portanto, um processo de branqueamento requer um conjunto de características que permitam produzir polpas de boa qualidade, com uma agressão mínima ao meio ambiente e, principalmente, que atenda ao mercado consumidor no que tange ao custo de produção.

Nas últimas duas décadas, as plantas de branqueamento das fábricas de celulose passaram por inúmeras modificações, porém os processos de branqueamento com reagentes clorados são ainda os dominantes. Apesar de eficientes, tais processos têm sofrido grandes pressões em virtude da severa legislação ambiental em todo o mundo, por causa dos potenciais impactos ambientais causados pela emissão dos compostos halógenos orgânicos. Esse fato, somado à crescente demanda, especialmente de alguns países da Europa, por papéis produzidos com baixo teor de orgânicos clorados (OX), e à necessidade de redução do consumo

específico de água industrial, aponta para uma substituição gradativa dos processos a base de cloro elementar por tecnologias denominadas “ambientalmente corretas”. Estas tecnologias, que já se encontram disponíveis e que apresentam potencial para substituir os processos de branqueamento, envolvem o uso de dióxido de cloro, oxigênio e seus derivados, como o peróxido de hidrogênio, os perácidos e o ozônio.

Por outro lado, o branqueamento ECF, com as tecnologias atuais à base de dióxido de cloro representa o segundo maior custo de produção de polpa kraft branqueada de eucalipto (US\$ 25-30/t), sendo a madeira, o primeiro (US\$ 40-80/t). A oferta de reagentes de branqueamento, tipicamente dióxido de cloro, tem sido fator limitante para o aumento de produção de muitas unidades industriais antigas, já que a capacidade das unidades geradoras desse reagente só pode ser aumentada pela sua completa substituição. Além disso, o efluente do branqueamento com dióxido de cloro é de difícil recirculação no sistema de recuperação química da fábrica. Tecnologias alternativas de branqueamento de polpa, que minimizem o uso de dióxido de cloro são, portanto, muito bem-vindas. O foco das investigações em busca de reagentes alternativos tem sido na fase de pré-branqueamento da polpa, i.e., nos dois primeiros estágios da seqüência de branqueamento, visando a utilizar menos dióxido de cloro e baixar o número kappa da polpa que segue para a fase de alvejamento. A experiência prática industrial no Brasil demonstra que o número kappa da polpa após cozimento da madeira e deslignificação com oxigênio varia de 9 a 11. O branqueamento subsequente da polpa, com esse nível de número kappa, requer de 36 a 44kg de cloro ativo por tonelada de polpa, ou seja, cerca de 4kg de cloro ativo por unidade de número kappa. Esse número é significativamente alto em relação ao consumo de polpas não tratadas com oxigênio, inclusive de fibras longas que possuem lignina notoriamente mais condensada. Para se baixar o custo do branqueamento, há que se reduzir o número kappa da polpa que entra no branqueamento, para valores mais baixos que os atuais e/ou aumentar sua branqueabilidade.

A minimização do kappa do branqueamento e/ou o aumento da branqueabilidade da polpa podem ser conseguidos pela redução do número kappa no digestor, pela redução do número kappa entre o digestor e o

branqueamento, incluindo um aumento de eficiência da lavagem marrom e da deslignificação com oxigênio - pré-O<sub>2</sub>, e/ou pela alteração da química da polpa kraft marrom. A redução do número kappa no digestor apresenta o inconveniente de reduzir o rendimento do processo e, em muitos casos, diminuir a branqueabilidade da polpa. A redução do número kappa da polpa entre o digestor e o branqueamento, através de tratamentos específicos e melhoria da eficiência da pré-O<sub>2</sub>, merece maiores estudos.

Outra forma de reduzir o kappa é pela aplicação da chamada hidrólise ácida a quente (estágio ácido) posterior à deslignificação com oxigênio, uma vez que esta última etapa é ineficiente na remoção dos ácidos hexenourônicos (HexA's) que estão presentes em grandes quantidades em polpas de fibra curta. Sabe-se que cada 10mmol/kg de HexA's equivale aproximadamente a uma unidade do número kappa, ou seja, em média, a madeira de eucalipto contém cerca de 6 pontos de kappa devidos aos HexA's, já que possui cerca de 60mmol desses ácidos por kg de polpa. Entretanto, tem havido restrições ao uso do estágio ácido, pois este pode causar danos à qualidade da polpa branqueada.

O principal objetivo deste estudo foi investigar alternativas que permitissem não só reduzir o consumo específico de dióxido de cloro, mas, principalmente, reduzir o número kappa da polpa que segue para a fase de alveamento. Tais alternativas incluíram: (1) aumento de eficiência da deslignificação com oxigênio pelo uso de aditivos e otimização de variáveis operacionais; (2) substituição do estágio ácido e/ou primeiro estágio de dioxidação por um estágio de peróxido ácido catalisado com sais de molibdênio (P<sub>Mo</sub>); (3) avaliação industrial do estágio P<sub>Mo</sub> numa seqüência OP<sub>Mo</sub>ZDP; e (4) substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> nos estágios P e E<sub>p</sub> das seqüências de branqueamento AZDP, a/(Ze)DP e D\*(E<sub>p</sub>)D

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Deslignificação com Oxigênio

A deslignificação com oxigênio consiste na reação da polpa com oxigênio e álcali (NaOH ou licor branco oxidado), e visa à remoção da fração substancial da lignina remanescente após o cozimento e lavagem da polpa marrom (ALA-KAILA e REILAMA, 2001; JOUTSIMO *et al.* 2002). Conforme ZOU *et al.* (2000), vários fatores afetam a operabilidade do estágio com oxigênio, sendo a carga de álcali e a temperatura os parâmetros que mais afetam a eficiência do estágio, sendo o tempo de reação e a pressão de oxigênio fatores de menor importância.

Segundo ALA-KAILA e REILAMA (2001), o desempenho da deslignificação com oxigênio pode ser medido também pela quantidade de lignina lixiviável, pois o comportamento transitório da lignina residual nas fibras de polpa kraft consiste numa combinação da difusão natural e da lixiviação alcalina, que aumenta com a temperatura e com a carga de álcali. No entanto, a eficiência da deslignificação com oxigênio é também muito influenciada pelas características da polpa marrom, que dependem do tipo de madeira e da forma como foi conduzido o cozimento.

Cerca de 50% da lignina residual presente na polpa marrom é composta de estruturas contendo grupos hidroxílicos fenólicos livres. Se o pH do cozimento terminar abaixo de 11, pode ocorrer uma precipitação de

lignina sobre as fibras, sendo esse fenômeno mais acentuado quando o pH final de cozimento se abaixa de 9. Desta forma, a fim de evitar tal precipitação da lignina, é necessário que o cozimento termine com certo residual de  $\text{OH}^-$ . A precipitação da lignina pode ocorrer também durante a lavagem da polpa marrom, principalmente quando essa lavagem é realizada em pH inferior a 10 (WHITE *et al.* 1996). Entretanto, estudos realizados por GOMES *et al.* (2001) indicaram que a precipitação de lignina na polpa durante a lavagem somente ocorreu em pH inferior a 7,5 e temperatura igual ou superior a 60°C, e quando a lavagem foi realizada em temperatura ambiente, a precipitação da lignina foi insignificante, independentemente do pH.

Outro fator que favorece a precipitação da lignina durante a lavagem é o aumento da concentração de certos íons metálicos principalmente íons de cálcio, uma vez que os grupos fenólicos ionizados presentes na lignina se associam aos íons de cálcio, formando complexos que coagulam e precipitam a lignina na polpa. O cálcio apresenta efeito significativo na faixa de pH de 10 a 12 (MAXIMOVA e STENIUS, 2002; SUNDIN e HARTLER, 1998). Já os íons de alumínio, em comparação com os íons de cálcio, causam pequeno efeito na floculação e precipitação de lignina, tendo efeito significativo somente em pH próximo de 7.

Outro problema que pode prejudicar a deslignificação com oxigênio durante a lavagem da polpa marrom é o arraste de sólidos do licor preto (“*carryover*”), que ocasiona perdas durante a deslignificação. O efeito causado pelo *carryover* é percebido pela redução da seletividade (SHACKFORD *et al.* 1999).

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

A deslignificação com oxigênio é um processo heterogêneo envolvendo um sistema trifásico complexo, composto de solução alcalina aquosa, oxigênio e fibras. A cinética das reações de deslignificação com oxigênio tem sido matéria de muita controvérsia (NGUYEN e LIANG, 2002). A taxa de deslignificação do estágio é função da temperatura, concentração de álcali, pressão parcial do oxigênio e número kappa (VICENT *et al.* 1994).

ZOU *et al.* (2000) notaram que há uma complexidade na cinética de deslignificação com oxigênio, sendo a taxa de reação específica para cada espécie de madeira e do processo de polpação aplicado. A velocidade de reação é mais rápida nos primeiros 5 -10 minutos, tornando-se mais lenta com o decorrer da reação. A taxa de deslignificação está diretamente relacionada à difusão de oxigênio e álcali dentro da parede celular e à quantidade e composição de lignina residual presente na polpa marrom. A diminuição da taxa de reação após 10 minutos tem sido atribuída a limitações de transferência de oxigênio e álcali para o interior da parede celular, condensação da lignina durante a reação e presença de complexos lignina-carboidrato, de baixa reatividade, na polpa marrom (ZOU *et al.* 2000).

Na deslignificação com oxigênio, a solubilização da lignina residual é influenciada diretamente pela quantidade de grupos hidrofílicos, pois, sem eles, a lignina se tornaria praticamente insolúvel em soluções aquosas (GELLERSTEDT *et al.* 1999). Sendo assim, a remoção da lignina durante a deslignificação com oxigênio ocorre, principalmente, sobre as estruturas fenólicas livres de lignina, geradas através da clivagem das ligações éter-alquila-arila durante o cozimento kraft. A degradação e dissolução da lignina durante a deslignificação com oxigênio ocorrem através de reações dessa estrutura fenólica com os radicais hidropéroxido ( $\text{HOO}\cdot$ ) e superóxidos ( $-\text{O}_2\cdot$ ) derivados do oxigênio. A reação do oxigênio com as estruturas fenólicas gera compostos intermediários, chamados de hidropéroxidos ciclohexadienonas, que podem sofrer ataque nucleofílico intramolecular pelo ânion hidropéroxido, anteriormente inserido na molécula de lignina (Figura 1). Dependendo da posição do ataque ao anel aromático, pode ocorrer sua abertura, formação de estruturas de oxirano ou a eliminação da cadeia lateral. Essas reações podem conduzir à formação de ácidos orgânicos e dióxido de carbono (LJUNGGREN e JOHANSSON 1987).

Na etapa de deslignificação com oxigênio, foi também observada a desmetilação da lignina, levando à substancial formação de ácidos carboxílicos, que aumentam a hidrofiliabilidade e a solubilidade da lignina. O mecanismo envolve a oxidação e abertura do anel aromático, seguido da formação de grupos carboxílicos conjugados, do tipo ácido mucônico (GELLERSTEDT *et al.* 1999). Este aumento de hidrofiliabilidade é benéfico para



a remoção da lignina durante a lavagem da polpa. (JOUTSIMO *et al.* 2002; GELLERSTEDT e LINDFORS 1987).

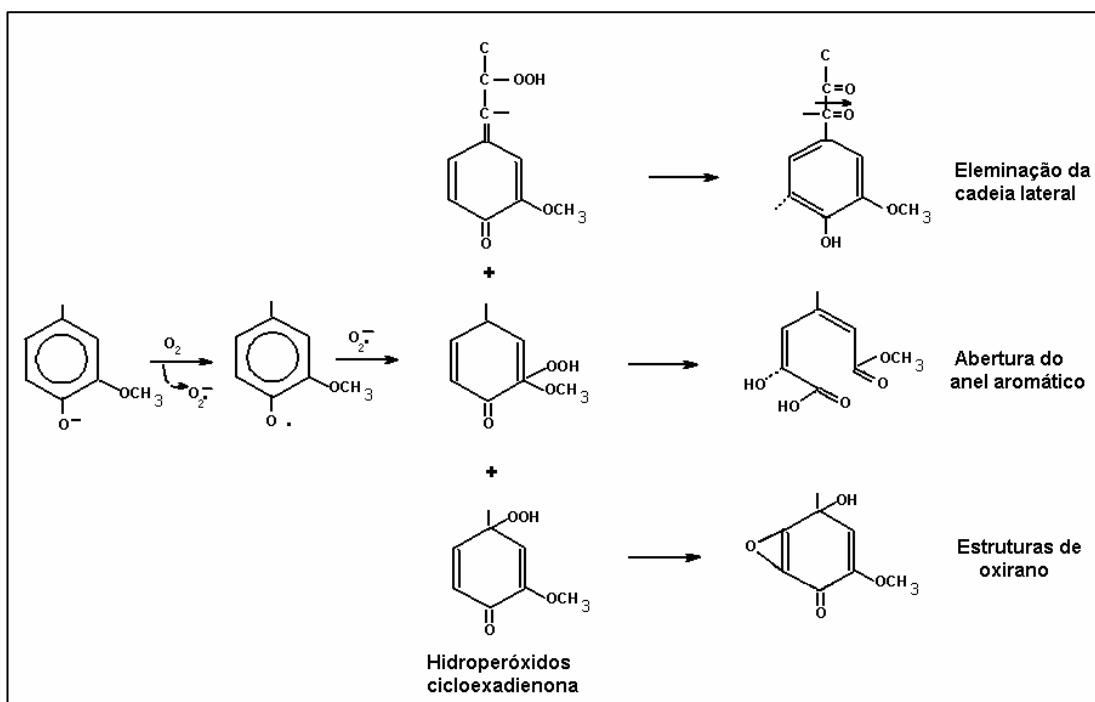


Figura 1 – Ilustração do mecanismo de dissolução da lignina, durante a deslignificação com oxigênio (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1987).

ARGYROPOULOS e LIU (2000) determinaram que estruturas fenólicas livres condensadas, como as bifenilas, apresentam baixa reatividade em relação ao oxigênio, causadas pela elevada energia de ativação requerida. Em seus experimentos, observaram que estruturas fenólicas condensadas correspondem a 75% da lignina residual de polpas kraft de coníferas.

### 2.1.2. Seletividade e Eficiência da Deslignificação com Oxigênio

A seletividade e a eficiência do processo de deslignificação com oxigênio são fatores determinantes para sua avaliação. Sabe-se que o estágio de oxigênio apresenta baixa seletividade em relação aos outros processos oxidativos, apresentando alta degradação da celulose, com conseqüente perda de viscosidade da polpa.

Na deslignificação com oxigênio, ocorre oxidação de ácidos aldônicos dos grupos aldeídicos originalmente presentes nas unidades terminais, ou criados por clivagem oxidativa das cadeias de celulose e hemiceluloses da polpa. Esta oxidação resulta em estabilização das cadeias contra as reações de descascamento, minimizando as perdas de rendimento durante a deslignificação com oxigênio.

A clivagem oxidativa das cadeias de celulose e hemicelulose na deslignificação com oxigênio ocorrem pela ação de intermediários do peróxido de hidrogênio, este último gerado como subproduto da oxidação da lignina e dos grupos terminais redutores dos carboidratos. A presença de metais de transição no sistema acelera as reações de clivagem oxidativa dos carboidratos (ERICSSON *et al.* 1971; CHEN e LUCIA, 2002).

Aditivos são aplicados na deslignificação com oxigênio para minimizar a clivagem oxidativa dos carboidratos, sendo o mais comum o sulfato de magnésio. O sulfato de magnésio reage com álcali (hidróxido de sódio), *in situ*, produzindo o hidróxido de magnésio,  $[Mg(OH)_2]$ , que inativa os íons dos metais de transição na polpa, encapsulando-os (THAKORE *et al.* 2005). Se não forem desativados, tais íons metálicos (Fe, Mn, Cu, etc.) catalisam a decomposição dos peróxidos, produzindo radicais livres, tais como hidroxila e hidroperoxila, que atacam as cadeias de carboidratos e, conseqüentemente, reduzem a viscosidade da polpa.



Outros aditivos têm sido investigados visando melhorar a seletividade do estágio de deslignificação com oxigênio. Por exemplo, tem sido relatado que álcoois, como o metanol e o etanol, agem, possivelmente, como capturadores (“*scavengers*”) de radicais livres, prevenindo a degradação dos carboidratos causada pelo radical hidroxila. JACOBSON *et al.* (1991) observaram este comportamento quando foi adicionado metanol durante o branqueamento de polpa kraft de coníferas com ozônio (Figura 2).

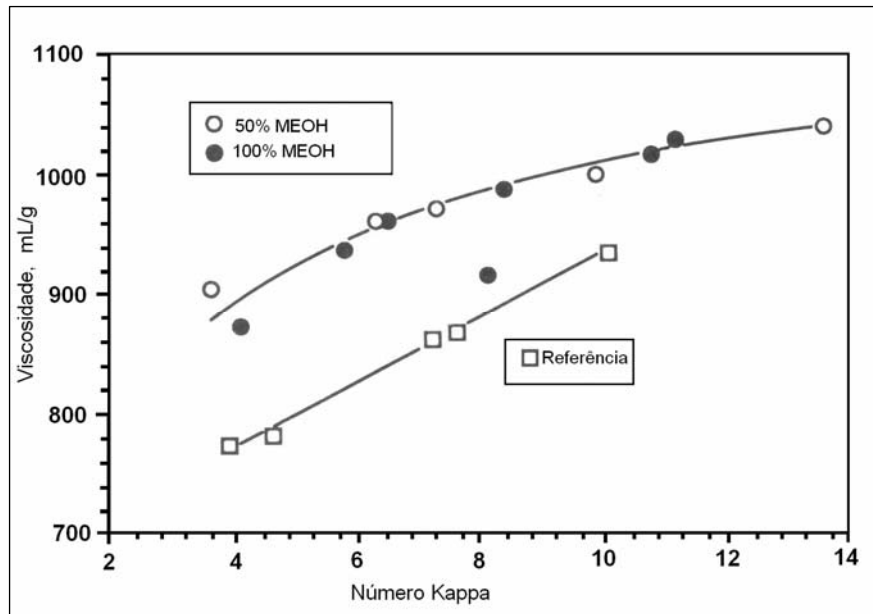


Figura 2 – Utilização de metanol durante o branqueamento de polpa de coníferas com ozônio (Kappa inicial: 17,6, viscosidade: 1087mL/g) (JACOBSON *et al.* 1991).

COLODETTE *et al.* (1993) também observaram comportamento semelhante, sendo que o coeficiente de seletividade do estágio de oxigênio aumentou com a elevação da concentração do metanol, até 20% base polpa a.s., especialmente para reduções de número kappa acima de 45%, indicando que o metanol pode ser aplicado para proteger a viscosidade da polpa durante a deslignificação. O efeito positivo do metanol na seletividade foi verificado nas temperaturas de 100 e 120°C. A 100°C, as seletividades da deslignificação do oxigênio com metanol foram substancialmente mais altas que aquelas sem metanol, mas a redução de kappa não foi alterada. O ganho de seletividade permitiu realizar o estágio “O” a uma temperatura mais elevada, o que levou a uma queda maior do número kappa. Por exemplo, a 100°C e 2% de álcali, a queda do número kappa na ausência de aditivos foi de apenas 37,7%, enquanto a 120°C e 2% de álcali na presença de metanol, alcançou 46,7%, com um coeficiente de seletividade semelhante (1,66). Os resultados mostraram ainda que a 120°C, na ausência de aditivos, baixos valores de seletividade foram alcançados, confirmando a experiência industrial que indica 100°C como o teto de temperatura para a deslignificação de oxigênio de polpas de eucaliptos, sem o uso de aditivos. A

súbita queda de viscosidade pode ser atribuída à presença de radicais livres oriundos da decomposição dos ânions hidroperóxidos, em temperaturas acima de 110°C.

Recentemente, outros aditivos foram estudados visando melhorar a seletividade da deslignificação com oxigênio, incluindo a tetra acetila etileno diamina (TAED) e alguns compostos nitrogenados heterocíclicos (ex: 1, 10-fenantrolina), na presença e na ausência de metais. Esses últimos têm sido reportados como capazes de aumentar significativamente a remoção da lignina durante a etapa de deslignificação com oxigênio. A reação de deslignificação ocorre principalmente pela presença dos metais de transição presentes na madeira, como ferro e cobre que se associam com a 1,10-fenantrolina, promovendo a fragmentação da lignina. Trata-se de um mecanismo radicalar, em que o ânion radical superóxido é, provavelmente, a principal espécie ativa (JASCHINSKI e PATT, 1998).

ARGYROPOULOS *et al.* (2004), porém, observaram que a 1, 10-fenantrolina só melhora a eficiência da deslignificação com oxigênio, se for adicionada juntamente com o peróxido de hidrogênio; e no sistema sem peróxido, foi observada uma pequena quantidade (praticamente insignificante) de oxigênio ativo. Esta baixa ativação foi atribuída à baixa geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante a deslignificação com oxigênio, em razão de o oxigênio ter reduzido a água, via peróxido. Porém, a aplicação de 1% de peróxido ao sistema contendo fenantrolina (0,3%) aumentou substancialmente a eficiência da etapa de oxigênio. Maiores eficiências foram alcançadas, aumentando-se a carga de peróxido e a temperatura de reação. Ficou demonstrado que a fenantrolina deveria ser adicionada ao sistema 30 minutos após o início da reação, indicando ser o processo mais interessante para a tecnologia de deslignificação com oxigênio em duplo estágio. Com a aplicação desta técnica, foi possível reduzir o número kappa em 2,7 unidades adicionais.

JASCHINSKI e PATT (1998) verificaram que o aumento da carga de fenantrolina melhora a alvura, mas prejudica a viscosidade da polpa durante branqueamento com o sistema fenantrolina-peróxido. Em relação às propriedades de resistência da polpa, adições de até 0,3% de fenantrolina

não tiveram qualquer efeito no índice de tração e de rasgo, mesmo com redução significativa da viscosidade.

A TAED (tetra acetila etileno-diamina) tem sido avaliada como um aditivo ao branqueamento com oxigênio ou peróxido, devido à formação do ácido peroxiacético *in situ*, pela reação do TAED com o peróxido de hidrogênio, conforme mostra a Figura 3.

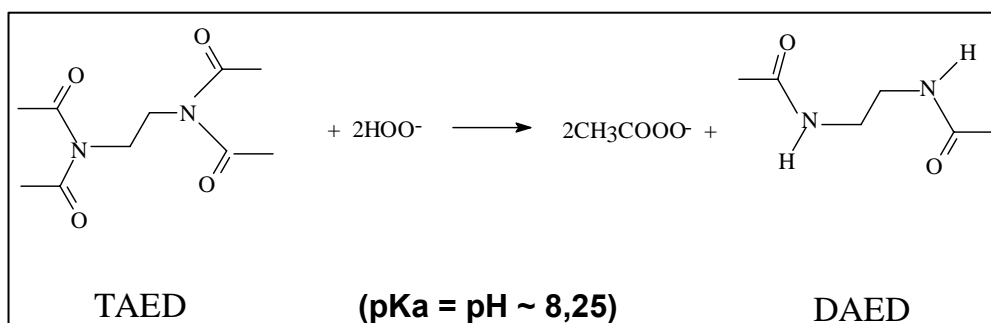
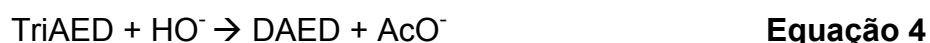


Figura 3 – Reação do tetra acetila etileno-diamina (TAED) com o peróxido na formação do ácido peroxiacético *in situ* (SUCHY e ARGYROPOULOS, 2002).

Durante o branqueamento, o ânion hidroperóxido reage com o TAED (pré-hidrólise ou hidrólise) para formar a triacetila etileno-diamina (TriAED) e diacetila etileno-diamina (DAED), com a liberação de duas moléculas de ácido peroxiacético ou ácido acético (Equações 1-4). São produzidos, no máximo, 2 moles de ácido peroxiacético, um mol de ácido acético e um mol de DAED, por mol de TAED (COUCHARRIERE *et al.* 2002).



Como as reações acima são elementares, suas equações indicando velocidades cinéticas podem ser expressas por:

$$R_1 = k_1 * [TAED] * [HOO^-]$$

$$R_2 = k_2 * [TriAED] * [HOO^-]$$

$$R_3 = k_3 * [TAED] * [HO^-]$$

$$R_4 = k_4 * [TriAED] * [HO^-]$$

Resultados apresentados por COUCHARRIERE *et al.* (2004) indicam que a utilização de TAED aumenta a taxa de deslignificação da polpa pelo peróxido para temperaturas de 60-80°C, não tendo, porém, efeito na deslignificação a 90°C (Figura 4). Os mesmos autores também verificaram que, na faixa de pH de 10,5 a 12, a geração do ânion peracetato é quase instantânea, porém, esse ânion é muito instável em meio alcalino, sendo hidrolisado de volta a ânion perhidróxido. Por exemplo, em pH 11, a metade do peracetato formado *in situ* se decompõe em 13 e 4 minutos, nas temperaturas de 60 e 90°C, respectivamente. Os autores definiram que o sistema TAED-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deve ser operado em baixa temperatura para evitar a decomposição do peracetato. A ação do peracetato na lignina é rápida, mesmo em baixas temperaturas, e não seria grandemente afetada. Quanto ao pH, dever-se-ia trabalhar no valor mínimo aceitável para um estágio de peroxidação ou de deslignificação com oxigênio, para preservar a estabilidade do peracetato entre 10,5-11,0.

Em relação à variação da concentração de peróxido de hidrogênio, observa-se, na Figura 5, que a concentração de ácido peroxiacético (Pa) aumenta à medida que aumenta a razão molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:TAED. No entanto, para valores superiores a 4,0, a produção de Pa se estabiliza ao longo do tempo, conseqüentemente, a taxa de deslignificação relacionada com a formação de Pa também se estabiliza (COUCHARRIERE *et al.* 2002).

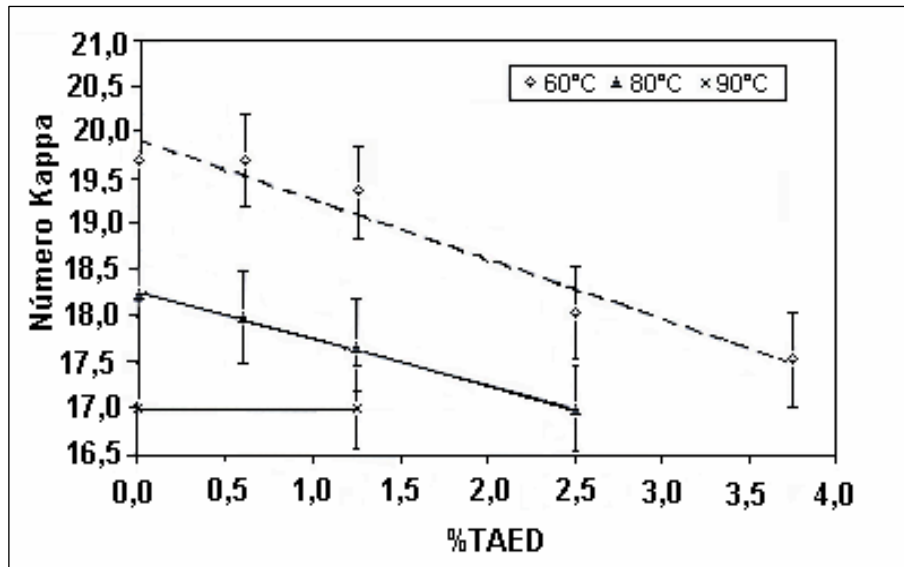


Figura 4 – Efeito da carga de TAED na deslignificação pelo sistema TAED- $H_2O_2$  em meio alcalino com Kappa da polpa não branqueada de 24,8 (COUCHARRIERE *et al.* 2004).

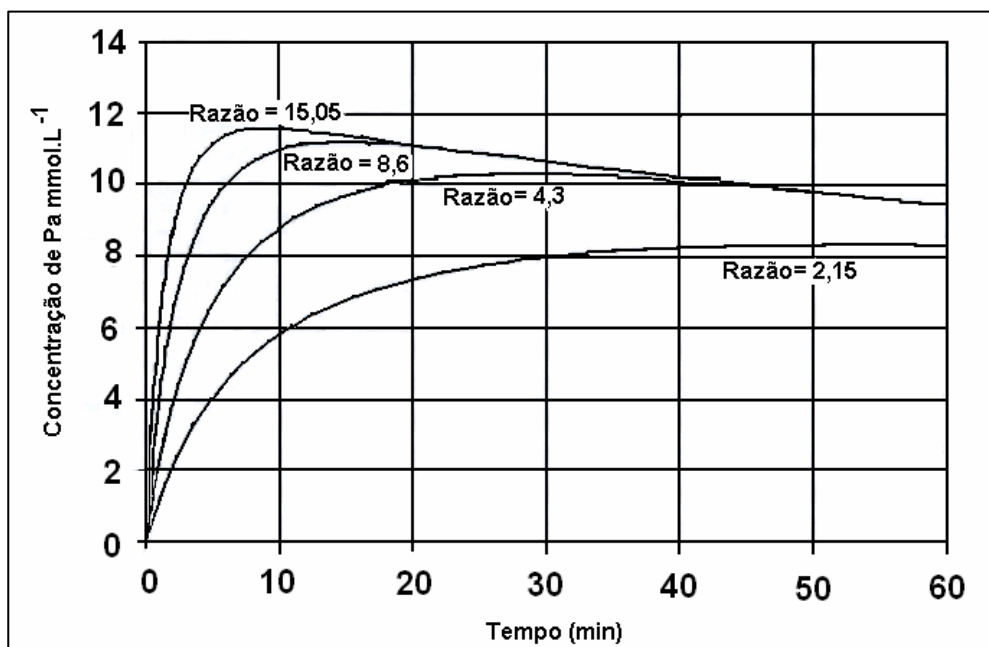


Figura 5 – Efeito da razão molar de  $H_2O_2$ :TAED, em pH 7, a  $50^\circ C$ , em concentrações de  $H_2O_2$  de 0,4; 0,8; 1,6 e 2,8% e consistência da polpa de 10% (COUCHARRIERE *et al.* 2002).

Além do uso de aditivos, a eficiência e a seletividade do estágio de deslignificação com oxigênio podem ser melhoradas pela otimização de parâmetros operacionais tais como, temperatura e carga de álcali. IJIMA e TANEDA (1996) observaram para polpa de folhosas, predominantemente de eucaliptos, que a taxa de deslignificação aumenta com o aumento da carga de álcali até cerca de 2,0% de NaOH, estabilizando-se posteriormente (Figura 6). NGUYEN e LIANG (2002) explicam tal fenômeno pela ionização dos fenóis livres da lignina que já se encontram totalmente ionizados nesta carga de álcali, já que o pH da reação ultrapassa em muito o pKa desses ácidos fracos da lignina.

A temperatura apresenta efeito semelhante à variação da carga de álcali. O aumento da temperatura eleva quase que linearmente a taxa de deslignificação. Na Figura 7, observa-se este comportamento para deslignificação de polpa kraft de coníferas. Esse efeito tem sido também observado para polpas de folhosas. Foi relatado que durante os primeiros 15 minutos de reação, a taxa de deslignificação e a alvura aumentaram em 15% e 28%, respectivamente, para uma elevação na temperatura de 90 para 110°C (COLODETTE *et al.* 1989).

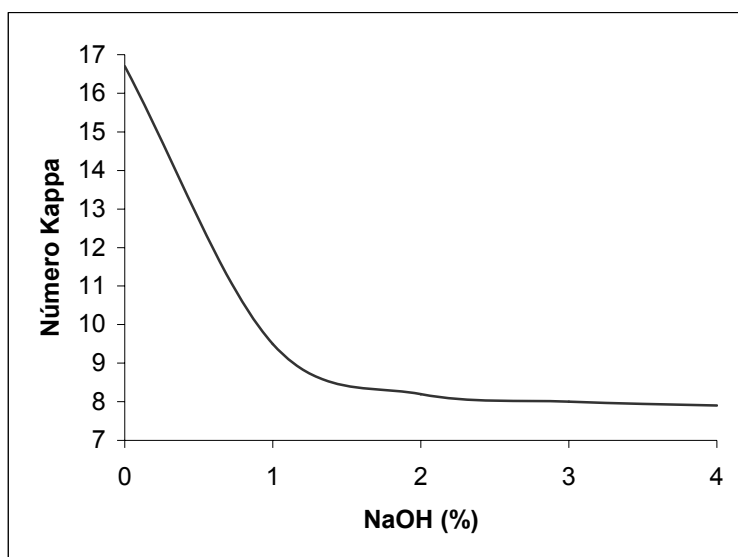


Figura 6 – Efeito da carga de NaOH no estágio de deslignificação com oxigênio (Condições: 60 min, 100°C, 10% consistência) (IJIMA e TANEDA, 1996).



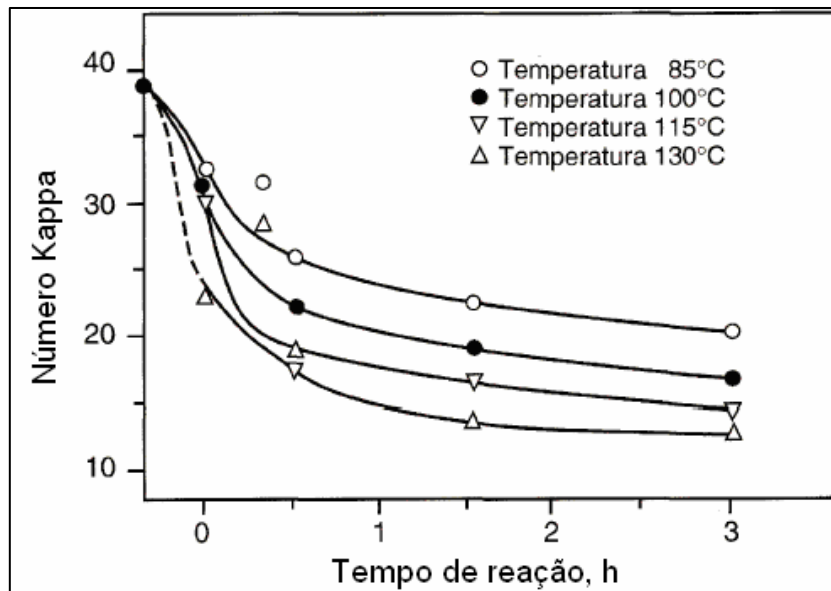


Figura 7 – Efeito da temperatura na taxa de deslignificação com oxigênio, em polpa kraft de coníferas (DENCE e REEVE, 1996).

A maior taxa de deslignificação causada pelo aumento da temperatura ocorre devido a uma maior remoção das estruturas fenólicas livres condensadas, como as bifenilas e estilbenos que apresentam alta energia de ativação nas reações com o oxigênio (ARGYROPOULOS e LIU, 2000). Foi demonstrado que a degradação destas estruturas está relacionada ao tempo e à temperatura de reação (Figura 8). Sob condições extremas dessas variáveis (140°C / 80 min), utilizando-se polpa kraft de coníferas, observou-se uma redução de cerca de 50% das estruturas de lignina fenólica livre condensada. Porém, a razão entre a quantidade de lignina fenólica livre condensada em relação à quantidade de lignina fenólica total aumentou de 50% para 75% após a deslignificação com oxigênio (Figura 8), ou seja, grande parte da lignina residual, após a etapa de deslignificação com oxigênio, é composta por estrutura fenólica condensada, sendo a estrutura não condensada correspondente a apenas 25%.

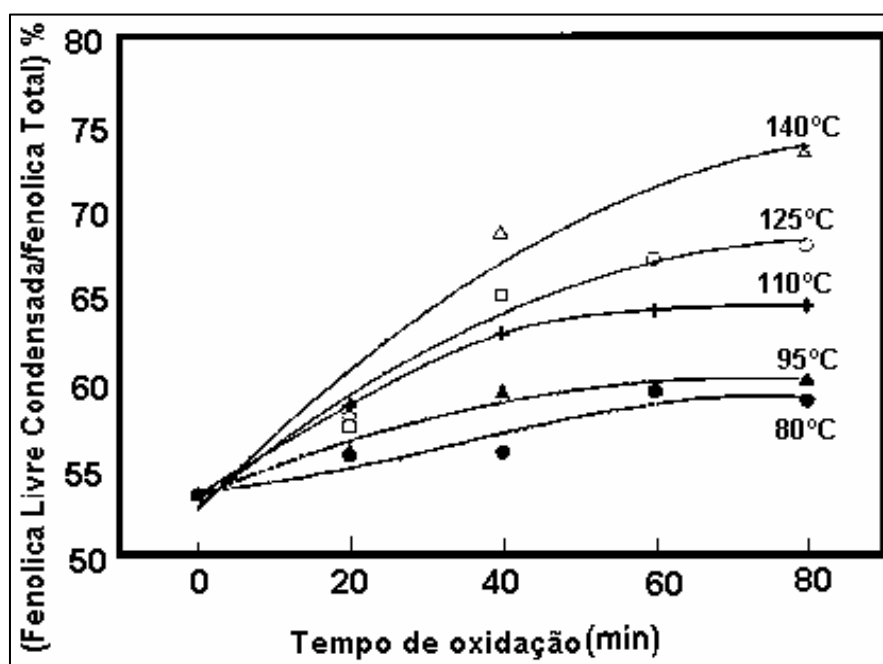


Figura 8 – Razão entre a quantidade de lignina fenólica livre condensada em relação à quantidade de lignina fenólica total, após a deslignificação com oxigênio (ARGYROPOULOS e LIU, 2000).

## 2.2. Estágio Ácido (A)

Até a década de 1980, a lignina era considerada a principal estrutura da polpa responsável pelo consumo de reagentes químicos no branqueamento. No entanto, na década seguinte, descobriu-se que os ácidos hexenourônicos (HexA's) eram também significativos. Esses ácidos são encontrados, principalmente, em polpas de celulose provenientes de madeira de fibra curta, representando tipicamente 3-6 unidades do número kappa da polpa marrom (GELLERSTEDT e LI, 1996).

Essas substâncias são geradas durante o cozimento kraft, sendo suas quantidades na polpa influenciadas pelo tipo de madeira, pelo processo de polpação, e, ainda, pelas condições de álcali e temperatura empregadas no cozimento (VUORINEN *et al.* 1996). Quando presentes nas polpas, os HexA's consomem reagentes químicos de branqueamento para serem

eliminados. Quando não removidos da polpa de celulose, causam reversão de alvura e funcionam como quelantes, fixando os metais.

A principal alternativa comercial proposta para reduzir o teor deste ácido é uma hidrólise ácida da polpa antes do branqueamento (VUORINEN *et al.* 1996; SILTALA *et al.* 1998). O uso de um estágio de hidrólise antes do branqueamento pode reduzir o número kappa em até 50%, resultando em redução da demanda de reagentes químicos utilizados no branqueamento, tanto em seqüências ECF, como TCF (VUORINEN *et al.* 1996). Além disso, o estágio ácido tem potencial para elevar o teto e a estabilidade de alvura da polpa branqueada. A economia de reagentes químicos pode ser significativa, sendo esta a principal vantagem de incluir um estágio ácido no branqueamento, particularmente em unidades industriais com limitações na capacidade geradora de dióxido de cloro (VUORINEN *et al.* 1996; RATNIEKS *et al.* 1997).

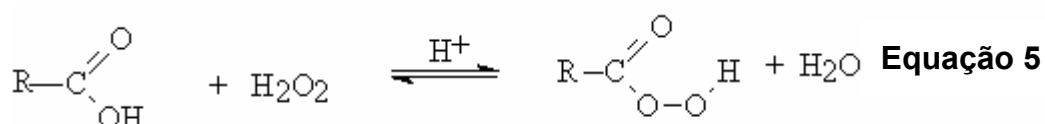
A remoção dos HexA's por tratamento ácido remove metais da polpa, pois reduz o número de sítios de ligação destes à polpa (VUORINEN *et al.* 1996). Tal remoção é favorável, pois minimiza incrustações de carbonato e oxalato de cálcio no branqueamento (SANTOS e CALDAS, 1997) e minimiza a decomposição dos peróxidos durante o branqueamento da polpa.

A hidrólise ácida da polpa para remoção dos HexA's pode causar perdas de viscosidade e rendimento (SILVA, 2001) e, por isso, deve ser muito bem otimizada para cada polpa, em particular. VUORINEN *et al.* (1996) relatam que a remoção dos HexA's aumenta com a redução do pH, atingindo um nível máximo em pH 3,0. Neste nível de pH, podem ser atingidas máxima eficiência (30 – 50% de redução dos HexA's) e seletividade (maior rendimento e menor perda de viscosidade) nas seguintes condições de tempo e temperatura: 1º) 100°C e 70 minutos; 2º) 95°C e 120 minutos; e 3º) 90°C e 180 minutos (HENRICSON, 1997). SILVA (2001) otimizou o estágio ácido para polpa kraft de eucalipto e concluiu que as condições ideais para operar esse estágio são temperatura de 95°C, pH 3,0 e tempo de reação de 120 minutos.

### 2.3. Branqueamento com peroxiácidos

Os peroxiácidos têm sido utilizados no branqueamento com o objetivo de reduzir o consumo total de reagentes oxidantes e de melhorar a qualidade do efluente no que tange às cargas de cloretos e halógenos orgânicos. Industrialmente, os peroxiácidos têm sido aplicados posteriormente ao estágio O, ou no último estágio da seqüência. Porém, eles têm sido também avaliados como um estágio de ativação entre os estágios de um processo de deslignificação com oxigênio em duplo estágio.

Os peroxiácidos alifáticos são gerados pela reação direta do peróxido de hidrogênio com um ácido carboxílico (Equação 5). A reação é reversível e lenta (podendo levar dias) quando não catalisada com um ácido inorgânico forte. O papel do ácido forte é fornecer a quantidade de prótons requeridos para a síntese de peroxiácidos. Normalmente é utilizado o ácido sulfúrico (POPPIUS *et al.* 1986; KHAM *et al.* 2005). No entanto, foi observado por POPPIUS *et al.* (1986) que este efeito é menos significativo para o ácido peroxifórmico. A formação do ácido peroxifórmico sem catalisador é muito mais rápida que de outros peroxiácidos alifáticos. Além disso, ele é menos estável do que outros ácidos de cadeia de carbono mais longa. O equilíbrio da reação favorece a produção de peroxiácido quando se usa um peróxido de hidrogênio mais concentrado, um excesso de ácido ou se pratica a remoção de um ou ambos os produtos da reação. Durante a reação, o ácido sulfúrico protona a água formada na reação, levando a uma alta concentração de peroxiácidos.



Os peroxiácidos reagem no branqueamento de forma eletrofílica, oxidando ligninas fenólicas e não fenólicas. Nesta reação eletrofílica, o anel aromático é hidroxilado através do deslocamento de prótons ou grupos

alquilas. Outra reação eletrofílica leva à formação de o-quinonas através da desmetoxilação e dealcoilação (GIERER, 1982). Os peroxiácidos podem reagir também com grupos de ácidos hexenourônicos e urônicos ligados às xilanas das hemiceluloses. Foi demonstrado por HEIKKILÄ *et al.* (1998) que as reações com os peroxiácidos podem envolver tanto o ataque eletrofílico quanto o nucleofílico. No ataque eletrofílico, ocorre o ataque na dupla ligação, promovendo a sua hidroxilação; e no ataque nucleofílico, ocorre oxidação de grupos carbonílicos formados após a hidrólise dos compostos hidroxilados (Figura 9).

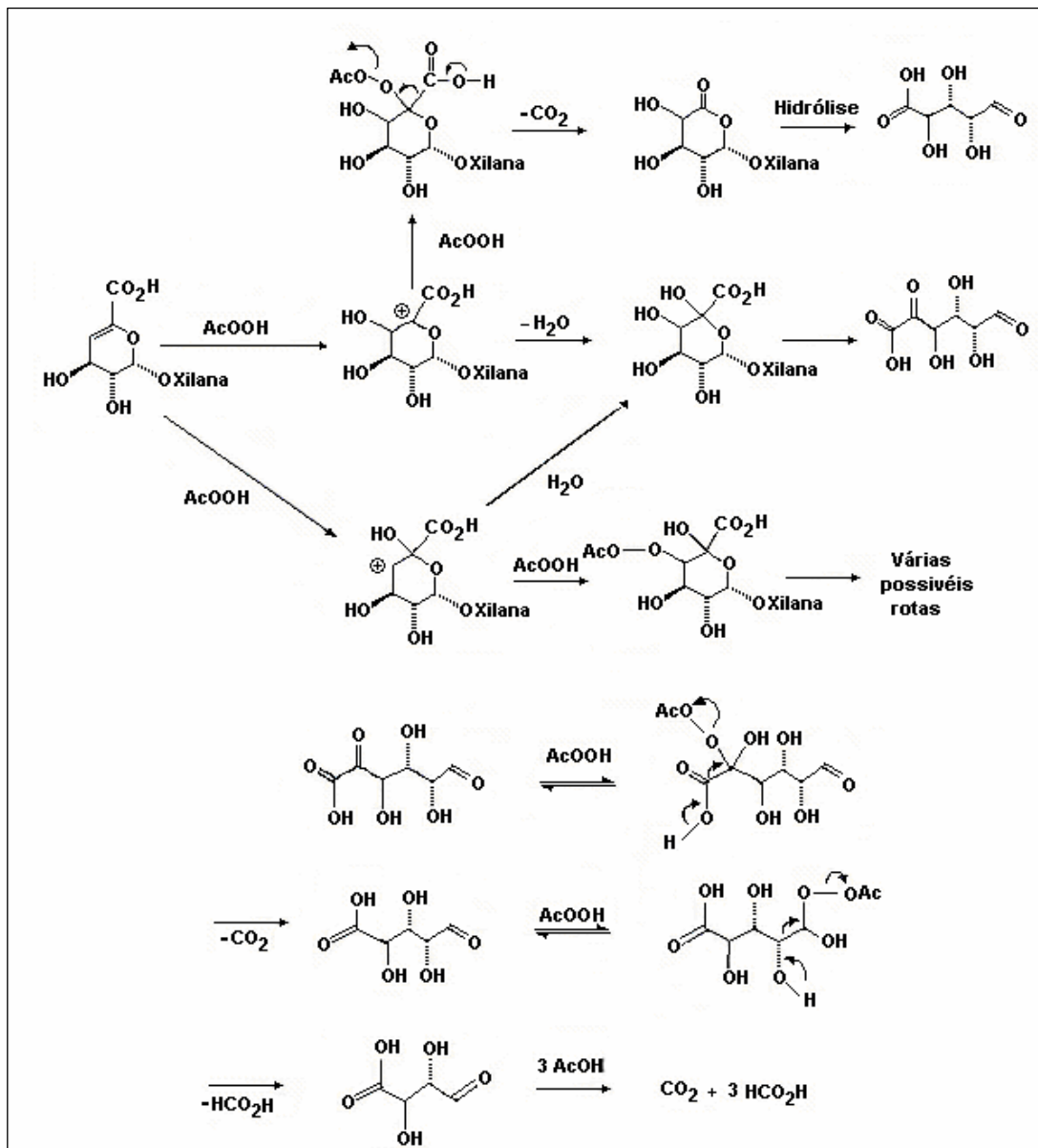
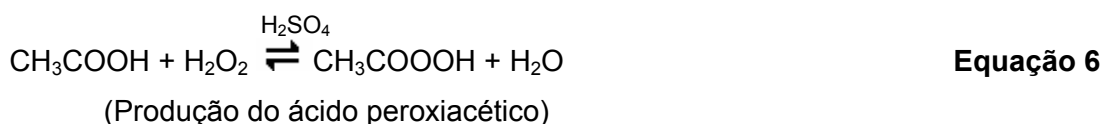


Figura 9 – Mecanismo proposto das reações de oxidação dos ácidos hexenourônicos por peroxiácidos (HEIKKILÄ *et al.* 1998).

### 2.3.1. Estágio peroxiacético (Pa)

O ácido peroxiacético é preparado *in situ* pela oxidação do ácido acético por peróxido de hidrogênio, em baixas temperaturas. Esta reação é um equilíbrio em que estão presentes o ácido acético, peróxido de hidrogênio, ácido peroxiacético e água (Equação 6). A percentagem de conversão de ácido acético e peróxido de hidrogênio em Pa depende da concentração destes e da proporção molar relativa entre os reagentes (JÄKÄRÄ, *et al.* 1998). Segundo BRASILEIRO (1999), uma conversão de 70% foi obtida, utilizando-se uma relação molar de 3,5:1:0,03 - ácido acético: peróxido de hidrogênio 50%: ácido sulfúrico concentrado.



O ácido peroxiacético é um poderoso agente de alvejamento que, seletivamente, remove a lignina da polpa, aumentando sua alvura. A espécie ativa das reações de deslignificação é o íon  $\text{HO}^+$ , gerado de peroxiácidos em meio ácido. O íon hidroxônio reage rapidamente com os vários sítios ricos em elétron da lignina, resulta na hidroxilação do anel aromático [1]; desmetilação oxidativa [2]; abertura oxidativa do anel aromático [3]; deslocamento da cadeia lateral [4]; cisão das ligações éter  $\beta$ -arila [5]; e epoxidação [6] (Figura 10) (GIERER, 1982).

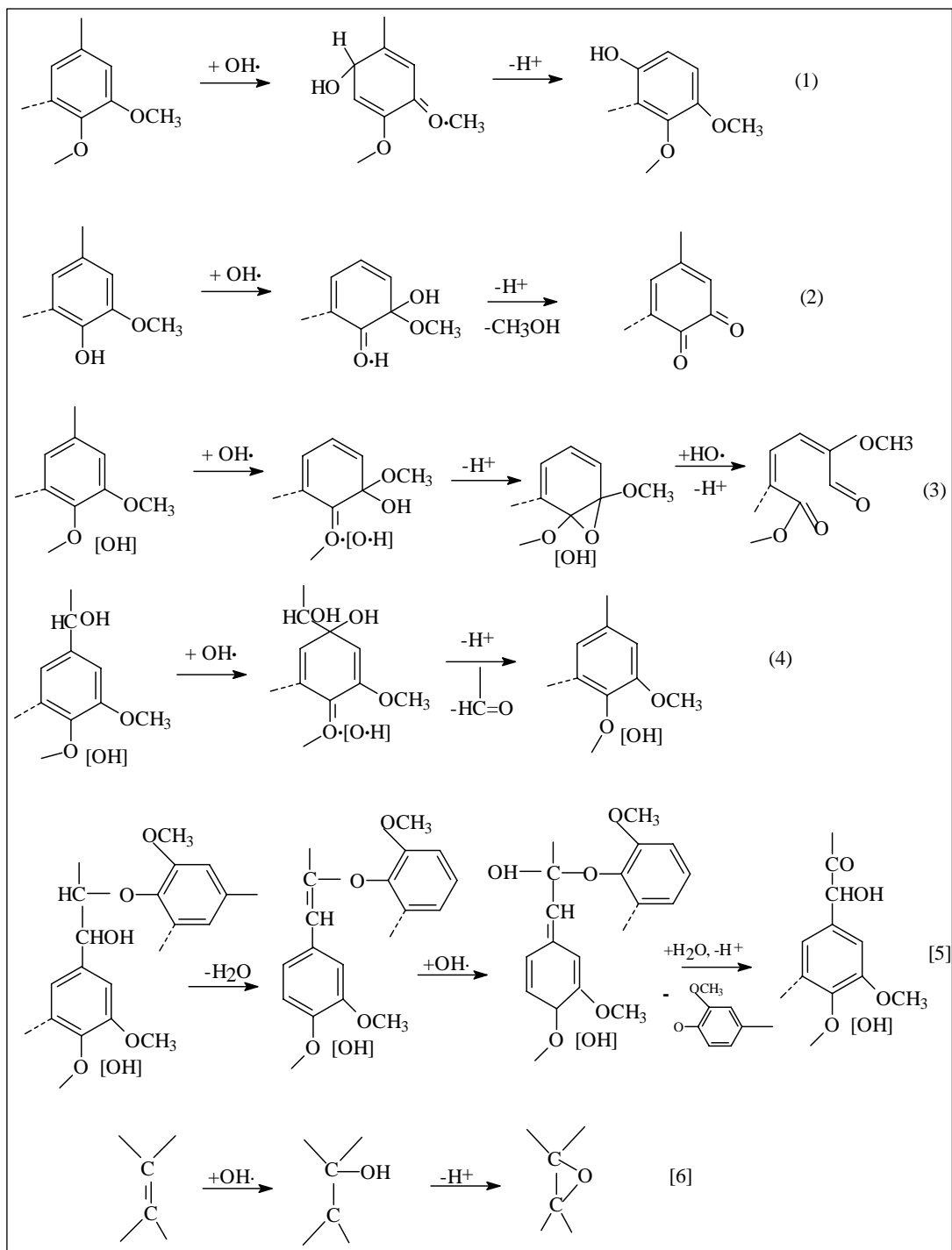
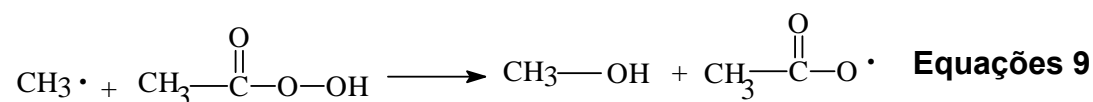
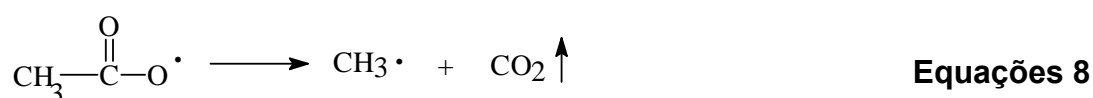
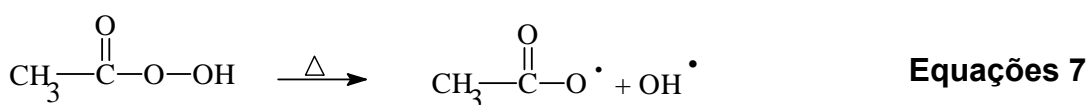


Figura 10 - Reações do íon hidroxônio, derivado de peroxiácidos, com a lignina (GIERER, 1982).

O ácido peroxiacético reage lentamente com grupos hidroxilas alcoólicos, dos polissacarídeos da madeira (POPPIUS *et al.* 1986). Apesar desta baixa reatividade, o estágio Pa pode reagir com os carboidratos da polpa em alguma extensão. JÄÄSKALÄINEN e POPPIUS-LEVLIN (1998), através de resultados de viscosidade do branqueamento com Pa de uma



polpa kraft pré-deslignificada com oxigênio, sugeriram que devem existir pelo menos dois tipos de reações que contribuem para a despolimerização dos carboidratos: uma é quebra de ligações glicosídicas por hidrólise ácida, que ocorre predominantemente em pH baixo; a outra é a oxidação dos carboidratos por produtos de degradação do ácido peroxiacético e dos peróxidos, causada por metais em temperatura elevada, que ocorre em meio levemente ácido a neutro. SWERN (1970) observou que o aumento da temperatura favorece a decomposição do ácido peroxiacético (Equações 7 - 9), com conseqüente formação de radicais danosos à viscosidade da polpa.



JÄKÄRÄ *et al.* (1998) observaram que o consumo de ácido peroxiacético, durante a etapa de deslignificação, foi de, aproximadamente, 3 kg/t de polpa por unidade de kappa, sendo a condição ótima de deslignificação atingida em pH de 5 a 7, temperatura de aproximadamente 70 a 80°C e tempo de reação de 60 a 180 minutos, para média consistência. Apesar da relativamente alta eficiência de deslignificação do Pa, sua utilização industrial tem sido limitada, devido ao seu alto custo de produção, manuseio, transporte e estocagem (SUCHY e ARGYROPOULOS, 2002). Atualmente, estão sendo estudadas novas tecnologias de destilação do Pa, que reduzem seu custo de produção, minimizam a necessidade de neutralização e eliminam o peróxido livre no meio, facilitando a recirculação do filtrado de branqueamento com Pa. Também estão sendo estudadas formas de obter o ácido peroxiacético com adição de outros reagentes menos difíceis de manusear, tais como TAED e penta-acetato de glicose (PAG).

### 2.3.1.1. Estágio Pa obtido pelo PAG

Foi observado, recentemente, durante o branqueamento de pasta mecânica com peróxido de hidrogênio, que o ácido peroxiacético é rapidamente formado pela reação do peróxido de hidrogênio com os grupos acetilas das hemiceluloses. Conseqüentemente, inferiu-se que o PAG (penta-acetato de glicose) poderia ser utilizado como aditivo para geração “*in situ*” do peroxiacético durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio. O PAG é um reagente químico seguro e não tóxico, sendo convertido em glicose após gerar o ácido peroxiacético. (KANG e NI, 2001). A reação ocorre em temperatura ambiente e em meio alcalino, formando, na verdade, o peracetato de sódio, que, aplicado em meio ácido, forma o ácido peroxiacético (Figura 11) (KANG *et al.* 2004).

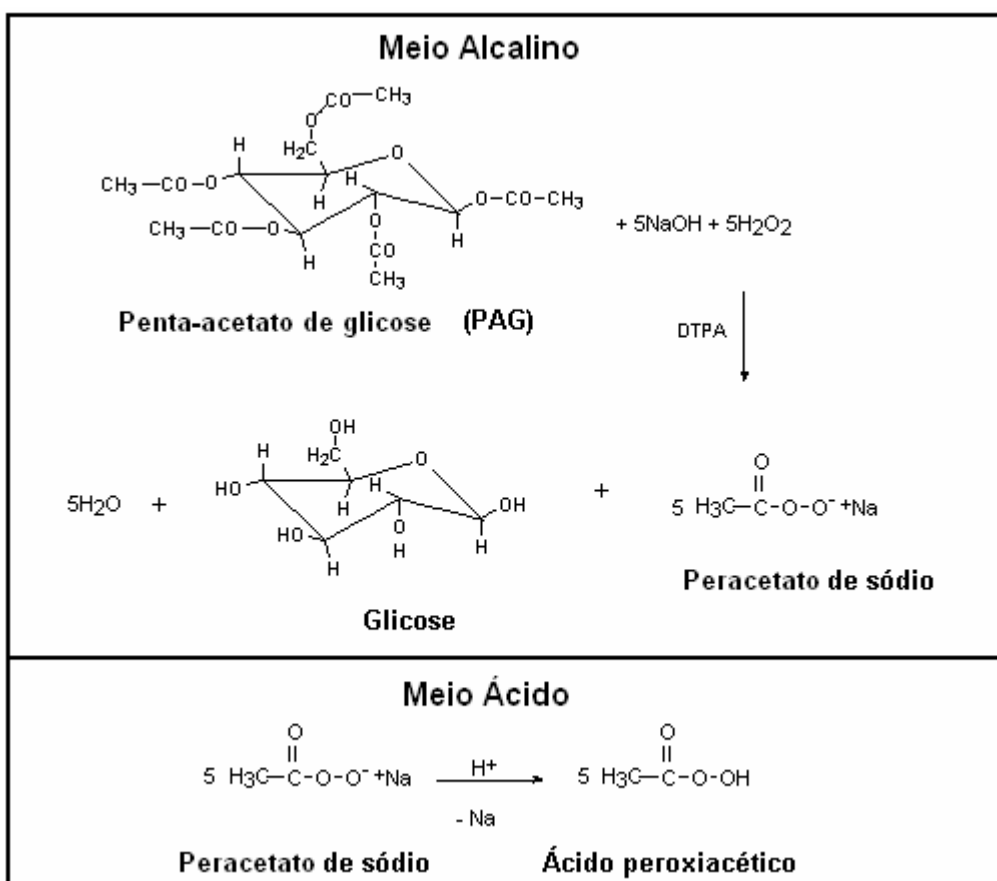


Figura 11 - Mecanismo proposto para a formação de ácido peroxiacético a partir do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-PAG em meio alcalino e meio ácido (KANG *et al.* 2004).

KANG *et al.* (2004) otimizaram as condições de produção de ácido peroxiacético pelo sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-PAG (Quadro 1). Quando se utilizou temperatura de 70°C, observou-se a formação de uma quantidade significativa de ácido peroxiacético em 2 minutos, sendo esta quantidade reduzida com o decorrer da reação. Esta queda foi atribuída à decomposição espontânea do Pa em altas temperaturas (YUAN *et al.* 1997). No entanto, KANG *et al.* (2004) observaram que, quando a reação foi realizada em temperatura ambiente e sob as mesmas condições, foram produzidos 4,27mmol de Pa, após 10 min de reação. A soma H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H foi de 4,94mmol, indicando muito pouca decomposição do Pa. A formação de 4,27mmol de Pa para 5mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> representou aproximadamente 85% de conversão para Pa, concluindo-se que os cinco grupos acetila no PAG reagiram com HOO<sup>-</sup> para produção de ácido peroxiacético.

Quadro 1 – Formação de ácido peroxiacético pelo sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-PAG a 70°C

Tempo de reação, min	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mmol	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H formado, mmol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H, mmol
0	5,00	0,00	5,00
2	1,01	3,82	4,83
5	1,31	3,36	4,67
10	1,57	2,43	4,00

Fonte: KANG *et al.* (2004)

Avaliou-se também a estabilidade do ácido peroxiacético em função das condições iniciais de operação. Para pH da reação de 10,5, observou-se que, em temperatura ambiente, a solução é relativamente estável, sendo a decomposição do CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H menor que 3% em 20 minutos.

Atualmente, o estágio do sistema de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-PAG está ainda sendo limitado ao branqueamento de polpa mecânica.

#### 2.4. Estágio de peróxido ácido catalisado com metais

O estágio de peróxido de hidrogênio é normalmente conduzido sob condições alcalinas. Nesta faixa de pH, o peróxido de hidrogênio é um forte agente alvejante e fraco deslignificante. Sob condições ácidas, a reação da lignina com o peróxido de hidrogênio é lenta, exceto em condições de

elevada temperatura e acidez, condições estas que também aceleram, significativamente, a hidrólise ácida e oxidativa da celulose. Vários estudos têm relatado a aplicação do peróxido em meios ácido e neutro, na presença de ativadores, tais como  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  e  $\text{V}^{5+}$ . Por exemplo, o molibdênio pode reagir com o peróxido para formar o peroximolibdato que apresenta capacidade eletrofílica significativamente mais elevada que o peróxido (KANG *et al.* 1998; ECKERT, 1982; SUCHY e ARGYROPOULOS, 2002).

Este conceito foi primeiramente apresentado por ECKERT (1982), quando foi investigada a utilização de vários sais de metais de transição como ativadores, tais como W, Mo, Os, Cr, Se. O sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ -tungstênio mostrou-se o mais efetivo na deslignificação de polpa de folhosas, além de os catalisadores tungstênio e molibdênio terem produzido os filtrados de menor toxicidade.

Em continuação aos trabalhos de ECKERT (1982), SUNDMAN (1988) estudou vários compostos de modelo de lignina, tendo avaliado o comportamento da lignina residual do processo kraft com a estrutura ativa do peróxido, na presença de tungstênio ou molibdênio. As principais conclusões obtidas durante a pesquisa foram: o molibdato de sódio apresentou uma reatividade superior em relação ao tungstato de sódio, para os dois níveis de pH estudados (2 e 5); os compostos, modelos de lignina, contendo grupos hidroxilas livres foram, significativamente, mais reativos em relação àqueles eterificados; e o peróxido ácido catalisado foi capaz de oxidar os grupos fenóis para orto e para-quinonas, mas foram ineficientes na complementação da oxidação dos derivados do ácido mucônico.

#### **2.4.1. Estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio ( $P_{\text{Mo}}$ )**

O estágio  $P_{\text{Mo}}$  tem como principal finalidade reduzir o número kappa da polpa para minimizar o consumo de reagentes de alvejamento. HÄMÄLÄINEN *et al.* (2003) observaram, em testes de laboratório, uma redução de 15kg/t de  $\text{ClO}_2$ , expressa como cloro ativo, pela adoção desta técnica. Neste estágio, a espécie ativa de deslignificação é obtida da reação do peróxido de hidrogênio com sais e óxidos de molibdênio em meio ácido, resultando na formação do complexo diperóxi-molibdênio (Figura 12). Vários

compostos de molibdênio são utilizados, como o molibdato de sódio, molibdato de amônio, trióxido de molibdênio e um composto à base de silício e molibdênio. O complexo diperóxi-molibdênio reage com as estruturas cromóforas da polpa.

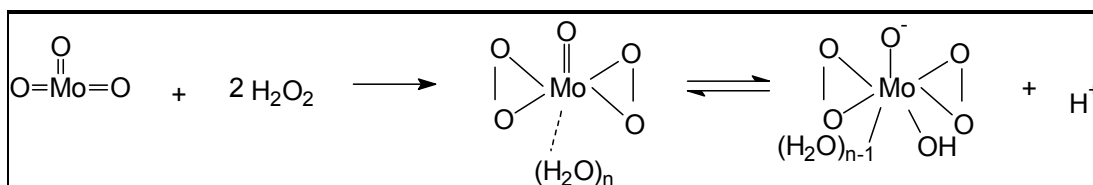


Figura 12 – Reação de formação da estrutura diperóxi-molibdênio em meio ácido aquoso, a partir do peróxido de hidrogênio e trióxido de molibdênio (SUDMAN, 1988).

O estágio  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Mo}$  apresenta a vantagem de gerar mínimas quantidades de ácido oxálico no branqueamento, sendo este último um grande causador de incrustação na maioria dos outros estágios convencionais de branqueamento de polpa. O ácido oxálico é produzido através da hidrólise ácida e oxidações que ocorrem quando se utilizam estágio ácido, ozônio e dióxido de cloro para remover os ácidos hexenourônicos (HÄMÄLÄINEN *et al.* 2003; BEGNOR-GIDNERT, *et al.* 1998).

SUNDMAN (1988) observou também que a remoção do kappa durante a utilização do estágio  $\text{P}_{\text{Mo}}$  está relacionada à oxidação de alguns tipos de lignina que não são removidas durante a deslignificação com oxigênio, como por exemplo, as ligninas do tipo bifenila. Durante o estágio  $\text{P}_{\text{Mo}}$ , a lignina é desmetoxilada (Figura 13).

A Figura 14 mostra o mecanismo de reação do peroximolibdato com olefinas, envolvendo a coordenação reversível da olefina com metal deslocando uma ligação. A olefina perde sua nucleofilicidade durante a complexação devido à falta de capacidade de ligações dos elétrons na camada *d* do metal. A nova olefina eletrofílica é atacada pelo oxigênio nucleofílico de acordo com o mecanismo 1-3 dipolar. A taxa da reação aumenta pelo decréscimo do pH. Em soluções ácidas, o epóxido é hidrolisado ao seu glicol correspondente.

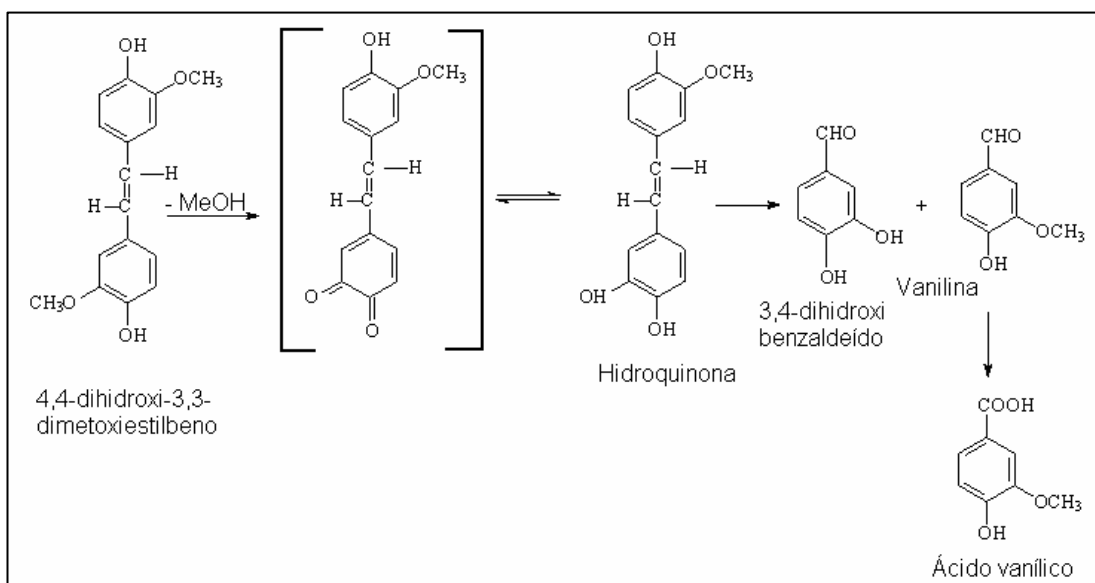


Figura 13 - Proposta de mecanismo do 4,4-dihidroxi-3,3-dimetoxiestilbeno, durante o estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (SUNDMAN, 1988).

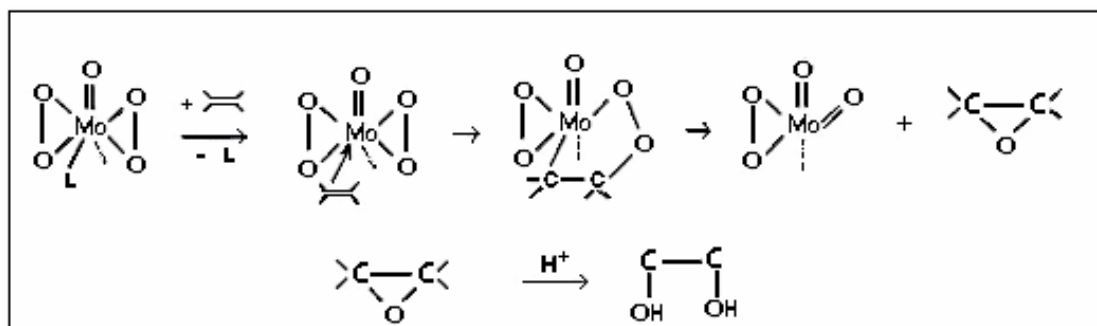


Figura 14 – Reação do diperóxido de molibdênio com olefinas (MIMOUN, 1980).

#### 2.4.1.1. Otimização do estágio $P_{Mo}$

KUBELKA *et al.* (1992) avaliaram a variação da carga de molibdênio e peróxido para polpa marrom de *Pinus taeda*, sendo os estudos realizados para as faixas de pH 2,0 e 5,0. Foi verificado que o número kappa e a viscosidade da polpa decrescem com o aumento da carga de peróxido e de molibdênio (até 100 ppm Mo), sendo a queda de viscosidade mais acentuada para o pH 2,0 (Figuras 15 e 16).

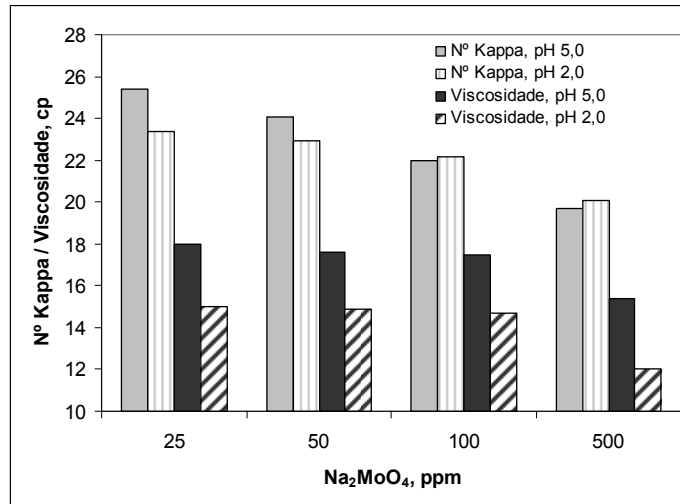


Figura 15 – Efeito da carga de molibdato no número kappa e na viscosidade da polpa tratada com o sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mo. (Nº. Kappa da polpa marrom de 29,0 e viscosidade 20,1. Condições do estágio: 12% consistência, 85°C, 2,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,4% DTPA, 2 horas) (KUBELKA *et al.* 1992).

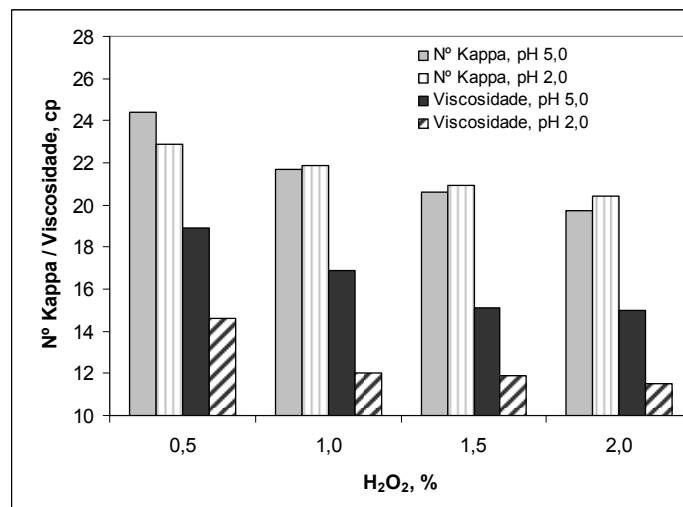


Figura 16 – Efeito da carga de peróxido no número kappa e na viscosidade da polpa tratada com o sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mo (Nº. Kappa da polpa marrom de 29,0 e viscosidade 20,1. Condições do estágio: 12% consistência, 85°C, 500ppm de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 0,4% DTPA, 2 horas) (KUBELKA *et al.* 1992).

MOUNTEER *et al.* (1991) avaliaram os mesmos parâmetros para o branqueamento com polpas de eucaliptos em pH 2,5 (Figura 17). Foi

observada uma redução contínua do número kappa à medida que se aumentou a carga de molibdênio e de peróxido. Em relação à viscosidade, foi observado um aumento em relação ao estágio de peróxido ácido sem a presença de catalisador (0 ppm molibdato), sendo este valor estabilizado após 100ppm de molibdênio.

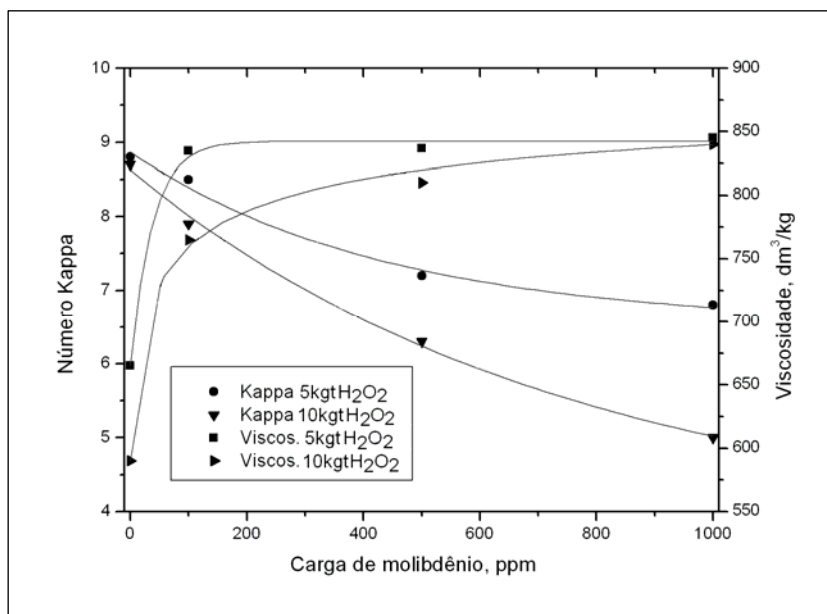


Figura 17 – Efeito das cargas de molibdato e de peróxido no número kappa e na viscosidade da polpa tratada com o sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mo (valores medidos após estágio E<sub>0</sub>). (Condições do estágio de peróxido ácido: 10% consistência, 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70°C, pH 2,5 e 60 minutos) (MOUNTEER *et al.* 1991).

SUESS *et al.* (2004) avaliaram a influência da carga de molibdênio em relação a ganho de alvura. Foram realizados estudos avaliando a utilização do estágio de peróxido ácido ativado em comparação com o estágio de peróxido convencional para o branqueamento de polpa sulfito. Observou-se um ganho pronunciado de alvura em pequenas quantidades de molibdênio (10 ppm), sendo os máximos ganhos de alvura alcançados com cargas de Mo de 50-100 ppm.

JÄKÄRÄ e PATOLA (1995) estudaram o efeito do pH durante o estágio de peróxido de hidrogênio em meio ácido, ativado com o silicomolibdato. Foi observado que valores de pH entre 3,5 e 5,0 resultaram



numa melhor seletividade. Para valores de pH abaixo de 3,5, foram verificadas altas eficiências de deslignificação e baixas seletividades, enquanto para valores de pH acima 6,0, o processo se mostrou completamente ineficiente. KANG *et al.* (1998) concluíram que o aumento de temperatura resulta numa redução linear do número kappa, com conseqüente aumento da alvura e redução da viscosidade (Quadro 2).

Quadro 2 – Efeito da temperatura no estágio P<sub>Mo</sub>

Temperatura, °C	Nº. Kappa	Alvura, %ISO	Viscosidade, mPa.s
60	8,7	48,6	23,0
70	7,7	49,6	22,1
80	6,7	50,0	21,1
90	5,6	52,3	19,5

Fonte: KANG *et al.* (1998)

Polpa kraft *softwood* pré-O<sub>2</sub>, tratada com DTPA, Kappa e viscosidade da polpa pré-O<sub>2</sub>: 12,2 e 24,1mPa.s. Condições do estágio P<sub>Mo</sub>: 12% consistência; 500ppm de Mo; 1,5%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2,0%H<sub>2</sub>NCN; 0,1% MgSO<sub>4</sub>; pH 6,0 e 2 horas

Em relação ao destino do molibdênio, foi observado por SUESS *et al.* (2004) que a maior porção do molibdênio está presente no filtrado ácido na forma de ânion molibdato (96,5 ±4,5%), explicado pela alta solubilidade do molibdato sob condições ácidas. Estudos realizados por HÄMÄLÄINEN *et al.* (2003) indicam que a quantidade de molibdênio presente no filtrado não causa danos significativos ao sistema de efluentes e nem ao sistema de recuperação, uma vez que a quantidade utilizada de molibdênio no estágio é baixa (níveis catalíticos). Além disso, o filtrado deste estágio pode ser reutilizado no próprio estágio com a finalidade de repor a perda do molibdênio.

KUBELKA *et al.* (1992) determinaram também que a descarga de pequenas quantidades de molibdênio não causa sérios problemas ambientais, devido à abundância relativa de Mo no meio ambiente. Por exemplo, se a planta de branqueamento descarrega 20 m<sup>3</sup>/t de efluente para a estação de tratamento, uma descarga de 4g/t de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ou 1,86g/t de Mo resulta numa concentração de apenas 93ppb de Mo. Sendo este valor diluído no fluxo de recebimento da estação, esta concentração seria ainda

menor, atingindo níveis encontrados nas fontes de água naturais. Traços de molibdênio são essenciais ao meio ambiente. No Quadro 3 estão avaliados os dados para toxicidade que indicam os níveis de tolerância para peixes, *Daphnia*, lodo ativado e mamíferos.

Quadro 3 – Ecotoxicidade dos compostos de molibdênio

Espécie ou meio	Composto de molibdênio	Toxicidade
Peixe de água doce	Molibdato de sódio dihidratado	LC <sub>50</sub> (96h) Pinephales pranelas, 7630mg/L
		LC <sub>50</sub> (96h) Lepomis macrochirus, 6790mg/L
		LC <sub>50</sub> (96h) Onchorhynchus mykiss, 7340mg/L
		LC <sub>50</sub> (96h) Ictalurus punctatus, >10000mg/L
	Dimolibdato de amônio	LC <sub>50</sub> (48) Lepomis macrochirus, 157mg/L
		LC <sub>50</sub> (48h) Onchorhynchus mykiss, 135mg/L
Trióxido de molibdênio (puro)	LC <sub>50</sub> (48) Lepomis macrochirus, >87<120mg/L	
	LC <sub>50</sub> (48h) Onchorhynchus mykiss, >65<87mg/L	
Daphnia	Molibdato de sódio dihidratado	LC <sub>50</sub> (96h), 3940mg/L
Espécies de água salgada	Molibdato de sódio dihidratado	LC <sub>50</sub> (96h) camarão misidáceo, 3997mg/L
		LC <sub>50</sub> (96h) Cyprinodon variegatus, 6590mg/L
		LC <sub>50</sub> (96h) camarão rosa, 3997mg/L
		EC <sub>50</sub> (96h) ostra americana, 3526mg/L
	Molibdato de amônio	LC <sub>50</sub> (48h) caranguejo marinho costeiro, 1018mg/L como Mo
Lodo ativado	Molibdato de sódio dihidratado	Sem efeito em níveis > 2552mg/L
Lodo anaeróbico	Molibdato de sódio dihidratado	Sem efeito em níveis > 2552mg/L
Mamíferos	Trióxido de molibdênio (puro)	LD <sub>50</sub> oral-SD ratos 2,73g/kg
	Trióxido de molibdênio (técnico)	LD <sub>50</sub> oral-SD ratos 6,66g/kg
	Molibdato de sódio	LD <sub>50</sub> ipr-Mus 344mg/kg
	Disulfeto de molibdênio	Sem efeito, oral-SD ratos >15g/kg

Fonte: VAN RIPER e GILLILAND, (1990)

## 2.5. Branqueamento com peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um reagente efetivo na eliminação de grupos carbonilas e estruturas quinonóides, produzindo polpas com baixa reversão de alvura e causando baixo impacto ambiental durante o branqueamento.

Durante o branqueamento, o peróxido de hidrogênio gera, em meio alcalino, o ânion hidroperóxido ( $\text{HOO}^-$ ), que apresenta um comportamento oxidante altamente seletivo, sendo efetivo na remoção de estruturas da lignina residual constituídas por quinonas e carbonilas, através da adição nucleofílica. O ataque do ânion hidroperóxido às estruturas de quinonas leva à abertura do anel e à fragmentação de cadeias laterais olefínicas da lignina, dando origem a carbonilas. Em ambas as reações, ocorrem eliminação de uma hidroxila e produção de intermediários instáveis de oxirano, podendo gerar, como produto final, os ácidos carboxílicos, que facilitam a solubilização da lignina residual (Figura 18) (GIERER, 1982). Conforme GELLERSTEDT *et al.* (1996), a oxidação da lignina com o peróxido de hidrogênio ocasiona a eliminação dos grupos cromóforos, resultando em aumento da alvura final da polpa. A maioria dos grupos carboxílicos formados está ligada ao carbono 1 do anel aromático degradado.

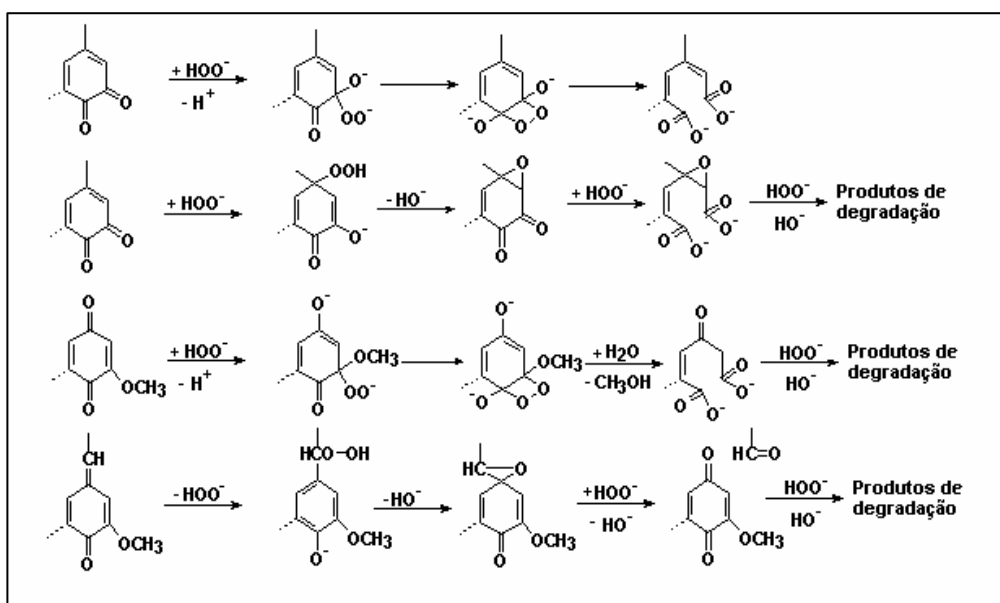


Figura 18 – Oxidação de estruturas de enonas por ânion hidroperóxido (GIERER, 1982).

Durante o estágio com peróxido de hidrogênio, é necessário um controle rigoroso de pH e da temperatura, uma vez que o peróxido tende a ser decomposto gerando radicais hidroxilas que atacam a celulose, danificando sua estrutura e diminuindo suas propriedades físicas. Esta

reação de decomposição é catalisada pela presença de íons metálicos na polpa (Figura 19) (COLODETTE *et al.* 1988; COLODETTE e DENCE, 1989). Desta forma, a presença de íons metálicos na polpa ocasiona duas conseqüências negativas durante o branqueamento com peróxido: (1) diminuição da concentração de peróxido disponível para reações de branqueamento; e (2) formação de novas estruturas cromóforas pela ação de intermediários radicalares (YANG e NI, 2000).

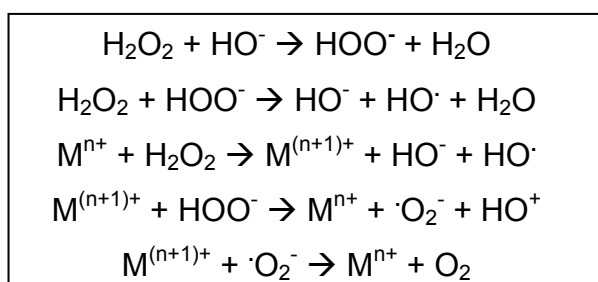


Figura 19 – Decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons metálicos (COLODETTE e DENCE, 1989).

Durante o estágio com peróxido, ocorrem reações radicalares com os carboidratos, semelhantes às que ocorrem no estágio de deslignificação com oxigênio. Conseqüentemente, a utilização de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se torna uma alternativa viável visando melhorar a seletividade do processo, além de reduzir a decomposição do peróxido pelos íons metálicos de transição (COLODETTE *et al.* 1989).

O sulfato de magnésio reage com álcali (hidróxido de sódio), *in situ*, produzindo o hidróxido de magnésio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , que inativa os íons dos metais de transição na polpa, encapsulando-os. Dentre os íons metálicos, os mais prejudiciais são Fe, Mn e Cu, que, por reações catalíticas, produzem espécies radicalares que atacam a cadeia de celulose e, conseqüentemente, reduzem sua viscosidade (THAKORE *et al.* 2005).

Os íons de magnésio podem também estabilizar a celulose contra a degradação alcalina iniciada por grupos oxidados do tipo carbonila. O magnésio tem a capacidade de formar um complexo carboidrato-metálico estável com estas ligações carbonilas fracas, assim prevenindo a quebra polimérica.

Atualmente, devido à elevação do custo do hidróxido de sódio no mercado, novos estudos estão sendo realizados na utilização direta de hidróxido de magnésio. O hidróxido de magnésio é, freqüentemente, utilizado como fonte de álcali para ajuste do pH de efluentes ácidos e precipitação de metais para tratamento de efluentes industriais. Por outro lado, ele funciona como tampão e é de manuseio fácil e seguro (GIBSON e WAJER 2003).

Industrialmente, o  $Mg(OH)_2$  vem sendo utilizado como aditivo ao branqueamento de polpa mecânica com peróxido de hidrogênio. A vantagem deste produto em relação ao NaOH é o fato de ser uma base mais fraca, agindo como um agente tampão, trazendo múltiplos benefícios ao processo de produção de celulose, incluindo menor carga de DQO ao efluente, menores custos de reagentes e menor lixo iônico carregado com a polpa branqueada (YU *et al.* 2004).

Em comparação com o NaOH, o hidróxido de magnésio tem menor solubilidade em água, no entanto, nas condições de branqueamento de polpa química, o hidróxido de magnésio apresenta solubilidade suficiente. Na presença de peróxido de hidrogênio, a dissociação do hidróxido de magnésio é facilitada, pois o peróxido consome íons hidroxila e o hidróxido de magnésio se dissocia continuamente em íons magnésio e íons hidroxilas. Assim sendo, o hidróxido de magnésio tem o ânion e o cátion funcionais, já que o cátion funciona como protetor dos carboidratos. Em base de peso seco, 0,73kg de hidróxido de magnésio é equivalente quimicamente a 1 kg de NaOH; enquanto 0,48kg de hidróxido de magnésio fornece quantidade equivalente de íons de magnésio correspondente a 1kg de sulfato de magnésio (GIBSON e WAJER 2003). Desta forma, o  $Mg(OH)_2$  pode substituir totalmente o sulfato de magnésio e, parcialmente, o hidróxido de sódio, durante o branqueamento com peróxido.

A aplicação do hidróxido de magnésio no branqueamento de polpa química é feita nos estágios de extração alcalina reforçadas com peróxido e ou oxigênio ( $E_p$  e  $E_{op}$ ) e no estágio final de branqueamento com peróxido de hidrogênio (P).

Recentemente, GIBSON e WAJER (2003) demonstraram o potencial de substituição do NaOH por hidróxido de magnésio nos estágios  $E_{op}$  e  $E_p$

da seqüência  $D_0E_{op}D_1E_pD_2$ , para polpas de fibra longa, com eliminação completa do uso de sulfato de magnésio. Foi observado que esta substituição não afetou a viscosidade da polpa e a demanda oxidante da seqüência para alvuras de 90% ISO (Quadro 4). Foi observado também uma redução de 11% da matéria orgânica destinada à estação de tratamento de efluentes.

Quadro 4 – Alvura e viscosidade do estágio  $E_{op}$  e D final, para substituição de 25 e 50% de NaOH por  $Mg(OH)_2$

	$E_{OP}$ Alvura, %ISO	$E_{OP}$ Viscosidade, cP	$D_2$ Alvura, %ISO	$D_2$ Viscosidade, cP
<b>Referencia</b>	62,1	27,8	90,8	16,5
<b>25% <math>Mg(OH)_2</math></b>	60,1	28,6	90,5	17,5
<b>50% <math>Mg(OH)_2</math></b>	59,7	29,3	89,9	18,6

Fonte: GIBSON e WAJER, (2003)

Polpa de coníferas, Seqüência:  $D_0E_{op}D_1E_pD_2$

THAKORE *et al.* (2005) relatam uma experiência industrial numa fábrica canadense em que 25% do NaOH e 100% do sulfato de magnésio foram substituídos por hidróxido de magnésio, não se observando variações da alvura final da polpa, com diminuição do custo do branqueamento. YU *et al.* (2004) relatam que a substituição de NaOH por hidróxido de magnésio no branqueamento de pastas mecânicas reduz os riscos de incrustações por oxalato de cálcio, pois o oxalato produzido é principalmente do tipo magnésio, mais solúvel que aquele produzido pelo cálcio. ULMGREN e RADESTROM (1999) observaram que a solubilidade do oxalato de magnésio é 100-1000 vezes maior que a do oxalato de cálcio, sob uma mesma condição experimental. Uma outra possibilidade para a formação do oxalato mais solúvel está relacionada ao magnésio, que, em conjunto com o cálcio, forma co-produtos com oxalato, por exemplo,  $Mg(C_2O_4)_2$ , cuja solubilidade é superior à do  $CaC_2O_4$ . É possível que os íons de magnésio promovam a formação dos oxalatos de cálcio di- e tri- hidratados em detrimento do monohidrato que é muito mais insolúvel.

### 3. Referências Bibliográficas

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

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

ARGYROPOULOS, D.S.; SUCHY, M.; AKIM, L. Nitrogen-centered activators of peroxide-reinforced oxygen delignification. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 43, n.5, p. 1200-1205, 2004.

BEGNOR-GIDNERT, E.; TOMANI, P.E.; DAHLMAN, O. Influence on pulp quality of conditions during the removal of hexenuronic acids. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 13, n.4, p. 310-316, 1998

BRASILEIRO, L. B.; **A utilização de peroxiácidos no branqueamento e na deslignificação de polpas kraft**. 1999. 258 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

CHEN, S.; LUCIA, L.A. Fundamental insight into the mechanism of oxygen delignification of kraft pulp: The influence of a novel carbohydrate protective system. **Cellulose Chemistry and Technology**, v.36, n.3-4, p. 339-351, 2002.

COLODETTE J.L.; ROTHENBERG, S. DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part I: Hydrogen peroxide stability in the absence of stabilizing systems. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.14, n.6, p. J126-J132, 1988.

COLODETTE J.L.; DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part IV: The effect of Transition Metals in Norway Spruce TMP on hydrogen peroxide stability. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.15, n.3, p. J79-J83, 1989.

COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J. L.; BATISTA, J. C. Efeito de aditivos na deslignificação com oxigênio de polpa kraft de eucalipto. 22º Congresso Anual de Celulose e Papel - ABTCP **Anais...** São Paulo, Brasil. p. 217-236, 1989.

COLODETTE, J.L.; SOUZA, C.B., MOUNTEER, A.H., CAMPOS, A.S. Aumentando a seletividade e eficiência no branqueamento com oxigênio pelo uso do metanol. **O Papel**, v 54, n. 4, p.26-36, 1993.

COUCHARRIERE, C.; MORTHA, G.; LACHENAL, D.; BRIOIS, L.; LARNICOL, P. Rationalization of the use of TAED during activated peroxide delignification and bleaching. Part I: Kinetic model. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.28, n.10, p. 332-340, 2002.

COUCHARRIERE, C.; MORTHA, G.; LACHENAL, D.; BRIOIS, L.; LARNICOL, P. Rationalization of the use of TAED during activated peroxide delignification and bleaching. Part II: Bleaching optimization. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.30, n.2, p. 35-41, 2004.

DENCE C.W.; REEVE, D.W. Section IV: The Technology of Chemical Pulp Bleaching. Chapter 1: Oxygen Delignification. Dence, C.W. and Reeve, D.W. **Pulp Bleaching – Principles and Practice**. Tappi Press. Atlanta, Georgia. p. 213-239, 1996.

ECKERT, R. C. Delignification and bleaching process and solution for lignocellulosic pulp with peroxide in the presence of metal additives. **Canadian Patent 1129161**, 1982.



ERICSSON, B.; LINDGREN, B.O.; THEANDER, O. Factors influencing the carbohydrate degradation under oxygen-alkali bleaching. **Svensk Pappertidning**, v. 22, n. 11, p. 757-756, 1971.

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

GELLERSTEDT, D; LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexeneuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, v. 294, p. 41-51, 1996.

GELLERSTEDT, G.; GÄRTNER, A.; HEUTS, L. The chemistry of peroxide bleaching of kraft pulp fibers. In: International Pulp Bleaching Conference, 1996, Washington, D.C. **Proceedings... et al.** Washington, D.C.: TAPPI, 1996, p. 505-508, 1996.

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

GIBSON, A. and WAJER, M. The use of magnesium hydroxide as an alkali and cellulose protector in chemical pulp bleaching **Pulp Paper and Canada**, v. 104, n. 11, p. 28-32, 2003.

GIERER J. The chemistry of delignification. Part II: A general concept. **Holzforschung**, v. 36, p. 55-64, 1982.

GOMES, M.G.; MOKFIENSKI, A.; MOUNTEER, A.; COLODETTE, J.L. Can lignin precipitate during kraft pulping and washing? In: 11<sup>th</sup> ISWPC International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. **Proceedings...** Nice, France. p. 337-340, 2001.

HÄMÄLÄINEN H.; PARÉN, A.; JÄKÄRA, J.; FANT, T. Mill-scale application of a molybdate-activated peroxide delignification process in ECF and TCF production of softwood and hardwood kraft pulps. IN: 12<sup>TH</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, **Proceedings...** Madison-Wisconsin - USA, p. 81-84, 2003.

HEIKKILÄ, M.; RÄSÄNEN, E.; STENBERG, H.; VUORINEN, T. Competing electrophilic and nucleophilic reactions of peracids. IN: International Pulp Bleaching Conference **Proceedings...** Helsinki, Finland, p. 139-144, 1998.

HENRICSON, K. AHL Stage – A new bleaching stage for kappa reduction and metal profile control. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Proceedings...** Orlando, p. 9-13, 1997.

IIJIMA, J. F.; TANEDA, H. Effects of several factors on medium consistency oxygen delignification. International Pulp Bleaching Conference. **Proceedings...** Washington D.C., p. 403-409, 1996

JACOBSON, B.; LINDBLAD, P.; NILVEBRANT, N. Lignin reactions affect of ozone on carbohydrate International Pulp Bleaching Conference: Production of Bleached Chemical Pulp in the Future **Proceedings...** Stockholm, Sweden, v.2, p. 45-58, 1991.

JÄKÄRÄ, J.; PATOLA, J. The use of activated peroxide in ECF and TCF bleaching of kraft pulp. **Proceedings...** IN: International Non Chlorine Bleaching Conference, 1995, Amelia – Island, March 5-9, 14-2, 1995.

JÄKÄRÄ, J.; PARÉN, A.; NYMAN, J. Production and use of different peracids in chemical pulp bleaching **Paperi Ja Puu – Paper and Timber** v.80, n. 4, p. 281 – 287, 1998.

JASCHINSKI, T.; PATT, R. Effects of polypyridines as peroxide activators in TCF bleaching of kraft pulps. Tappi Pulping Bleaching Conference **Proceedings...** Helsinki, Finland, p. 417 - 422, 1998.

JÄÄSKLÄINEN, A.-S.; POPPIUS-LEVLIN, K. Carbohydrates in peroxyacetic acid bleaching. IN: International Pulp Bleaching Conference **Proceedings...** Helsinki, Finland, p.423-428, 1998.

JOUTSIMO, O.; VUORENVIRTA, K.; FUHRMANN, A. Leaching phenomena in pulp – with and without oxygen delignification. TAPPI International Pulp Bleaching Conference **Proceedings...** Portland, Oregon, USA. 10 p., 2002.

KANG, G.J.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A. R. P. Activator assisted H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> delignification **Proceedings...** International Pulp Bleaching Conference, Poster Presentations, v. 2, Helsinki 1-5 June, p.461-465, 1998.

KANG, G. J.; NI, Y The formation of peracetic acid and its impact on peroxide bleaching of mechanical pulps IN: 11<sup>th</sup> ISWPC International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. **Proceedings...** Nice, France, v. 1, .p. 351-355, 2001.

KANG, G. J.; MALEKIAN A.; NI, Y. Formation of peracetic acid from peroxide and pentaacetyl glucose to active oxygen delignification. **Tappi Journal**, v. 3, n. 1, p. 19-22, 2004.

KHAM, L.; BIGOT, Y. L.; DELMAS, M.; AVIGNONM, G. Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acids and peroxyacids. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 1, p. 9-15, 2005.

KUBELKA, V.; FRANCIS, R.C.; DENCE, C.W. Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by molybdate **Journal Pulp and Paper Science**, v.18, n.3, p. J108-J114, 1992.

LJUNGGREN, S. C.; JOHANSSON, E. C. Reaction kinetics of lignin structures during oxygen bleaching – effects of solvents, oxygen pressure and pH. International Oxygen Delignification Conference, **Proceedings...** San Diego, California, USA. p. 125-132, 1987.

MAXIMOVA, N.; STENIUS, P. Lignin uptake cellulose fibres from aqueous solutions, TAPPI International Pulp Bleaching Conference **Proceedings...** Portland, Oregon, USA, 13 p., 2002.

MIMOUN H. The role peroxymetallation in selective oxidative processes **Journal Molecular catalysis**, n.7, p. 1- 29, 1980.

MOUNTEER A. H., COLODETTE, J. L., CAMPOS, A. S., GOMIDE J. L. Bleaching of eucalypt kraft pulp to 90 ISO in short sequences without molecular chlorine. IN. Production of Bleached Chemical Pulp in the Future - International Pulp Bleaching Conference, **Proceedings...** Stockholm, Sweden, 1991, v. 3 p. 83-102, 1991.

NGUYEN, K.L.; LIANG, H. Kinetic model oxygen delignification. Part 1 - effect of process variables. **Appita Journal**, v. 55, n. 2, p. 162-165, 2002.

POPPIUS, K.; LAAMANEN, L.; SUNDQUIST, J.; WARTIOVAARA, I.; KAULIOMÄKI, S. Bleached pulp by peroxyacid / alkaline peroxide delignification. **Paperi Ja Puu – Paper and Timber**, v. 68, n.2, p. 87-92, 1986.

RATNIEKS, E.; FOELKEL, C.; SACON, V.; SAUER, M. Improved Eucalyptus Pulp Bleachability Via High Temperature Acid Treatment, Proceedings, 30º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP **Anais...** São Paulo, Brasil, 1997, p. 91-98, 1997.

SANTOS, C.A., CALDAS, P.G., Incrustação com Carbonato de Cálcio no Branqueamento. A experiência da Bahia Sul Celulose, 30º Congresso Anual de Celulose e Papel - ABTCP **Anais...** São Paulo, Brasil, p. 99-113, 1997.

SHACKFORD, L.; SULLIVAN, D. P.; MILLER, W. J.; SANTOS, C. A.; COLODETTE, J. L. Otimização da tecnologia de deslignificação com oxigênio. 2º seminário de deslignificação Otimização da tecnologia de deslignificação com oxigênio, **Anais...** São Paulo, Brasil, p. 1-15, 1999.

SILTALA, M., WINBERG, K., ALENIUS, M., HENRICSON, K., LÖNNBERG, B., KESKINEN, N., Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCFz bleaching of kraft pulp. International Pulp Bleaching Conference **Proceedings...** Helsinki, Finland, p. 279-287, 1998.

SILVA, M. R. **Estudo laboratorial e industrial do estágio de hidrólise ácida no branqueamento de polpa kraft de eucalipto** 2001. 120 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SUCHY M, ARGYROPOULOS D. S. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. **Tappi Journal**, v.1, n.2, p. 1-18, 2002.

SUNDIN, J.; HARTLER, N. Precipitation of lignin during pulp washing. Tappi Pulping Conference **Proceedings...** Montreal, Quebec, Canada. p. 219-227, 1998.

SUESS, H. U.; SCHMIDT, K.; DEL GROSSO, M. Options to improve TCF-bleaching of sulfite pulp. **Appita Journal**, v. 57, n.5, p. 361-366, 2004.

SUNDMAN, G. I. J. **Molybdenum - and tungsten - catalyzed reactions of acid hydrogen peroxide with kraft lignin model compounds and enzymatically - liberated kraft lignin**. Ph. D. Thesis, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse - New York, 1988.

SWERN, D. Chapter VI: Organic Peroxy Acids – Preparation, Properties and Structure SWERN, D. **Organic Peroxides**. WILEY-INTERSCIENCE, New York, 1970, v. 1, p. 313-474.

THAKORE, A.; OEI, J.; RINGROSE, B.; GIBSON, A.; WAJER, M. The use magnesium hydroxide as a cost effective cellulose protector in the pressurized alkaline peroxide ( $E_{op}$ ) bleaching stage **Pulp Paper Canada** v. 106, n. 5, p. 46-49, 2005.

ULMGREN, P.; RADESTRÖM, R. Solubility of calcium oxalate in the presence of magnesium ions, and solubility of magnesium oxalate in sodium chloride medium. **Nordic Pulp and Paper Research** v. 14, n.4 p. 330-335, 1999.

VAN RIPER, G. G.; GILLILAND, J. C. Volume A 16: Magnetic Materials to Mutagenic Agents. Chapter 11: Environmental Aspects. Elvers, B; Hawkins, S and Schulz, G. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry** VCH. Florida. USA. 1990. p. 691-692.

VICENT, A.H.D.; NGUYEN K.L., MATHEWS, J.F. Kinetics of oxygen delignification of eucalypt kraft pulp. **Appita Journal**, v.47, n.3, p. 217-220, 1994.

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

WHITE, B. Carbon dioxide on pulp during washing in the minimum impact mill. Tappi Pulping Washing Symposium, **Proceedings...** p. 53-56, 1996.

YANG, W.; NI, Y. Oxygen formation during peroxide bleaching of a thermomechanical pulp and its relationship to bleaching performance. In: 86<sup>e</sup> CONGRÉS ANNUEL de PAPTAC, 86<sup>th</sup> ANNUAL MEETING, Book C, 3 Février 3, 2000, **Proceedings...** Montreal, QC.: 2000, C125-C129.

YU, L.; RAE, M.; NI, Y. Formation of oxalate form the Mg(OH)<sub>2</sub> – Based peroxide bleaching of Mechanical pulps **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.24, n.4, p. 341-355, 2004.

YUAN, Z.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A.R.P. Kinetics of Peracetic Acid Decomposition. Part I: Spontaneous Decomposition at Typical Pulp Bleaching Conditions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.75, p. 37-41, 1997.

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

## **Capítulo 1**

### **Melhorias na Deslignificação com Oxigênio**

#### **RESUMO**

Polpas kraft de eucalipto originadas de processos de polpação modificados modernos contêm quantidades muito elevadas de ácidos hexenourônicos que não reagem com o oxigênio. Por isso, a deslignificação com oxigênio apresenta baixa eficiência em fábricas modernas, e a tendência é de que piore ainda mais com o passar dos anos, já que condições de cozimento cada vez mais suaves estão sendo utilizadas e mais ácidos hexenourônicos estão permanecendo nas polpas marrons. Atualmente, em fábricas modernas de polpa kraft de eucalipto, a eficiência da deslignificação com oxigênio raramente excede os 30%, sendo a eficiência esperada de 40-60%. Portanto, a forma de operar esta etapa precisa ser alterada frente ao novo cenário. Neste estudo, foram avaliadas algumas técnicas visando melhorar a eficiência da deslignificação com oxigênio que incluíram: (1) elevação da carga de álcali e da temperatura de reação acima de valores normais e (2) uso de aditivos. O impacto dessas alterações na branqueabilidade da polpa e o custo total do branqueamento foram determinados, utilizando-se a

seqüência Oa/(Ze)DP. Concluiu-se que o aumento da temperatura de reação dos convencionais 100 °C para 115 °C reduziu o número kappa da polpa em aproximadamente duas unidades, aumentando a eficiência da deslignificação com oxigênio, de 32 para 43%. Esse ganho de eficiência reduziu o custo do branqueamento pela seqüência Oa/ZeDP em cerca de R\$ 10,00/t polpa, sem prejuízo para a viscosidade final. Nenhum dos aditivos avaliados foi economicamente justificável, embora ganhos significativos de seletividade e queda de viscosidade tenham sido alcançados com o uso do magnésio e do metanol.



## ABSTRACT

Eucalyptus kraft pulps originated from modern processes of pulp reduction contain very elevated quantities of hexenuronic acids that do not react with oxygen. Because of this, the oxygen delignification shows low efficiency in modern mills and, the tendency is that it gets even worse as the years go by, since the more mild cooking conditions are being used and more hexenuronic acids are staying in the unbleached pulps. Nowadays, in the eucalyptus kraft pulps modern mills, the delignification efficiency with oxygen rarely exceed the 30%, being the expected efficiency of 40-60%. Therefore, the way to operate this stage has to be altered due to the new scenario. In this study, some techniques were evaluated trying to improve the oxygen delignification efficiency, which included: (1) alkali and temperature load elevation above the normal values and (2) additive use. These alterations impact in the pulp bleaching and the bleaching total costs were determined using the Oa/(Ze)DP sequence. It was concluded that the increase of the reaction temperature of the 100°C conventional to the 115°C reduced the kappa pulp number in approximately two units, increasing the oxygen delignification efficiency, from 32 to 43%. This efficiency gain reduced the bleaching cost by the Oa/(Ze)DP sequence in about 10,00/t pulp, without damage to the final viscosity. None of the additives evaluated were economically justified, although significant gains in the selectivity and viscosity loss were achieved with the magnesium and methanol use.

## 1. INTRODUÇÃO

A remoção da lignina é monitorada através da redução do número kappa (ALA-KAILA e REILAMA, 2001; JOUITSIMO *et al.* 2002). A redução de 40-60% do número kappa que ocorre na deslignificação com oxigênio se deve, principalmente, à retirada de lignina fenólica não condensada da polpa. Os outros 50-60% do número kappa são constituídos de ácidos hexenourônicos, lignina fenólica condensada e lignina não fenólica.

Polpas kraft de eucalipto originadas de processos de polpação modificados modernos contêm quantidades muito elevadas de ácidos hexenourônicos que não reagem com o oxigênio. Por isso, a deslignificação com oxigênio apresenta baixa eficiência em fábricas modernas e a tendência é de que piore ainda mais com o passar dos anos, já que condições de cozimento cada vez mais suaves estão sendo utilizadas, e mais ácidos hexenourônicos estão permanecendo nas polpas marrons. Atualmente, em fábricas de polpa kraft de eucalipto modernas, a eficiência de deslignificação com oxigênio raramente excede ao 30%, sendo que 40-60% seria o esperado. Portanto, a forma de operar esta etapa precisa ser alterada em função do novo cenário.

As alternativas disponíveis para melhorar a eficiência da deslignificação incluem o uso de alguns aditivos potencialmente capazes de reduzir a energia de ativação e a seletividade da reação do oxigênio com a

lignina. Recentemente, foi sugerido o uso de compostos nitrogenados, 1-10-fenantrolina e tetra acetila etileno-diamina (TAED), penta-acetato de glicose (PAG), além de alguns álcoois já estudados no passado.

A utilização de metanol na deslignificação por oxigênio reduz a taxa das reações radicalares, principalmente pelo radical hidroxila, que danificam os carboidratos da polpa. De acordo com JACOBSON *et al.* (1991), o metanol age como capturador (“*scavenger*”) de radicais livres. COLODETTE *et al.* (1993) observaram efeito positivo do metanol na seletividade da deslignificação por oxigênio, porém não verificaram ganhos significativos na eficiência da reação.

O uso de compostos nitrogenados aromáticos heterocíclicos, como aditivos à deslignificação por oxigênio, tem sido relatado por ARGYROPOULOS *et al.* (2004) e JASCHINSKI e PATT, (1998). Por exemplo, o uso da 1,10-fenantrolina aumentou, significativamente, a eficiência do processo em duplo estágio, quando se adicionou a 1,10-fenantrolina no segundo estágio. O mecanismo envolve, aparentemente, a formação de ânion superóxido a partir da 1,10-fenantrolina, dos peróxidos gerados na deslignificação com oxigênio ou adicionados e dos metais de transição presentes na polpa marrom.

A utilização de TAED no estágio de oxigênio pode conduzir à geração *in situ* de ácido peroxiacético, a partir da reação do TAED com peróxidos gerados durante a deslignificação com oxigênio (SUCHY e ARGYROPOULOS, 2002; COUCHARRIERE *et al.* 2002; COUCHARRIERE *et al.* 2004). COUCHARRIERE *et al.* (2004) observaram que a deslignificação na presença de TAED é mais efetiva em temperaturas de 60 e 80°C, decrescendo substancialmente com a elevação da temperatura, causada pela decomposição do ácido peroxiacético formado.

A eficiência da deslignificação por oxigênio pode ser melhorada também pela adequada otimização das variáveis operacionais do processo que incluem tempo, temperatura, carga de álcali, carga de oxigênio, consistência, pressão de reação etc. (IIJIMA e TANEDA, 1996; ARGYROPOULOS e LIU, 2000; ZOU *et al.* 2000; NGUYEN e LIANG 2002; VAN HEININGEN *et al.* 2003). IIJIMA e TANEDA (1996) observaram que a taxa de deslignificação é diretamente proporcional ao aumento da carga de

álcali, ocorrendo este aumento de forma mais linear até 2,0% de NaOH. A eficiência de deslignificação cresce linearmente com o aumento da temperatura. COLODETTE *et al.* (1989) observaram que, para polpas de fibras curtas, ocorre aumento de 15% na taxa de deslignificação, quando a temperatura é elevada de 90 para 110°C.

Neste estudo, foram avaliadas algumas técnicas visando melhorar a eficiência da deslignificação com oxigênio que incluíram: (1) elevação da carga de álcali e da temperatura de reação acima de valores normais e (2) uso de aditivos. Determinaram-se também o impacto dessas alterações na branqueabilidade da polpa e o custo total do branqueamento, utilizando-se a seqüência Oa/(Ze)DP.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Material

Foram utilizadas polpas marrons industriais provenientes de madeira de *Eucalyptus* spp., cujas principais características são apresentadas no Quadro 1.1.

Quadro 1.1 – Caracterização das polpas marrons

Propriedades	Amostra A*	Amostra B**	Amostra C***
Alvura, %ISO	41,1	41,9	41,1
Nº. Kappa	14,2	14,3	16,2
Viscosidade, cP	44,1	59,5	72,7
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg ****	1244	1368	1452
HexA's, mmol/kg	59,2	58,3	63,4
Metais			
Fe, mg/kg	29,9	26,2	25,5
Cu, mg/kg	Não detectado (nd)	1,5	Não detectado (nd)
Mn, mg/kg	6,5	11,7	4,64
Ca, mg/kg	370	354	215,3
Mg, mg/kg	35	81	14,3

\* amostra utilizada para avaliação dos estágios O e (OP) com o aditivo metanol, sulfato de magnésio, fenantrolina e fenantrolina - Fe;

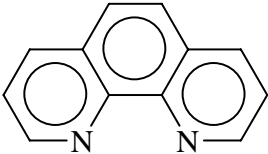
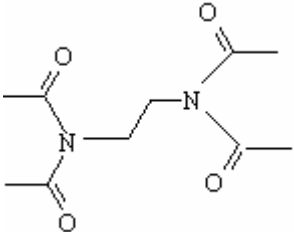
\*\* amostra utilizada para avaliação dos estágios O e (OP) com o aditivo TAED;

\*\*\* amostra utilizada para otimização das variáveis de temperatura e carga de álcali no estágio O;

\*\*\*\* transformação para viscosidade intrínseca:  $V \text{ (dm}^3\text{/kg)} = \text{LOG}(V(\text{cP})) * 954 - 325$   
(Norma Scan-CM 15:99 citado por SIHTOLA H *et al.* 1963)

Os aditivos utilizados, bem como suas características principais e cargas aplicadas na deslignificação por oxigênio estão descritos no Quadro 1.2. A aplicação dos aditivos foi realizada também na deslignificação por oxigênio reforçada com peróxido, estágio (OP).

Quadro 1.2 – Aditivos utilizados no estágio O e/ou (OP)

<b>Aditivos</b>	<b>Concentrações aplicadas no estágio</b>
H <sub>3</sub> C–OH Metanol	5,0; 10; 15 e 20kg/t
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O Sulfato de magnésio	2; 4 e 6kg/t puro; 4kg/t com 50 e 500ppm Cu
 1,10 – Fenantrolina	3kg/t e 3kg/t com 20 ppm Fe
Mo Molibdênio *	200 ppm
 TAED (Tetra acetila etileno-diamina)	250ppm e 5kg/t

\* Somente aplicado no estágio OP

## 2.2. Métodos

As condições utilizadas na deslignificação com oxigênio normal (O) e reforçada com peróxido (OP) estão descritas no Quadro 1.3. Durante o estágio, foram realizados estudos de otimização da temperatura (100 e 115°C) e da carga de soda (20; 25 e 30kg/t). Para a polpa pré-deslignificada com oxigênio a 115°C, foi realizado o branqueamento pela seqüência Oa/(Ze)DP, tendo sido analisadas a branqueabilidade e a qualidade final da polpa branqueada de 90%ISO a 92%ISO. As condições aplicadas nos estágios do branqueamento são descritas no Quadro 1.4.

Quadro 1.3 – Condições utilizadas no estágio O e (OP)

Condições	O	(OP)
Consistência, %	10	10
Temperatura, °C	100	100
Tempo, min	60	60
Pressão, Kpa	600	600
O <sub>2</sub> , kg/t	20	20
NaOH, kg/t	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	10

Quadro 1.4 – Condições utilizadas na seqüência a/(Ze)DP

Condições	a /	(Z	e)	D	P
Consistência, %	11	40	11	11	11
Temperatura, °C	60	25	60	85	85
Tempo, min	15	1	15	60	20+40
Pressão, kPa	----	----	----	----	250+0
O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----
NaOH, kg/t	----	----	11	----	4-11
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	11	----	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	1,5-12
O <sub>3</sub> , kg/t	----	5,5	----	----	----
Cl <sub>2</sub> O c/ Cl <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	16	----

### 2.2.1.Deslignificação com oxigênio (O)

O branqueamento com oxigênio foi realizado em um reator / misturador Quantum - Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 280 gramas de polpa absolutamente secas, sendo as condições gerais do branqueamento demonstradas no Quadro 1.3. 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, foi injetada a carga preestabelecida de NaOH ao sistema e aplicada a pressão de reação com O<sub>2</sub> até o valor desejado e pelo tempo predeterminado. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e COT. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com o equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

### **2.2.2. Deslignificação com oxigênio, reforçado com peróxido (OP)**

Esta etapa foi realizada em um reator / misturador Quantum - Mark V (reator de teflon), com amostras de 280 gramas de polpa absolutamente secas, sendo as condições gerais do branqueamento demonstradas no Quadro 1.3. As cargas de oxigênio, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio foram adicionadas ao reator depois de este ter atingido a temperatura preestabelecida. A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, sob agitação intermitente, e depois de completada a reação, a pressão foi aliviada, a polpa foi descarregada em uma caixa com peneira de 120 mesh e foram extraídos 300mL do licor residual para análise de pH e COT. Em seguida, a amostra foi lavada com o equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca, em temperatura ambiente.

### **2.2.3. Branqueamento com estágio ácido, ozônio em alta consistência e extração alcalina a/(Ze)**

O estágio ácido foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 280 gramas de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 1.4. Após a adição de água, para ajuste da consistência e suficiente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para ajuste do pH, a mistura foi massageada vigorosamente. Em seguida, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostaticado, sendo aí mantida pelo tempo de reação estabelecido. Depois de terminado o tempo de reação, a polpa foi centrifugada exaustivamente por volta de 30 minutos, até atingir consistência próxima a 40%. Em seguida, a polpa foi afofada num afofador laboratorial de aço inoxidável para ser aplicada no estágio posterior de ozônio em alta consistência. O branqueamento por ozônio em alta consistência foi realizado em um reator de vidro, com amostras de 25g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 1.4. A polpa já acidificada e afofada foi depositada num balão de vidro de 3000mL, adaptado a um evaporador rotatório. Um fluxo de ozônio de concentração conhecida foi passado através



da amostra, e o ozônio não consumido foi coletado em solução de KI 5% e titulado por iodometria. O ozônio consumido pela polpa foi calculado pela diferença entre o aplicado e o residual titulado. A polpa foi então posteriormente tratada com álcali nas condições apresentadas no Quadro 1.4. Terminada a reação, foi extraída uma amostra de licor para análise do pH residual e carbono orgânico total (COT). A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com o equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

#### **2.2.4. Branqueamento com dióxido de cloro (D)**

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 200g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 1.4. O licor de branqueamento contendo ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. A quantidade de ácido sulfúrico ou NaOH para controle do pH foi determinada em estudo prévio, com pequenas amostras de polpa. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, sendo aí mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH, COT e residual de dióxido de cloro.

#### **2.2.5. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)**

O branqueamento por peróxido de hidrogênio foi efetuado em reator REGMED com amostras de 25g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 1.4. Foram realizadas três cargas de peróxido, a fim de avaliar o valor de alvura de 90 a 92%ISO. O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi depositado no reator na consistência adequada e aquecido até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de MgSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e

NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com N<sub>2</sub> até o valor desejado. Após certo período preestabelecido sob agitação constante, o sistema foi despressurizado, deixando a reação ocorrer pelo tempo restante preestabelecido sob agitação. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH, COT e residual de peróxido. A polpa foi lavada com 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Após o estágio P, o pH da polpa foi corrigido para 5,5-6,0 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.3. Procedimentos Analíticos

Após a deslignificação por oxigênio, foram determinados o número kappa, a viscosidade, a alvura e o teor de ácidos hexenourônicos da polpa e os teores de matéria orgânica total (COT) dos filtrados. Após os vários estágios de branqueamento da seqüência Oa/(Ze)DP, foram também determinados o número kappa, a viscosidade, a alvura e o teor de ácidos hexenourônicos da polpa e os teores de matéria orgânica total (COT) dos filtrados. Após o estágio final P, foi determinada também a reversão de alvura da polpa.

As análises da polpa, dos licores residuais e dos filtrados de branqueamento foram realizadas conforme procedimentos e normas descritos no Quadro 1.5. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Quadro 1.5 – Procedimentos analíticos utilizados nos ensaios

Parâmetro Analisado	Metodologia
Número kappa	TAPPI T236 om-85
Viscosidade	TAPPI T230 om 94
Alvura	TAPPI T525 om 86
Ácidos hexenourônicos	VUORINEN <i>et al.</i> (1996).
Reversão de alvura	TAPPI um 200 → (4 h, 105 ± 3 °C, 0% UR, após condicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada)
Análise de Metais	SCAN-CM 38:96
COT do efluente	Standard Methods - 5310
Confecção das folhas	TAPPI T218 om-91
Titulação de soluções e residuais de reagentes do branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725
Titulação do ozônio	Iodometria

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

## 2.4. Análise estatística

Para avaliar o grau de associação entre as variáveis foram estimados e testados os coeficientes de correlações. O valor de p se refere ao nível de significância, enquanto r significa o coeficiente de correlação. Os resultados foram calculados para níveis de 5% de significância (95% de confiança). Para realização das análises estatísticas foi utilizado o *software* “*Statistica*”.

## 2.5. Cálculo do ganho de alvura; da eficiência de deslignificação; da seletividade; da queda de viscosidade; da remoção de HexA's e da reversão de alvura

Os valores encontrados para o ganho de alvura [Equação 1.1]; eficiência de deslignificação [Equação 1.2]; seletividade [Equação 1.3], queda de viscosidade [Equação 1.4] e remoção dos HexA's [Equação 1.5], realizados nos estágios de deslignificação com oxigênio convencional (O), reforçado com peróxido (OP), e nos estágios a/(ZE) e D foram determinados por meio das equações descritas a seguir:

$$GA(\%) = \frac{(A_f - A_i)}{(A_i)} \times 100 \quad \text{Equação 1.1}$$

Onde:

GA = ganho de alvura, %;

A<sub>i</sub> = alvura inicial, % ISO; e

A<sub>f</sub> = alvura final, % ISO.

$$E(\%) = \frac{(K_i - K_f)}{(K_i)} \times 100 \quad \text{Equação 1.2}$$

Onde:

E = eficiência de deslignificação, %;

K<sub>i</sub> = kappa inicial; e

K<sub>f</sub> = kappa final.

$$S = \frac{(\Delta K)}{\frac{(\Delta V)}{100 \text{ dm}^3 / \text{kg}}}$$

**Equação 1.3**

Onde:

S = seletividade;

$\Delta K$  = unidades removidas do número kappa; e

$\Delta V$  = unidades removidas da viscosidade,  $\text{dm}^3/\text{kg}$ .

$$QV(\%) = \frac{(V_i - V_f)}{(V_i)} \times 100$$

**Equação 1.4**

Onde:

QV = queda de viscosidade, %;

$V_i$  = viscosidade inicial,  $\text{dm}^3/\text{kg}$ ; e

$V_f$  = viscosidade final,  $\text{dm}^3/\text{kg}$ .

$$RH(\%) = \frac{(\text{HexA}' s_i - \text{HexA}' s_f)}{(\text{HexA}' s_i)} \times 100$$

**Equação 1.5**

Onde:

RH = remoção de ácidos hexenourônicos, %;

$\text{HexA}' s_i$  = teor de ácidos hexenourônicos inicial,  $\text{mmol}/\text{kg}$ ; e

$\text{HexA}' s_f$  = teor de ácidos hexenourônicos final,  $\text{mmol}/\text{kg}$ .

No estágio P final da seqüência de branqueamento a/(Ze)DP foi analisado também a reversão de alvura [Equação 1.6]

$$\Delta R_{457} = AD - OD$$

**Equação 1.6**

Onde:

$\Delta R_{457}$  = reversão de alvura, % ISO;

AD = alvura medida antes do envelhecimento, % ISO; e

OD = alvura medida após envelhecimento, % ISO.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados médios do uso de aditivos (metanol, sulfato de magnésio, 1,10-fenantrolina e TEAD) na deslignificação com oxigênio convencional (O) reforçada com peróxido (OP) e da variação da temperatura e carga de álcali no estágio (O) convencional. Também são apresentados resultados do impacto da temperatura de deslignificação por oxigênio na branqueabilidade da polpa pela seqüência de branqueamento Oa/(Ze)DP.

#### **3.1. Utilização de aditivos na deslignificação por oxigênio convencional (O)**

Os resultados experimentais, obtidos em duplicata, para a aplicação do metanol, sulfato de magnésio e 1,10-fenantrolina estão apresentados no Quadro A1, do Apêndice A.

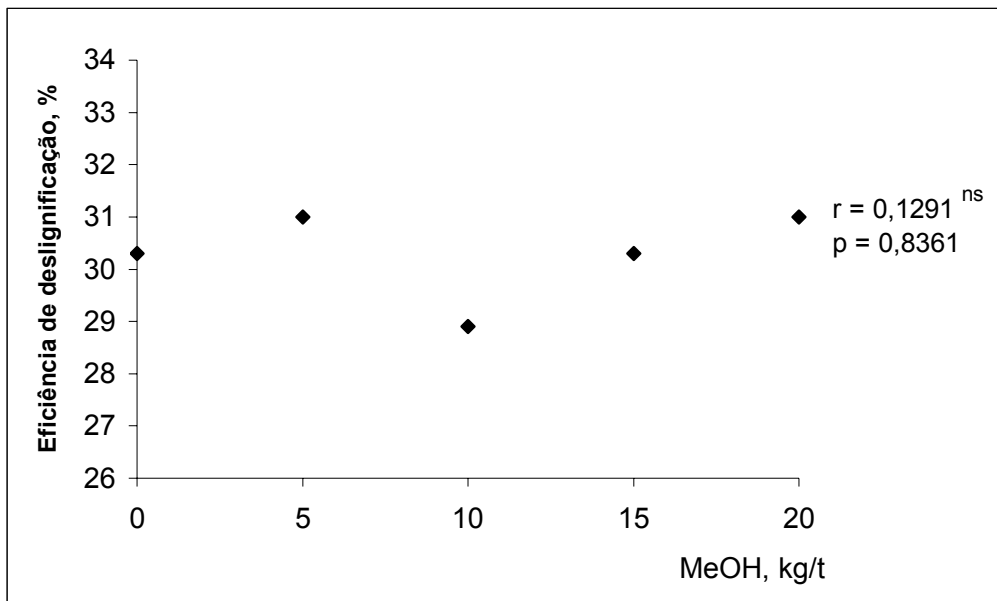
##### **3.1.1. Efeito da adição de metanol no estágio de deslignificação com oxigênio**

Verificou-se que os resultados da eficiência de deslignificação por oxigênio convencional (O), medidos pela redução do número kappa, Figura

1.1, não apresentaram correlação significativa entre si ao nível de 5%, tendo a taxa de deslignificação permanecido em torno de 30% durante a adição de metanol. No entanto, a adição de metanol à polpa apresentou correlação positiva e significativa para a seletividade do processo. A correlação significativa da seletividade está relacionada à redução da queda de viscosidade com adição de metanol, que apresentou correlação negativa e significativa para 5% de significância (Figura 1.2).

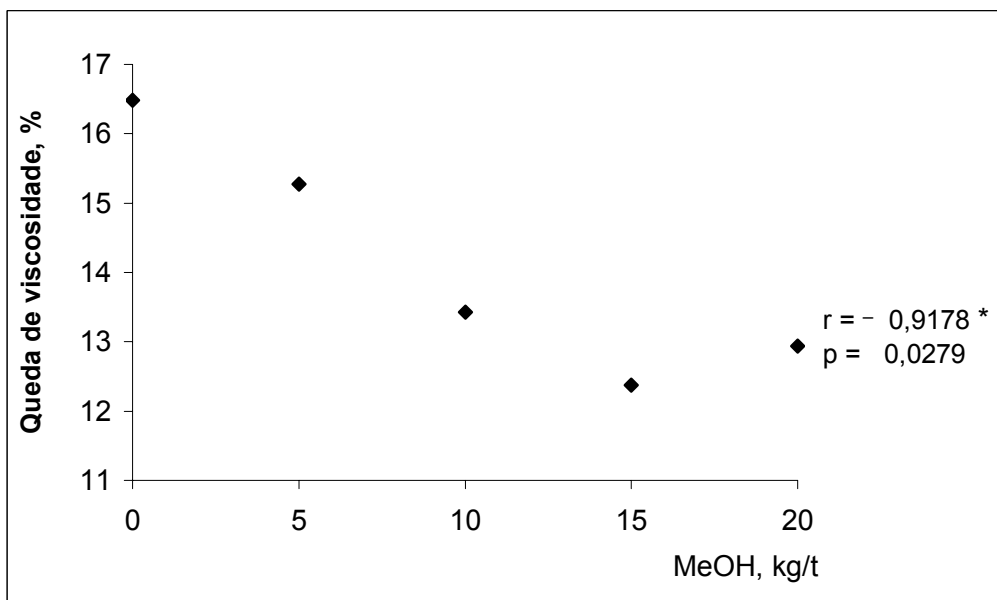
A seletividade se elevou com a adição de metanol (Figura 1.3), sendo a carga de 15kg/t de metanol, a que produziu os melhores resultados de ganho de seletividade, tendo sido estes ganhos muito pequenos para justificar o custo adicional dos aditivos. O efeito positivo desses aditivos na seletividade do estágio de deslignificação com oxigênio tem sido relatado em outros estudos (JACOBSON *et al.* 1991; COLODETTE *et al.* 1993), porém com benefícios muito maiores que os observados neste trabalho. As ações positivas do metanol têm sido atribuídas ao expurgo de radicais livres derivados da decomposição de peróxidos, catalisados por metais de transição. É possível que o efeito pouco positivo desses aditivos na seletividade para a polpa em questão tenha resultado de uma baixa concentração de metais inicialmente presentes nestas polpas (Quadro 1.1), em relação àquelas polpas avaliadas nos estudos prévios.

Na Figura 1.4, observa-se que a utilização de metanol apresentou correlação significativa em relação ao ganho de alvura, medido em relação à alvura final (depois do estágio de branqueamento) e alvura inicial. Apesar da correlação positiva em nível de 5% de significância, o ganho da alvura com a adição de metanol no estágio de deslignificação com oxigênio foi de apenas 2%, conseqüência do mínimo impacto desses aditivos no número kappa da polpa.



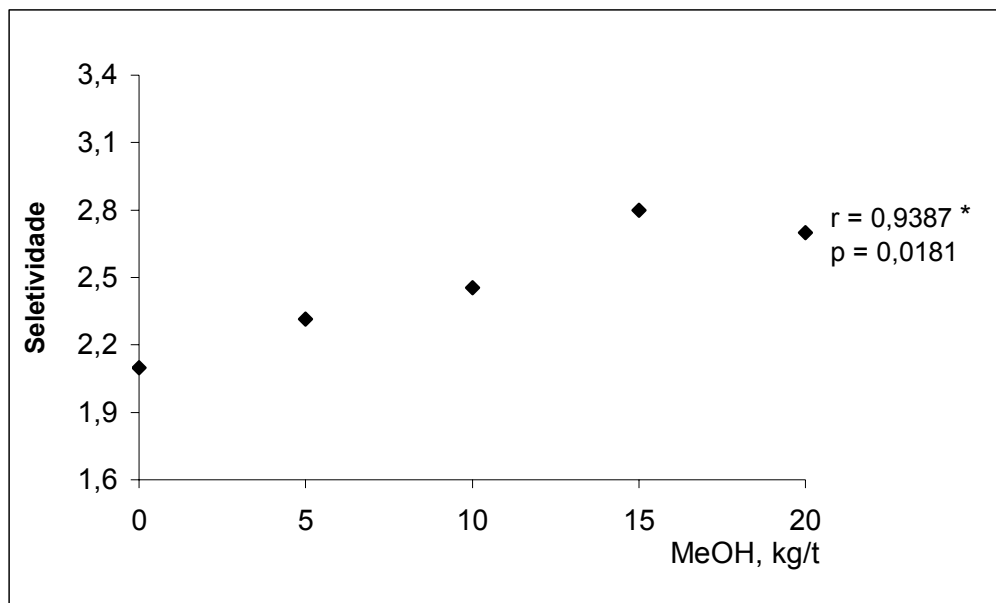
ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 1.1. – Efeito da aplicação de metanol na eficiência da taxa de deslignificação durante o estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O).



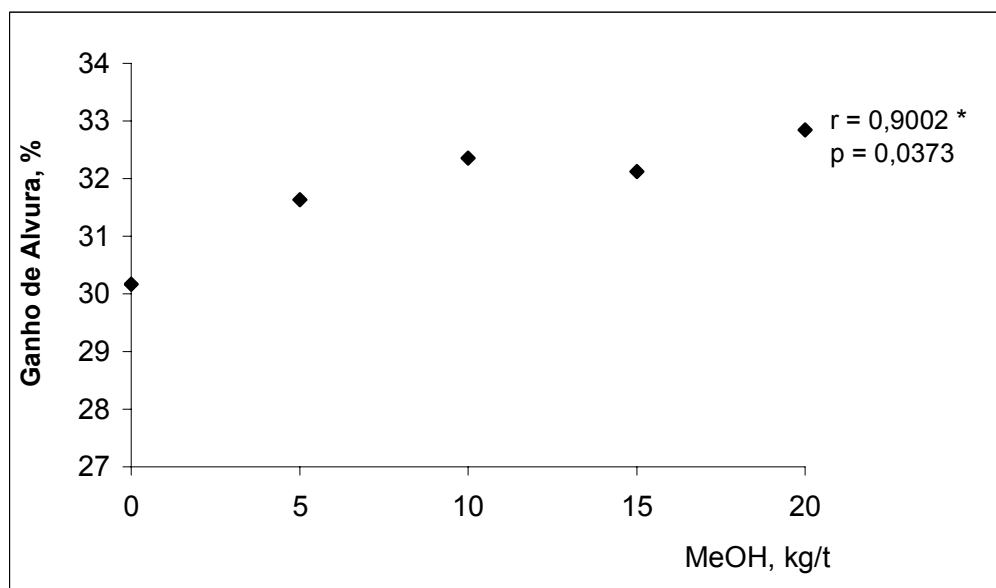
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 1.2. – Efeito da aplicação de metanol na queda de viscosidade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 1.3. – Efeito da aplicação de metanol na seletividade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).



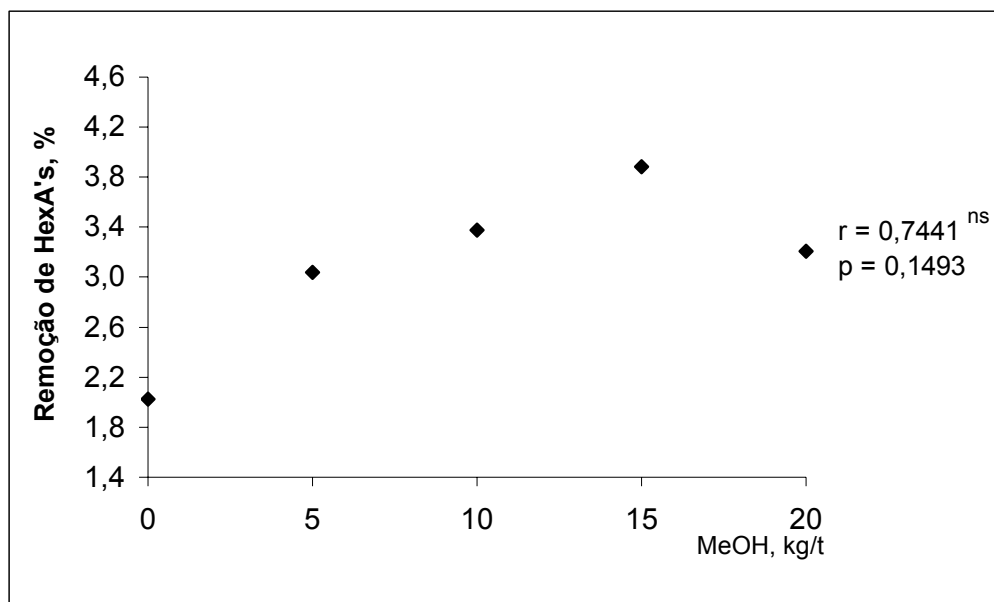
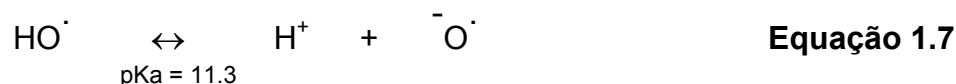
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 1.4. – Efeito da aplicação de metanol no ganho de alvura durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).

Em relação à remoção dos ácidos hexenourônicos (HexA's), observa-se na Figura 1.5, que a adição de metanol no estágio de deslignificação com oxigênio apresentou uma correlação não-significativa em nível de 5%. A



máxima remoção dos HexA's da polpa foi de apenas 3,4% (15kg/t de Metanol), demonstrando portanto, a ineficiência na remoção dos HexA's durante o estágio. A remoção de HexA's requer oxidantes que atuam por mecanismo eletrofílico, carregados positivamente, que não estão presentes em pH alcalino. Entretanto, radicais livres, tais como hidroxilas, em princípio, podem atuar eletrofilicamente, estando presentes na deslignificação por oxigênio. Logo, é surpreendente o fato de não ocorrer redução mais apreciável do teor de HexA's durante a deslignificação com oxigênio. Um dos fatores que podem explicar a baixa ação dos radicais hidroxilas é sua presença em quantidades mínimas, já que o pKa desta espécie é de 11,3, demonstrando que parte significativa deste radical está ionizada na forma do radical ânion oxila, conforme mostrado na Equação 1.7. A baixa ação deste radical se explica pelo fato de parte significativa da reação de deslignificação por oxigênio ocorrer em pH acima de 12,0 (GRATZL, 1990).



ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 1.5. – Efeito da aplicação de metanol na remoção dos ácidos hexenourônicos durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).

As medições da matéria orgânica total no filtrado da deslignificação por oxigênio, pela técnica do carbono orgânico total (Quadro 1.6), indicam que a polpa tratada na presença de metanol resultou num filtrado com valores elevados de COT, o que era esperado, já que o metanol é um composto orgânico à base de carbono.

Quadro 1.6 – Comportamento da aplicação de metanol no teor de COT dos filtrados da deslignificação com oxigênio convencional (O)

Carga de CH <sub>3</sub> OH,kg/t	0	5	10	15	20
COT, mg/L	1292	2552	3672	5200	6414

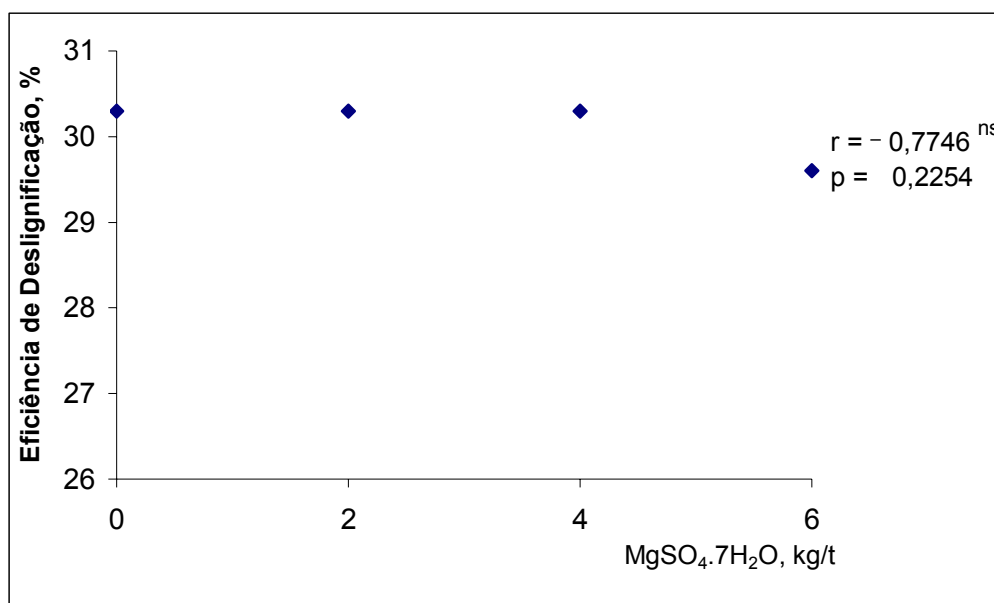
### 3.1.2. Efeito da adição de sulfato de magnésio no estágio de deslignificação com oxigênio

A adição de sulfato de magnésio no estágio de deslignificação com oxigênio apresentou comportamento semelhante à aplicação do metanol. A aplicação de sulfato de magnésio no estágio de deslignificação com oxigênio não apresentou ganho significativo na eficiência de deslignificação, apresentando uma correlação não-significativa (Figura 1.6).

A aplicação de magnésio apresentou ganhos significativos na preservação dos carboidratos medidos através da queda de viscosidade, tendo a taxa de redução apresentado um declínio à medida que se aumentou a carga de magnésio (Figura 1.7), apresentando correlação negativa e significativa.

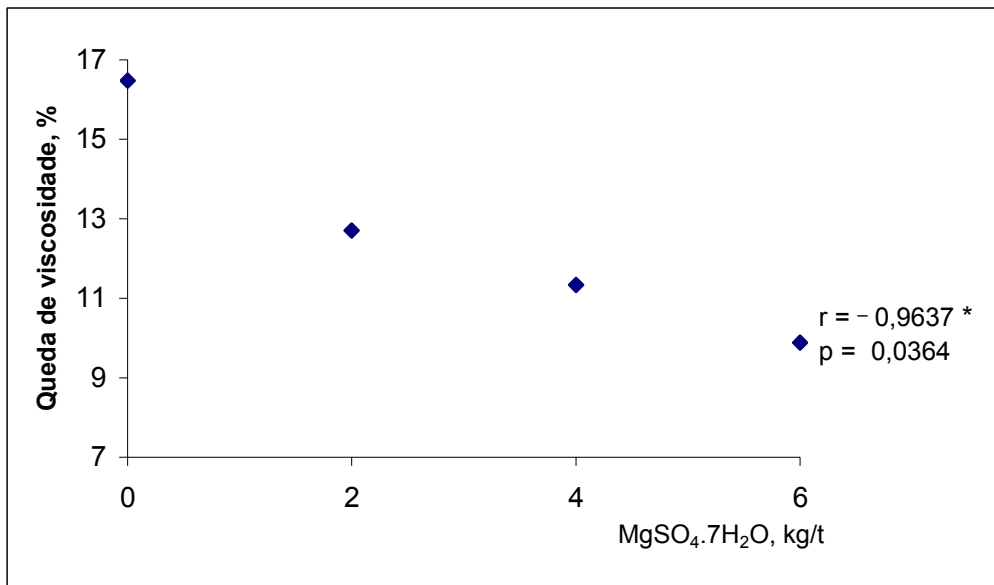
O aumento na viscosidade da polpa após o estágio apresentou efeito positivo e significativo na seletividade do estágio (Figura 1,8), sendo a maior seletividade atingida com carga de 6 kg/t de sulfato de magnésio. O efeito positivo desses aditivos na seletividade da deslignificação por oxigênio tem sido relatado em outros estudos (COLODETTE *et al.* 1989; COLODETTE *et al.* 1993; e BROWN e ABBOT, 1994). Apesar dos benefícios muito maiores atingidos neste estudo em relação aos trabalhos citados, a aplicação de

magnésio apresentou ainda ganhos muito pequenos para justificar o custo adicional dos aditivos. O aumento de seletividade propiciado pelo sulfato de magnésio, em meio alcalino, previne a geração de radicais livres através da inativação dos metais de transição. Conforme COLODETTE *et al.* (1989), o único modo de esta prevenção acontecer está relacionado à inativação dos metais que teoricamente geram esses radicais. As principais teorias aceitas para explicar a ação do magnésio são: (1) que os compostos de magnésio formam compostos estáveis com metais de transição, inibindo, assim, suas ações como catalisadores redox; e (2) que, através da precipitação de hidróxido de magnésio em condições alcalinas, há uma adsorção dos metais de transição em sua superfície, evitando suas ações catalisadoras. O teor de metais da polpa original muito baixo explica o baixo desempenho do magnésio nesse estudo.



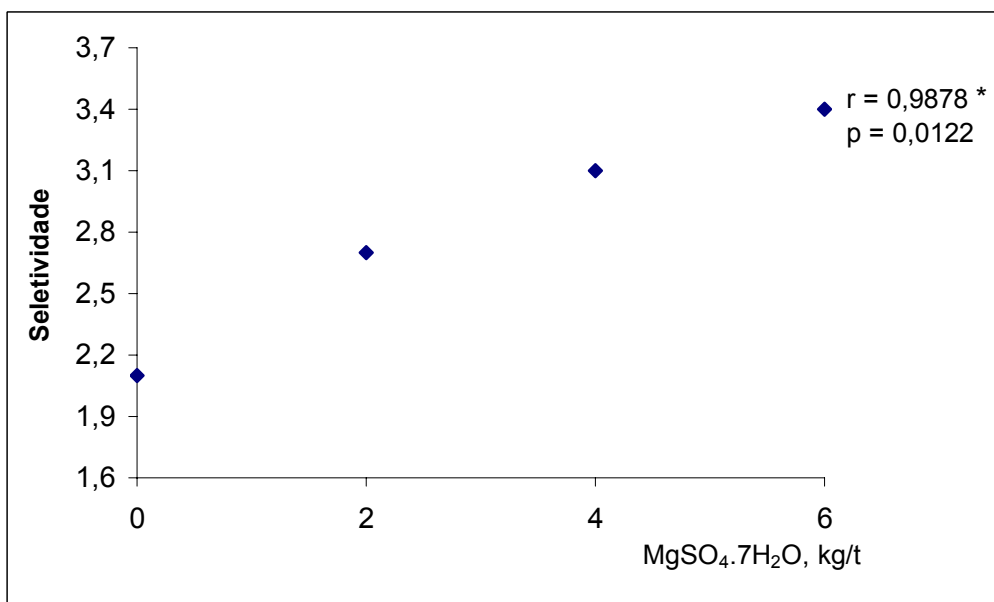
ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 1.6. – Efeito da aplicação de sulfato de magnésio na eficiência da taxa de deslignificação durante o estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O).



\* significativo em nível de 5% de significância.

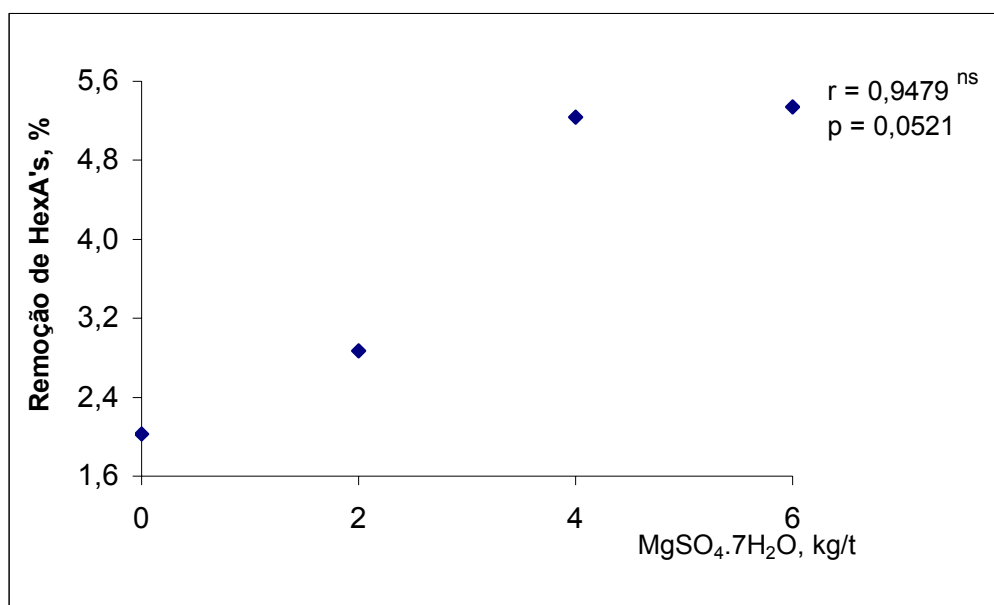
Figura 1.7. – Efeito da aplicação de sulfato de magnésio na queda de viscosidade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 1.8. – Efeito da aplicação de sulfato de magnésio na seletividade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).

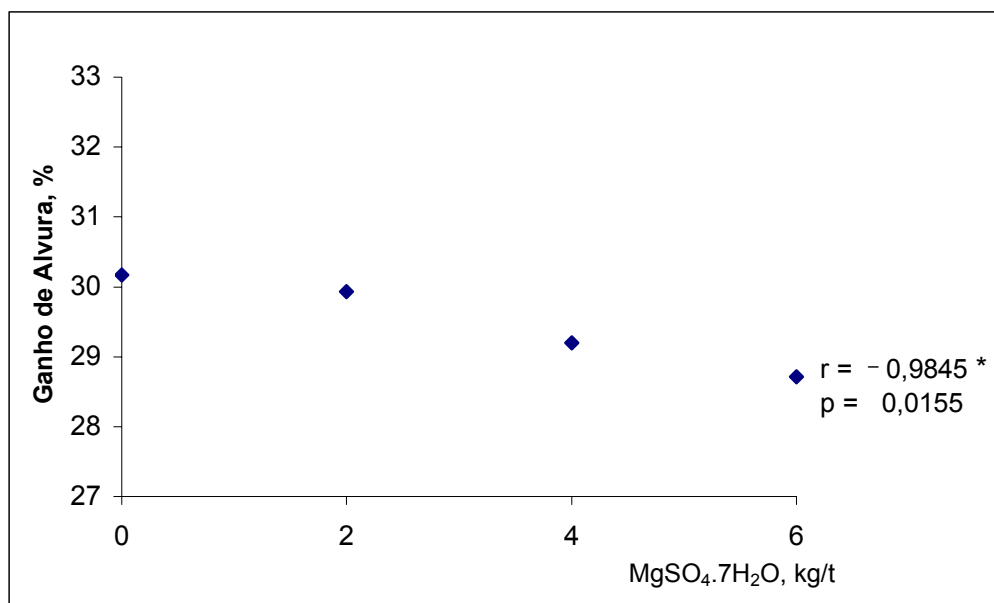
Devido à ineficiência da remoção de HexA's, nos estágios alcalinos, a adição de sulfato de magnésio não apresentou correlação significativa durante o estágio de deslignificação com oxigênio (Figura 1.9), com uma taxa de remoção máxima em torno de 5,5%.



ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 1.9. – Efeito da aplicação de sulfato de magnésio na remoção dos ácidos hexenourônicos durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).

O ganho de alvura do estágio de deslignificação com oxigênio pela adição de sulfato de magnésio apresentou correlação negativa e significativa em nível de 5% de significância (Figura 1.10). Porém, o ganho da alvura atingido pela adição do sulfato de magnésio apresentou variação muito pequena em relação ao estágio de deslignificação com oxigênio referência, em que o valor máximo atingido foi de 1,5% (6kg/t MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), apresentando consequência do mínimo impacto desses aditivos no número kappa da polpa.



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 1.10. – Efeito da aplicação de sulfato de magnésio no ganho de alvura durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).

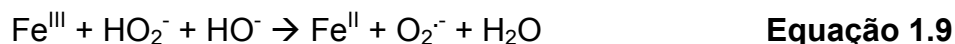
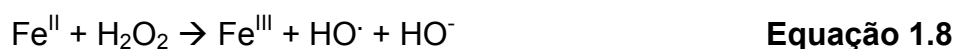
As medições da matéria orgânica total no filtrado da deslignificação por oxigênio, pela técnica do carbono orgânico total (Quadro 1.7), indicam que, na polpa tratada na presença de sulfato de magnésio, observou-se ligeira redução do teor de COT dos filtrados, explicado pela melhoria da viscosidade da polpa e, provavelmente, pela menor perda de rendimento. As diferenças, embora pequenas, são consideradas, pois o erro de medição no aparelho é da ordem de 4 ppm de carbono.

Quadro 1.7 – Comportamento da aplicação de sulfato de magnésio no teor de COT dos filtrados da deslignificação com oxigênio convencional (O)

Carga de MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O,kg/t	0	2	4	6
COT, mg/L	1292	1272	1244	1227

### 3.1.3. Efeito da adição de 1,10-fenantrolina no estágio de deslignificação com oxigênio

O uso de 1,10-fenantrolina pura ou na presença de ferro afetou negativamente a eficiência e a seletividade da deslignificação por oxigênio (Quadro 1.8), contrariamente ao relatado por ARGYROPOULOS *et al.* (2004). Conforme se observa no Quadro 1.8, o efeito negativo foi mais dramático na presença de ferro, quando foi verificada uma perda de 22,2%, correspondendo a uma diferença de 71dm<sup>3</sup>/kg de viscosidade em relação à referência. Aparentemente, a formação do complexo ferro - fenantrolina, postulado na literatura, não ocorreu de forma eficiente, e a fração dos íons ferro permaneceu em solução, causando a decomposição de peróxidos, com conseqüente efeito negativo na viscosidade. O efeito negativo do ferro na viscosidade da polpa, durante a deslignificação por oxigênio, foi também observado MARLIN *et al.* (2005) e atribuído à decomposição de peróxidos pelos íons de Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup> (Equações 1.8 – 1.11).



Quadro 1.8. – Comportamento da aplicação de 1-10 fenantrolina, com e sem a presença de ferro, nas propriedades classificatórias do estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O)

	Oxigênio	3kg/t 1,10Fen.	3kg/t 1,10Fen. 20ppmFe
Ganho de Alvura, %	30,2	31,9	29,7
Eficiência deslignificação, %	30,3	28,4	28,8
Queda viscosidade, %	16,5	17,2	22,2
Seletividade	2,1	1,9	1,5
Remoção HexA's, %	2,0	5,2	6,1
COT, mg/L	1292	1602	1669

No Quadro 1.8 observa-se também que o ganho de alvura e a remoção dos HexA's apresentou valores similares ao estágio de

deslignificação com oxigênio sem adição do aditivo. O ganho de alvura não foi superior devido à não remoção do número kappa, enquanto a remoção de HexA's, como mencionado anteriormente, não ocorre de forma acentuada em meio alcalino.

A adição de 1,10-fenantrolina no estágio de deslignificação com oxigênio resultou no aumento da matéria orgânica medida no filtrado, determinada através do COT (Quadro 1.8), estando este aumento associado à redução de viscosidade da polpa com aditivo em relação à referência.

### **3.2. Utilização de aditivos na deslignificação por oxigênio reforçada com peróxido (OP)**

Em relação à adição de aditivos na deslignificação por oxigênio reforçada com peróxido (OP) na amostra de polpa A (Quadro 1.1), Os resultados experimentais, obtidos estão apresentados no Quadro A2, do Apêndice A. Conforme observado no estágio de deslignificação com oxigênio convencional a aplicação dos aditivos no estágio de deslignificação com oxigênio reforçado com peróxido de hidrogênio (OP) não apresentou ganho taxa de deslignificação. A adição de 10 kg/t de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao estágio convencional O, convertendo-o no estágio (OP), além da não eficiência de deslignificação apresentou também queda de viscosidade, indicando que a adição de peróxido na deslignificação por oxigênio não é justificável. Em relação à viscosidade, observa-se nitidamente que a presença de qualquer aditivo no processo (OP) reduziu a viscosidade substancialmente, sendo o sistema Mg – Cu o mais deletério. Íons cobre são notórios catalisadores da decomposição do peróxido via radicalar (COLODETE *et al.* 1988).

No Quadro 1.9 observa-se que o processo (OP) aumentou a alvura da polpa, em relação ao estágio O, realçando a ação positiva do peróxido de hidrogênio como agente alvejante. Por exemplo, o peróxido oxida estruturas cromóforas, modificando-as para estruturas incolores, sem removê-las da polpa, fato atestado pela não redução do kappa. Similarmente ao ocorrido no processo O, o estágio OP não atingiu ganhos acentuados na remoção de HexA's da polpa, mostrando que o peróxido de hidrogênio em meio alcalino não reage com estes ácidos de maneira eficiente.



Quadro 1.9 - Comportamento da aplicação de aditivos nas propriedades classificatórias do estágio de deslignificação com oxigênio reforçado com peróxido de hidrogênio (OP)

	Oxigênio	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3kg/t 1,10 Fen.	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4kg/tMgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O 50ppm Cu	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4kg/t MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O 500ppm Cu	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 200ppm Mo
Ganho de Alvura, %	30,2	41,4	41,6	36,7	30,9	38,2
Eficiência deslignificação, %	30,3	28,9	29,6	26,8	32,4	30,3
Queda de viscosidade, %	16,5	20,8	25,9	22,7	48,2	26,4
Seletividade	2,1	1,6	1,3	1,3	0,8	1,3
Remoção de HexA's, %	2,03	2,36	3,55	4,56	5,24	2,87

Observa também no Quadro 1.9, que o processo (O) convencional produz filtrado contendo menos carbono que o processo (OP), explicado pela menor agressão à viscosidade no primeiro caso, para uma mesma taxa de deslignificação. O uso de aditivos no processo (OP) resultou em aumento de COT nos filtrados, tendo sido o aumento mais pronunciado para os aditivos que causaram maior degradação da polpa, destacando-se aqui o sistema Mg – Cu.

### 3.3. Utilização de TAED na deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido (OP)

Para a amostra de polpa utilizada nesse estudo (Amostra B, Quadro 1.1), as eficiências dos estágios (O) e (OP) foram similares, por exemplo, os números kappa após (O) e (OP) foram de 9,8 e 9,6, que corresponde taxa de deslignificação de 31,3% e 32,9% respectivamente, onde estes valores são considerados iguais para efeitos práticos (Figura 1.11). Porém, a queda de viscosidade da polpa tratada pelo processo (OP) foi superior à da tratada pelo processo (O) (Figura 1.12), indicando efeito negativo do peróxido na seletividade (Figura 1.13). Os resultados experimentais, obtidos estão

apresentados no Quadro A3, do Apêndice A. A adição de TAED aos estágios (O) e (OP) não apresentou ganhos em relação à eficiência e a seletividade de deslignificação da polpa por estes processos (Figuras 1.11 e 1.13). Em ambos os casos, o número kappa e a viscosidade da polpa permaneceram inalterados para as cargas de TAED de 0,25 e 5kg/t. Dois fatores podem explicar a falta de efetividade da TAED: (1), o ácido peroxiacético formado a partir da TAED apresenta baixa estabilidade na temperatura de 100°C utilizada nos estágios (O) e (OP), pois, segundo COUCHARRIERE *et al.* (2004), esse peróxido se decompõe, rapidamente, acima de 90°C; e (2), o ácido peroxiacético formado não opera bem como agente eletrofilico, pois é convertido a peracetato na faixa de pH empregada (10,5-12,0), atuando nucleofilicamente, além de ser muito instável em pH alcalino, decompondo-se por hidrólise. Estudos realizados por COUCHARRIERE *et al.* (2004), em sistema aquoso na ausência de polpa celulósica, indicam que, para pH 11 e 60°C, ocorre decomposição de metade do peracetato gerado em 13 minutos, enquanto a 90°C ocorre decomposição total em menos de 4 minutos. Na presença de polpa, a decomposição deveria ser mais lenta, pois há uma reação competitiva do peracetato com a lignina.

A adição de TAED aos estágios O e OP apresentou ganho de alvura semelhante para a polpa sem aditivo, onde os valores ficaram em torno de 31% e 39%, respectivamente (Figura 1.14). O ganho de alvura superior do estágio OP é similar ao a explicação realizada para amostra de polpa A (Quadro 1.9), sendo determinado pela ação alvejante do peróxido de hidrogênio.

A remoção de HexA's da polpa com adição de TAED, tanto no estágio O quanto OP, não apresentou valores diferentes para justificar a aplicação do aditivo, onde a diferença máxima atingida foi inferior a 4% em comparação a polpa referência (Figura 1.15). A baixa eficiência da remoção dos HexA's no estágio está relacionada a não reatividade dos HexA's em meio alcalino.

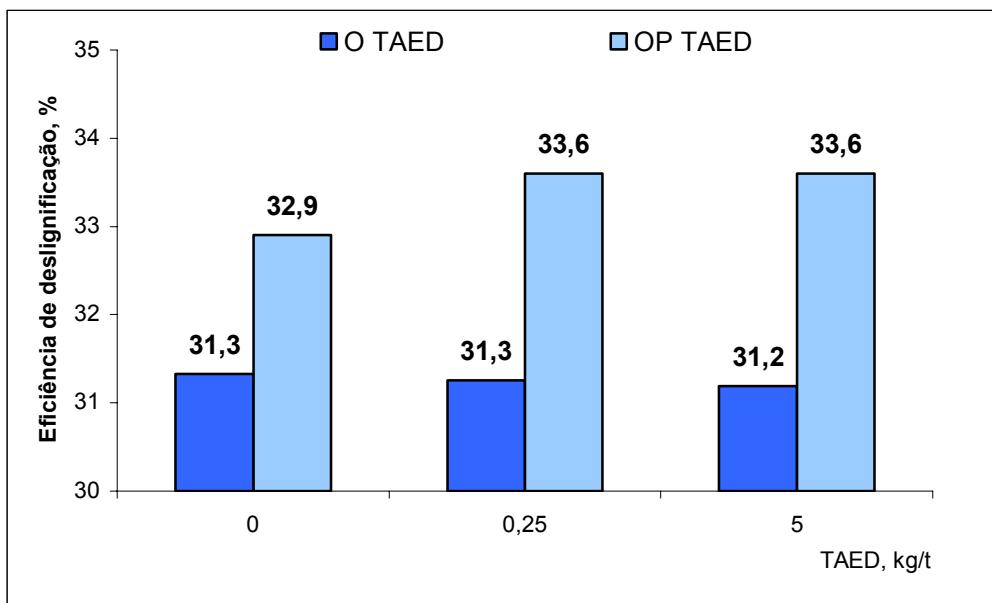


Figura 1.11 – Comportamento da aplicação de TAED na eficiência da deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP).

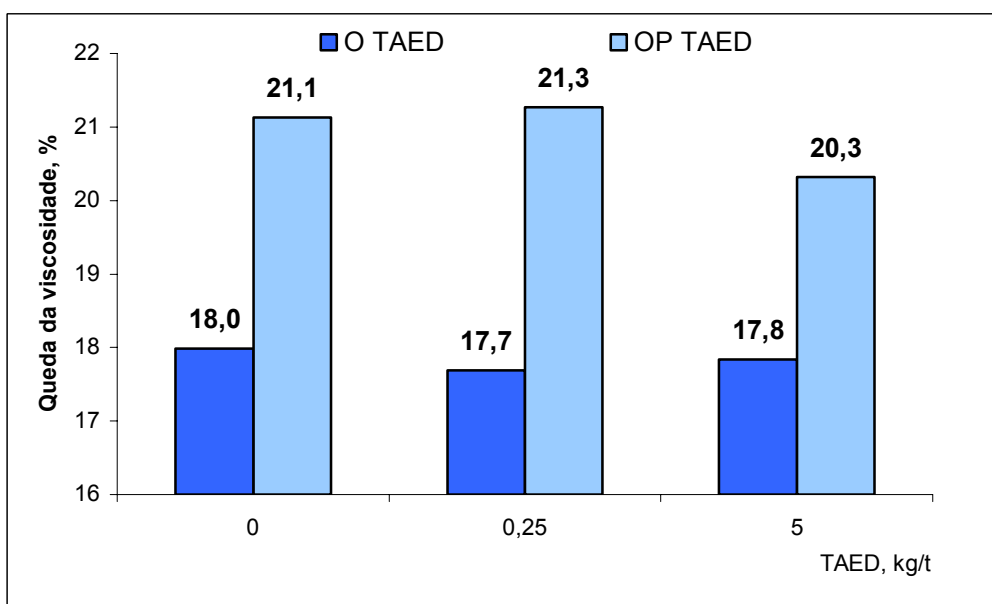


Figura 1.12 – Comportamento da aplicação de TAED na queda de viscosidade durante a deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP).

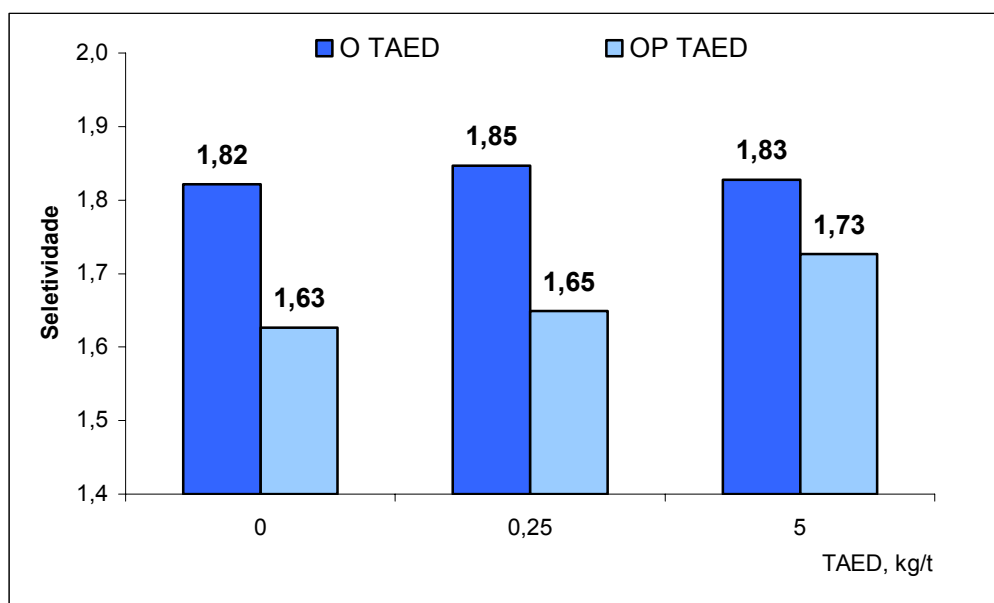


Figura 1.13 – Comportamento da aplicação de TAED na seletividade durante a designificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP).

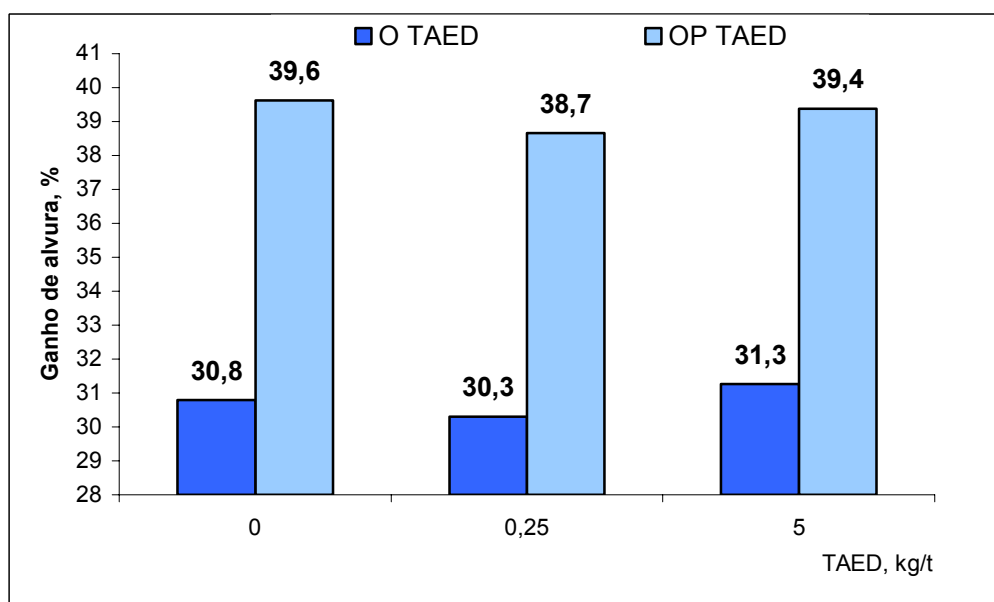


Figura 1.14 – Comportamento da aplicação de TAED no ganho de alvura durante a designificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP).

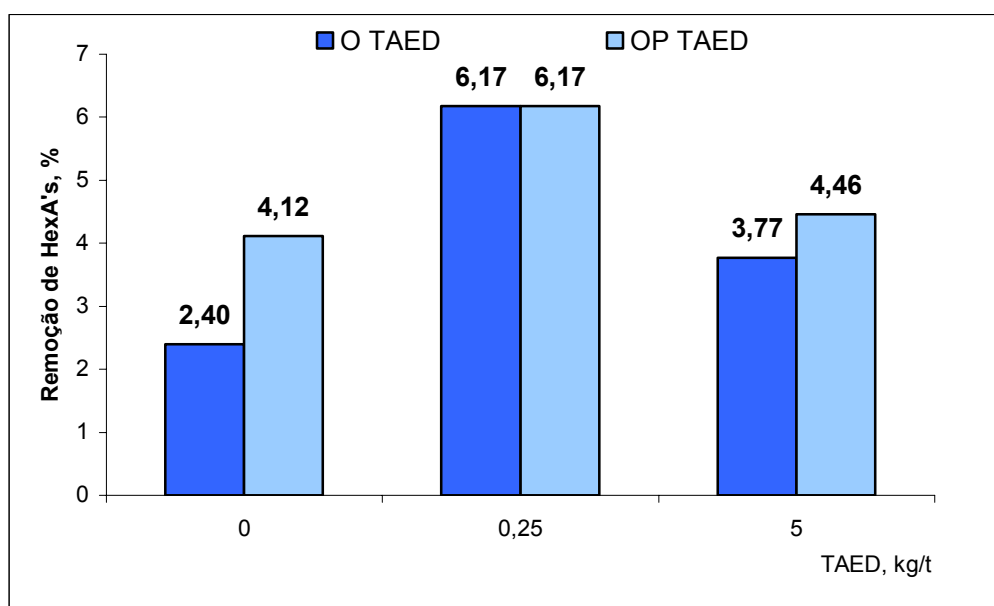


Figura 1.15 – Comportamento da aplicação de TAED na remoção de ácidos hexenourônicos durante a deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP).

Nota-se, no Quadro 1.10, que o estágio (OP) gera filtrado contendo mais COT que o estágio (O), como seria esperado, dado que o processo (OP) é menos seletivo. A adição de 0,25kg/t de TAED nos estágios (O) e (OP) reduziu ligeiramente os valores de COT, fenômeno de difícil explicação. Existe a remota possibilidade de que o peracetato gerado a partir da reação do TAED com os peróxidos cause mineralização da matéria orgânica, com eliminação de CO<sub>2</sub>. Porém, quando um excesso de TAED foi aplicado, o COT dos filtrados (O) e (OP) aumentou, sendo este valor maior para o estágio (OP). Neste caso, é provável que o excesso de TAED aplicado não tenha sido todo convertido em peracetato, sendo o TAED residual responsável pelo aumento de COT, por ser um composto orgânico rico em carbono.

Quadro 1.10 – Comportamento da aplicação de TAED no teor de COT dos filtrados da deslignificação por oxigênio convencional (O) e reforçada com peróxido de hidrogênio (OP)

Estágio	O	O	O	OP	OP	OP
Carga de TAED, kg/t	0	0,25	5	0	0,25	5
COT, mg/L	1450	1350	1496	1610	1502	1841

### 3.4. Variação da temperatura e carga de álcali no estágio (O)

Os resultados experimentais, obtidos na variação dos parâmetros do estágio de deslignificação com oxigênio (O) estão apresentados no Quadro A4. Na Figura 1.16 observa-se que o aumento da temperatura de reação de 100°C para 115°C elevou a eficiência de deslignificação do estágio (O), reduzindo o número kappa em 1,7 unidades (42,6%) (Figura 1,16). Esse ganho de eficiência independe da carga de álcali aplicado ao estágio (O), indicando que a temperatura é uma variável mais interessante para melhorar a eficiência da deslignificação por oxigênio que a carga de álcali. Esses resultados estão de acordo com relatos de IJIMA e TANEDA (1996) e VIOLETTE (2003). A maior eficiência do estágio (O) em temperatura mais elevada se deve à remoção de estruturas fenólicas condensadas de lignina, tais como as bifenilas, de baixa reatividade em relação ao oxigênio (ARGYROPOULOS e LIU, 2000).

Apesar do óbvio aumento de eficiência do estágio (O) com o aumento da temperatura acima de 100°C para polpa de eucalipto, existe forte resistência da indústria em adotar esta prática. Muito comumente, tenta-se aumentar a eficiência pelo aumento da carga de álcali. Argumenta-se que, em temperaturas acima de 100°C, ocorre perda substancial de seletividade. Entretanto, os resultados da Figura 1.17 indicam que o aumento da carga de álcali é mais danoso para a viscosidade da polpa do que a temperatura. Por exemplo, o aumento da temperatura de 100 para 115 °C resultou numa perda de 5,8%, correspondendo a 84 dm<sup>3</sup>/kg de viscosidade, enquanto o aumento da carga de álcali de 20 para 30 kg/t (á 115°C) decresceu a viscosidade em 122 dm<sup>3</sup>/kg, perda de 8,4%.

Analisando pela ótica da seletividade (Figura 1.18), verifica-se uma igualdade na seletividade, 1,9, quando se aumenta a temperatura de 100 para 115°C; e uma redução quando se eleva a carga de NaOH de 20 para 30 kg/t para temperaturas de 115°C, sendo de 1,6 (25kg/t NaOH) e 1,5 (30kg/t NaOH). Este efeito pode ser explicado pela maior queda de viscosidade observada na variação da carga de NaOH.

O conceito universalmente aceito de utilizar temperaturas  $\leq 100^\circ\text{C}$  no estágio de deslignificação por oxigênio foi desenvolvido para polpas de fibra longa, que contêm alto teor de lignina. Neste caso, o cozimento é interrompido em níveis de número kappa de 25-30, sendo este kappa composto quase que exclusivamente de lignina. O fato de que polpas de eucalipto sejam cozidas até valores de número kappa muito baixos (15-18), sendo 6-7 unidades desse kappa resultantes de ácidos hexenourônicos, compromete a eficiência do estágio (O) e, por isso, condições operacionais diferentes daquelas usadas para fibras longas precisam ser praticadas. Por exemplo, em polpas de fibra longa não se removem as ligninas condensadas durante a deslignificação com oxigênio, já que uma significativa redução do kappa (50-60%) pode ser alcançada pela simples remoção de ligninas fenólicas não condensadas. No caso da polpa kraft de eucalipto, o total de lignina presente é tão baixo que toda ela deve ser atacada, sob o risco de atingir eficiências muito baixas, o que não justificaria a instalação do próprio estágio. Por isso, para polpa de eucalipto, recomenda-se o uso de temperaturas elevadas, como sugere esse estudo (115 °C).

Em relação ao ganho de alvura, observa-se, na Figura 1.19, que o estágio com oxigênio a 115°C e 20kg/t de NaOH apresentou ganho superior a 20%, correspondendo em um aumento de 7,6%ISO em relação à referência realizado a 100°C. Este ganho está relacionado à maior remoção de lignina na temperatura de 115°C. Em relação à variação da carga de álcali, observa-se um ganho menor da alvura, refletindo seu pequeno efeito na eficiência de deslignificação. A remoção de HexA's foi muito pouco influenciada pela temperatura e/ou carga de álcali utilizada na deslignificação por oxigênio, tendo sido o efeito do álcali ligeiramente maior (Figura 1.20). Deve ser ressaltado, no entanto, que a remoção de HexA's foi

de no máximo 8%, mais uma vez indicando a baixa eficiência do oxigênio em meio alcalino na remoção de HexA's.

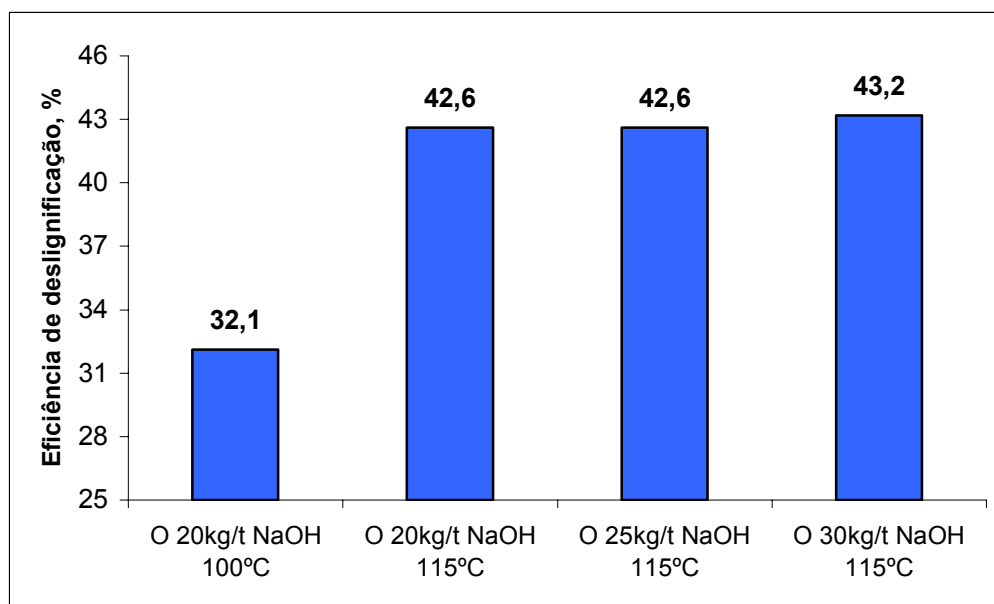


Figura 1.16 – Comportamento da temperatura e da carga de álcali na eficiência de deslignificação durante o estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O).

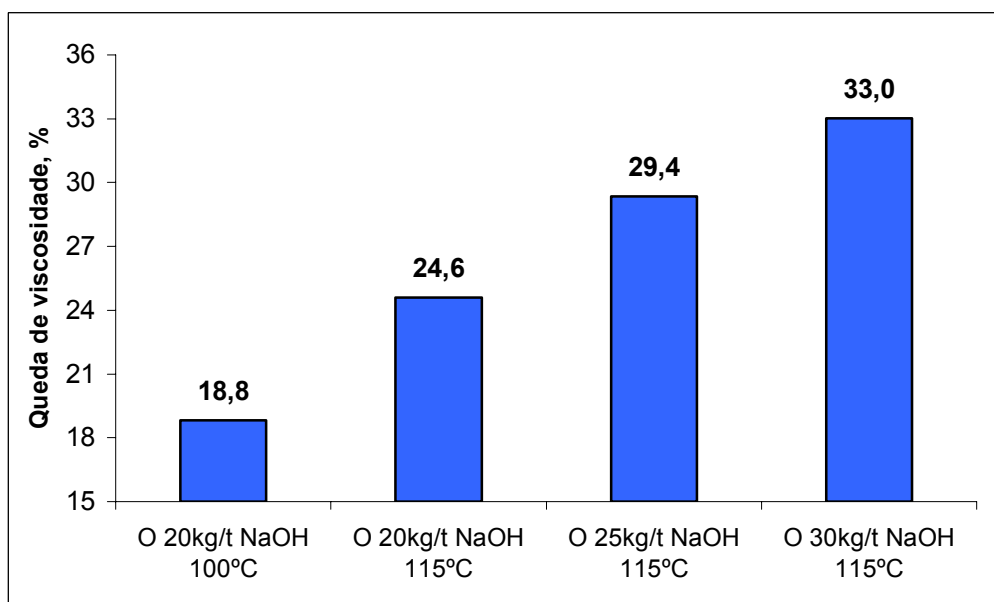


Figura 1.17 – Comportamento da temperatura e da carga de álcali na queda de viscosidade durante o estágio de deslignificação com oxigênio convencional (O).



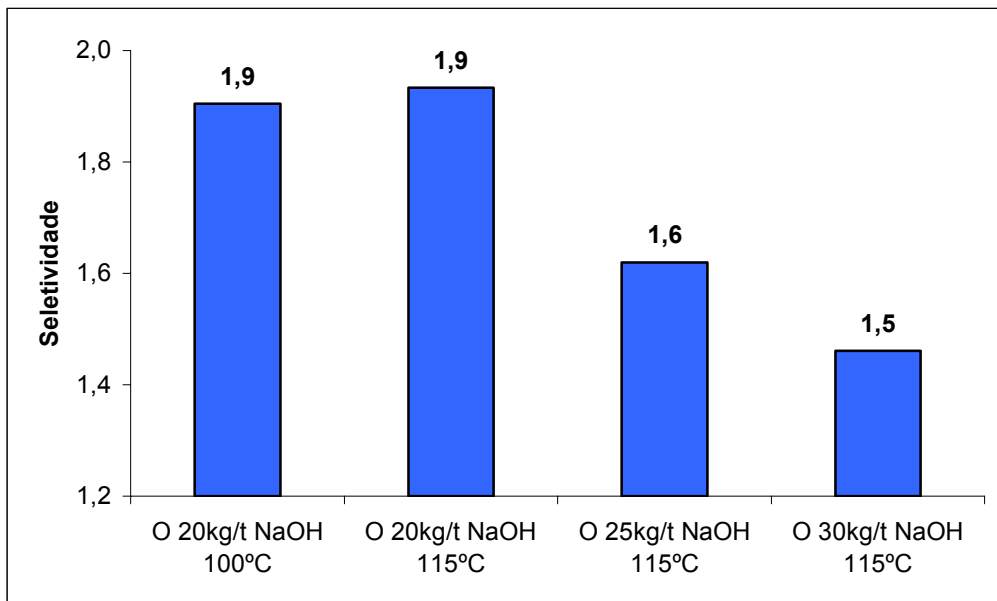


Figura 1.18 – Comportamento da temperatura e da carga de álcali na seletividade, durante a deslignificação com oxigênio convencional (O).

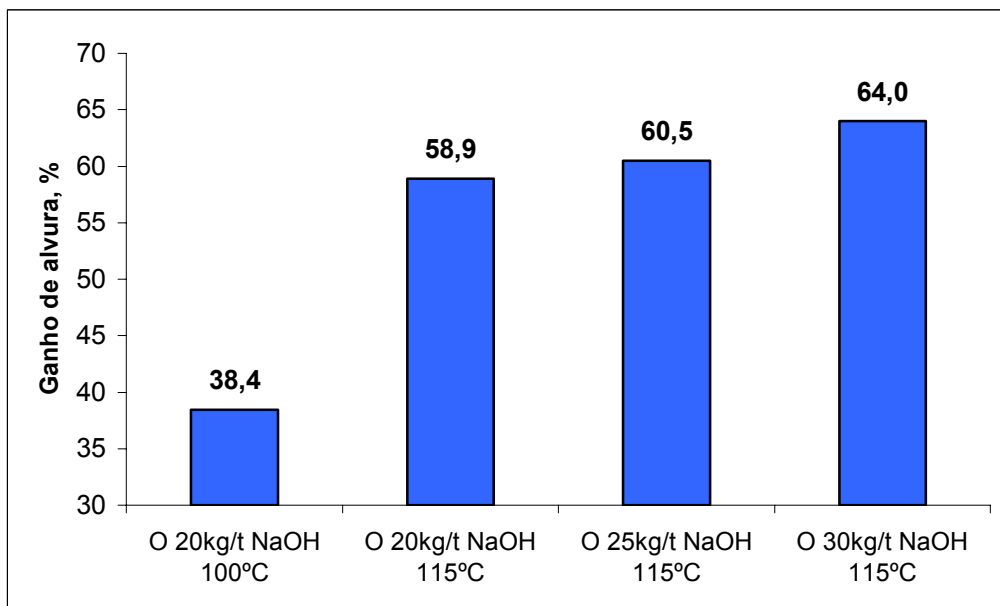


Figura 1.19 – Comportamento da temperatura e da carga de álcali no ganho de alvura, durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).

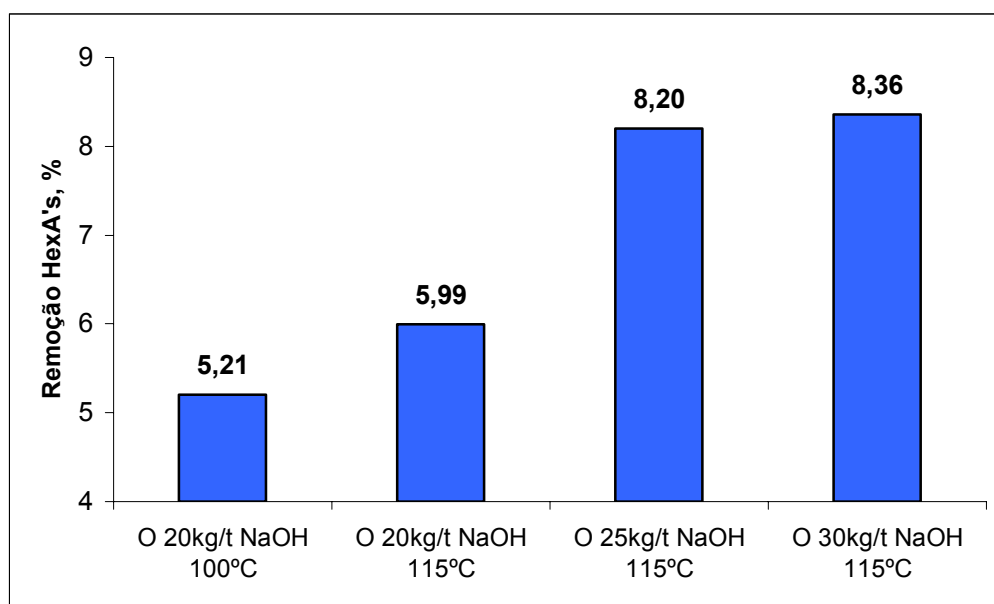


Figura 1.20 – Comportamento da temperatura e da carga de álcali na remoção de HexA's, durante a deslignificação por oxigênio convencional (O).

Em relação à matéria orgânica presente no filtrado do estágio, observa-se, no Quadro 1.11 que o valor obtido aumentou diretamente com a elevação da temperatura e da carga de álcali aplicado no estágio de deslignificação com oxigênio, sendo este valor relacionado diretamente com a queda da viscosidade e da seletividade observadas nas Figuras 1.17 e 1.18.

Quadro 1.11 – Comportamento da temperatura e da carga de álcali no teor de COT dos filtrados da deslignificação por oxigênio convencional (O)

	O 20kg/t NaOH 100°C	O 20kg/t NaOH 115°C	O 25kg/t NaOH 115°C	O 30kg/t NaOH 115°C
COT, mg/L	1453	1702	1877	2115

### 3.5. Aplicação do estágio “O” à 115°C na seqüência *Oa/(Ze)DP*

As polpas tratadas com oxigênio a 100 e a 115°C foram branqueadas pelas seqüências *Oa/(Ze)DP* e os resultados comparados (Todos resultados apresentados estão descritos nos Quadros A5 – A7 do Apêndice A). Os resultados da Figura 1.21 indicam que a remoção do número kappa da polpa, obtido na temperatura 115°C, mantém-se ao longo dos estágios da seqüência *Oa/(Ze)DP*, utilizando-se cargas fixas de oxidantes. Para o estágio D a eficiência de deslignificação foi semelhante, no entanto, o valor de kappa final foram inferiores, sendo de 1,5 ( $O_{20\text{kg/tNaOH}}$  100°C); 1,1 ( $O_{20\text{kg/t}}$  115°C) e 1,0 ( $O_{25\text{kg/t}}$  115°C). É interessante notar que a remoção dos HexA's das polpas após o estágio (O) eram similares para as temperaturas de 100 e 115°C, porém, ao final da seqüência *Oa/(Ze)DP*, esses valores diferiram expressivamente (Figura 1.22). Tal resultado é explicado pela maior relação oxidante / HexA's ao longo dos estágios, para a polpa tratada com oxigênio a 115°C, já que esta polpa continha menor kappa, menos lignina e similar teor de HexA's. Deve ser notado que os benefícios devidos à operação do estágio (O) com 25kg/t de NaOH, em vez de 20kg/t, também se mantiveram ao longo da seqüência de branqueamento.

Na Figura 1.23, observa-se que o ganho de alvura no estágio O para a aplicação de temperaturas a 115°C foi superior a 100°C. Em relação aos outros estágios o ganho foi inferior, no entanto, os valores de alvuras atingidas foram superiores em relação ao estágio 100°C. No estágio *Oa/(Ze)* os valores de alvura a 115°C foi cerca de 6 pontos superiores a referencia e o estágio D foi de 3 pontos superior à da referência (100°C), representando ganhos de alvura superiores a 6%. Os benefícios devidos à operação do estágio (O) com 25kg/t de NaOH, em vez de 20kg/t, também se mantiveram ao longo da seqüência de branqueamento.

Como observado anteriormente o estágio de oxigênio a 115°C apresentou maior queda de viscosidade ao longo do estágio de deslignificação com oxigênio. No entanto, ao longo dos estágios subseqüentes de branqueamento a queda de viscosidade da polpa a 115°C foi inferior em relação à referência (Figura 1.24), sendo que a viscosidade final da polpa após o estágio D tratada com oxigênio a 115°C, na carga de

NaOH de 20 kg/t, foi de 1007 dm<sup>3</sup>/kg, sendo apenas 55 dm<sup>3</sup>/kg inferior à da referência.

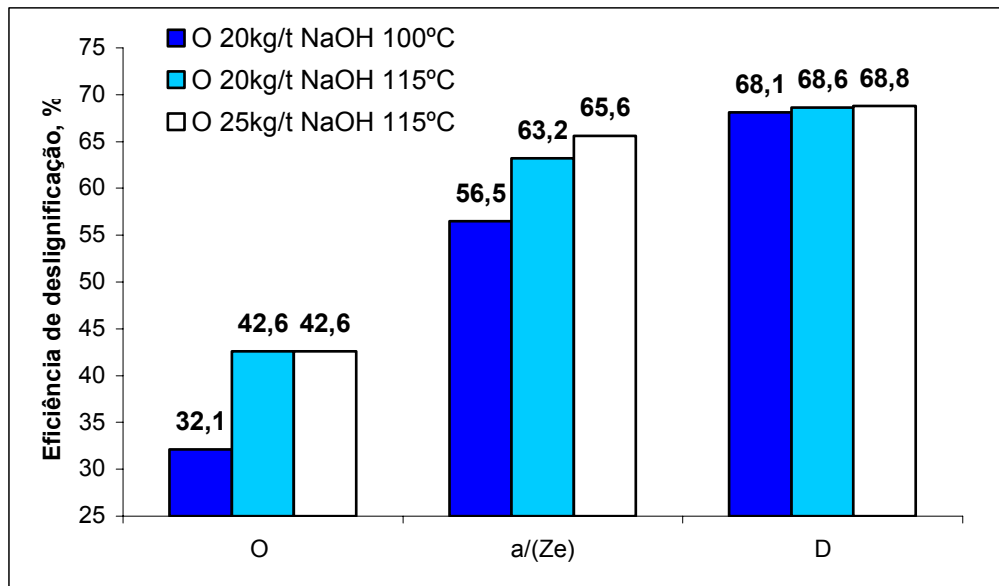


Figura 1.21 – Comportamento da eficiência de deslignificação ao longo da seqüência Oa/(Ze)D para polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O).

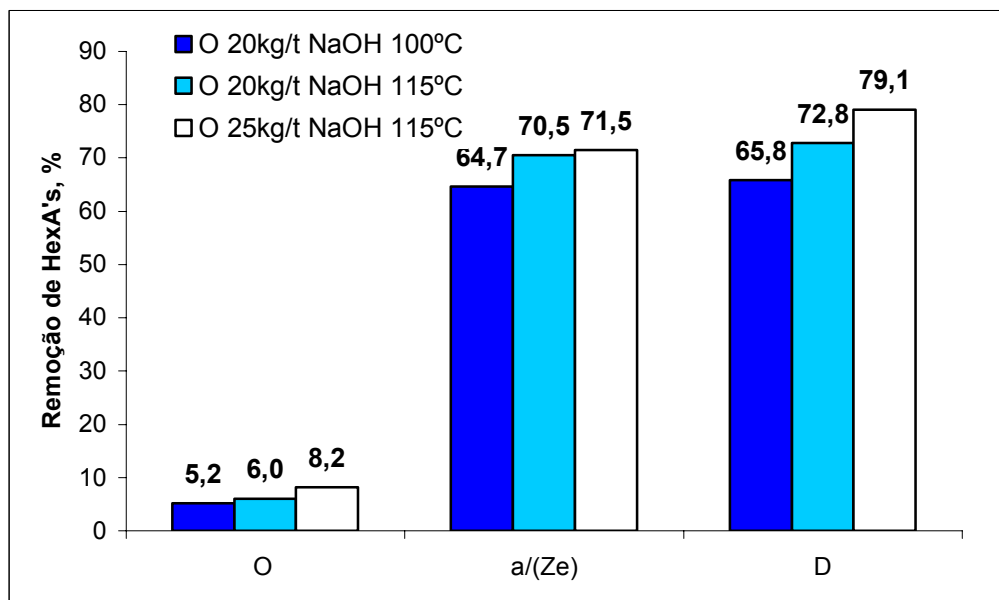


Figura 1.22 – Comportamento da remoção de HexA's ao longo da seqüência Oa/(Ze)D para polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O).

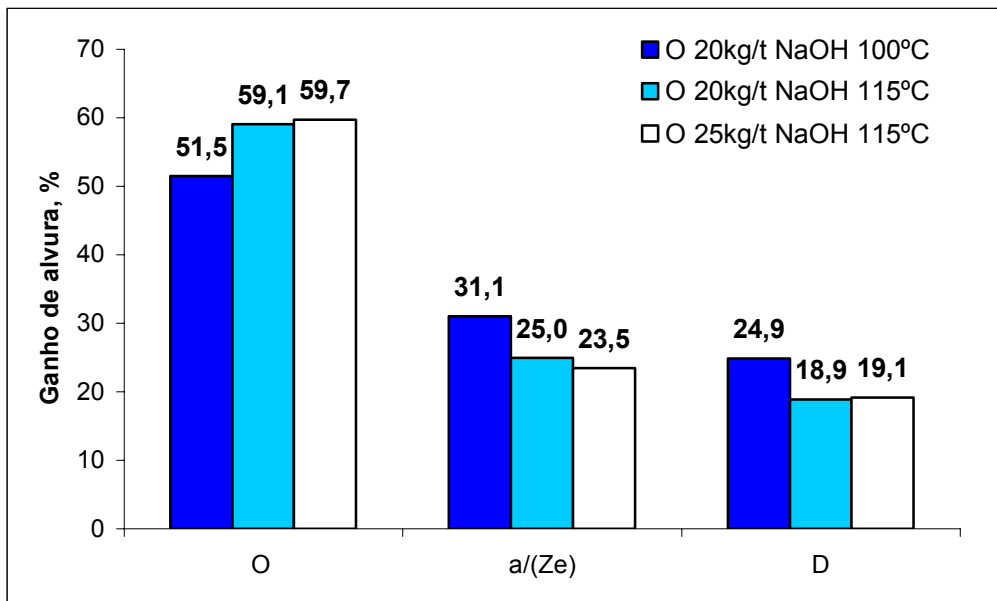


Figura 1.23 – Comportamento do ganho de alvura ao longo da seqüência Oa/(Ze)D para polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O).

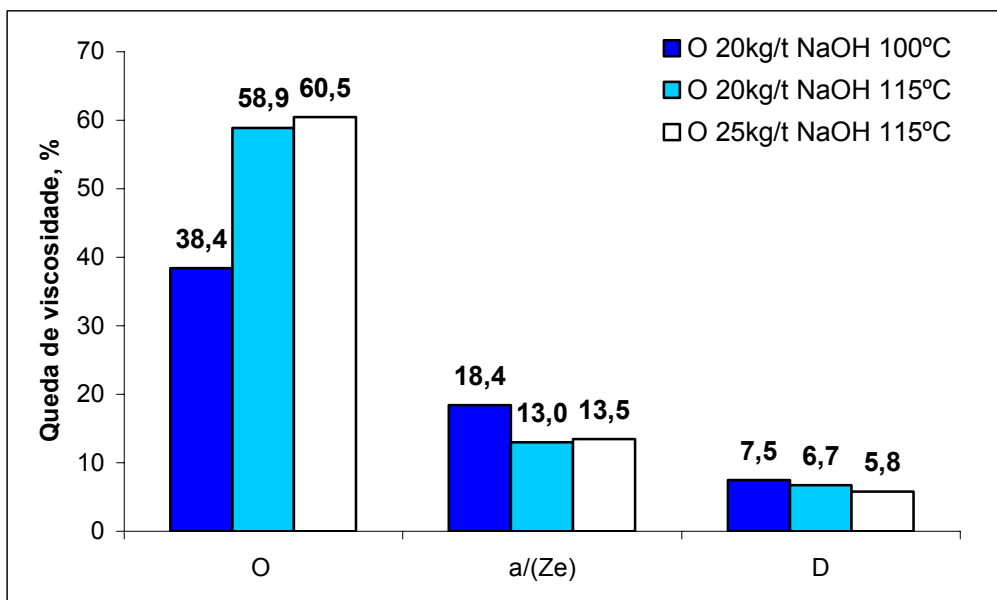


Figura 1.24 – Comportamento da queda de viscosidade ao longo da seqüência Oa/(Ze)D para polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O).

Em relação à carga de cloro ativo total aplicado no branqueamento, observa-se, na Figura 1.25, por exemplo, que, para uma alvura de 91%ISO houve uma redução de 4kg/t de cloro ativo, para a condição de deslignificação por oxigênio a 115°C e 20kg/t NaOH; e de 10kg/t, para a de 115°C e 25kg/t de NaOH, em relação à referência (100 °C, 20kg/t NaOH). O benefício da operação a 115°C é mais pronunciado para valores mais altos de alvura final. A demanda de peróxido de hidrogênio no estágio P final, para alcançar a alvura de 91%ISO, foi de 9kg/t, 6kg/t e 3kg/t, para as condições de operação no estágio (O) de (100 °C, 20 kg/t NaOH), (115°C e 20kg/t NaOH) e (115°C e 25kg/t), respectivamente.

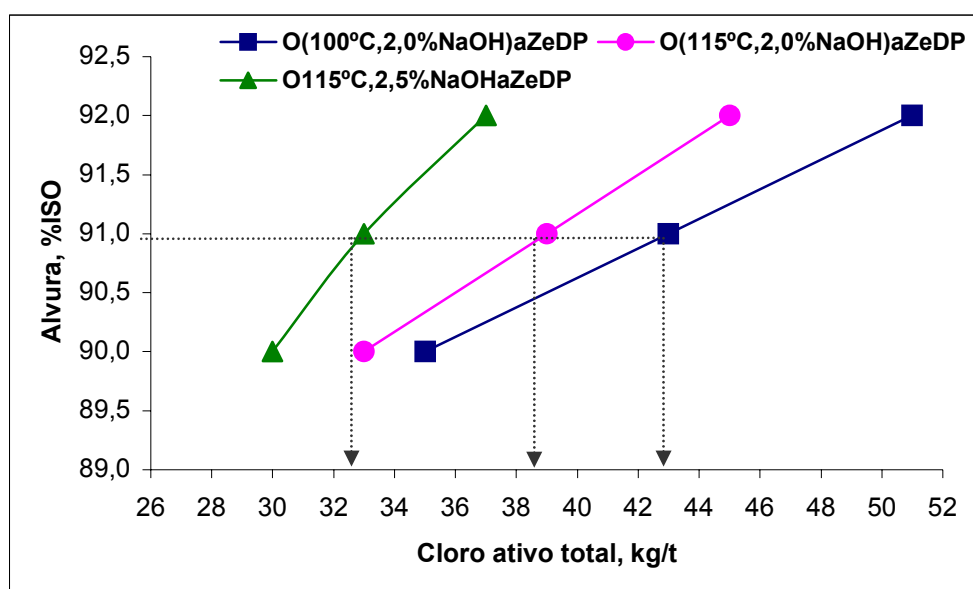


Figura 1.25 – Consumo de cloro ativo total em função da alvura final no branqueamento Oa/(Ze)DP de polpas tratadas com oxigênio a 100 e 115°C no estágio (O).

Em relação à redução do custo relativo, observa-se, no Quadro 1.12, que a seqüência com oxigênio a 115°C apresentou em todas as alvuras estudadas menor custo relativo em relação ao branqueamento com oxigênio a 100°C. Observa-se que, para alvuras de 91%ISO, a redução do custo relativo por tonelada foi de R\$6,46/t (115°C e 20kg/t NaOH) e de R\$ 8,81/t (115°C e 25kg/t NaOH). Considerando-se uma produção diária de 1000t/d, com uma operação anual de 352 dias, a economia em reais por ano seria da

ordem de R\$2.273.920,00 e de R\$ 3.101.120,00, respectivamente. Para alvuras superiores, a redução no custo relativo é ainda maior em relação ao estágio (O), a 100°C. Cabe salientar que os cálculos de custo não consideraram aqueles custos do vapor necessário para elevar a temperatura de 100 para 115°C no estágio O.

Outro ponto que pode ser observado no Quadro 1.12, é que a viscosidade final da polpa branqueada, proveniente do estágio (O), realizado a 115°C manteve-se no mesmo nível daquela polpa do estágio (O) de referência, relacionando-se com a menor carga de peróxido requerida no estágio P final da polpa tratada com oxigênio a 115°C.

Quadro 1.12 – Custo relativo para produção da polpa branqueada pela seqüência Oa/(Ze)DP

Alvura, 90%ISO	O <sub>3</sub>	ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH *	MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	Alvura AD,%ISO	Alvura OD,%ISO	Custo Relativo, R\$/t
aZeDP (100°C,20kg NaOH)	5,5	6,1	4	11	36,5	2	995	90,0	87,9	90,60
aZeDP (115°C,20kg NaOH)	5,5	6,1	3	11	35,5	2	948	90,2	88,5	87,37
aZeDP (115°C,25kg NaOH)	5,5	6,1	1,5	11	40	2	906	90,1	88,4	89,31
<b>Alvura, 91%ISO</b>										
aZeDP (100°C,20kg NaOH)	5,5	6,1	8	11	39	2	978	91,0	88,8	101,83
aZeDP (115°C,20kg NaOH)	5,5	6,1	6	11	37	2	937	91,2	89,4	95,37
aZeDP (115°C,25kg NaOH)	5,5	6,1	3	11	40,5	2	899	91,2	89,4	93,02
<b>Alvura, 92%ISO</b>										
aZeDP (100°C,20kg NaOH)	5,5	6,1	12	11	42	2	906	91,5	88,4	113,62
aZeDP (115°C,20kg NaOH)	5,5	6,1	9	11	39	2	899	92,0	89,4	103,93
aZeDP (115°C,25kg NaOH)	5,5	6,1	5	11	41	2	891	92,0	90,3	97,79

Custo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= R\$2,10/kg; ClO<sub>2</sub> = R\$3,25/kg; O<sub>3</sub> = R\$3,04/kg; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = R\$0,31/kg e NaOH = R\$1,13/kg; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O = R\$0,50/kg

- Incluída a carga de NaOH aplicada no estágio “O”
- Não foram incluídos no custo, o preço do vapor necessário para elevar a temperatura de 100°C para 115°C



## 4. CONCLUSÕES

- A utilização do metanol bem como do sulfato de magnésio nos estágios (O) e (OP) não apresentou correlação significativa, a 5% de significância, em relação à eficiência de deslignificação com oxigênio e remoção de ácidos hexenourônicos;
- A utilização de metanol e sulfato de magnésio nos estágios (O) e (OP) apresentou correlação significativa, em nível de 5% de significância, em relação à seletividade do processo e à queda de viscosidade, demonstrando efeito sobre a preservação dos carboidratos.
- A utilização de 1,10-fenantrolina e TAED no estágio (O) não trouxe qualquer benefício;
- A elevação da temperatura do estágio (O) de 100 para 115°C apresentou aumento da eficiência de deslignificação com redução do número kappa em 1,7 pontos, sem prejuízos para a seletividade;
- A elevação da carga de NaOH no estágio de deslignificação com oxigênio apresentou efeitos menos acentuados na taxa de deslignificação em relação ao aumento de temperatura;
- A operação do estágio (O) a 115 °C resultou em decréscimo substancial do custo de branqueamento pela seqüência Oa/(Ze)DP, de aproximadamente R\$ 10,00/t de polpa para a alvura de 92% ISO,

sendo o mais acentuado benefício para os objetivos de alvura mais altos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ARGYROPOULOS, D.S.; SUCHY, M.; AKIM, L. Nitrogen-centered activators of peroxide-reinforced oxygen delignification. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 43, n.5, p. 1200-1205, 2004.

BROWN, D.C.; ABBOT, J. Magnesium as a stabilizer for peroxide bleaching of mechanical pulp. **Appita Journal**, v. 47, n. 3, p. 211-216, 1994.

COLODETTE J.L.; ROTHENBERG, S. DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part I: Hydrogen peroxide stability in the absence of stabilizing systems. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.14, n.6, p. J126-J132, 1988.

COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J. L.; BATISTA, J. C. Efeito de aditivos na deslignificação com oxigênio de polpa kraft de eucalipto 22º Congresso Anual de Celulose e Papel - ABTCP **Anais...** São Paulo, Brasil. p. 217-236, 1989.

COLODETTE, J.L.; SOUZA, C.B., MOUNTEER, A.H., CAMPOS, A.S. Aumentando a seletividade e eficiência no branqueamento com oxigênio pelo uso do metanol. **O Papel**, v 54. ,n.4, p.26-36, 1993.

COUCHARRIERE, C.; MORTHA, G.; LACHENAL, D.; BRIOIS, L.; LARNICOL, P. Rationalization of the use of TAED during activated peroxide delignification and bleaching. Part I: Kinetic model. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.28, n.10, p. 332-340, 2002.

COUCHARRIERE, C.; MORTHA, G.; LACHENAL, D.; BRIOIS, L.; LARNICOL, P. Rationalization of the use of TAED during activated peroxide delignification and bleaching. Part II: Bleaching optimization. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.30, n.2, p. 35-41, 2004.

GRATZL, J.S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. Oxygen Delignification Symposium. **Proceedings...** Tappi Notes, Toronto, Canada, p. 1-21, 1990.

IJIMA, J. F.; TANEDA, H. Effects of several factors on medium consistency oxygen delignification. International Pulp Bleaching Conference. **Proceedings...** p. 403-409, 1996

JACOBSON, B.; LINDBLAD, P.; NILVEBRANT, N. Lignin reactions affect of ozone on carbohydrate International Pulp Bleaching Conference: Production of Bleached Chemical Pulp in the Future **Proceedings...** Stockholm, Sweden, v.2, p. 45-58, 1991.

JASCHINSKI, T.; PATT, R. Effects of polypyridines as peroxide activators in TCF bleaching of kraft pulps. Tappi Pulping Bleaching Conference **Proceedings...** Helsinki, Finland, p. 417-422, 1998

JOUTSIMO, O.; VUORENVIRTA, K.; FUHRMANN, A. Leaching phenomena in pulp – with and without oxygen delignification. TAPPI International Pulp Bleaching Conference **Proceedings...** Portland, Oregon, USA. 10 p., 2002.

MARLIN, N.; COUCHARRIERE, C.; MORTHA, G; LACHENAL, D. use of o-phenantroline as catalyst in hydrogen peroxide stages 59th Appita Annual Conference and Exhibition- 13th ISWFPC - International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry **Proceedings...** Auckland, New Zealand, v.2, p. 29-34, 2005.

NGUYEN, K.L.; LIANG, H. Kinetic model oxygen delignification. Part 1 - effect of process variables. **Appita Journal**, v. 55, n. 2, p. 162-165, 2002

SUCHY M, ARGYROPOULOS D. S. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. **Tappi Journal**, v.1, n.2, p. 1-18, 2002.

VAN HEININGEN, A.; KROTHAPALLI D; GENCO, J; JUSTASON, A. A chemical reactor analysis of industrial oxygen delignification. **Pulp and Paper Canada**, Pointe-Claire, v.104, n.12, p.96-101, 2003.

VIOLETTE, S. M. **Oxygen delignification kinetics and selectivity improvement** Ph. D. Thesis, University of Maine, Orono, Maine-USA, 2003.

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

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

## Capítulo 2

### Alternativas ao estágio de hidrólise ácida a quente (A)

#### RESUMO

A aplicação do estágio de hidrólise ácida a quente, estágio ácido (A), para o pré-branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto, tornou-se uma tecnologia convencional em razão do elevado teor de HexA's presente nestas polpas. Entretanto, o estágio ácido apresenta dificuldades, pois, enquanto remove os HexA's, modifica a lignina da polpa, tornando-a menos reativa e mais difícil de branquear. Além disso, o estágio ácido não promove qualquer ganho de alvura, diminui a viscosidade da polpa, consome muito vapor e produz efluente de elevada cor e DQO. Por isso, alternativas ao estágio ácido têm sido exaustivamente pesquisadas. Neste capítulo, foram avaliadas alternativas ao estágio A da seqüência AZDP, que incluíram: (1) ácido peroxiacético (estágio Pa) produzido *in situ* a partir do penta-acetato de glicose e (2) peróxido ácido catalisado por molibdênio (estágio P<sub>Mo</sub>). Foi utilizado como referência o estágio ácido convencional, operado em condições típicas industriais. Os resultados foram comparados,

considerando o consumo total de reagentes químicos, o custo relativo do branqueamento e a qualidade da polpa branqueada nas condições ótimas de operação de cada uma destas alternativas. Concluiu-se que o estágio Pa mostrou-se muito efetivo nas condições 30 minutos, 75°C, pH 5,0 e 10kg/t Pa como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apresentando menor tempo de reação e temperatura desse estágio, em comparação ao estágio ácido convencional. Foram alcançados níveis de redução do kappa superiores a 1 unidade, mas com ganhos superiores a 15%ISO na alvura final do estágio em comparação com o estágio A convencional, tendo seu kappa sido reduzido de forma muito seletiva. A substituição do estágio A por Pa na seqüência AZDP reduziu em 6kg/t o consumo de dióxido de cloro para o branqueamento da polpa te 90% ISO. As condições ótimas de operação do estágio P<sub>M0</sub> incluem temperatura de 90-95°C por 2 horas, pH 3,5, e cargas de molibdênio e peróxido de hidrogênio de 0,1kg/t e 5kg/t, respectivamente. Concluiu-se que a redução do número kappa no estágio P<sub>M0</sub> ocorre, principalmente, pela remoção dos HexA's da polpa. A substituição do estágio A por P<sub>M0</sub> na seqüência AZDP resultou em decréscimo do custo total de branqueamento em R\$ 5,84 por tonelada de polpa (Alvura de 91%ISO), mantendo-se a qualidade da polpa e do efluente gerado.

## ABSTRACT

The application of the acid to hot hydrolyses stage, acid stage (A), to the eucalyptus kraft pulp ECF pre-bleaching, became a conventional technology due to the elevated HexA's content present in these pulps. However, the acid stage shows some difficulties, for, while it removes the HexA's it modifies the pulp lignin, making it less reactive and harder to bleach. Besides, the acid stage does not promote any brightness gain, diminishes the pulp viscosity, consumes a lot of vapor and produces an effluent of elevated color and DQO. Because of this, alternatives to the acid stage have been thoroughly researched. In this chapter, the alternatives to the AZDP sequence were evaluated, which included: (1) peroxiacetic acid (Pa stage) produced *in situ* from the glucose penta-acetate and (2) peroxide acid catalyzed by molybdenum ( $P_{Mo}$  stage). As a reference, the conventional acid stage was used, operated in typical industrial conditions. The results were compared, considering the chemical reagents total consumption, the relative bleaching cost and the bleached pulp quality under the optimal operational conditions of each of these alternatives. It was concluded that the Pa stage showed itself very effective under the 30 minutes, 75 °C, pH 5,0, and 10 kg/t Pa as  $H_2O_2$  conditions, showing a smaller time reaction and temperature in this stage, compared to the conventional acid stage. Reduction levels of kappa superior to 1 unity were reached but with brightness gains superior to 15%ISO in the



final stage, compared to the conventional A stage, having its kappa reduced in a very selective way. The stage A substitution for Pa in the AZDP sequence reduced the chlorine dioxide consume in 6kg/t for the pulp of 90% ISO bleaching. The optimal operational conditions of the P<sub>Mo</sub> stage include temperature of 90-95°C for 2 hours, pH 3,5 and molybdenum and hydrogen peroxide loads of 0,1kg/t and 5kg/t, respectively. It was concluded that the kappa number reduction in the P<sub>Mo</sub> stage occurs, mainly through the HexA's reduction from the pulp. The substitution of the A stage for the P<sub>Mo</sub> in the AZDP sequence resulted in a bleaching total cost decrease in R\$ 5,84 per ton of pulp (brightness of 91%ISO), maintaining the pulp quality and the generated effluent.

## 1. INTRODUÇÃO

Até a década de 1990, a lignina era considerada a principal estrutura presente na polpa responsável pelo consumo de reagentes químicos no branqueamento, porém, em 1994, descobriu-se que os ácidos hexenourônicos (HexA's) também consumiam oxidantes. Esses ácidos são encontrados, principalmente, em polpas de fibra curta, representando, tipicamente, 3-6 unidades do número kappa da polpa marrom (GELLERSTEDT e LI, 1996). Eles não são removidos durante a deslignificação por oxigênio, seguindo para a etapa de branqueamento. A principal alternativa comercial proposta para reduzir o teor destes ácidos é uma hidrólise ácida da polpa antes do branqueamento (VUORINEN *et al.* 1996; SILTALA *et al.* 1998). De acordo com estes autores, tal tratamento apresenta as vantagens de reduzir o consumo de reagentes necessários ao branqueamento da polpa, minimizar incrustações causadas por metais e melhorar a estabilidade da alvura da polpa branqueada (VUORINEN *et al.* 1996)

Estudos desenvolvidos por COLODETTE *et al.* (2005) têm mostrado que a remoção dos HexA's por tratamento ácido reduz, ligeiramente, o consumo de reagentes de branqueamento, não sendo sua economia proporcional à redução observada do número kappa. Tal comportamento indica que a lignina remanescente na polpa após o tratamento ácido é de

alguma forma, modificada para pior, i.e., sofre condensação. Por outro lado, em proporção direta à redução de kappa alcançada, significativas perdas de viscosidade e rendimento podem ocorrer durante o tratamento ácido (SILVA, 2001). Além disso, o estágio ácido não promove qualquer ganho de alvura, consome muito vapor e produz efluente de elevada cor e DQO (EIRAS e COLODETE, 2003). Por isso, alternativas ao estágio ácido têm sido muito pesquisadas. Uma destas alternativas está relacionada com a utilização do estágio Pa. Estudos realizados por POPPIUS *et al* (1986) indicam que o ácido peroxiacético é também eficiente para deslignificação. Apesar das vantagens técnicas do Pa, sua utilização na indústria de polpa kraft tem sido limitada pelo seu alto custo de produção, manuseio, transporte e estocagem (SUCHY e ARGYROPOULOS, 2002). A geração do Pa *in situ* pela reação do peróxido de hidrogênio com a tetra acetila etileno-diamina (TAED) ou com o penta-acetato de glicose (PAG) é uma alternativa que pode reduzir o custo desse oxidante para a indústria de polpa (KANG e NI, 2001; KANG *et al.* 2004). O uso destas alternativas pode ser interessante para o branqueamento de polpas kraft de eucalipto ricas em ácidos hexenourônicos, já que um estágio Pa de baixo custo pode substituir, economicamente, o estágio ácido convencional, sem suas desvantagens.

O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante fraco em condições de pH neutro ou ácido, porém, na presença de ativadores metálicos tais como  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  e  $\text{V}^{5+}$ , ele é convertido em espécies fortemente eletrofílicas, com poderosa ação oxidante. A utilização do estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio ( $\text{P}_{\text{Mo}}$ ) para branqueamento de polpas de fibra longa foi primeiramente pesquisado por ECKERT (1982) e posteriormente por SUDMAN (1988). MOUNTEER *et al.* (1991) observaram a potencialidade do estágio  $\text{P}_{\text{Mo}}$  para o branqueamento TCF de polpa de eucalipto. Porém, pouco se sabe sobre o uso do estágio  $\text{P}_{\text{Mo}}$  no branqueamento de polpa kraft de eucalipto, que contém elevados teores de ácidos hexenourônicos.

Neste capítulo, foram avaliadas alternativas ao estágio A da seqüência AZDP, que incluíram: (1) ácido peroxiacético (estágio Pa) produzido *in situ*, a partir do penta-acetato de glicose e (2) peróxido ácido catalisado por molibdênio (estágio  $\text{P}_{\text{Mo}}$ ). Foi utilizado como referência, o estágio ácido convencional, operado em condições típicas industriais. Os

resultados foram comparados, considerando o consumo total de reagentes químicos, o custo relativo do branqueamento e a qualidade da polpa branqueada nas condições ótimas de operação de cada uma destas alternativas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1.1. Material

Foi utilizada polpa kraft pré-O<sub>2</sub> industrial de madeira de *Eucalyptus spp*, cujas principais características são apresentadas no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 – Caracterização da polpa pré-O<sub>2</sub>

Propriedades	Amostra 1 (Pa)	Amostra 2 (P <sub>Mo</sub> )
Alvura, %ISO	51,9	51,5
Nº. Kappa	10,8	11,0
Viscosidade, cP	40,2	35,7
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg *	1205	1156
HexA's, mmol/kg	61,4	58,4

\* transformação para viscosidade intrínseca:  $V \text{ (dm}^3\text{/kg)} = \text{LOG}(V(\text{cP})) * 954 - 325$   
(Norma Scan-CM 15:99 citado por SIHTOLA H *et al.* 1963)

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Branqueamento com Ácido Peroxiacético (Pa), derivado do PAG

A solução contendo ácido peroxiacético foi gerada *in situ* pela mistura de 1,05g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,29g de NaOH, 2,29g de penta-acetato de glicose (PAG) e 0,2g de DTPA, em 100mL de H<sub>2</sub>O, durante 10 min, sob agitação e temperatura ambiente (KANG *et al.* 2004). Foram utilizadas as cargas de 5 e

10kg/t de “Pa” expressas como  $H_2O_2$  e os tempos de 30 e 60 min de reação, sendo mantidas constantes a consistência de 11%, a temperatura de 95°C e o pH de 5,0. Foi também avaliada a estabilidade da solução de “Pa” em função do tempo de armazenamento (0; 1; 2; 3; 6; 9; 12 e 24 horas). O tratamento da polpa com Pa foi efetuado em sacos de polietileno, primeiramente com amostras de 50g de polpa absolutamente secas, até a otimização do processo, sendo, posteriormente, realizado com 280g, nas condições apresentadas nos quadros de resultados (Apêndice). O licor de branqueamento contendo a solução de Pa foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O  $H_2SO_4$  requerido para controle do pH foi adicionado após a carga do Pa. 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, sendo aí mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio, tendo sido a polpa lavada com o equivalente a  $9m^3$  de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

### **2.2.2. Branqueamento com Peróxido Ácido Catalisado por Molibdênio ( $P_{Mo}$ )**

Inicialmente, foram comparados estágios  $P_{Mo}$  efetuados com os sais de molibdato de sódio ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) e de amônio ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ). Os experimentos de comparação dos sais foram realizados nas temperaturas de 90 e 95°C, tempo de reação de 2 horas, 10 kg/t de  $H_2O_2$ , 0,1kg/t de Mo, pH 3,5 e consistência de 11%. Na etapa de otimização do estágio  $P_{Mo}$ , foram avaliadas as variáveis tempo de reação (2, 3 e 4h), temperatura de reação (70 e 90°C) e carga de molibdênio (0, 0,1, 0,2 e 0,4kg/t), mantendo-se constantes a consistência de 11%, a carga de  $H_2O_2$  de 10 kg/t e o pH de 3,5. Posteriormente, utilizando-se da melhor condição do estudo de otimização (90°C, 2 horas e 0,1kg/t de Mo, consistência 11%), foram avaliados também o efeito do pH de reação (1,5, 3,5, 4; 4,5, 5; 5,5) e a carga de peróxido (3; 5; 7; 10 kg/t). A polpa tratada com o estágio  $P_{Mo}$  em

condições otimizadas foi branqueada com a seqüência ZDP, conforme condições apresentadas no Quadro 2.2, e os resultados comparados com os da seqüência AZDP, também efetuada conforme condições apresentadas no Quadro 2.2. O estágio  $P_{Mo}$  foi efetuado em sacos de polietileno, primeiramente com amostras de 50g de polpa absolutamente secas, até a otimização do processo, sendo, posteriormente, realizado com 280 gramas, nas condições apresentadas nos quadros de resultados (Apêndice). O licor de branqueamento contendo  $H_2O_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$  e a solução de molibdênio foram adicionados à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de  $H_2SO_4$  para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com pequenas amostras 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, sendo aí mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio, tendo sido a polpa lavada com o equivalente a  $9m^3$  de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

### **2.2.3. Hidrólise ácida a quente (A)**

O tratamento de hidrólise ácida foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 280g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 2.2. Após adição de água para ajuste da consistência e de suficiente  $H_2SO_4$  para ajuste do pH, a mistura foi massageada vigorosamente. Em seguida, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostaticado, sendo aí mantida pelo tempo de reação estabelecido. Depois de terminada a reação, foram coletados 100mL de licor para medição do pH final, COT, tendo sido a polpa lavada com o equivalente a  $9m^3$  de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

#### **2.2.4. Branqueamento com Ozônio em Média Consistência (Z)**

O branqueamento com ozônio em média consistência foi realizado num reator/misturador Quantum-Mark V acoplado a um compressor de ozônio (Ozone Cart), com amostras de 270g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 2.2. A polpa foi acidificada com  $H_2SO_4$  até pH 2.5 e a carga preestabelecida de ozônio foi injetada no reator através do Ozone Cart. Terminada a reação, o ozônio residual foi coletado em uma solução de KI 5% e titulado por iodometria. O ozônio consumido pela polpa foi calculado pela diferença entre o aplicado e o residual titulado. A polpa foi então tratada com álcali nas condições preestabelecidas. Terminada a reação, foi extraída uma amostra de licor para análise do pH residual e COT, tendo sido a polpa lavada com o equivalente a  $9m^3$  de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

#### **2.2.5. Dióxido de cloro (D)**

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 260g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 2.2. O licor de branqueamento contendo  $ClO_2$ ,  $H_2O$ , NaOH ou  $H_2SO_4$  foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. A necessidade de ácido sulfúrico ou NaOH para controle do pH foi determinada em estudo prévio com pequenas amostras 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, sendo aí mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH, COT e residual de dióxido de cloro, tendo a polpa sido lavada com o equivalente a  $9m^3$  de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.



## 2.2.6. Peróxido de hidrogênio (P)

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi efetuado em reator REGMED com amostras de 25g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 2.2. Foram realizadas três cargas de peróxido a fim de avaliar o valor de alvura de 90 a 92%ISO. O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi depositado no reator na consistência adequada e aquecido até a temperatura desejada. Atingida a temperatura e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de MgSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH no sistema, elevando-se a pressão de reação com N<sub>2</sub> até o valor desejado. Após certo período preestabelecido sob agitação constante, o sistema foi despressurizado, deixando a reação ocorrer pelo tempo restante preestabelecido sob agitação. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH, COT e residual de peróxido, tendo a polpa sido lavada com o equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Após o estágio P, o pH da polpa foi corrigido para 5,5-6,0 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Quadro 2.2 – Condições gerais do branqueamento

Parâmetros Operacionais	Referência				Seqüência Modificada				
	A	Z	D	P	Pa	P <sub>Mo</sub>	Z	D	P
Tempo, min.	120	1	40	90	30	120	1	40	90
Temperatura °C	95	40	85	85	75	95	40	85	85
pH	3,5	2.5-3.0	4,5	10 - 11	4,6	3,5	2.5-3.0	4,5	10 - 11
Consistência, %	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Carga de Mo, kg/t	----	----	----	----	----	0,1	----	----	----
Carga de P <sub>a</sub> , como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kg/t	----	----	----	----	10	----	----	----	----
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	3,5 - 9*	----	5	----	----	1 - 6*
O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----	----	----	----	----
NaOH, kg/t	----	----	7	6,5 - 9**	----	----	----	4,8	4 - 6**
O <sub>3</sub> , kg/t	----	4	----	----	----	----	4	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	2	----	----	----	----	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	7,5	2	----	----	9	7	2	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/t	----	----	16	----	----	----	----	10	----

\* Variação da carga de peróxido no estágio final para obter alvuras de 90 a 92 %ISO

\*\* Carga de soda variável para atingir pH final de 10,0 a 11,0

### 2.3. Procedimentos analíticos

As análises da polpa, dos licores residuais e dos filtrados de branqueamento foram realizadas conforme procedimentos descritos no Quadro 2.3. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Quadro 2.3 – Procedimentos analíticos utilizados nos ensaios

Parâmetro Analisado	Metodologia
Número kappa	TAPPI T236 om-85
Viscosidade	TAPPI T230 om 94
Alvura	TAPPI T525 om 86
HexA's	VUORINEN <i>et al.</i> (1996).
Análise de Metais	SCAN-CM 38:96
Reversão de alvura	1 h, 105 C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada
COT do efluente	Standard Methods - 5310
Confecção das folhas	TAPPI T218 om-91
Titulação de soluções e residuais de reagentes do branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725

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

### 2.4. Análise estatística

Para avaliar o grau de associação entre as variáveis foram estimados e testados os coeficientes de correlações. O valor de p se refere ao nível de significância, enquanto r significa o coeficiente de correlação. Os resultados foram calculados para níveis de 5% de significância (95% de confiança). Para realização das análises estatísticas foi utilizado o *software* "Statistica".

### 2.5. Cálculo do ganho de alvura; da eficiência de deslignificação; da seletividade; da queda de viscosidade; da remoção de HexA's e da reversão de alvura

Os valores encontrados para o ganho de alvura [Equação 2.1]; eficiência de deslignificação [Equação. 2.2]; seletividade [Equação 2.3], queda de viscosidade [Equação 2.4] e remoção dos HexA's [Equação 2.5],

realizados nos estágios de branqueamento ácido (A), ácido peroxiacético, produzido a partir do PAG (Pa), estágio P<sub>Mo</sub>, e nos estágios Z e D, foram determinados por meio das equações descritas a seguir:

$$GA(\%) = \frac{(A_f - A_i)}{(A_i)} \times 100 \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde:

GA = ganho de alvura, %;

A<sub>i</sub> = alvura inicial, % ISO; e

A<sub>f</sub> = alvura final, % ISO.

$$E(\%) = \frac{(K_i - K_f)}{(K_i)} \times 100 \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde:

E = eficiência de deslignificação, %;

K<sub>i</sub> = kappa inicial; e

K<sub>f</sub> = kappa final.

$$S = \frac{(\Delta K)}{(\Delta V)} \quad \text{Equação 2.3}$$

$100 \text{ dm}^3 / \text{kg}$

Onde:

S = seletividade;

ΔK = unidades removidas do número kappa; e

ΔV = unidades removidas da viscosidade, dm<sup>3</sup>/kg.

$$QV(\%) = \frac{(V_i - V_f)}{(V_i)} \times 100 \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde:

QV = queda de viscosidade, %;

V<sub>i</sub> = viscosidade inicial, dm<sup>3</sup>/kg; e

V<sub>f</sub> = viscosidade final, dm<sup>3</sup>/kg.

$$RH(\%) = \frac{(HexA's_i - HexA's_f)}{(HexA's_i)} \times 100$$

**Equação 2.5**

Onde:

RH = remoção de ácidos hexenourônicos, %;

HexA's<sub>i</sub> = teor de ácidos hexenourônicos inicial, mmol/kg; e

HexA's<sub>f</sub> = teor de ácidos hexenourônicos final, mmol/kg.

No estágio P final das seqüências de branqueamento AZDP; PaZDP e P<sub>Mo</sub>ZDP foi analisado também a reversão de alvura [Equação 2.6]

$$\Delta R_{457} = AD - OD$$

**Equação 2.6**

Onde:

$\Delta R_{457}$  = reversão de alvura, % ISO;

AD = alvura medida antes do envelhecimento, % ISO; e

OD = alvura medida após envelhecimento, % ISO.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Utilização do estágio de ácido peroxiacético produzido através do PAG (P<sub>a</sub>) - Amostra 1

Os resultados apresentados na utilização do estágio de P<sub>a</sub>, a partir do PAG estão descritos nos Quadros B1 – B3 no Apêndice B. Observa-se, na Figura 2.1, que a taxa de deslignificação aumenta com o aumento da carga de ácido peroxiacético de 5 para 10 kg/t, porém não é influenciada pelo aumento do tempo de reação de 30 para 60 min, na temperatura de 75°C. As designações Aref 30' e Aref 60' referem-se a estágios ácidos convencionais realizados com ácido sulfúrico por períodos de 30 e 60min, efetivados em pH 5,0, conforme as condições utilizadas no estágio P<sub>a</sub>. A redução do número kappa para a referência correspondente a 75°C e 30 minutos foi de 6,5%, enquanto para o estágio P<sub>a</sub> (10kg/t como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), foi de 43,5%. Fração significativa do número kappa removido pelo P<sub>a</sub> provém da degradação dos ácidos hexenourônicos. A queda dos HexA's aumentou proporcionalmente com a carga de ácido peroxiacético e com tempo de reação (Figura 2.2). Por exemplo, para a condição 75°C-30min-10kg/t P<sub>a</sub> como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a remoção do teor de HexA's da polpa foi reduzido de 46,4%, enquanto a referência foi de apenas 6,5%. O teor de HexA's da polpa foi reduzido de 57,4 para 32,9mmol/kg respectivamente, o que significa um decréscimo de cerca de 2,5 unidades de kappa provenientes dos HexA's,

num total de 4 unidades removidas no tratamento. Portanto, cerca de 60% da redução do número kappa no estágio Pa provém da remoção dos HexA's.

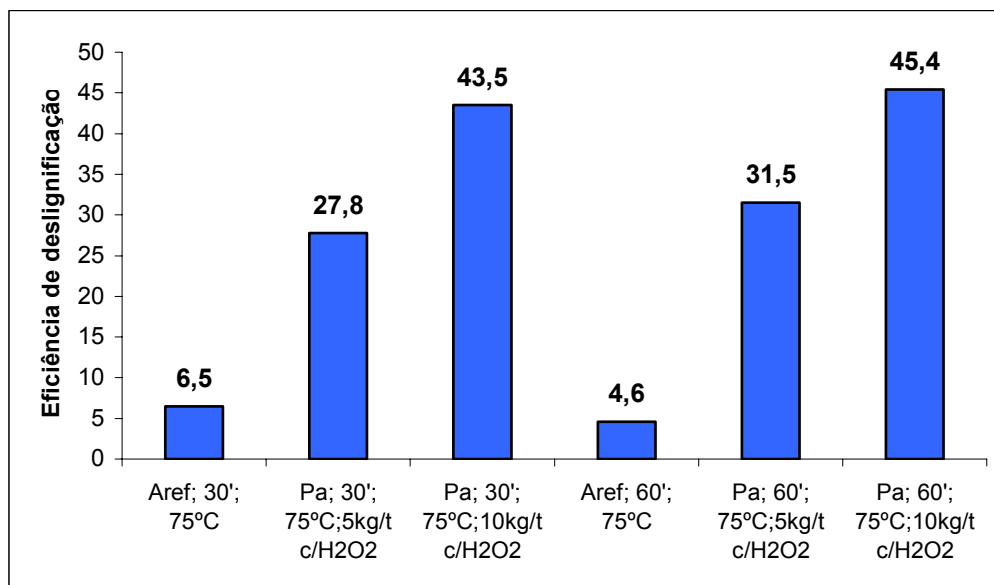


Figura 2.1 – Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa na eficiência de designificação da polpa, medido após o estágio Pa.

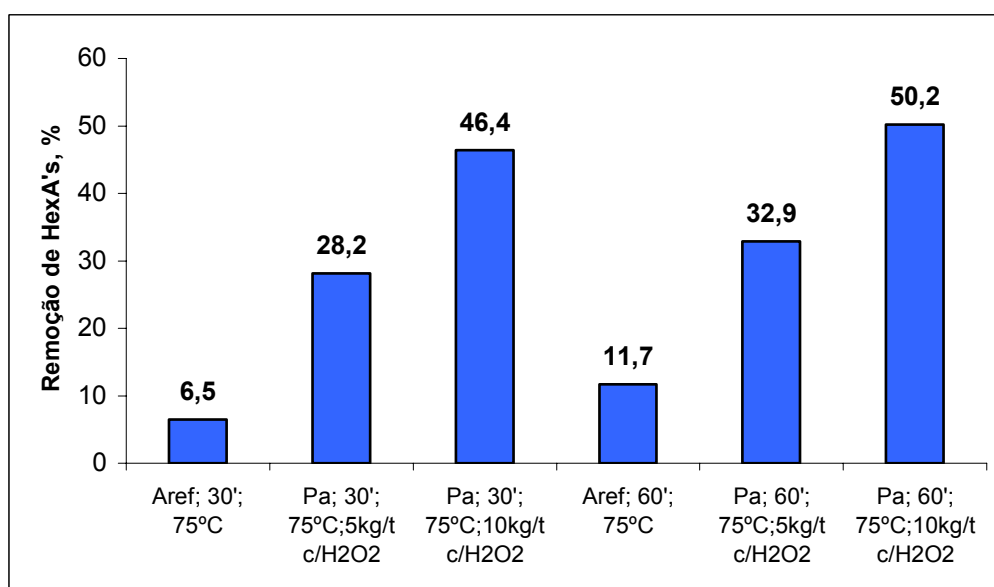


Figura 2.2 – Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa na remoção de HexA's da polpa, medido após o estágio Pa.

Observa-se, na Figura 2.3, que o estágio Pa resultou num elevado ganho de alvura em relação à referência. Este ganho está relacionado à remoção de lignina, já que os HexA's são leucocromóforos. Sabe-se que o ácido peroxiacético em meio ácido é altamente seletivo, devido à sua capacidade em oxidar estruturas ricas em elétrons como os anéis aromáticos da lignina, formando quinonas e intermediários hidroxilados ainda mais reativos do que as estruturas iniciais (JOHNSON, 1980). Observa-se, portanto, na Figura 2.3, que o ganho de alvura no estágio Pa para melhor condição (75°C-30min-10kg/t Pa como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi de 26,2%, superior em relação à referência, representando um diferença de 13,6% ISO.

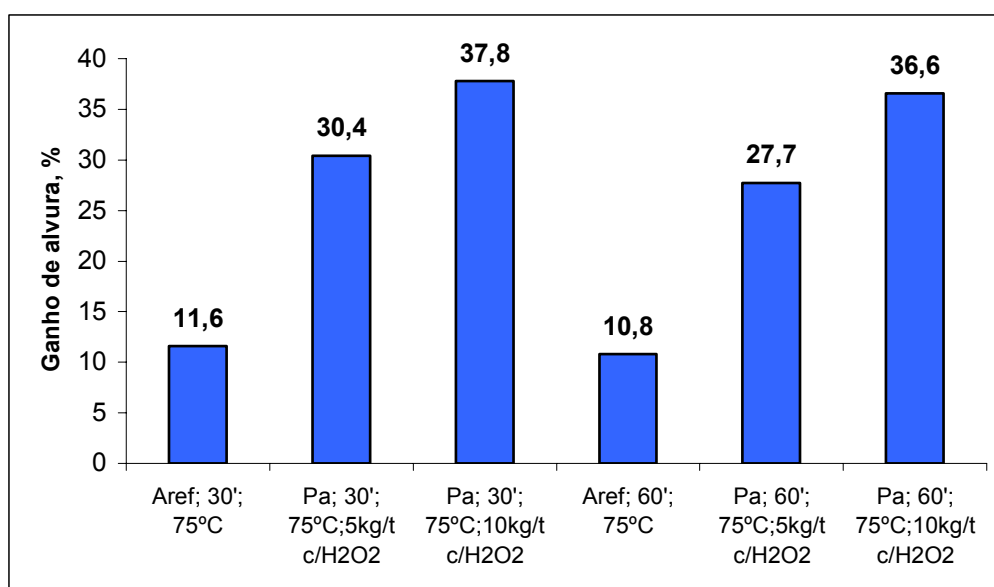


Figura 2.3 – Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa no ganho de alvura da polpa, medida após o estágio Pa.

Os resultados da Figura 2.4 indicam que o estágio Pa tem pouco efeito na viscosidade da polpa. Para a condição 75°C-30min-10kg/t Pa como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a perda de viscosidade foi de 6,1%, enquanto o estágio referência foi de 1,5%, no entanto, a diferença de viscosidade entre os tratamentos foi de apenas 56dm<sup>3</sup>/kg. Considerando a superior eficiência de remoção do número kappa no estágio Pa, em relação ao estágio referência (Figura 2.1) e a queda de viscosidade do estágio Pa, apresentou maior seletividade de 6,3, enquanto no estágio de referência, na mesma condição, a seletividade foi de

apenas 3,9 (Figura 2,5). Portanto, o estágio Pa pode ser considerado de altíssima seletividade, uma vez que o estágio A convencional já apresenta alta seletividade. Esta alta seletividade do estágio Pa se dá em virtude de sua baixa reatividade com hidroxilas alcoólicas, abundantes na celulose e hemicelulose.

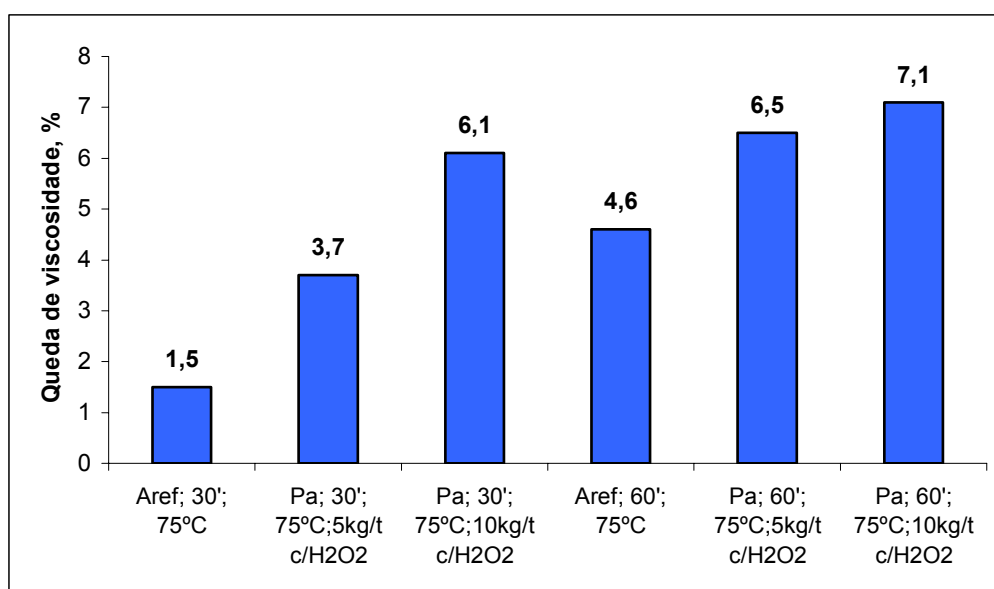


Figura 2.4 – Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa na queda de viscosidade da polpa, medida após o estágio Pa.

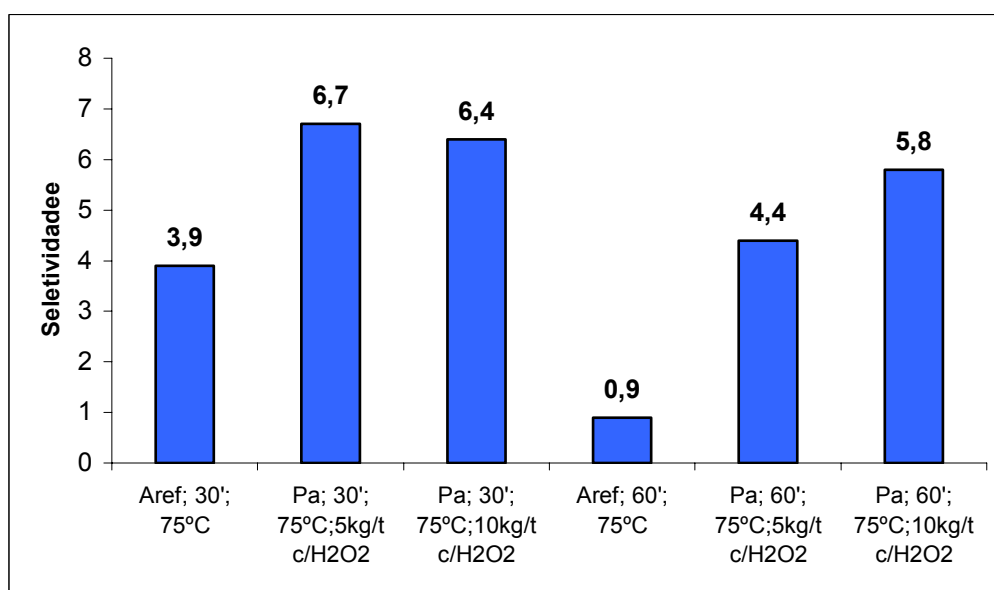
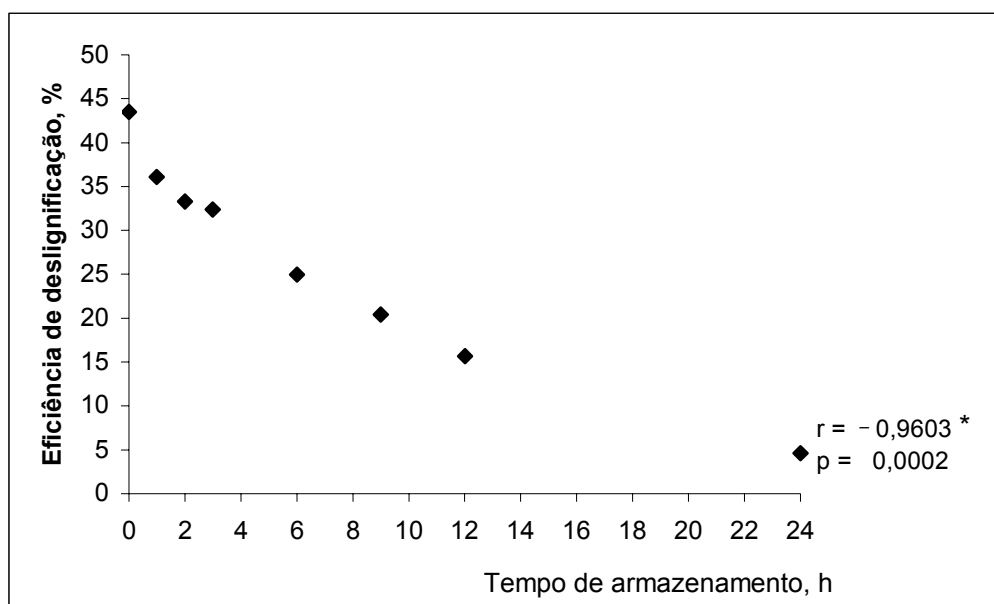


Figura 2.5 – Comportamento do tempo de reação e da carga de Pa na seletividade da polpa, medida após o estágio Pa.

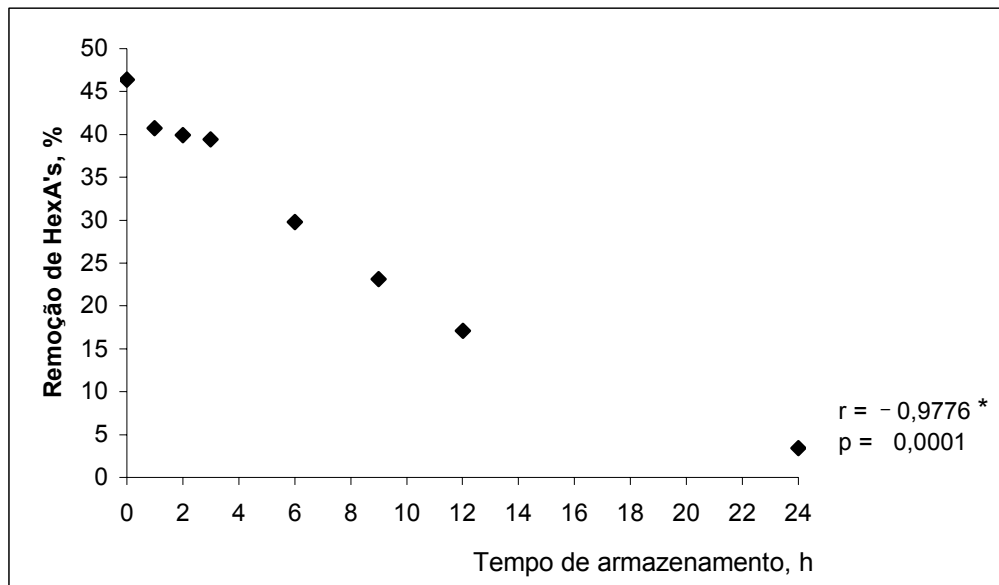


Durante a etapa de otimização do estágio Pa, foi avaliada a estabilidade do ácido peroxiacético produzido a partir da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-PAG-NaOH, mantida em temperatura ambiente. Verifica-se, na Figura 2.6, que a eficiência de deslignificação da solução decresce com o aumento do tempo de armazenamento, especialmente, acima de três horas. A taxa de deslignificação apresentou correlação negativa e significativa para o nível de 5% de significância. A redução na eficiência de deslignificação é explicada pela decomposição do Pa durante o armazenamento. Foi verificada também uma correlação negativa e significativa entre a queda de viscosidade, HexA's e ganho de alvura, ambos os casos a nível de 5% de significância. Foram observados diminuição na remoção dos HexA's (Figura 2.7), ganho de alvura (Figura 2.8) e queda de viscosidade (Figura 2.9), quando o Pa proveniente da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-PAG-NaOH foi armazenado por longo tempo. O decréscimo da concentração do Pa ao longo do tempo é apresentado nos Quadros B2 e B3 do Apêndice B.



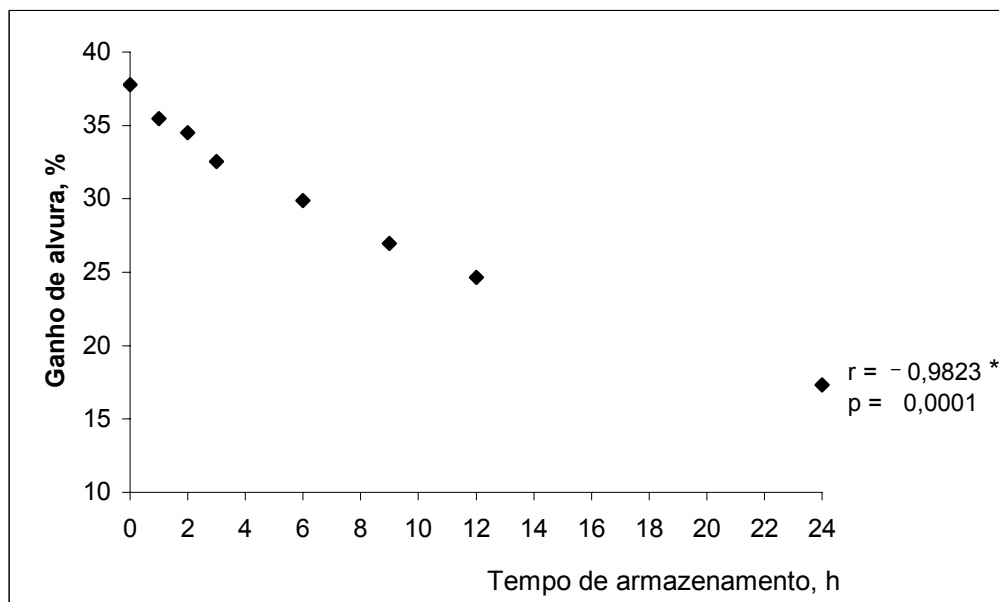
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 2.6 – Efeito do tempo de armazenamento da solução de Pa em relação à eficiência de deslignificação da polpa, durante o estágio Pa.



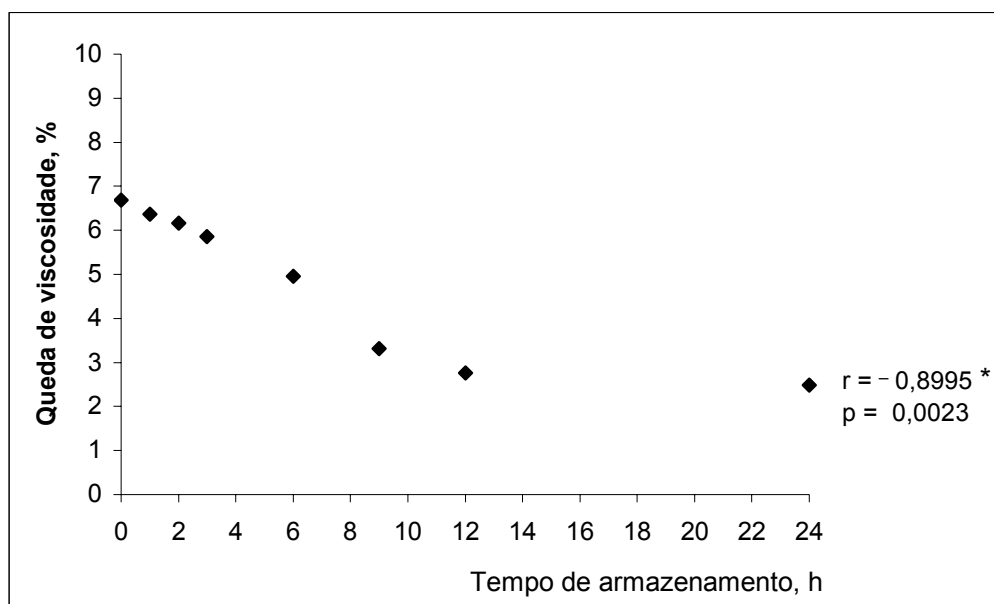
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 2.7 – Efeito do tempo de armazenamento da solução de Pa em relação à remoção de HexA's da polpa, durante o estágio Pa.



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 2.8 – Efeito do tempo de armazenamento da solução de Pa em relação ao ganho de alvura da polpa, durante o estágio Pa.



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 2.9 – Efeito do tempo de armazenamento da solução de Pa em relação à queda de viscosidade da polpa, durante o estágio Pa.

Devido à maior eficiência e seletividade e às vantagens operacionais do estágio Pa (30 minutos, 75°C) em relação ao estágio ácido convencional (120 minutos, 95°C), foi aventada a possibilidade de substituir o estágio A da seqüência AZDP por um estágio Pa. Esse assunto será discutido no próximo item.

### 3.1.1. Aplicação do estágio Pa em substituição ao estágio A na seqüência AZDP

Determinou-se no item anterior que o estágio Pa é eficiente e seletivo quando utilizado na condição de 75°C-30min-10kg/t Pa como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nesta condição, aproximadamente ideal, o estágio Pa foi aplicado na seqüência

AZDP em substituição ao estágio A convencional (Quadros B4 e B5 – Apêndice B). Observa-se, na Figura 2.10, que a eficiência de deslignificação, após o estágio Pa, foi 10% superior e, relação ao estágio A (Redução de uma unidade do número kappa). Além do ganho apresentado na remoção do número kappa, o estágio Pa apresentou também como vantagem em relação ao estágio A referência, ser realizado em 30 minutos a 75°C, enquanto o estágio ácido foi aplicado a 95°C em 120 minutos (condição industrial). A maior taxa de deslignificação da polpa foi mantida também após o estágio Z (cerca de 9,5% superior em relação à referência). A remoção de HexA's foi também superior na polpa tratada com Pa, sendo a diferença de aproximadamente 4% após estágio Pa e de 10,7% após estágio Z (Figura 2,11).

O valor de HexA's no estágio Pa apresentou 4mmol/kg menor que a polpa tratada no estágio A. Portanto, considerando que durante o estágio Pa apresentou remoção de uma unidade de número kappa em relação ao estágio A, e que para 10mmol/kg de HexA's equivalem a 1 unidade de número kappa (VUORINEN *et al.* 1996), a remoção de HexA's no estágio Pa foi responsável por 0,4 unidades de kappa e os outros 0,6 unidades de kappa, foi de pura lignina. A pequena diferença de 0,6 unidades de kappa constituída de pura lignina representou diferenças consideradas do ganho de alvura. No estágio Pa o ganho de alvura foi de 37,8% enquanto o ganho no estágio A foi de apenas 8,3%, sendo equivalente a um ganho de 19,6%ISO e 4,3%ISO respectivamente (Figura 2,12). Como discutido anteriormente, o ácido peroxiacético é altamente seletivo na oxidação de estruturas ricas em elétrons, como os anéis aromáticos presentes na lignina (JOHNSON, 1980). Em relação à aplicação do estágio Z na seqüência com Pa o ganho de alvura foi inferior em relação ao estágio Z, no entanto, a alvura final no estágio Z para a polpa com estágio Pa foi de 82,2%ISO, enquanto a polpa com estágio A o valor final de alvura foi de apenas 71,8%. Essa diferença de alvura resultou numa economia de 6 kg/t de ClO<sub>2</sub> como de Cl<sub>2</sub> ativo para alcançar alvura de 90% ISO, em favor da seqüência contendo o estágio Pa.

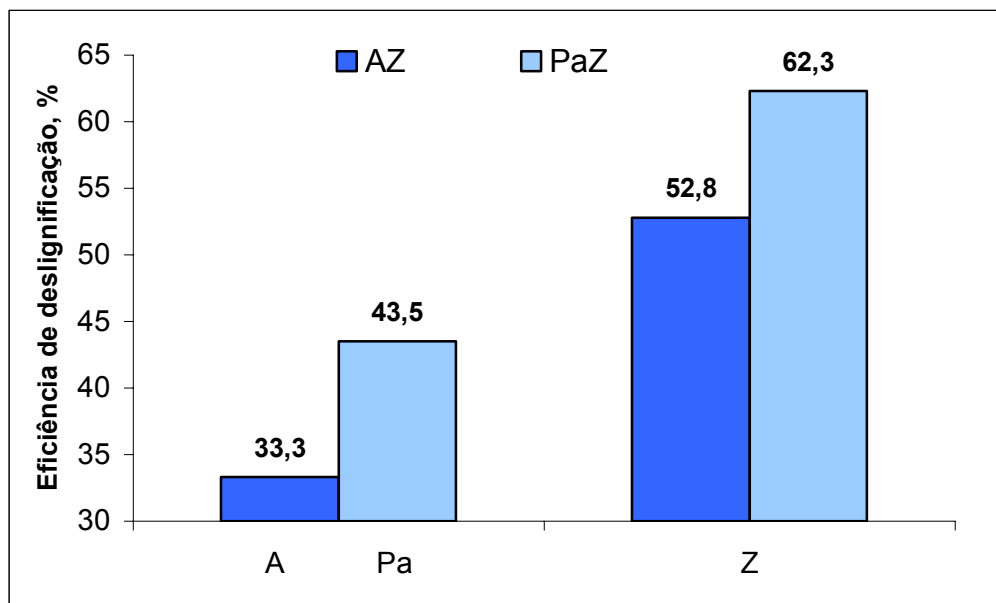


Figura 2.10 – Comportamento da eficiência de deslignificação da polpa branqueada pelas seqüências AZ e PaZ.

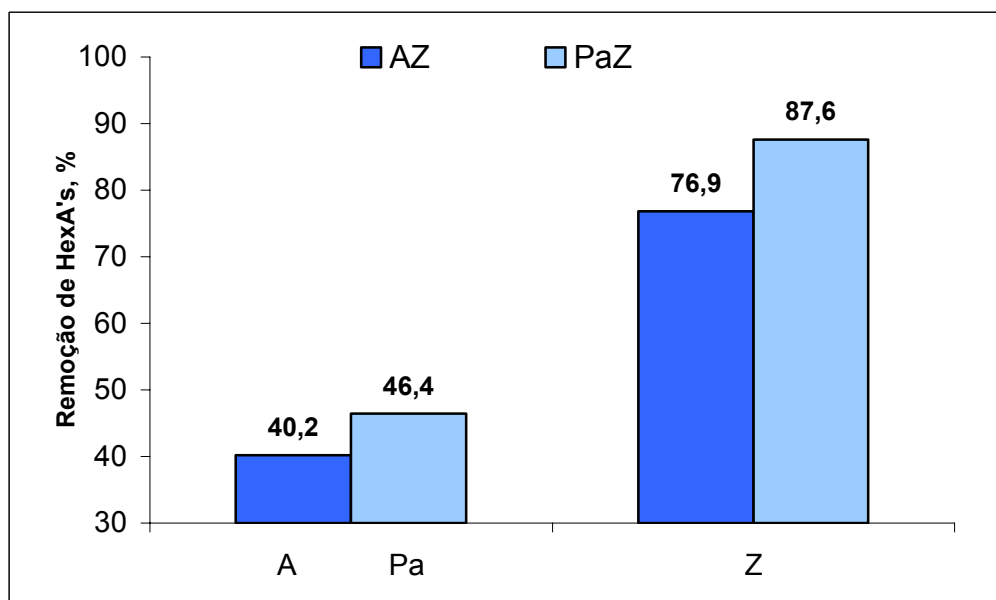


Figura 2.11 – Comportamento da remoção de HexA's da polpa branqueada pelas seqüências AZ e PaZ.

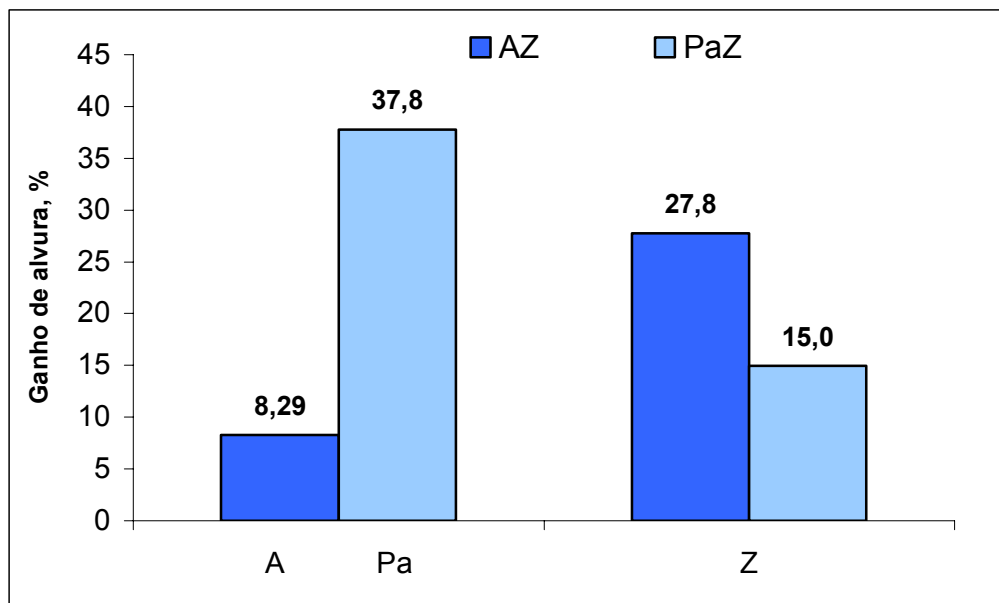


Figura 2.12 – Perfil do ganho de alvura da polpa branqueada pelas seqüências AZ e PaZ.

Observa-se, na Figura 2.13, que a queda de viscosidade da polpa branqueada pela seqüência contendo o estágio Pa foi ligeiramente inferior à da seqüência com estágio ácido referência em todos os estágios. No entanto, a diferença de viscosidade após o estágio Z, da polpa tratada com Pa, foi de apenas  $44\text{dm}^3/\text{kg}$  inferior à da referência.

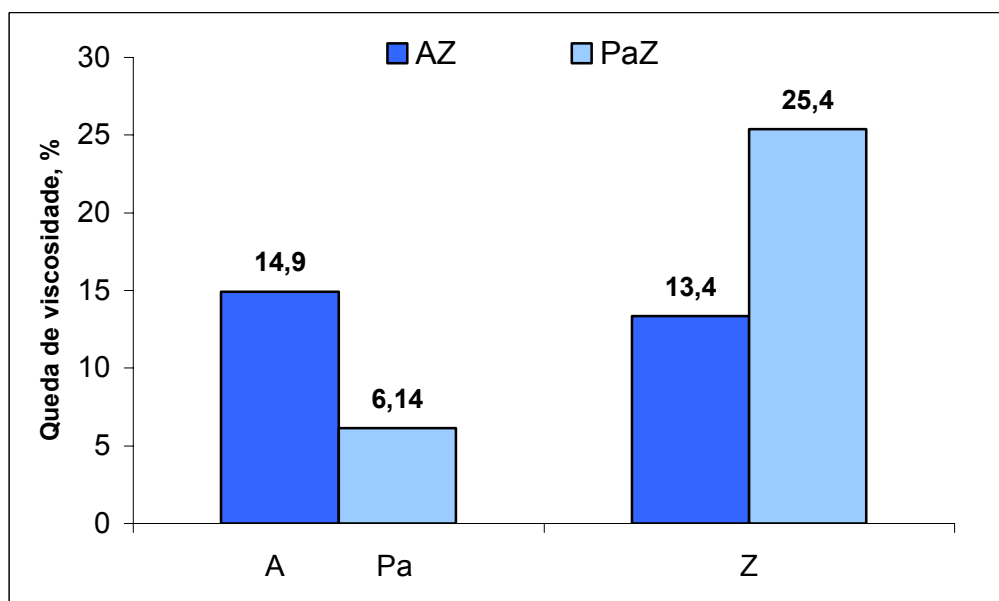


Figura 2.13 – Perfil da queda de viscosidade da polpa branqueada pelas seqüências AZ e PaZ.

A polpa proveniente da seqüência AZ foi branqueada com 16 kg/t de dióxido de cloro e posteriormente alvejada com 3 cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3, 6 e 9 kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) num estágio final de peroxidação (Figura 2.14), enquanto a polpa proveniente da seqüência PaZ foi branqueada com 10 kg/t de dióxido de cloro e posteriormente alvejada com cargas menores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2, 4 e 6 kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), num estágio final de peroxidação (Figura 2.15). A viscosidade final da polpa branqueada pela seqüência PaZDP continuou um pouco inferior à da seqüência AZDP, mas ainda aceitável para a maioria das aplicações de polpas de eucalipto, i.e., acima de 700dm<sup>3</sup>/kg. Os níveis de reversão de alvura da polpa obtida pelas duas seqüências foram similares, assim como os seus tetos de alvura. A seqüência PaZDP utilizou 6 kg/t de ClO<sub>2</sub> como Cl<sub>2</sub> a menor, além de ter alcançado alvura 90% ISO com aplicação de menor carga de peróxido no estágio P final.

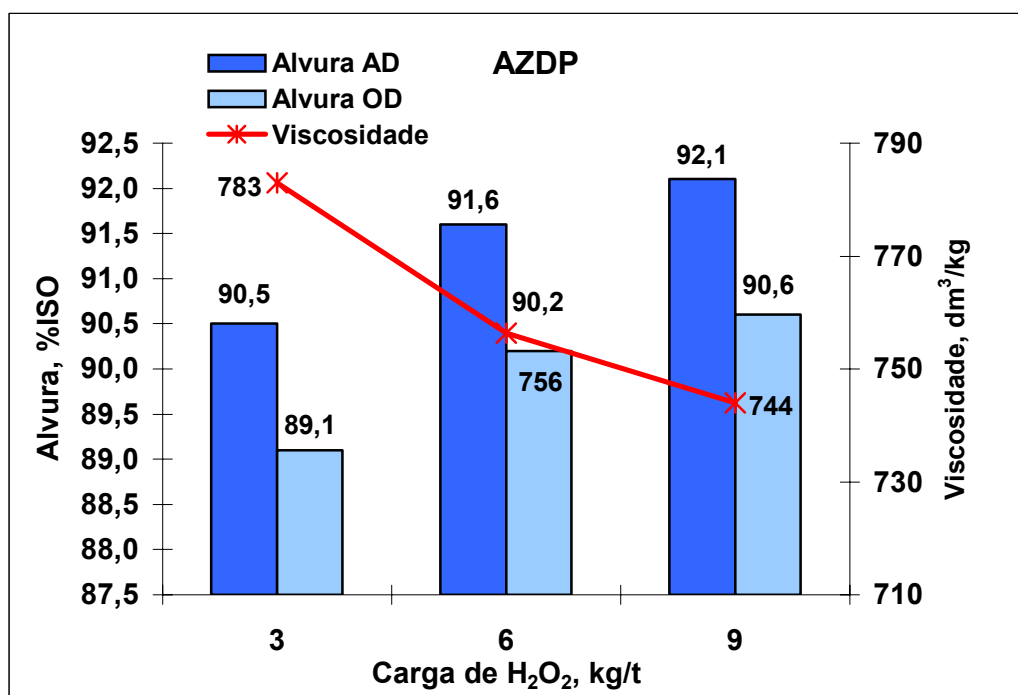


Figura 2.14 – Características finais da polpa branqueada pela seqüência AZDP, para 3 cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicadas no último estágio de branqueamento.

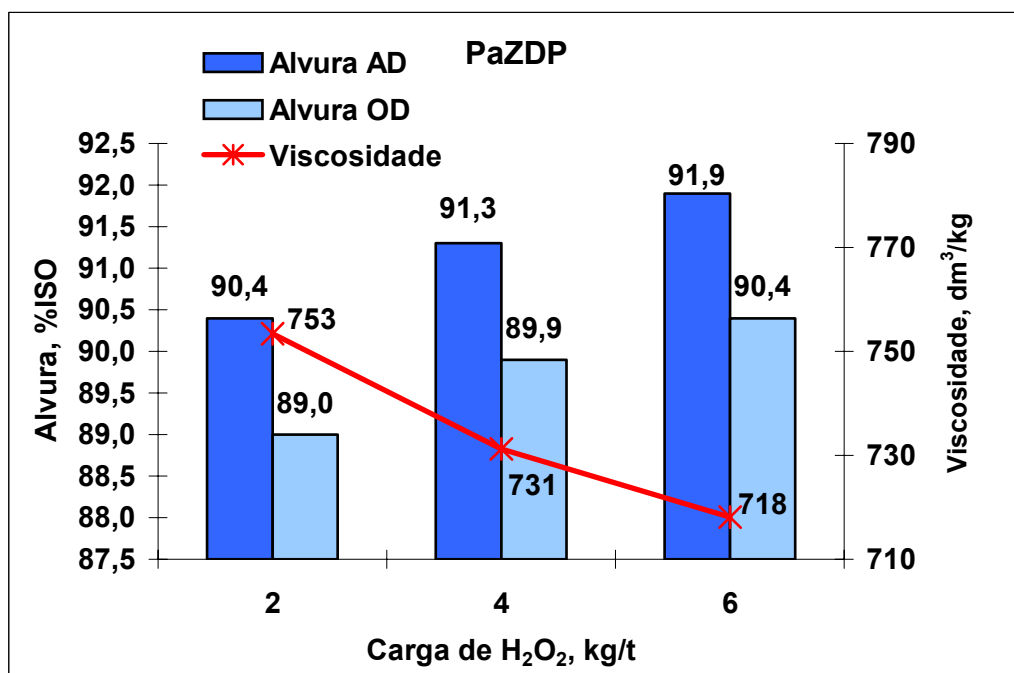


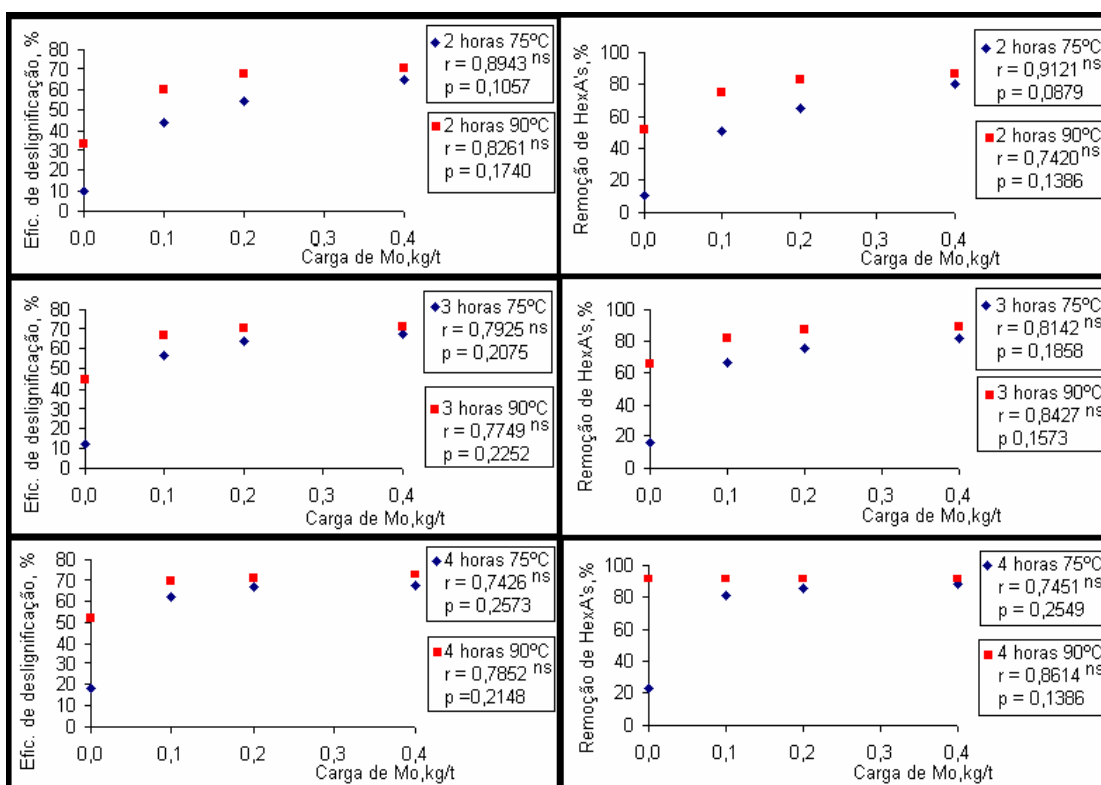
Figura 2.15 – Características finais da polpa branqueada pela seqüência PaZDP, para 3 cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicadas no último estágio de branqueamento.

### 3.2 Utilização do estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio (P<sub>Mo</sub>)

Os resultados experimentais obtidos na otimização do estágio P<sub>Mo</sub> e sua comparação com o estágio ácido são apresentados nos Quadros B6 – B10, do Apêndice B. Na Figura 2.16, observa-se que a carga de molibdênio não apresentou correlação significativa ao nível de 5% significância. Foram determinadas como melhores condições em relação à eficiência de deslignificação, cargas de 0,1kg/t de molibdênio e tempo de 2 horas. Em relação à temperatura, observa-se que a eficiência de deslignificação obtida para 90°C foi superior em comparação a 75°C, obtendo-se, neste caso, uma melhor remoção de número kappa. Em comparação ao estágio ácido observa-se na Figura 2.17, visualiza-se uma queda em média de três



unidades do número kappa no estágio  $P_{Mo}$  para cargas de 0,1kg/t, e, após este nível, ocorre uma estabilização da remoção de kappa, conforme observado nos gráficos das análises de correlação. Comportamento muito similar à eficiência de deslignificação foi observado na remoção de HexA's da polpa. Na Figura 2.16, observa-se que a carga de molibdênio não apresentou correlação significativa no nível de 5%. Em comparação ao estágio ácido, observa-se, na Figura 2.18, uma maior remoção de HexA's para os estágios com molibdênio, indicando que o estágio  $P_{Mo}$  atua fortemente nos HexA's da polpa. A remoção de HexA's apresentou também uma estabilização, a partir de cargas de 0,1kg/t de molibdênio.



ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 2.16 – Efeito da carga de molibdênio no estágio  $P_{Mo}$ , para diferentes temperaturas e tempos de reação em relação à eficiência de deslignificação da polpa e remoção de HexA's, em condições constantes de 10kg/t  $H_2O_2$ , 11% de consistência e pH 3,5.

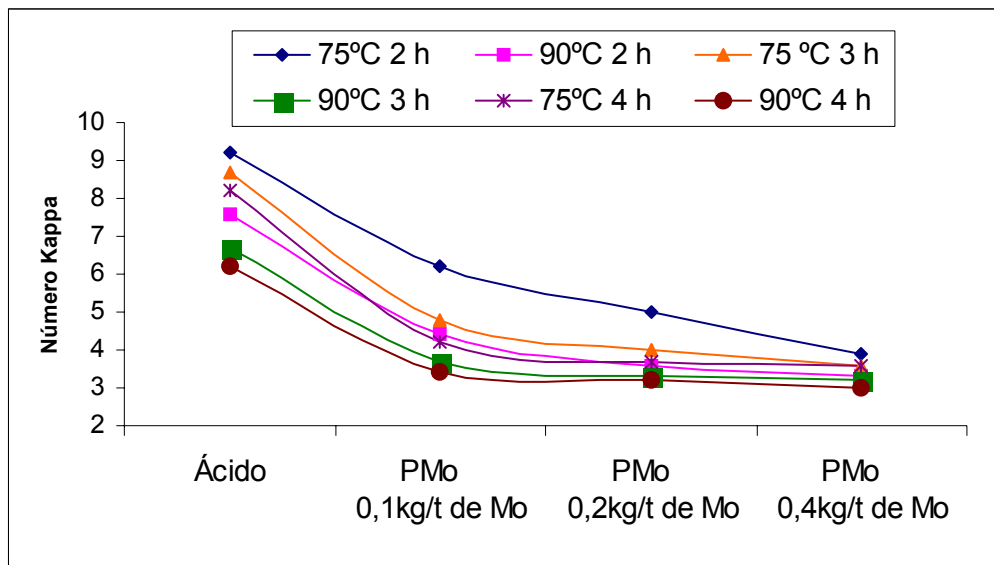


Figura 2.17 – Comportamento da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio  $P_{Mo}$  no número kappa da polpa em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t  $H_2O_2$ , 11% de consistência e pH 3,5.

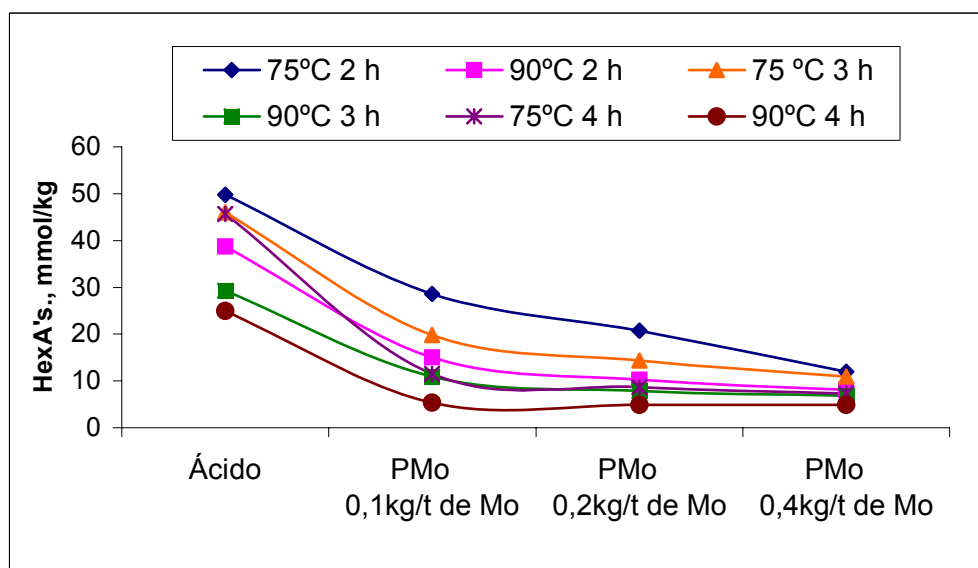


Figura 2.18 – Comportamento da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio  $P_{Mo}$  no teor de HexA's da polpa em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t  $H_2O_2$ , 11% de consistência e pH 3,5.

Embora os resultados apresentados na Figuras 2.17 e 2.18 indiquem uma forte preferência do estágio  $P_{Mo}$  para os HexA's, SUNDMAN (1988)

argumenta que, durante este estágio, ocorre também a oxidação de alguns tipos de lignina que não são removidos durante o estágio preliminar de deslignificação por oxigênio, como por exemplo, as ligninas do tipo bifenila. O autor informa que, durante o estágio  $P_{Mo}$ , a lignina é principalmente desmetoxilada. Os resultados da Figura 2.19 indicam que a maior parte da redução do número kappa está relacionada ao ataque do  $P_{Mo}$  aos HexA's, ocorrendo também alguma remoção de lignina neste estágio, cerca de 2 unidades de kappa. Deve-se notar que o aumento do tempo de reação favorece a remoção dos HexA's, sendo o teor de lignina mantido praticamente constante no período de 2-4 horas.

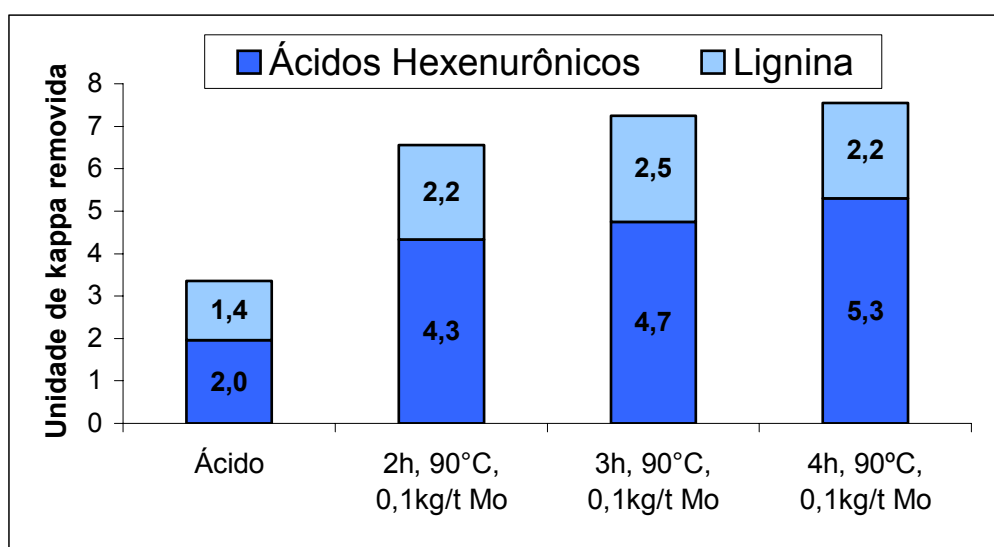
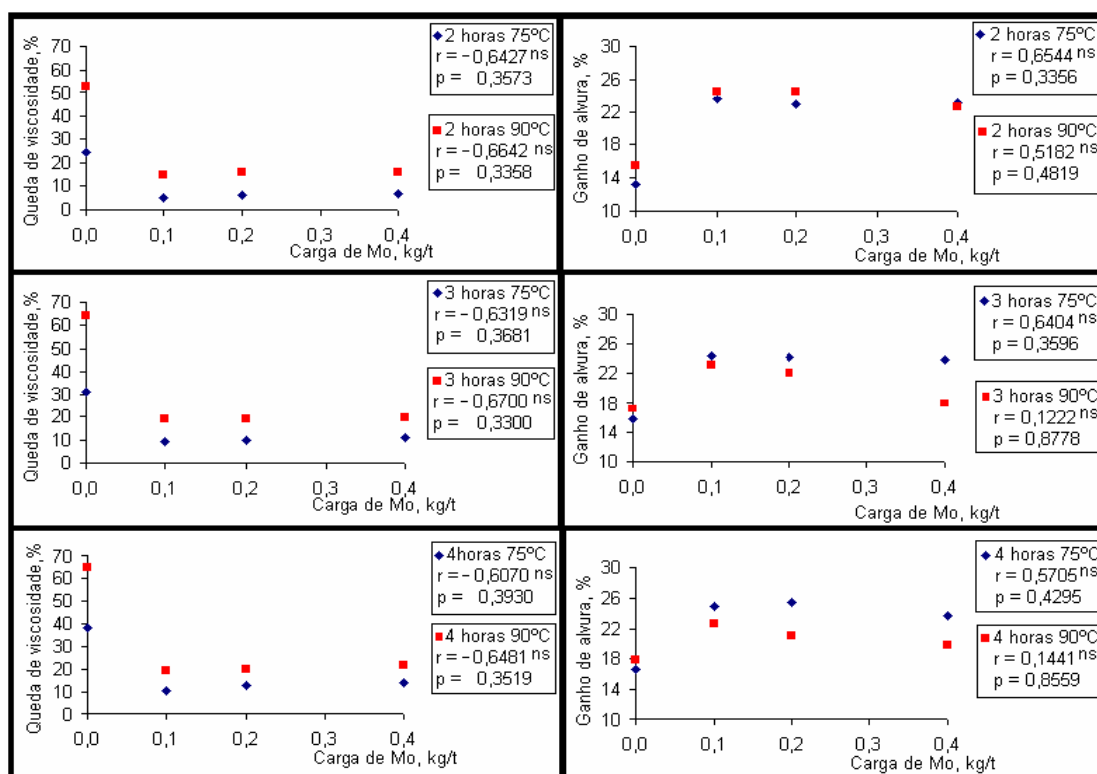


Figura 2.19 – Composição do número kappa removido no tratamento com  $P_{Mo}$  por 2-4 h de reação em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t  $H_2O_2$ , 11% de consistência e pH 3,5.

A Figura 2.20 mostra que a queda de viscosidade apresentou um comportamento inversamente proporcional à eficiência de deslignificação e remoção de ácidos hexenourônicos (Figura 2.16). A queda de viscosidade não apresentou também correlação significativa a 5% de significância para variação da carga de molibdênio. Observa-se, na Figura 2.20, que a utilização do estágio de peróxido ácido, sem adição de molibdênio, apresentou uma alta queda de viscosidade, atingindo valores de até 65%

para condições de 4 horas e 90°C. Esta queda está relacionada à não formação da espécie ativa, o complexo diperoxí-molibdênio. Em comparação ao estágio ácido, observa-se, na Figura 2.21, que o estágio P<sub>Mo</sub> apresentou uma maior perda de viscosidade, no entanto, esta perda ficou abaixo de 100dm<sup>3</sup>/kg no pior cenário. Observa-se também que cargas de Mo superiores a 100ppm não afetam a viscosidade.

Em relação ao ganho de alvura, observa-se também na Figura 2.20 que a variação da carga de molibdênio não apresentou correlação significativa a um nível de 5% de significância. A alvura também não apresentou variações acentuadas em relação ao tempo de reação. Na Figura 2.20, observa-se que o ganho de alvura no ponto zero foi inferior em relação aos outros pontos, estando relacionado também à não formação da espécie ativa nestas condições.



ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 2.20 – Efeito da carga de molibdênio, no estágio P<sub>Mo</sub>, para diferentes temperaturas e tempos de reação em relação à queda de viscosidade e ganho de alvura da polpa, em condições constantes de 10kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 11% de consistência e pH 3,5.

Em comparação ao estágio ácido, observa-se na Figura 2.22 que o estágio P<sub>Mo</sub> produz alvuras mais altas, fato explicado pela remoção de 2.2-2.3 unidades de kappa ocasionada pela lignina, nesta etapa.

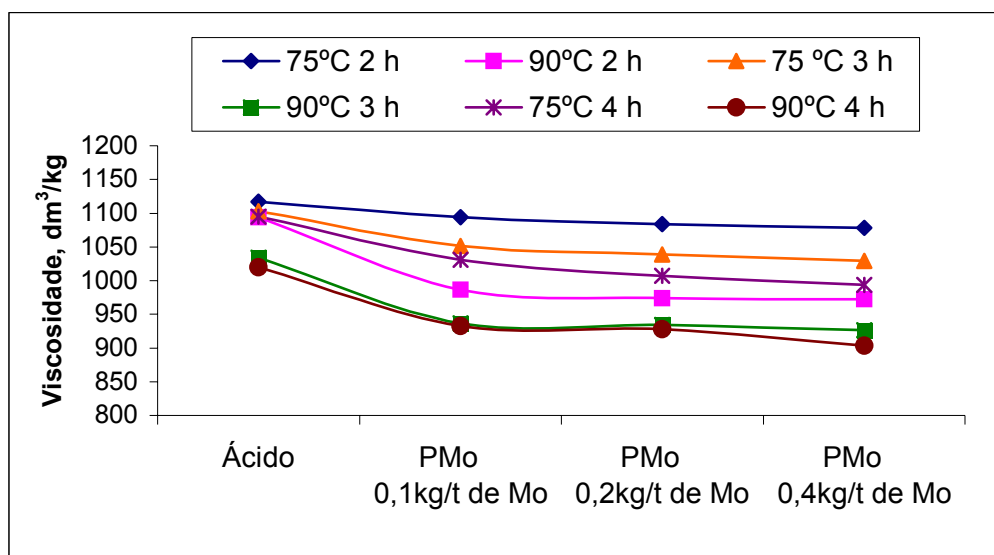


Figura 2.21 – Comportamento da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio P<sub>Mo</sub> na viscosidade da polpa em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 11% de consistência e de pH 3,5.

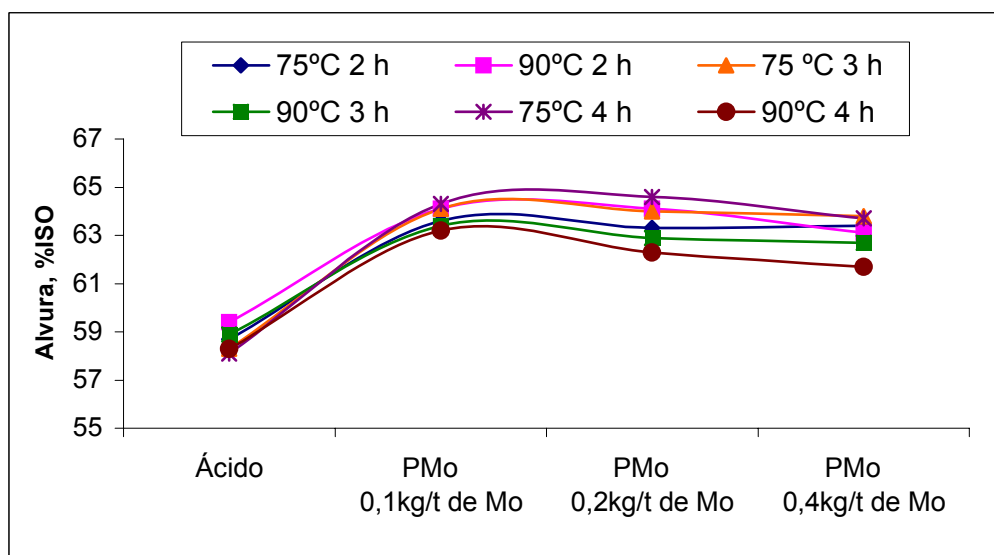


Figura 2.22 – Comportamento da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio P<sub>Mo</sub> na alvura da polpa em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 11% de consistência e de pH 3,5.

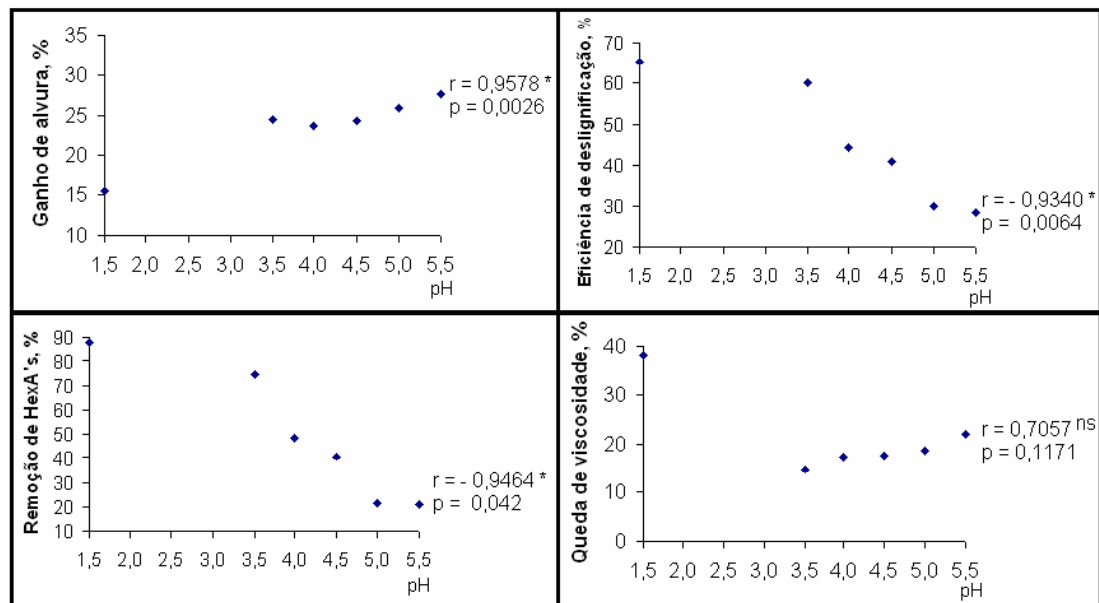
Conforme os resultados apresentados nas Figuras 2.16-2.22, foram considerados, como melhor condição de operação para o estágio  $P_{Mo}$ , a temperatura de 90°C, o tempo de 2 horas e a carga de molibdênio de 0,1kg/t. A partir deste ponto, foram estudadas as variações do pH (1,5; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 e 5,5) e da carga de peróxido (3 - 10kg/t).

Em relação à variação do pH, observa-se, na Figura 2.23, que os parâmetros estudados para controle de qualidade do estágio apresentaram correlação significativa a 5% de significância. Observa-se na Figura 2.23 que a eficiência de deslignificação apresentou uma correlação negativa, que caiu quando se elevou o pH, sendo esta queda mais acentuada em pH superior a 3,5. A remoção dos HexA's apresentou comportamento semelhante (correlação negativa), demonstrando novamente o ataque preferencial sobre os HexA's.

O ganho de alvura e queda de viscosidade apresentaram comportamento oposto em relação ao pH final do estágio. O ganho de alvura apresentou uma correlação positiva e significativa, enquanto a queda de viscosidade apresentou correlação não significativa (Figura 2.23). No entanto, a variação destes parâmetros em relação ao pH é menos acentuada, com exceção do estágio realizado em pH 1,5, que apresentou comportamento oposto. Para pH 1,5, o ganho de alvura foi menor em função de as condições extremas do estágio favorecerem a precipitação da lignina na polpa, modificando sua cor, além da maior degradação de carboidratos causada pela hidrólise ácida das cadeias de celulose. Avaliando os gráficos abaixo, o pH de 3,5 foi considerado como o valor ótimo para operar o estágio  $P_{Mo}$ .

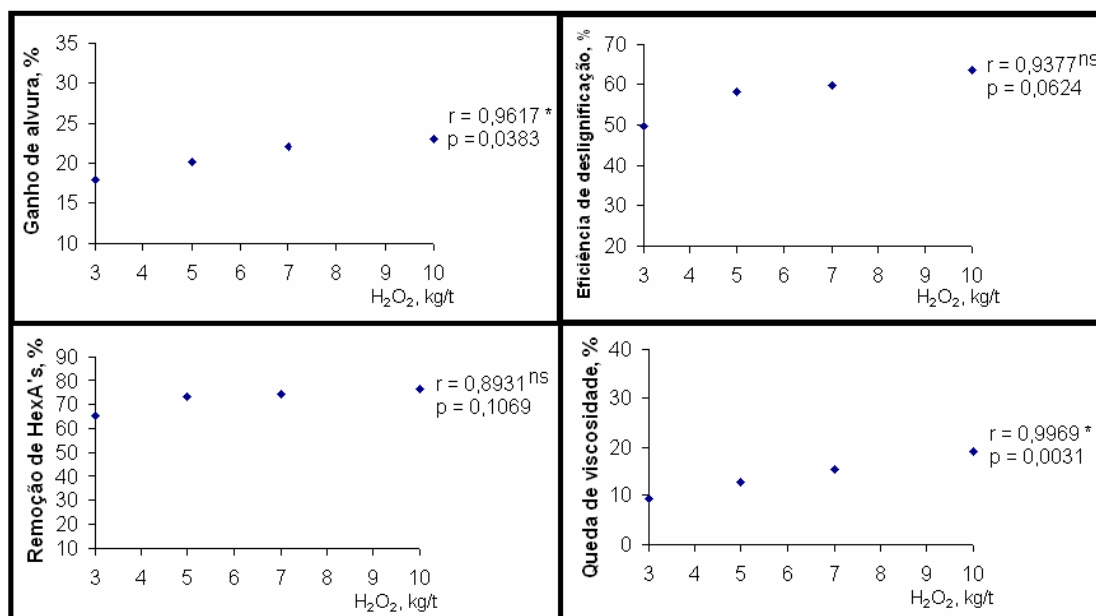
A Figura 2.24 mostra o comportamento do estágio  $P_{Mo}$  em relação à variação da carga de  $H_2O_2$ , em que se alcançaram maior eficiência de deslignificação e remoção de HexA's, na medida em que se aumentou a carga, ou seja, tendo havido maior formação da espécie ativa: o complexo diperóxi-molibdênio. Estes parâmetros não apresentaram correlação significativa a 5% de significância, no entanto, a eficiência de deslignificação apresenta correlação a 6% de significância, demonstrando, portanto, uma significância próxima ao valor estimado de 5%. O aumento da eficiência de deslignificação ao longo da carga de peróxido de hidrogênio apresentou

maior ganho entre 3kg/t e 5kg/t, sendo 49,8% e 58,0% respectivamente, enquanto a 10kg/t, este valor foi 5,5% maior (63,5%). Neste caso, optou-se por aplicar carga de 5kg/t, uma vez que estudos prévios realizados em laboratório demonstraram que a utilização de 10kg/t de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio P<sub>Mo</sub> da sequência de branqueamento inviabilizaria o estágio no aspecto econômico. Outros pontos analisados apresentaram menor degradação dos carboidratos para cargas de 5kg/t em relação a 10kg/t, sendo de 12,7% e 19,2%, respectivamente. O ganho de alvura para carga de 10kg/t foi de apenas 2% em relação à carga de 5kg/t. O ganho de alvura e a queda de viscosidade apresentaram correlação significativa e positiva a 5% de significância, demonstrando a influência positiva da variação da carga de peróxido de hidrogênio.



\* significativo em nível de 5% de significância, ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 2.23 - Efeito do pH do estágio P<sub>Mo</sub> na eficiência de deslignificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexA's da polpa, em condições constantes de 90°C, 2 horas, 0,1kg/t Mo, 10kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 11% de consistência.



\* significativo em nível de 5% de significância, ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 2.24 – Efeito da carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do estágio P<sub>Mo</sub> na eficiência de deslignificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexA's da polpa, em condições constantes de 90°C, 2 horas, 0,1kg/t Mo, ph 3,5 e 11% de consistência.

Durante o teste para otimização do estágio P<sub>Mo</sub>, foi avaliada a utilização do molibdênio na forma de sais de sódio e de amônio. Neste teste, também foi verificada a utilização do estágio de P<sub>Mo</sub> a 95°C, uma vez que o estágio ácido industrial é realizado nestas condições. Observa-se, na Figura 2.25, que não houve diferenças significativas entre os resultados com os sais de amônio ou sódio. Também se observa que a temperatura de 95°C apresentou uma melhoria na eficiência de deslignificação da polpa e remoção dos HexA's.



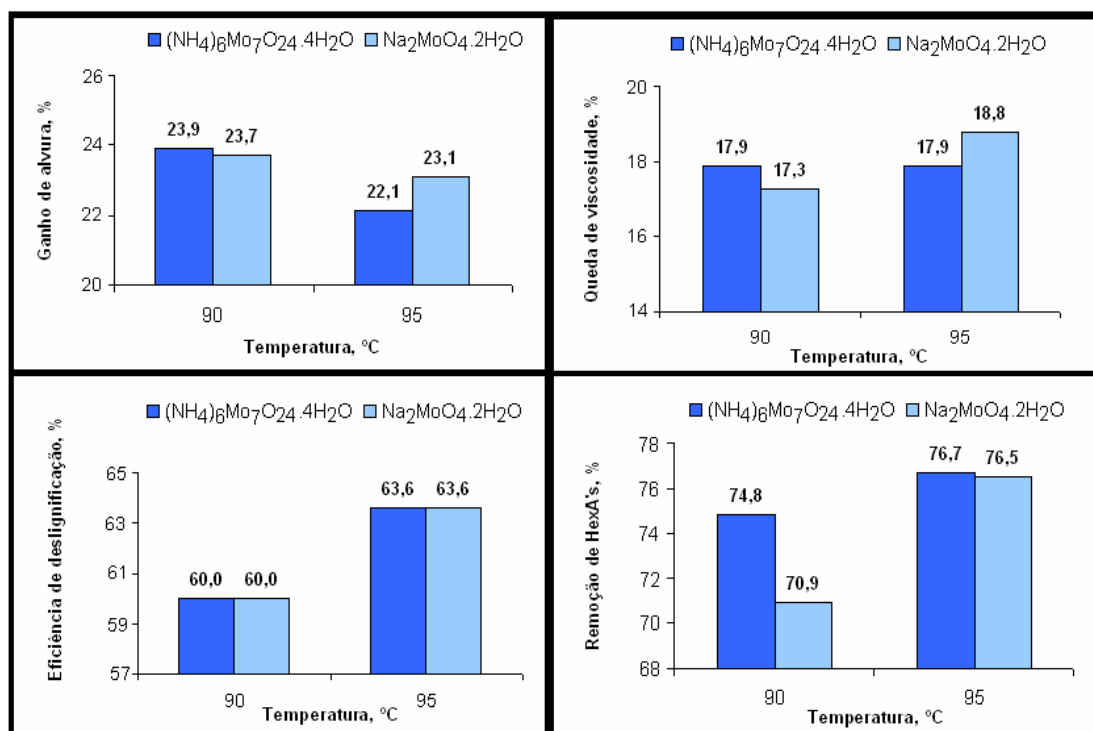


Figura 2.25 – Comportamento da temperatura e do sal de molibdênio do estágio P<sub>Mo</sub> na eficiência de designificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexA's da polpa, em condições constantes de 2 horas, 0,1kg/t Mo, 10kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3,5 e 11% de consistência.

### 3.2.1. Aplicação do estágio P<sub>Mo</sub> em substituição ao estágio A na seqüência AZDP

Após otimização do estágio P<sub>Mo</sub>, foi realizada em laboratório a substituição do estágio ácido da seqüência AZDP (Resultados apresentados nos Quadros B11 e B12, no Apêndice B). As condições utilizadas no estágio P<sub>Mo</sub> foram: temperatura de 95°C, tempo de 2 horas, carga de peróxido de 5kg/t e carga de Mo de 0,1kg/t. Na Figura 2.26, observa-se uma maior taxa de designificação, medida após P<sub>Mo</sub> e P<sub>Mo</sub>Z. Após o estágio P<sub>Mo</sub>, a eficiência de designificação foi 28,2% superior à referência, enquanto após o estágio com ozônio foi 16,4% superior. A remoção total do número kappa foi de 3,0 e 2,1 unidades menores que após A e AZ, respectivamente. Este comportamento de redução do número kappa no estágio P<sub>Mo</sub> foi observado também por MOUNTEER *et al.* (1991) e HÄMÄLÄINEN *et al.* (2003), porém

em menor magnitude, já que as polpas utilizadas nos estudos prévios não continham teor tão elevado de HexA's quanto as polpas deste estudo.

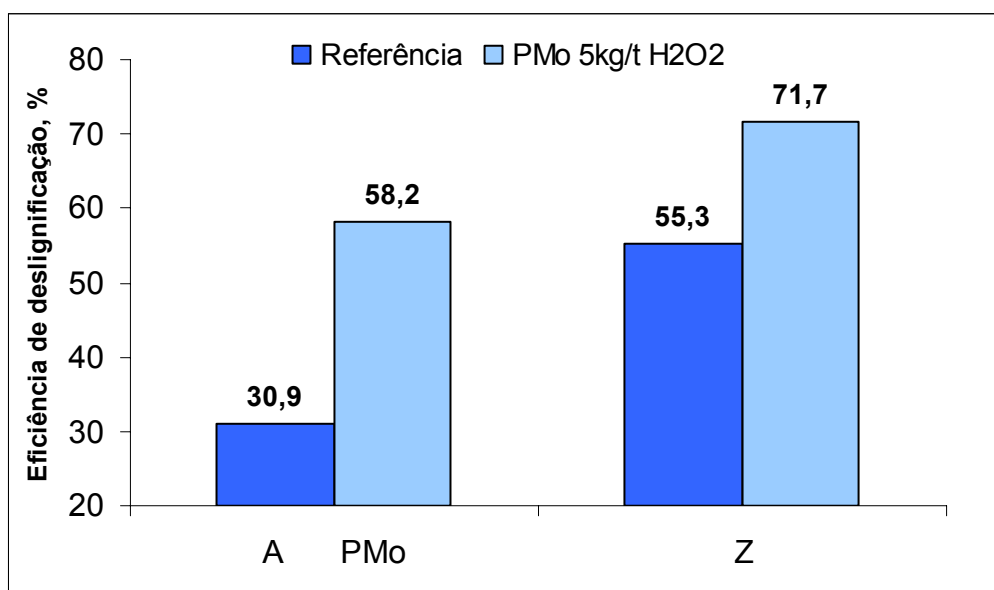


Figura 2.26 – Comportamento da eficiência de deslignificação da polpa nas seqüências P<sub>Mo</sub>Z e AZ.

A Figura 2.27 mostra uma maior remoção de ácidos hexenourônicos na seqüência com P<sub>Mo</sub>. A remoção de HexA's no estágio P<sub>Mo</sub> foi cerca de 23% superior ao estágio ácido, que se manteve superior após o estágio com ozônio. O delta HexA's no estágio P<sub>Mo</sub> foi de 44,4mmol/kg, enquanto no estágio ácido foi de 30,5mmol/kg. O delta kappa após o estágio P<sub>Mo</sub> foi de 3,0 unidades e representa cerca da metade (1,4 unidade) da redução do número kappa durante o estágio P<sub>Mo</sub>. Este fato ocorre pela remoção dos ácidos hexenourônicos, considerando que 10mmol de HexA's por kg de polpa equivalem a, aproximadamente, uma unidade de número kappa (VUORINEN *et al.* 1996). Portanto, cerca de 1,6 unidade de kappa são provenientes da remoção da lignina. Esse resultado explica o ganho de alvura superior no estágio P<sub>Mo</sub>, em relação ao estágio A (Figura 2.28). O ganho de alvura foi também mantido após o estágio Z, sendo que a alvura após o estágio P<sub>Mo</sub>Z foi cerca de 7 pontos superior em relação à seqüência AZ, sendo de 77,6%ISO e 71,8%ISO, respectivamente.

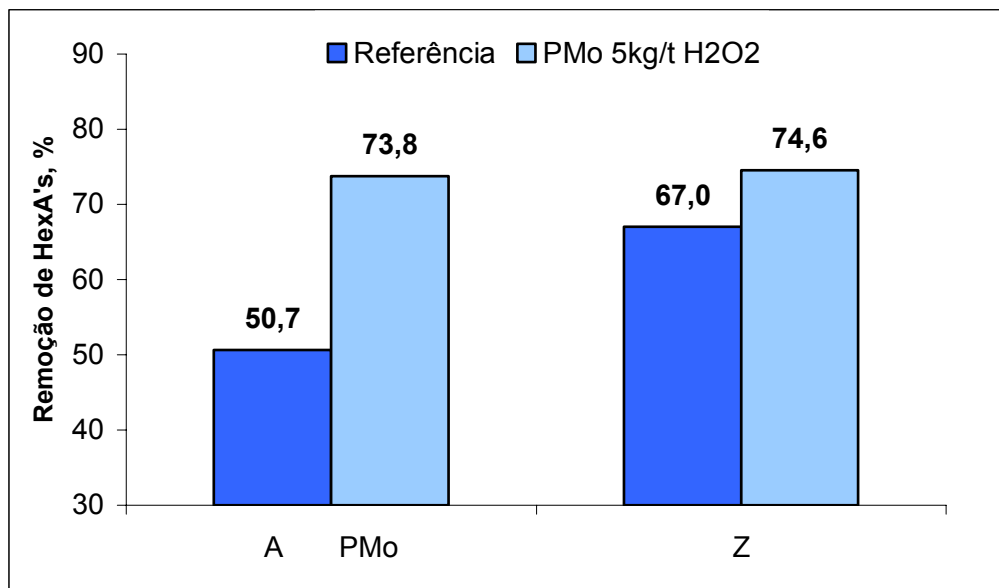


Figura 2.27 – Comportamento da remoção de HexA's da polpa nas seqüências P<sub>Mo</sub>Z e AZ.

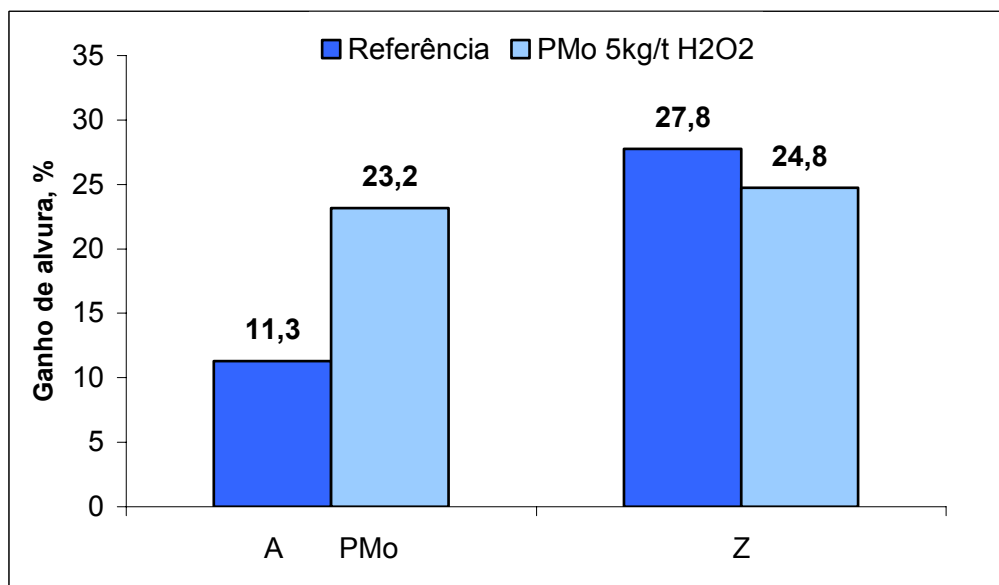


Figura 2.28 – Comportamento do ganho de alvura da polpa nas seqüências P<sub>Mo</sub>Z e AZ.

A Figura 2.29 mostra um ligeiro efeito negativo do estágio P<sub>Mo</sub> na viscosidade da polpa, em relação ao estágio ácido convencional, no entanto, o estágio P<sub>Mo</sub> apresentou melhor seletividade (P<sub>Mo</sub> = 4,1 ; A = 2,6 – Figura 2.30). A seletividade foi calculada a partir da relação de  $\Delta\kappa / (\Delta\text{viscosidade} / 100 \text{ dm}^3/\text{kg})$  durante o estágio P<sub>Mo</sub>, lembrando que a polpa

original utilizada nesse estudo possuía kappa 11 e viscosidade 1156  $\text{dm}^3/\text{g}$  (amostra 2 – Quadro 2.1). Observa-se, também, na Figura 2.29, que a queda de viscosidade da polpa após o estágio Z foi inferior para seqüência com  $P_{Mo}$ , onde as viscosidades da polpa após os estágios  $P_{Mo}Z$  e AZ foram semelhantes, em torno de  $890\text{dm}^3/\text{kg}$ .

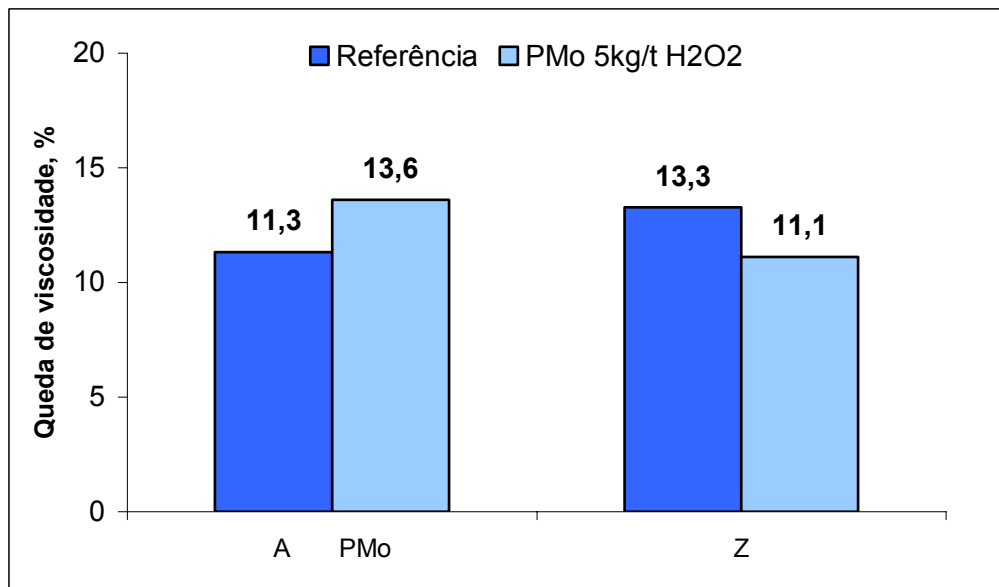


Figura 2.29 – Comportamento da queda de viscosidade da polpa nas seqüências  $P_{Mo}Z$  e AZ.

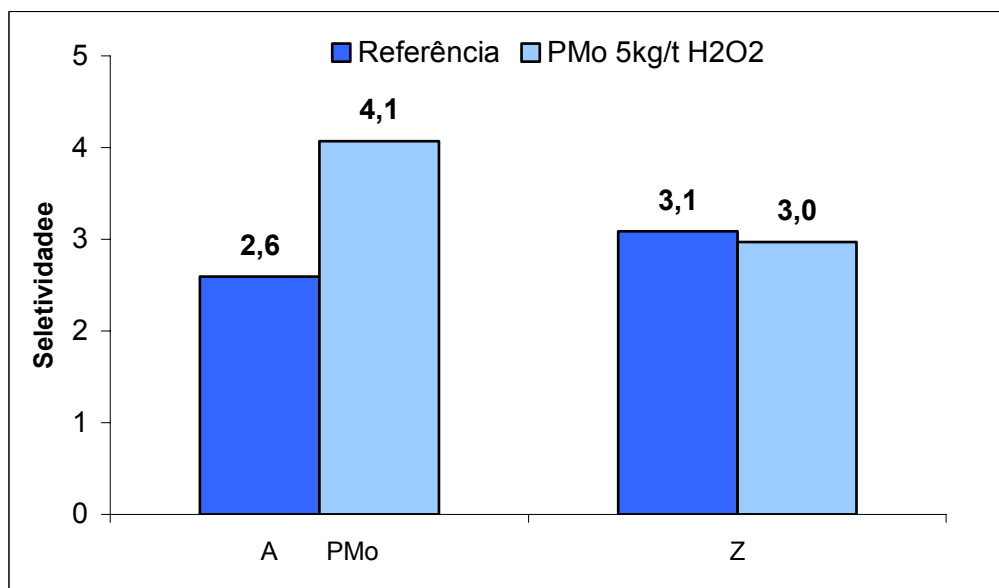


Figura 2.30 – Comportamento da seletividade da polpa nas seqüências  $P_{Mo}Z$  e AZ.

A polpa proveniente da seqüência AZ foi branqueada com 16 kg/t de dióxido de cloro e posteriormente alvejada com 3 cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,5; 6 e 9kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) num estágio final de peroxidação, enquanto a polpa proveniente da seqüência P<sub>Mo</sub>Z foi branqueada com 10 kg/t de dióxido de cloro e posteriormente alvejada com cargas menores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1; 2 e 6kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), num estágio final de peroxidação (Figuras 2.31 e 2.32). Verifica-se, nas Figuras que a carga de peróxido requerida para alcançar alvuras de 90, 91 e 92%ISO foi inferior para a seqüência P<sub>Mo</sub>ZDP, em relação à AZDP. Os níveis de reversão de alvura observados para as duas seqüências apresentaram comportamentos semelhantes.

Em relação à carga de cloro ativo total aplicado no branqueamento, observa-se, na Figura 2.33, que, para uma alvura de 91%ISO, houve uma redução de 4kg/t de cloro ativo total para a seqüência com molibdênio. Esta redução ocorreu, principalmente, pela menor carga de dióxido de cloro necessária na seqüência com molibdênio, menos 6kg/t em relação à referência.

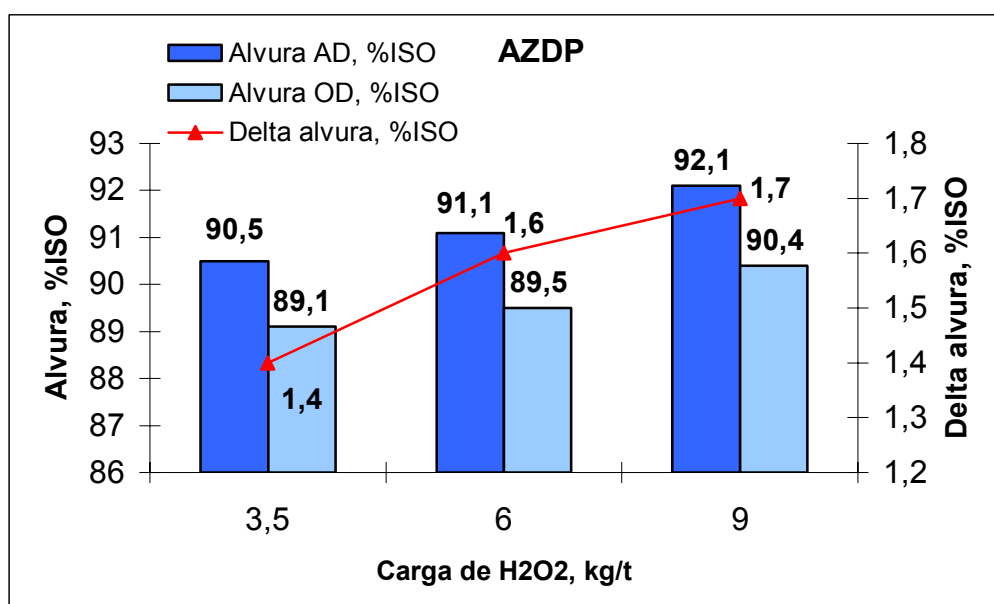


Figura 2.31 – Alvura final e reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências AZDP, para várias cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicadas no estágio P final.

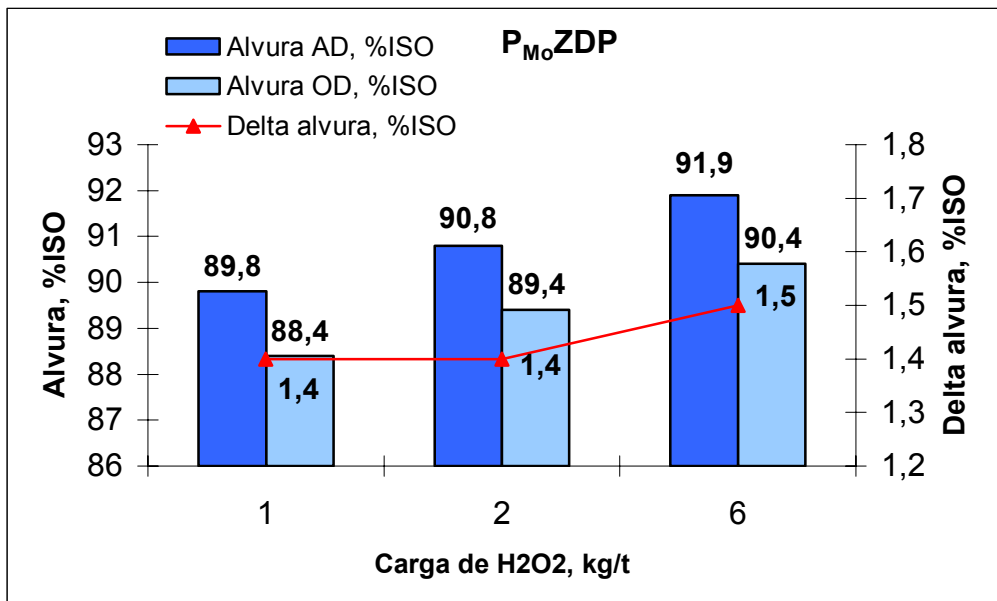


Figura 2.32 – Alvura final e reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências P<sub>Mo</sub>ZDP, para várias cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicadas no estágio P final.

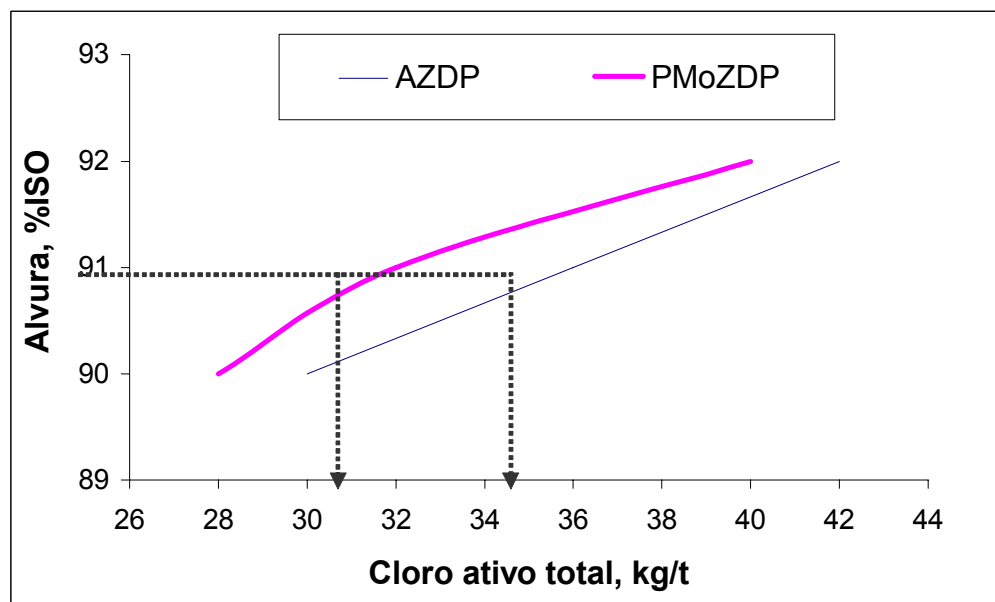


Figura 2.33 – Demanda total de cloro ativo pelas seqüências P<sub>Mo</sub>ZDP e AZDP em função do teto de alvura.

O Quadro 2.4 apresenta o custo de branqueamento para as seqüências P<sub>Mo</sub>ZDP e AZDP, verificando-se que a primeira é mais vantajosa, independentemente do nível de alvura desejado. Por exemplo, considerando-se a alvura de 91% ISO e a necessidade de reposição de 30% do catalisador molibdênio, valor determinado em laboratório por HÄMÄLÄINEN *et al.* (2003), ou seja, 0,03 kg/t de molibdênio, o custo dos reagentes da seqüência P<sub>Mo</sub>ZDP foi inferior em R\$5,84/t em relação ao da referência. Se for considerada uma produção diária de 1.000t, com uma operação anual de 352dias, a economia por ano seria de R\$ 2.055.680,00.

Quadro 2.4 – Custo operacional das seqüências de branqueamento P<sub>Mo</sub>ZDP e AZDP, para vários níveis de alvura

Alvura 90%ISO	O <sub>3</sub>	ClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Custo Relativo, R\$/t
AZDP	4	6,1	3,5	9,5	13,5	0	2	58,48
P <sub>Mo</sub> ZDP	4	3,8	6	9	8,8	0,076	2	55,79
Alvura 91%ISO	O <sub>3</sub>	ClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Custo Relativo, R\$/t
AZDP	4	6,1	6	9,5	14,5	0	2	64,86
P <sub>Mo</sub> ZDP	4	3,8	7	9	9,8	0,076	2	59,02
Alvura 92%ISO	O <sub>3</sub>	ClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Custo Relativo, R\$/t
AZDP	4	6,1	9	9,5	16	0	2	72,86
P <sub>Mo</sub> ZDP	4	3,8	11	9	10,8	0,076	2	68,55

**Observações:** Concentração de 39,5% de Mo no sal de molibdato de sódio. Preços dos reagentes: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, R\$2,10/kg; ClO<sub>2</sub>, R\$3,25/kg; O<sub>3</sub> R\$3,04/kg; Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, R\$65,00/kg; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, R\$0,31/kg; NaOH, R\$1,13/kg; e MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, R\$0,50/kg.

## 4. CONCLUSÕES

- O estágio Pa, com geração de ácido peroxiacético *in situ* a partir do PAG, foi eficiente e seletivo, porém não foi competitivo economicamente em relação ao estágio ácido convencional. Esse estágio agiu fortemente nos HexA's da polpa e, em menor extensão, também na lignina;
- A eficiência de deslignificação do estágio Pa aumentou com a carga de peróxido, no entanto, decaiu com o tempo de produção do ácido peroxiacético, sendo esta queda menos acentuada durante as 3 primeiras horas de produção;
- O ácido peroxiacético produzido a partir do PAG apresentou baixa estabilidade, devendo ser utilizado imediatamente após sua geração;
- O estágio P<sub>Mo</sub> não apresentou correlações significativas no nível de 5% de significância, em relação à variação da carga de molibdênio, considerando-se como valor ideal a carga de 0,1kg/t;
- Em relação ao tempo e temperatura do estágio de P<sub>Mo</sub>, a temperatura de 90°C foi mais eficiente na taxa de deslignificação que a de 75°C, enquanto o tempo não apresentou variações acentuadas;
- A variação de pH do estágio P<sub>Mo</sub> apresentou correlação negativa e significativa a 5% de significância, em relação à eficiência de deslignificação e remoção dos HexA's, à medida que se elevou o pH



do estágio  $P_{Mo}$ ; enquanto o ganho de alvura apresentou correlação positiva, e a queda de viscosidade não apresentou correlação a 5% de significância, sendo que em pH 1,5, apresentou altos índices de degradação dos carboidratos;

- A variação da carga de peróxido no estágio  $P_{Mo}$  não apresentou correlação significativa em relação à remoção de HexA's e do número kappa, enquanto a queda de viscosidade e ganho de alvura apresentaram correlação positiva e significativa a 5% de significância
- Não apresentou variação dos parâmetros de caracterização do estágio  $P_{Mo}$  entre a utilização de sal de molibdato à base de amônio ou sódio;
- A condição ótima para operação do estágio  $P_{Mo}$  foi: temperaturas de 90 e 95°C, pH 3,5, cargas de molibdênio de 0,1kg/t e de peróxido de hidrogênio 5kg/t e tempo de 2 horas;
- O estágio com  $P_{Mo}$  foi eficiente, seletivo e bastante competitivo economicamente em relação ao estágio ácido convencional, agindo de forma eqüitativa na remoção dos HexA's da lignina da polpa; e
- Para uma alvura de 91% ISO, o uso do estágio  $P_{Mo}$  em substituição ao estágio A da seqüência AZDP resultou em uma economia de R\$5,84/t de polpa, sem prejuízo da sua qualidade.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLODETTE, J.L.; MOUNTEER, A.H.; GOMES, C. M.; RABELO, M.S. Eucalyptus kraft Pulp Bleaching: State-Of-The-Art and New Developments. IN Tappi Engineering, Pulping and Environmental Conference, **Proceedings....** Philadelphia Marriott, Pennsylvania, USA, 2005.

ECKERT, R. C. Delignification and bleaching process and solution for lignocellulosic pulp with peroxide in the presence of metal additives. **Canadian Patent 1129161**, 1982.

EIRAS, K. M.; COLODETTE, J. L. Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. **Journal Pulp And Paper Science**, v. 29, n. 2, p. 64-69, 2003.

GELLERSTEDT, D; LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexeneuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, v. 294, p. 41-51, 1996.

HÄMÄLÄINEN H.; PARÉN, A.; JÄKÄRA, J.; FANT, T. Mill-scale application of a molybdate-activated peroxide delignification process in ECF and TCF production of softwood and hardwood kraft pulps. IN: 12<sup>TH</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, **Proceedings...** Madison-Wisconsin - USA, p. 81-84, 2003.

JOHNSON, D.C. Lignin reactions in delignification with peroxyacetic acid. IN: International Symposium on Delignification with Oxygen, Ozone and Peracids, **Proceedings...** Tokyo, Japan, p. 217-228, 1980.

KANG, G. J.; NI, Y The formation of peracetic acid and its impact on peroxide bleaching of mechanical pulps IN: 11<sup>th</sup> ISWPC International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. **Proceedings...** Nice, France, v. 1, .p. 351-355, 2001.

KANG, G. J.; MALEKIAN A.; NI, Y. Formation of peracetic acid from peroxide and pentaacetyl glucose to active oxygen delignification. **Tappi Journal**, v. 3, n. 1, p. 19-22, 2004.

MOUNTEER A. H., COLODETTE, J. L., CAMPOS, A. S., GOMIDE J. L. Bleaching of eucalypt kraft pulp to 90 ISO in short sequences without molecular chlorine. IN. Production of Bleached Chemical Pulp in the Future - International Pulp Bleaching Conference, **Proceedings...** Stockholm, Sweden, 1991, v. 3 p. 83-102, 1991.

POPPIUS, K.; LAAMANEN, L.; SUNDQUIST, J.; WARTIOVAARA, I.; KAULIOMÄKI, S. Bleached pulp by peroxyacid / alkaline peroxide delignification. **Paperi Ja Puu – Paper and Timber**, v. 68, n.2, p. 87-92, 1986.

SILVA, M. R. **Estudo laboratorial e industrial do estágio de hidrólise ácida no branqueamento de polpa kraft de eucalipto** 2001. 120 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SILTALA, M., WINBERG, K., ALENIUS, M., HENRICSON, K., LÖNNBERG, B., KESKINEN, N., Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCFz bleaching of kraft pulp. International Pulp Bleaching Conference **Proceedings...** Helsinki, Finland, pp 279-287, 1998.

SUCHY M, ARGYROPOULOS D. S. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. **Tappi Journal**, v.1, n.2, p. 1-18, 2002.

SUNDMAN, G. I. J. **Molybdenum - and tungsten - catalyzed reactions of acid hydrogen peroxide with kraft lignin model compounds and enzymatically - liberated kraft lignin.** Ph. D. Thesis, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse - New York, 1988.

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

## Capítulo 3

### Aplicação industrial do estágio ( $P_{Mo}$ )

#### RESUMO

No capítulo 2, foram apresentadas as condições ótimas para operar o estágio  $P_{Mo}$  e sua aplicação como substituto do estágio A da seqüência OAZDP. Neste capítulo, são apresentados os resultados de um teste industrial de utilização do estágio  $P_{Mo}$  em substituição ao estágio A da seqüência OAZDP, durante 15 dias, numa planta com regime de produção de 1200 t/dia de polpa. Os resultados industriais foram interpretados comparando-se os valores médios do custo do branqueamento, qualidade da polpa, qualidade do efluente, ritmo de produção e seqüência OAZDP nos 30 dias precedentes ao teste, com os valores nos 4 dias do teste com o estágio  $P_{Mo}$ , seqüência  $OP_{Mo}ZDP$ , nos quais o processo operacional não apresentou paralisações. Foram utilizadas as melhores condições operacionais para o estágio  $P_{Mo}$ : temperatura de 95°C, pH 3,5, carga de peróxido de 5 kg/t; carga de molibdênio 0,1kg/t e tempo de 2 horas. A operação industrial com a seqüência  $OP_{Mo}ZDP$  apresentou menor demanda de cloro ativo total que a referência, com redução no custo relativo por tonelada

de polpa. As qualidades da polpa e do efluente foram mantidas inalteradas, assim como o ritmo de produção. Nenhum problema operacional foi detectado.

## ABSTRACT

In chapter 2, the optimal conditions to operate the  $P_{M_0}$  stage and its application as a substitute for the A stage of the OAZDP sequence were presented. In this chapter, the results of a trial mill of the stage  $P_{M_0}$  use substituting the A stage of the OAZDP sequence were presented, during 15 days, in a plant with a production regime of 1200 t/day of pulp. The industrial results were interpreted comparing the mean values of the bleaching cost, pulp quality, effluent quality, production rhythm and the sequence OAZDP on 30 days that preceded the test, with the values obtained on 4 days of test with the stage  $P_{M_0}$ , sequence  $OP_{M_0}ZDP$  on which the operational process did not present paralization. The best operational conditions were used: 95°C temperature, pH 3,5, peroxide load of 5 kg/t, molybdenum load 0,1kg/t and time of 2 hours. The industrial operation with the  $OP_{M_0}ZDP$  sequence showed a lower total active chlorine demand than the reference, with a reduction in the relative cost per pulp ton. The pulp and effluent qualities were kept unaltered, as well as the production rhythm. No operational problem was detected.

## 1. INTRODUÇÃO

Limitações na capacidade de geração do dióxido de cloro, exigências de mercado e legislações ambientais mais restritivas têm conduzido algumas unidades industriais a operar com tecnologias de branqueamento *ECF-light*. Tais tecnologias são baseadas, fortemente, no uso de oxidantes derivados do ar, tais como oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio e perácidos. O branqueamento de polpa por esses reagentes é de amplo conhecimento da ciência, porém, nem sempre é possível alcançar resultados satisfatórios de custo operacional e qualidade do produto, utilizando-os no branqueamento, sem a presença do dióxido de cloro, mesmo que em quantidades diminutas. Daí surge a chamada tecnologia *ECF-light* que usa pequenas quantidades de dióxido de cloro (2-3 kg/t) para viabilizar seqüências fortemente alicerçadas em oxidantes derivados do ar.

Em razão de usar oxidantes de alto custo e, algumas vezes, ineficientes, a tecnologia de branqueamento *ECF-light* eleva o custo de produção da polpa branqueada. Por exemplo, tem sido observado em escala industrial que a seqüência OAZDP, quando operada no modelo *ECF-light*, apresenta alto custo operacional e nem sempre atinge o objetivo de alvura de 90% ISO, penalizando, assim, a qualidade do produto. Portanto, são muito bem-vindas as modificações dessa seqüência, pelo rearranjo de estágios ou mesmo pela introdução de um novo oxidante que não



descaracterize o conceito *ECF-light*, que venham reduzir o custo do branqueamento (COLODETTE *et al.* 2005).

No Capítulo 2 deste trabalho, foram apresentadas e discutidas as condições ótimas para operar o chamado estágio  $P_{Mo}$ , que consiste do tratamento da polpa com peróxido em meio ácido, na presença de um catalisador (SUNDMAN, 1988; KUBELKA, 1992). Esse estágio não descaracteriza a tecnologia *ECF-light* por usar o peróxido de hidrogênio. No Capítulo 2, foi avaliada também a aplicação do estágio  $P_{Mo}$  como substituto ao estágio A da seqüência OAZDP. Os resultados satisfatórios obtidos viabilizaram a avaliação em escala industrial da tecnologia  $P_{Mo}$ .

Portanto, o objetivo desse capítulo é apresentar e discutir os resultados de um teste industrial no qual o estágio  $P_{Mo}$  substituiu o estágio A da seqüência OAZDP, numa planta com regime de produção de 1200 t/dia de polpa. Os resultados industriais foram interpretados, comparando-se os valores médios de custo do branqueamento, qualidade da polpa, qualidade do efluente e ritmo de produção dos 30 dias precedentes ao teste, seqüência OAZDP, e os 4 dias teste com o estágio  $P_{Mo}$ , seqüência  $OP_{Mo}ZDP$ , período em que o processo operacional não apresentou paralisações.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Descrição do processo

O teste industrial foi realizado na unidade Jacareí da Votorantim Celulose e Papel, tendo sido introduzido o estágio  $P_{Mo}$  em substituição ao estágio ácido na seqüência AZDP. A produção diária da linha de branqueamento foi de 1200t/d.

A implementação do estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio, ilustrado na Figura 3.1, teve início no dia 08/03/05 e final no dia 21/03/05, tendo ocorrido, no período do teste, algumas paralisações do estágio de  $P_{Mo}$ . Desta forma, para análise de comparação, foi considerada a média entre os dias 18 e 21/03/05, período em que o processo operacional não apresentou paralisações.

As condições utilizadas durante o teste industrial estão descritas no Quadro 3.1.

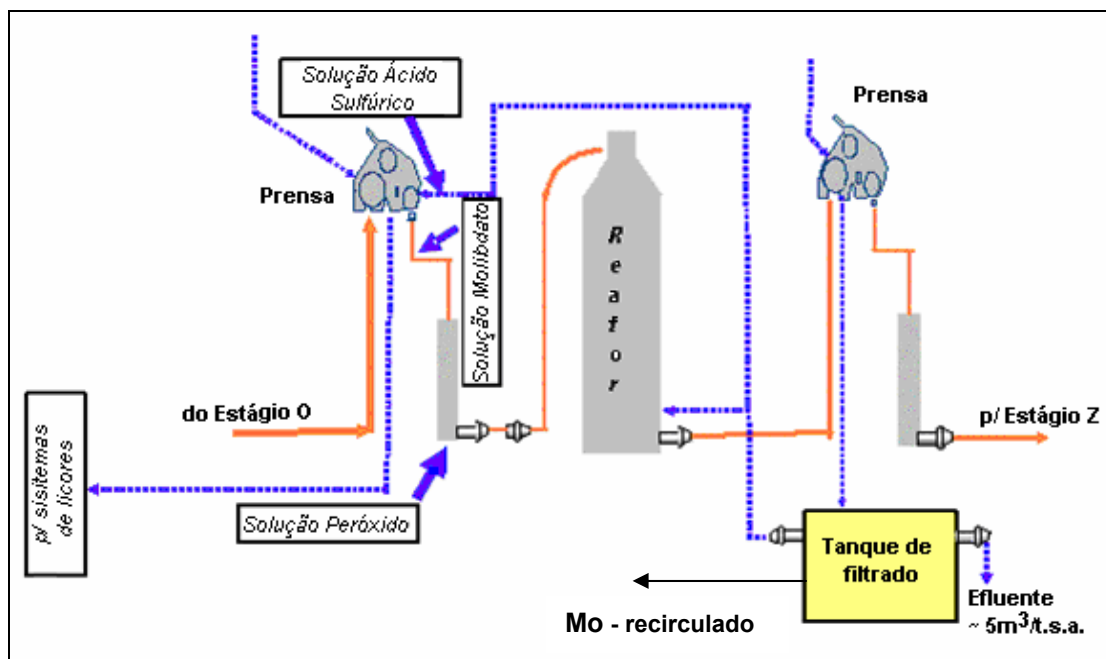


Figura 3.1 – Ilustração do estágio  $P_{Mo}$ .

Quadro 3.1 – Condições gerais do branqueamento utilizadas durante o teste industrial

Parâmetros Operacionais	Referência			
	$P_{Mo}$	Z	D	P
Tempo, min.	120	1	40	90
Temperatura, °C	95	40	85	90
pH	3,5	2.5-3.0	4,5	10.5
Carga de Mo, kg/t	0,1	----	----	----
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t.	5	----	----	4 - 5
O <sub>2</sub> , kg/t.	----	----	----	----
O <sub>3</sub> , kg/t.	----	4,7	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t.	----	----	----	3
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/t.	----	----	22	----

A implementação do estágio  $P_{Mo}$  em lugar do estágio A, durante o teste industrial, necessitou de poucas modificações do processo original, uma vez que, as principais condições dos dois estágios são semelhantes, havendo necessidade de apenas dois pontos adicionais de carga de reagentes: uma para o peróxido e outra para o molibdênio.

Durante o teste industrial, a carga de molibdênio aplicada no sistema foi de 0,1kg/t, tendo sido este valor dosado somente no início das primeiras horas do teste, até o sistema entrar em regime estacionário. Posteriormente,

o molibdênio foi controlado para manter sua concentração em torno de 0,1kg/t na suspensão celulósica. Durante o teste industrial foi reciclado cerca da metade do sal adicionado. A carga de peróxido aplicada durante o estágio foi de 5 kg/t.

Durante o teste, foram respeitados alguns critérios de operação, como a carga de peróxido, a fim de manter o residual de peróxido e o controle do nível de molibdênio no filtrado da prensa, medido por espectroscopia de absorção atômica, conforme método descrito nos procedimentos analíticos.

Foram avaliados também como parâmetros de qualidade, o número kappa, a viscosidade e o residual de peróxido. As metodologias utilizadas para determinação dos parâmetros são descritas nos procedimentos analíticos.

A qualidade da celulose branqueada foi avaliada através de ensaios físicos, químicos, óticos e morfológicos, sendo realizada uma amostragem composta dos dias estáveis, que foi comparada com a polpa referência anterior à aplicação do teste industrial. Para avaliação das propriedades físicas e óticas, a polpa foi refinada em quatro níveis de refino no moinho PFI (0, 750, 1500 e 3000 revoluções).

Durante o teste, foi coletada amostra composta do efluente destinado à estação de tratamento e do efluente tratado destinado ao rio. Esta amostra foi coletada durante o dia 20/03/05, quando foram medidos os teores de metais. Durante o mesmo dia foi coletado também uma amostra dos lodos primário e secundário, caracterizando-se o teor de metais presentes em ambos os lodos.

## **2.2. Procedimentos Analíticos**

Durante o teste industrial, foram utilizadas normas da Tappi, ISO, Scan e Standard Methods, descritas nos Quadros 3.2 a 3.5.

Quadro 3.2 – Procedimentos analíticos

<b>Propriedades Classificatórias</b>	<b>Normas</b>
Número kappa	TAPPI T236 om-85
Viscosidade	TAPPI T230 om 94
Análise de Molibdênio (Mo)	Standard Methods 3500-Mo B/3111D
Titulação de soluções e residuais de reagentes do branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725
Alvura ISO, % ISO	ISO 2469
Reversão de Alvura 4h (BMS), % ISO	Tappi um 200
Coordenadas C. I. E. b*	Scan P 71
Sujidade, mm <sup>2</sup> /kg	ISO 5350-2
Viscosidade Intrínseca, dm <sup>3</sup> /kg	Scan C 15
pH - Extrato a Frio	ISO 6588-1
pH - Extrato a Quente	ISO 6588-2
Condutividade, mS/m - Extrato a Quente	ISO 6588-2

Quadro 3.3 – Procedimentos analíticos utilizados para determinar as propriedades morfológicas e óticas

<b>Propriedades Morfológicas e óticas</b>		<b>Normas</b>
Número de Cor Posterior 18 h, n°		Tappi TIS017-010
Coordenadas C. I. E.	L*	Scan P 71
Coordenadas C. I. E.	a*	
Coordenadas C. I. E.	b*	
Finos (Britt Jar), %		Tappi T261 cm-94
Curvatura da fibra, %		Tappi T 271
Largura da Fibra, µm		
Espessura da Parede, µm		
Fração Parede, %		
Diâmetro do Lúmen, µm		
Índice de Flexibilidade, %		
Índice de Enfeltramento		
Índice de Runkel		
Coarseness (Lc), mg/100m		
N° Fibras / Grama, n° x 10 <sup>6</sup>		
Comp. Médio Ponderado, mm		

Quadro 3.4 – Procedimentos analíticos utilizados para determinar as propriedades químicas

<b>Propriedades Químicas</b>	<b>Norma</b>
Extrativos em DCM, %	Scan C 7
Solubilidade em álcali (10%), %	Scan C2:61
Solubilidade em álcali (18%), %	
Teor de Cinza, %	Scan C 06
Insolúveis em HCl, %	Scan C 09
Teor de Pentosanas, %	Scan C 4
Teor de Cálcio, ppm	Scan CM 38
Teor de Ferro, ppm	
Teor de Cobre, ppm	
Teor de Magnésio, ppm	
Teor de Manganês, ppm	
Teor de Sódio, ppm	

Quadro 3.5 – Procedimentos analíticos utilizados para determinar as propriedades físico-mecânicas

<b>Propriedades Físico-mecânicas</b>	<b>Norma</b>
Resistência a Drenabilidade, °SR	Scan C 19
Densidade Aparente, kg/m <sup>3</sup>	Scan P 7
Volume Específico, cm <sup>3</sup> /g	
Resistência ao Ar, s/100 mL	Scan P 19
Rugosidade Bendtsen, mL/min.	Norma Interna VCP
Índice de Tração, Nm/g	Scan P 38
Alongamento, %	
Índice de TEA, mJ/g	
Tensile Stiffness, MNm/kg	
Comp. Auto-Ruptura, km	
Índice de Estouro, kPam <sup>2</sup> /g	Scan P 24
Índice de Rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	Scan P 11
Coef. Dispersão da Luz, m <sup>2</sup> /kg	Scan P 07
Opacidade, %	Scan P 08
Capilaridade Klemm, mm/10 min.	Scan P 13
Índice de Retenção de Água, %.	Tappi UM 256

### 2.3. Cronograma

O teste teve início no dia 08/03/05 e final em 21/03/05, tendo ocorrido, durante o período do teste, algumas paralisações do estágio de  $P_{Mo}$ , como entupimento da prensa, parada da caldeira de recuperação e aumento da pressão no reator do estágio de peróxido, sendo estes pontos observados na Figura 3.2. Estas interrupções não foram causadas pelo uso da tecnologia  $P_{Mo}$ , mas por incidentes normais que ocorrem do dia-a-dia de uma fábrica de celulose.

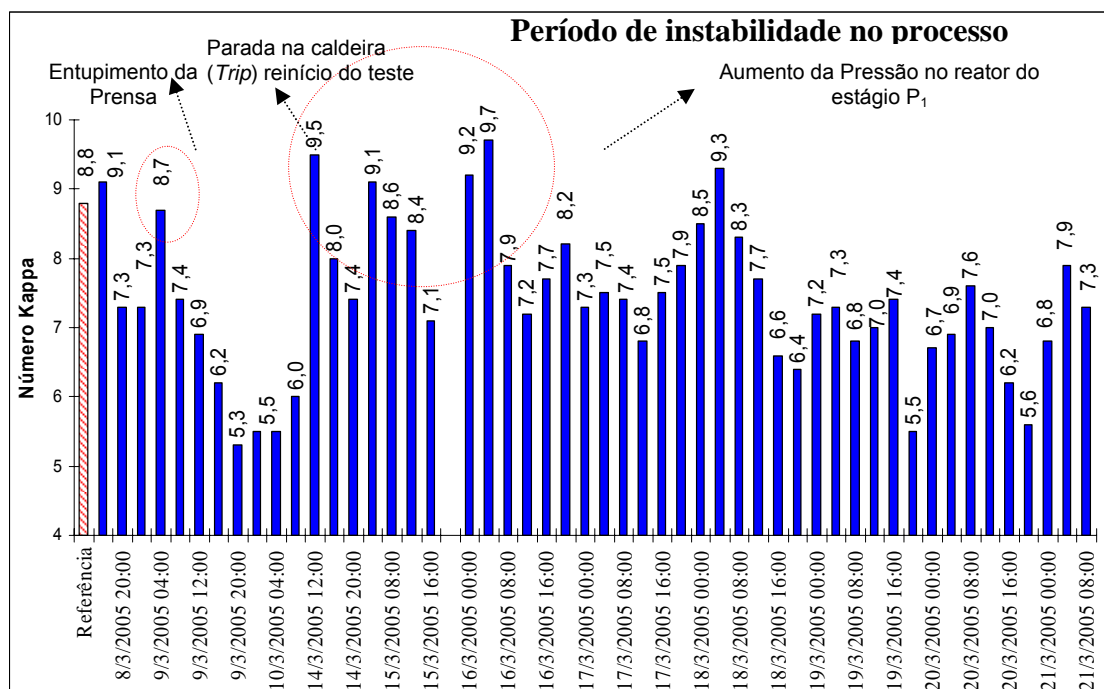


Figura 3.2 – Paralisações ocorridas durante o teste (Kappa do estágio  $P_{Mo}$ ).

No apêndice C (Quadro C1), são apresentadas as datas e o período em que ocorreram as paralisações e também o período em que foi realizada a modificação do ponto de carga do molibdênio. Devido aos períodos de instabilidade foi considerada para análise de comparação a média entre os dias 18 e 21/03/05 e o período em que o processo operacional não apresentou paralisações.

## 2.4. Análise estatística

Para comparar as médias obtidas no teste de molibdênio em relação à referência foram analisadas conforme o teste t (*Student*) para dados independentes com nível de 5% de significância (95% de confiança), onde foram considerados que:

$H_0$ : as médias são iguais;

$H_1$ : as médias são diferentes, e

$T_{\text{tabelado}} > T_{\text{calculado}}$ : não se rejeita a hipótese  $H_0$ , isto é, as médias dos parâmetros analisados podem ser consideradas iguais à referência a um nível de significância de 5%.

$T_{\text{tabelado}} < T_{\text{calculado}}$ : rejeita-se a hipótese  $H_0$  (Aceita-se  $H_1$ ); considera que as médias são diferentes da referência a um nível de significância de 5%.

As análises de médias realizadas através do teste t foram efetuadas utilizando os *softwares* “*Statistica*” e “*Excel*”.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados do teste industrial em sua integridade se encontram nos Quadros C2 – C6 do Apêndice C. Os resultados descritos neste capítulo incluem valores médios coletados entre os dias 18 e 21/03/05. Foi observado, durante o teste industrial de substituição do estágio A pelo  $P_{Mo}$  na seqüência OAZDP, uma diminuição do número kappa em todos os estágios de branqueamento. Na Figura 3.3, observa-se que o estágio  $P_{Mo}$  reduziu em 5,2 as unidades de kappa (média de 4 dias), enquanto o estágio A reduziu o kappa em apenas 3,3 unidades (média de 30 dias). A redução do kappa no estágio Z subsequente foi de 2,9 unidades, tanto para as polpas tratadas com os estágios ácido e  $P_{Mo}$ . Os valores de kappa medidos após  $OP_{Mo}Z$  e OAZ foram de 4,4 e 5,9, respectivamente. O menor valor do número kappa resultou em economia de dióxido de cloro no estágio D subsequente. O consumo de dióxido caiu de 24,5 para 22,0kg/t, durante o teste com  $P_{Mo}$  (Figura 3.4).

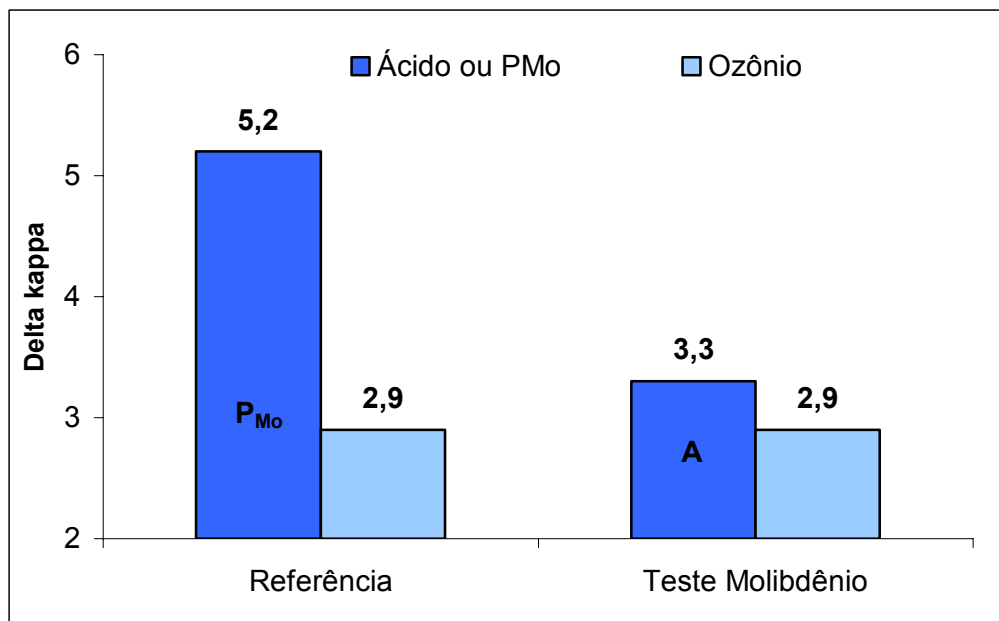


Figura 3.3 – Redução do número kappa da polpa nos estágios A e P<sub>Mo</sub>.

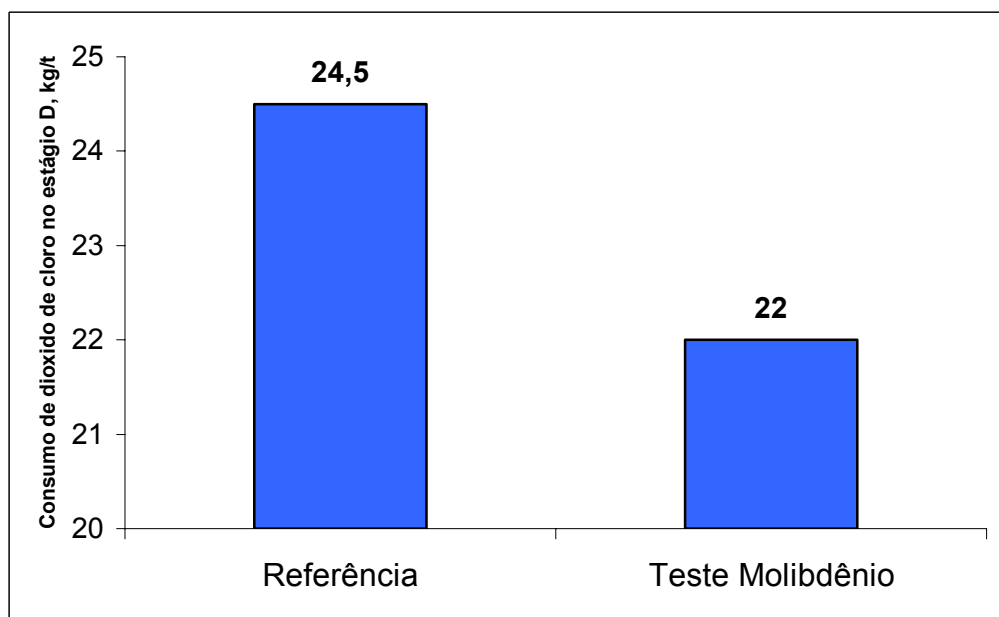


Figura 3.4 – Consumo de dióxido de cloro no estágio D das seqüências OAZDP e OP<sub>Mo</sub>ZDP.

Os resultados apresentados na Figura 3.5 mostram que a perda de viscosidade no estágio P<sub>Mo</sub> (156 dm<sup>3</sup>/kg) foi ligeiramente superior à observada no estágio A (125 dm<sup>3</sup>/kg), porém a seletividade do estágio P<sub>Mo</sub> (3,4) foi superior à da referência (2,6), ou seja, ele apresentou uma melhor

relação de  $\Delta \text{kappa} / 100 \text{ dm}^3/\text{kg}$ . Observou-se, também, durante o teste, que a viscosidade final da polpa branqueada, por exemplo, após o estágio final de peroxidação, foi próxima à da referência (Figura 3.6), cujo valor está dentro da especificação de qualidade da polpa branqueada destinada à máquina de secagem.

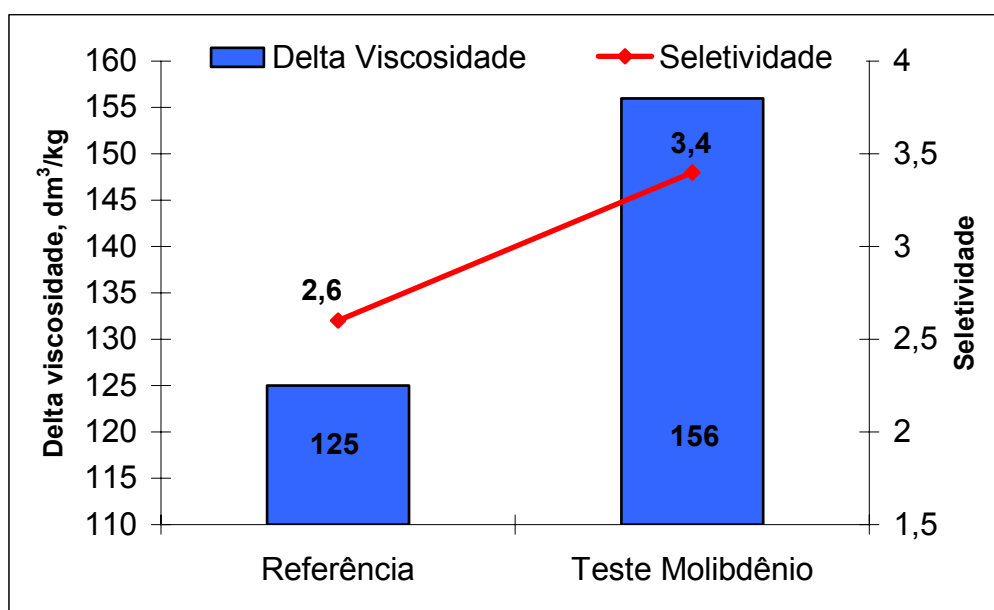


Figura 3.5 – Redução da viscosidade da polpa e da seletividade nos estágios A e  $P_{Mo}$ .

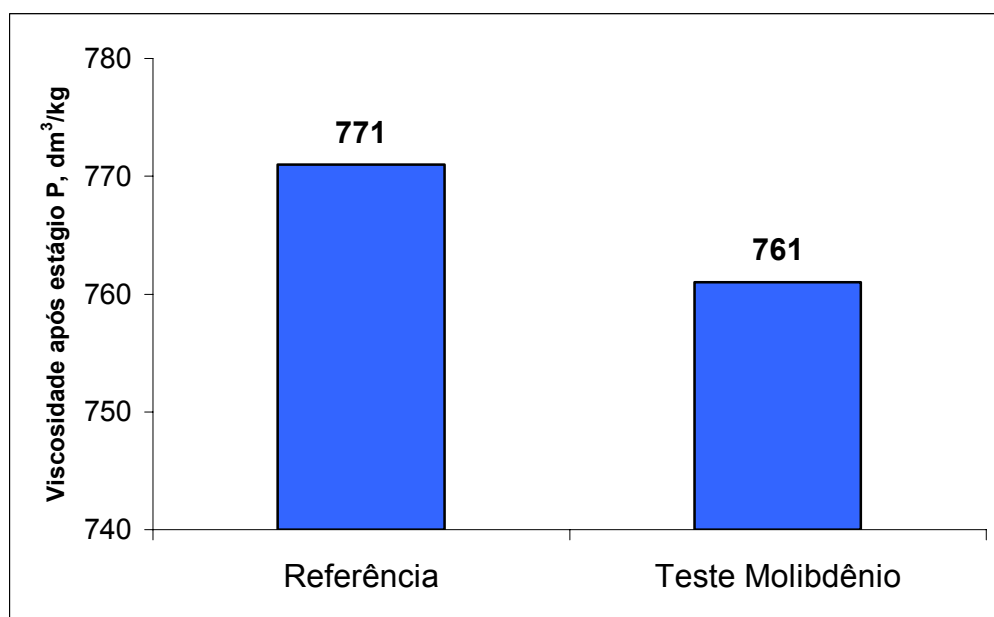


Figura 3.6 – Viscosidade final das polpas branqueadas pelas seqüências OAZDP e  $OP_{Mo}$ ZDP.

O consumo total de cloro ativo para o branqueamento da polpa até a alvura de 90% ISO foi de 60,2kg/t e 53,8kg/t, para as seqüências OAZDP e OP<sub>Mo</sub>ZDP, respectivamente, indicando uma economia de 6,4kg/t de cloro ativo (Fig. 3.7). Esta economia derivou do menor consumo de ClO<sub>2</sub> (2,6kg/t de cloro ativo) no estágio D e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio P (3,6kg/t de cloro ativo). Esta redução está relacionada à melhor deslignificação ocorrida no estágio de P<sub>Mo</sub> em relação ao estágio A. Houve também uma economia de 2,8kg/t NaOH. A redução do consumo de soda durante o período do teste está relacionada ao menor consumo total de cloro ativo utilizado no branqueamento com a seqüência OP<sub>Mo</sub>ZDP.

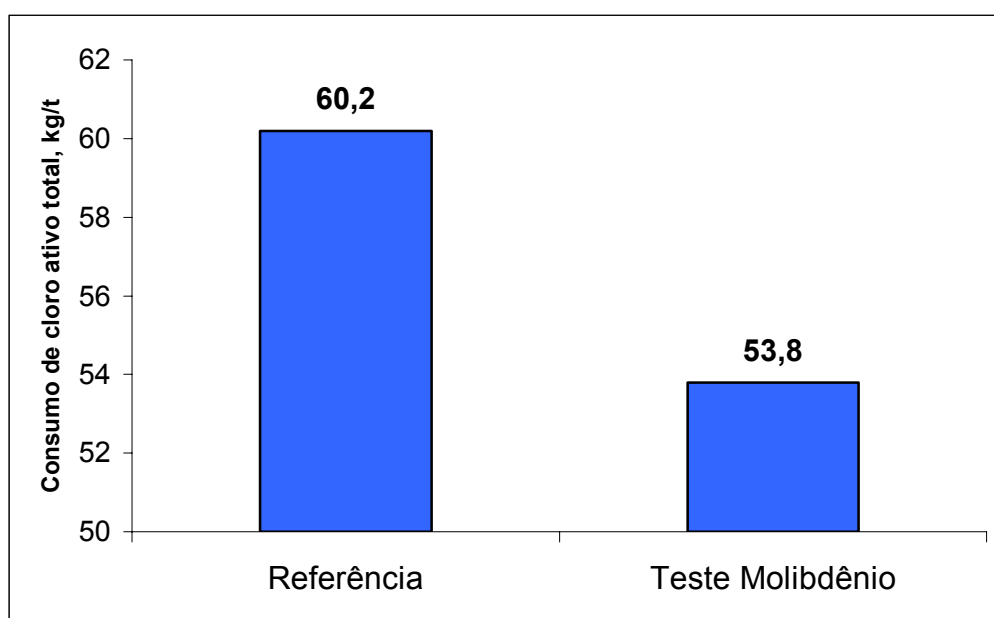


Figura 3.7 – Média do consumo de cloro ativo após a estabilidade do processo.

Em razão do menor consumo de cloro ativo, observa-se na Figura 3.8 que a seqüência OP<sub>Mo</sub>ZDP apresentou custo operacional menor que o da referência. Considerando-se o preço atual de mercado do molibdato de sódio (R\$65,00/kg), o custo dos reagentes da seqüência OP<sub>Mo</sub>ZDP foi menor que o da referência em R\$2,13/t de polpa, gerando uma economia anual de cerca de R\$900.000,00 para uma fábrica operando com 1200t/dia, durante 352 dias/ano. Para este cálculo, não foram levados em conta os custos de energia e de vapor que seriam similares para o processo P<sub>Mo</sub> e de

referência, já que as condições de tempo, temperatura e consistência dos dois estágios foram iguais.

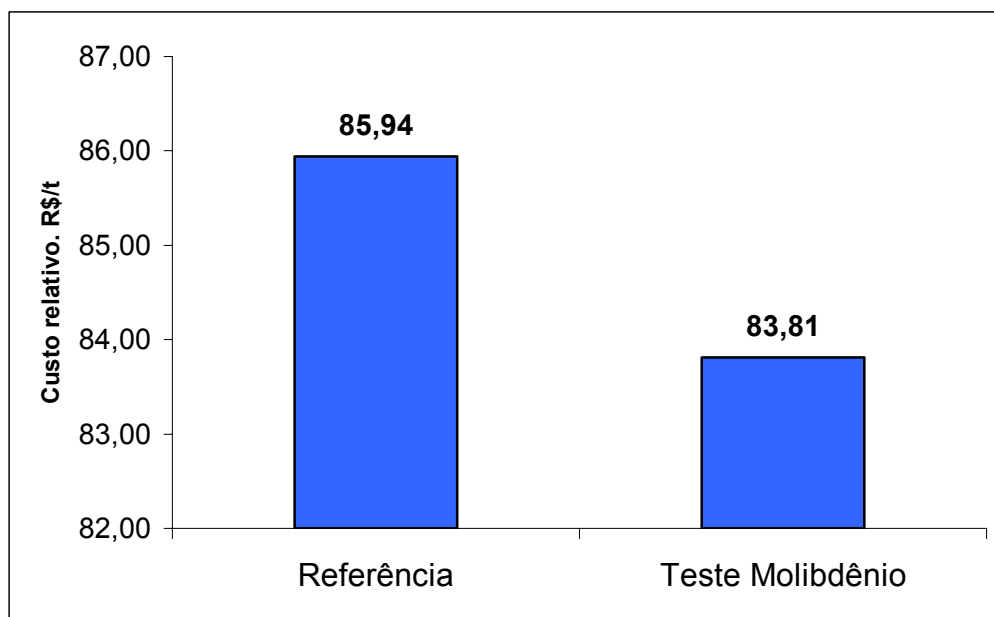


Figura 3.8 – Comparação do custo relativo após a estabilidade do processo.

Outro ponto importante do estágio  $P_{Mo}$  na qualidade do processo está relacionado com a formação mínima de ácido oxálico, comparado aos estágios ácido, ozônio e dióxido de cloro, ocasionando, conseqüentemente, menores problemas de incrustações ao longo do processo (HÄMÄLÄINEN *et al.* 2003). No estágio  $P_{Mo}$ , a remoção dos ácidos hexenourônicos não ocorre pela hidrólise ácida e sim por reações de oxidação. Durante o estágio, a espécie ativa de deslignificação é obtida através da formação do complexo diperóxi-molibdênio, ocorrendo, primeiramente, a formação de um epóxido com a ligação dupla dos ácidos hexenourônicos; e, posteriormente, a decomposição do complexo, dando origem ao ácido fórmico (Figura 3.9).

Durante o teste industrial, foi realizada uma rastreabilidade da quantidade de metais, tanto no efluente quanto no lodo primário e biológico (Quadro 3.6). Observou-se que a quantidade de molibdênio que entra na estação foi de 0,600 mg/L e que grande parte dos metais ficou retida no lodo biológico.

O teor de metais na polpa branqueada com molibdênio, em comparação com a polpa branqueada (referência), apresentou valores aceitáveis para comercialização da polpa branqueada (Quadro 3.7).

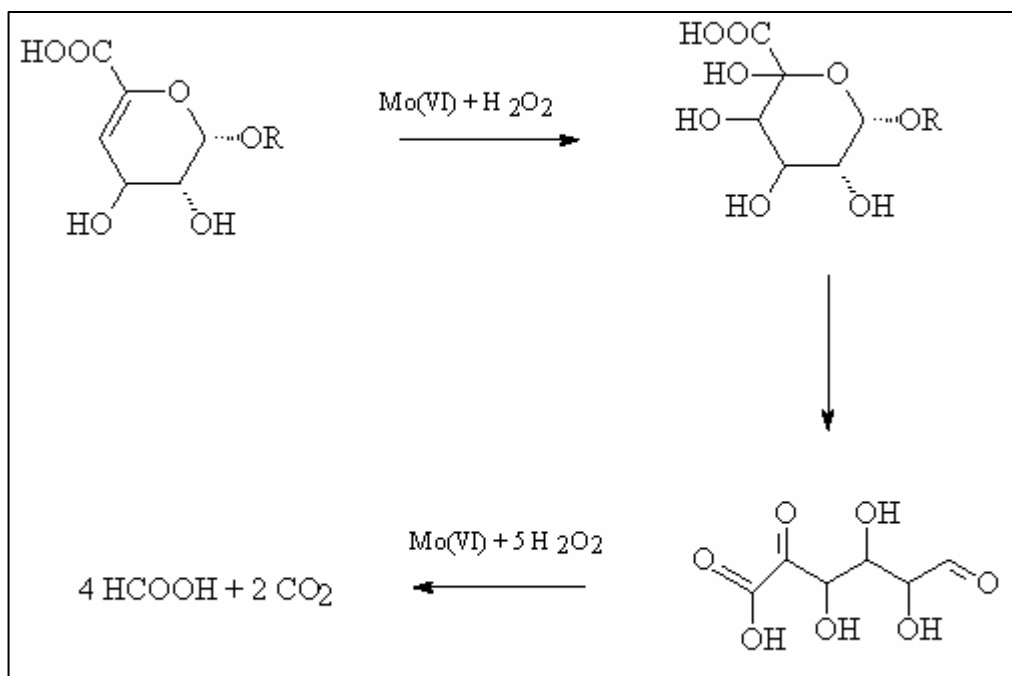


Figura 3.9 – Degradação dos HexA's através da utilização do estágio P<sub>Mo</sub>.

Quadro 3.6 – Rastreabilidade dos metais ao longo da estação de tratamento de efluentes

Metais	Teste Molibdênio		
	Efluente entrada da ETE, mg/L	Lodo Primário, mg/kg	Lodo Biológico, mg/kg
Cálcio	39,7	1000	2381
Ferro	6,61	175	178
Cobre	nd	7,35	24,3
Magnésio	13,0	298	346
Manganês	0,663	34,9	80,2
Molibdênio	0,600	89,2	321

As propriedades de classificação que determinam a qualidade final do produto apresentaram variações significativas entre as médias, para o teste t a 5% de significância, em relação à viscosidade e sujidade da polpa branqueada (Quadro 3.8). A viscosidade da polpa com molibdênio

apresentou valores inferiores à referência, no entanto, os valores obtidos ficaram acima do limite de especificação do processo. A sujidade da polpa branqueada com molibdênio apresentou menor teor em relação à referência, e ambas as polpas ficaram também dentro do limite de especificação do processo. Em relação às outras propriedades de classificação, não foram observadas variações significativas a 5% de significância entre as médias obtidas pelo teste t (Quadro 3,8).

Quadro 3.7 – Caracterização do teor de metais na polpa branqueada

Metais	Referência	Teste Molibdênio
	Polpa branqueada, mg/kg	Polpa branqueada, mg/kg
Cálcio	43,6	70,0
Ferro	13,8	11,9
Cobre	nd	nd
Magnésio	732	702
Manganês	nd	nd
Sódio	1850	1724
Molibdênio	nd	nd

Quadro 3.8 – Valores das propriedades de classificação determinantes para a qualidade do produto final

Propriedades de Classificação	Média		Teste t ( $\alpha = 0,05$ )
	Referência	Teste Molibdênio	
Alvura ISO (BMS), % ISO	89,7	89,8	Não Rejeita $H_0$
Reversão de Alvura 4h (BMS), % ISO	1,72	1,70	Não Rejeita $H_0$
Sujidade, mm <sup>2</sup> /kg	1,06	0,98	Rejeita $H_0$
Viscosidade Intrínseca, dm <sup>3</sup> /kg	771	761	Rejeita $H_0$
pH - Extrato à Frio	6,4	6,3	Não Rejeita $H_0$
pH - Extrato à Quente	6,2	6,1	Não Rejeita $H_0$
Condutividade, mS/m – Extrato à Quente	6,5	6,6	Não Rejeita $H_0$

$H_0$ : As médias são consideradas iguais em um nível de 5% de significância.

Em relação aos testes óticos (Quadro 3.9), não houve aparente diferença entre as médias da polpa branqueada com molibdênio e a referência, para um nível de significância de 5%, para o teste t.

Para as propriedades morfológicas (Quadro 3.9), pode-se dizer que a polpa P<sub>Mo</sub> apresentou médias diferentes, a 5% de significância, em relação à referência. Foi observada uma menor curvatura da fibra branqueada com molibdênio, ocasionando, conseqüentemente, um melhor entrelaçamento, facilitando a ligação entre as fibras.

A quantidade de finos entre as polpas apresentou médias diferentes, e a polpa branqueada com molibdênio proporcionou um menor índice em comparação à referência (Quadro 3.9). Esta menor quantidade de finos pode estar possivelmente associada a uma menor quantidade de reagentes químicos aplicados ao longo do branqueamento.

Foi observado também no teste t a 5% de significância, uma menor largura da fibra e diâmetro de lúmen da fibra branqueada com molibdênio, o que influenciou diretamente no menor índice de enfiamento da fibra.

As outras propriedades morfológicas apresentaram médias equivalentes em relação ao teste t a 5% de significância (Quadro 3.9).

Quadro 3.9 – Valores das propriedades óticas e morfológicas do produto final

Propriedades Óticas e Morfológicas		Média		Teste t ( $\alpha = 0,05$ )
		Referência	Teste Molibdênio	
Número de Cor Posterior 18 h, n°		0,372	0,316	Não Rejeita H <sub>0</sub>
Coordenadas C. I. E.	L*	97,98	98,05	Não Rejeita H <sub>0</sub>
Coordenadas C. I. E.	a*	-0,41	-0,35	Não Rejeita H <sub>0</sub>
Coordenadas C. I. E.	b*	3,20	3,17	Não Rejeita H <sub>0</sub>
Finos (Britt Jar), %		9,92	6,64	Rejeita H <sub>0</sub>
Curvatura da fibra, %		17,6	16,4	Rejeita H <sub>0</sub>
Largura da Fibra, $\mu\text{m}$		16,6	16,3	Rejeita H <sub>0</sub>
Espessura da Parede, $\mu\text{m}$		2,55	2,49	Não Rejeita H <sub>0</sub>
Fração Parede, %		30,7	30,5	Não Rejeita H <sub>0</sub>
Diâmetro do Lúmen, $\mu\text{m}$		11,5	11,3	Rejeita H <sub>0</sub>
Índice de Flexibilidade, %		69,3	69,5	Não Rejeita H <sub>0</sub>
Índice de Enfiamento		49,2	48,2	Rejeita H <sub>0</sub>
Índice de Runkel		0,44	0,44	Não Rejeita H <sub>0</sub>
Coarseness (Lc), mg/100m		6,50	6,67	Não Rejeita H <sub>0</sub>
N° Fibras / Grama, n° x 10 <sup>6</sup>		22,9	23,5	Não Rejeita H <sub>0</sub>
Comprimento Médio Ponderado, mm		0,82	0,79	Não Rejeita H <sub>0</sub>

H<sub>0</sub>: As médias são consideradas iguais em um nível de 5% de significância.



No Quadro 3.10, observa-se que as propriedades químicas das polpas  $P_{Mo}$  e referência apresentaram comportamento semelhante em relação ao teste t a 5% de significância.

Quadro 3.10 – Valores das propriedades químicas do produto final

Propriedades Químicas	Média		Teste t ( $\alpha = 0,05$ )
	Referência	Teste Molibdênio	
Extrativos em DCM, %	0,07	0,06	Não Rejeita $H_0$
Solubilidade em álcali (10%), %	9,26	9,70	Não Rejeita $H_0$
Solubilidade em álcali (18%), %	5,17	5,79	Não Rejeita $H_0$
Teor de Cinza, %	0,54	0,59	Não Rejeita $H_0$
Insolúveis em HCl, %	0,18	0,21	Não Rejeita $H_0$
Teor de Pentosanas, %	13,9	14,1	Não Rejeita $H_0$

$H_0$ : As médias são consideradas iguais em um nível de 5% de significância.

Observa-se na Figura 3.10 que ambas as polpas apresentaram resistências similares à drenagem, medidas através do Schopper Riegler ( $^{\circ}SR$ ) para todos os níveis de energia de refino. Tais resultados indicam que as duas polpas apresentam refinabilidades similares. Entretanto, utilizando-se o teste t a 5% de significância, nota-se, no Quadro 3.11 que, a partir de 1500 rpm, as médias são diferentes, ou seja, o uso do molibdênio resultou em menor resistência à drenabilidade da polpa a partir deste nível de refino.

Observa-se na Figura 3.11 que a porosidade da polpa  $P_{Mo}$ , medida pela capilaridade Klemm, apresentou-se superior à da referência para todos os níveis de refino, embora tenha sido ligeiramente menor na polpa não refinada. Essa tendência é comprovada através de testes mais diretos (Figuras. 3.12 e 3.13), verificando-se maiores rugosidades Bendtsen e menor resistência à passagem de ar para as polpas  $P_{Mo}$ , em relação à referência. A maior porosidade da polpa  $P_{Mo}$  é confirmada também pelo seu menor índice de retenção de água (Figura 3.14) em relação à referência, particularmente nos mais altos níveis de refino, indicando um papel mais poroso. A maior porosidade da polpa  $P_{Mo}$  é explicada, provavelmente, pela sua menor quantidade de finos. Agrupando tais características, a polpa com molibdênio possivelmente apresentará uma melhor remoção de água da folha de celulose, com provável economia de energia e vapor durante o

trabalho na máquina de secagem. As variações entre as propriedades podem ser explicadas através da análise estatística (Quadro 3.12), tendo sido as médias diferentes significativamente a 5%, através do teste t.

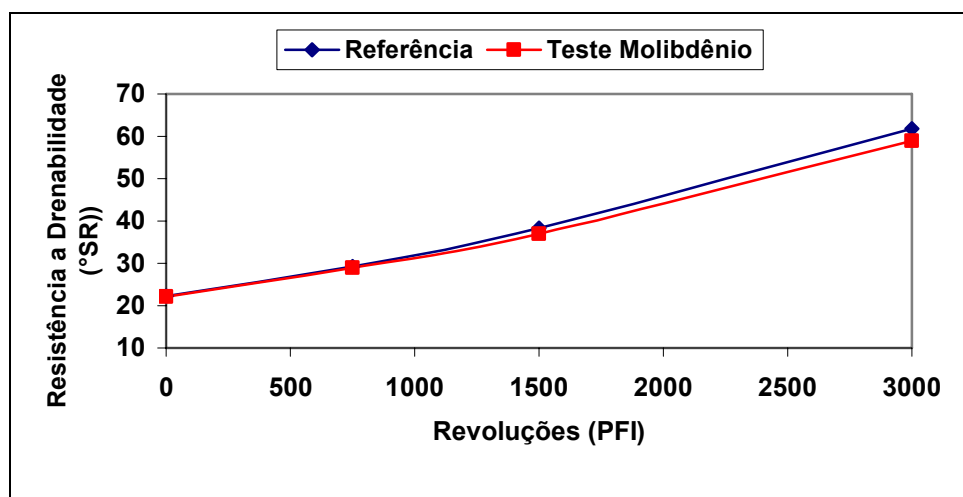


Figura 3.10 – Resistência à drenagem das folhas de polpas branqueadas pelo processo ECF (Referência) e processo  $P_{Mo}$ , em função do nível de refino.

Quadro 3.11 – Análise do teste t para a resistência à drenabilidade

Resistência a drenabilidade, °SR			
Revoluções (PFI)	Média		Teste t ( $\alpha = 0,05$ )
	Referência	Teste Molibdênio	
Zero	22	22	Não Rejeita $H_0$
750	29	29	Não Rejeita $H_0$
1500	38	37	Rejeita $H_0$
3000	62	59	Rejeita $H_0$

$H_0$ : As médias são consideradas iguais em um nível de 5% de significância.

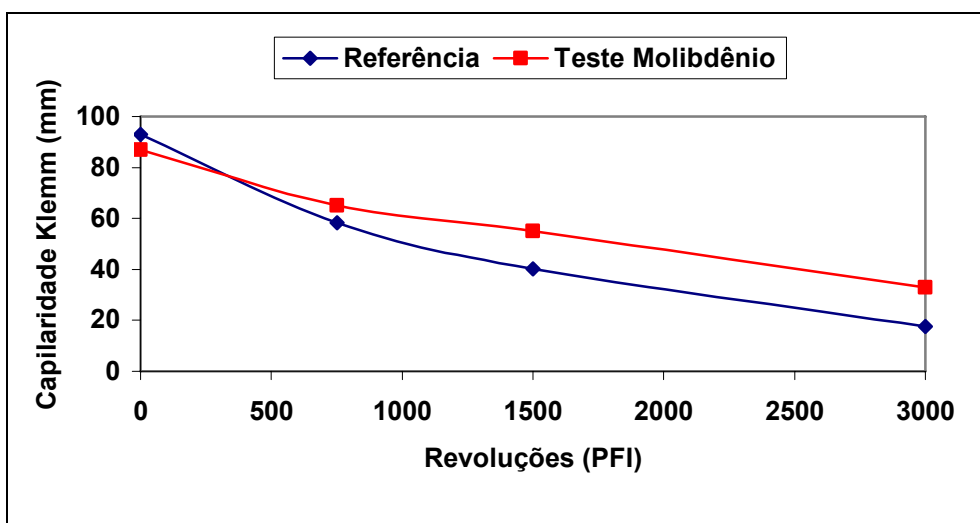


Figura 3.11 – Capilaridade Klemm das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

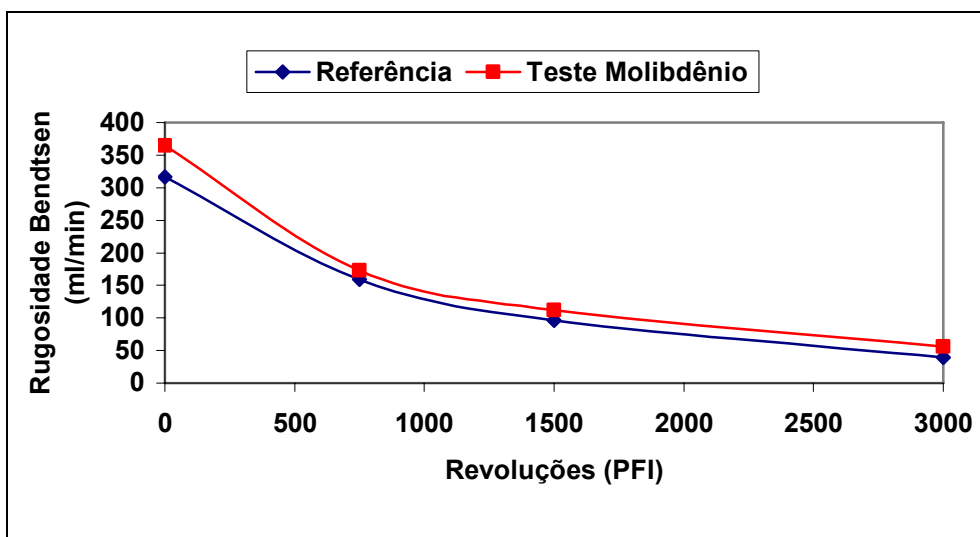


Figura 3.12 – Rugosidade Bendtsen das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

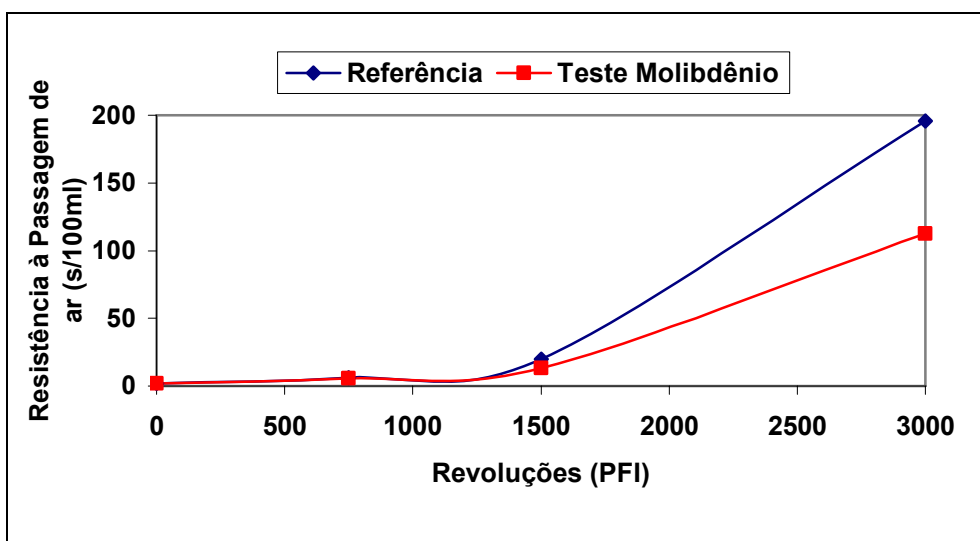


Figura 3.13 – Resistência à passagem de ar das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

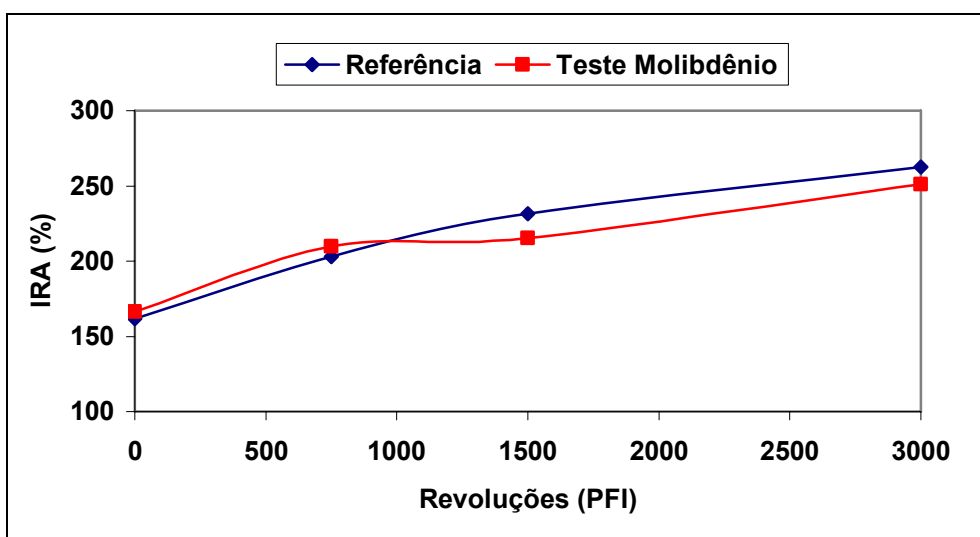


Figura 3.14 – Índice de retenção de água das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

Quadro 3.12 – Análise do teste t para a capilaridade Klemm, rugosidade Bendtsen, resistência à passagem do ar e índice de retenção de água

<b>Capilaridade Klemm, mm</b>			
<b>Revoluções (PFI)</b>	<b>Média</b>		<b>Teste t (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>	
Zero	93,9	87,0	Rejeita H <sub>0</sub>
750	59,0	65,0	Rejeita H <sub>0</sub>
1500	40,7	55,3	Rejeita H <sub>0</sub>
3000	18,0	32,7	Rejeita H <sub>0</sub>
<b>Rugosidade Bendtsen, mL/min</b>			
<b>Revoluções (PFI)</b>	<b>Média</b>		<b>Teste t (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>	
Zero	318	365	Rejeita H <sub>0</sub>
750	157	173	Rejeita H <sub>0</sub>
1500	95,7	113	Rejeita H <sub>0</sub>
3000	41,4	52,7	Rejeita H <sub>0</sub>
<b>Resistência à passagem do ar, s/100mL</b>			
<b>Revoluções (PFI)</b>	<b>Média</b>		<b>Teste t (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>	
Zero	1,74	2,14	Rejeita H <sub>0</sub>
750	6,43	5,54	Rejeita H <sub>0</sub>
1500	20,0	13,0	Rejeita H <sub>0</sub>
3000	197	112	Rejeita H <sub>0</sub>
<b>Índice de retenção de água (IRA), %</b>			
<b>Revoluções (PFI)</b>	<b>Média</b>		<b>Teste t (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>	
Zero	163	167	Não Rejeita H <sub>0</sub>
750	203	210	Rejeita H <sub>0</sub>
1500	231	215	Rejeita H <sub>0</sub>
3000	264	251	Rejeita H <sub>0</sub>

H<sub>0</sub>: As médias são consideradas iguais em um nível de 5% de significância.

Na Figura 3.15 está demonstrado o comportamento da densidade aparente para a polpa branqueada com molibdênio e a referência. Foi observado que o grau de consolidação da folha, medido pela densidade aparente, apresentou diferenças entre as médias obtidas para um nível de significância de 5%, realizada através do teste t (Quadro 3.13). Esta variação na densidade aparente está relacionada com as variações das propriedades morfológicas observadas na polpa com molibdênio.

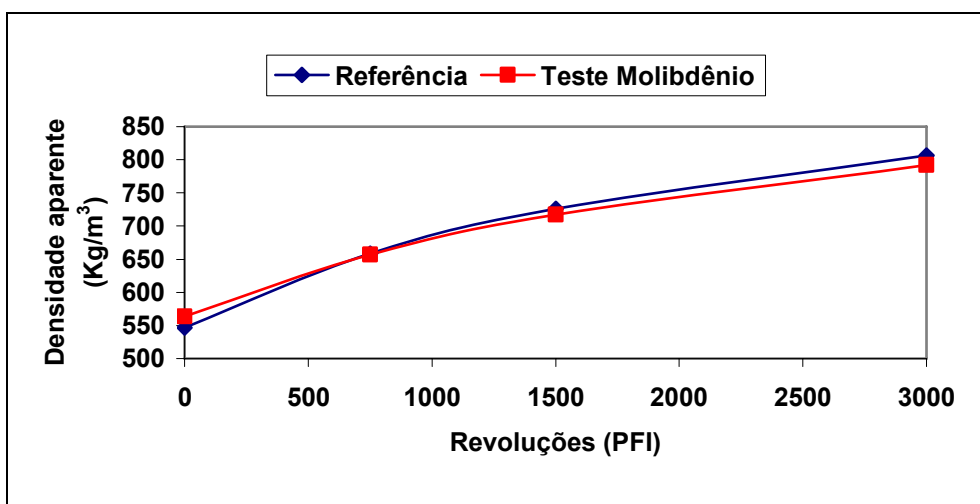


Figura 3.15 – Densidade aparente das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

Quadro 3.13 – Análise do teste t para a densidade aparente

Densidade aparente, Kg/m <sup>3</sup>			
Revoluções (PFI)	Média		Teste t ( $\alpha = 0,05$ )
	Referência	Teste Molibdênio	
Zero	547	564	Rejeita $H_0$
750	658	657	Não Rejeita $H_0$
1500	727	717	Rejeita $H_0$
3000	806	792	Rejeita $H_0$

$H_0$ : As médias são consideradas iguais em um nível de 5% de significância.

Em relação à opacidade e coeficiente de dispersão da luz das duas polpas, foram observados valores similares para ambos os índices de refino (Figuras 3.16 e 3.17). Este comportamento foi confirmado pela utilização do teste t, a 5% de significância, conforme pode ser visto no Quadro 3.14.

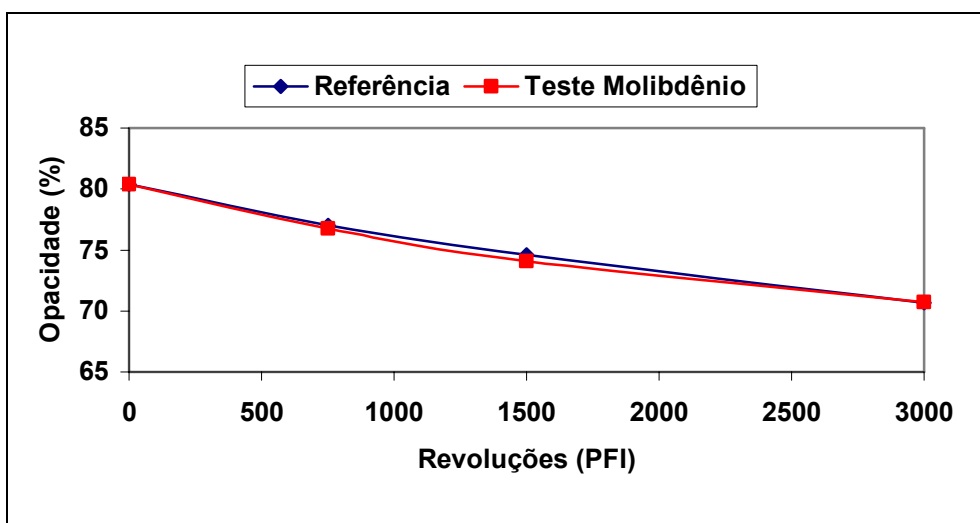


Figura 3.16 – Opacidade das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

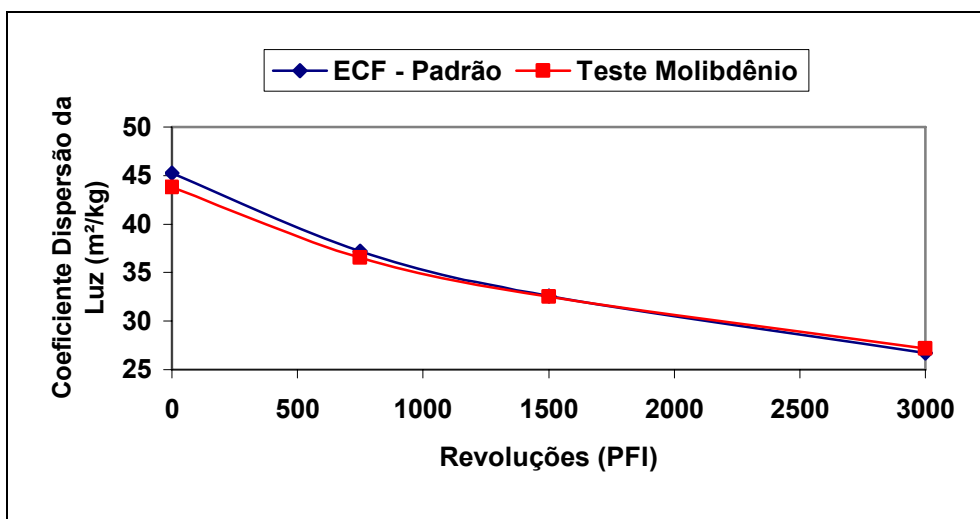


Figura 3.17 – Coeficiente de dispersão da luz das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

Quadro 3.14 – Análise do teste t para a opacidade e coeficiente de dispersão da luz

<b>Opacidade, %</b>			
<b>Revoluções (PFI)</b>	<b>Média</b>		<b>Teste t (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>	
Zero	80,4	80,4	Não Rejeita $H_0$
750	77,1	76,8	Não Rejeita $H_0$
1500	74,7	74,1	Não Rejeita $H_0$
3000	70,9	70,7	Não Rejeita $H_0$
<b>Coeficiente de dispersão da luz, <math>m^2/kg</math></b>			
<b>Revoluções (PFI)</b>	<b>Média</b>		<b>Teste t (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>	
Zero	45,3	43,8	Não Rejeita $H_0$
750	37,2	36,5	Não Rejeita $H_0$
1500	32,6	32,5	Não Rejeita $H_0$
3000	26,8	27,2	Não Rejeita $H_0$

$H_0$ : As médias são consideradas iguais em um nível de 5% de significância.

Em geral, as propriedades mecânicas da polpa branqueada com molibdênio foram ligeiramente menores que a polpa referência, para um mesmo número de revoluções no moinho PFI (Figuras 3.18 a 3.21). Avaliando as médias através do teste t, observa-se que para certos níveis de refino, estas médias apresentaram valores diferentes para um nível de significância de 5%. No entanto, as diferenças obtidas, em muitas situações, foram inferiores a 10%. Além de que, os resultados obtidos para a polpa branqueada com molibdênio são valores usuais de polpas branqueadas de eucaliptos (Quadro 3.15).



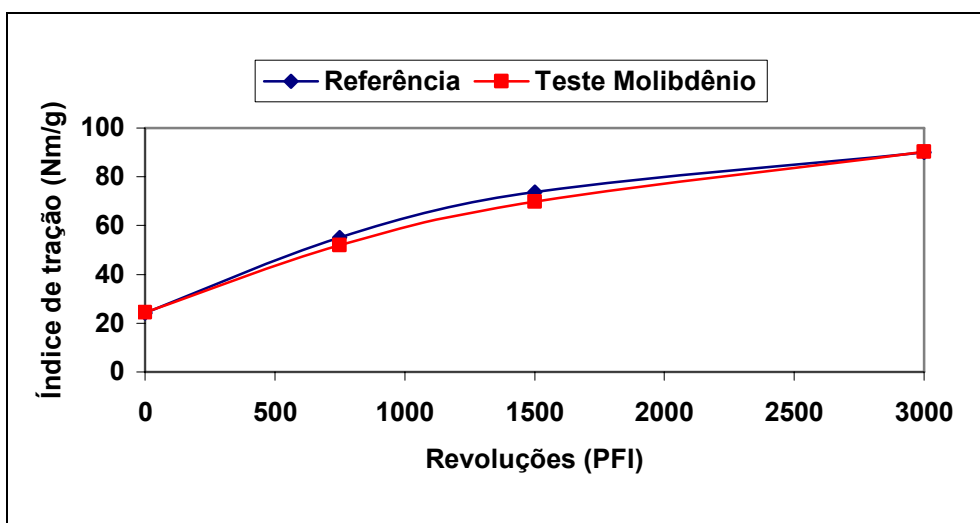


Figura 3.18 – Índice de tração das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e P<sub>Mo</sub> (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

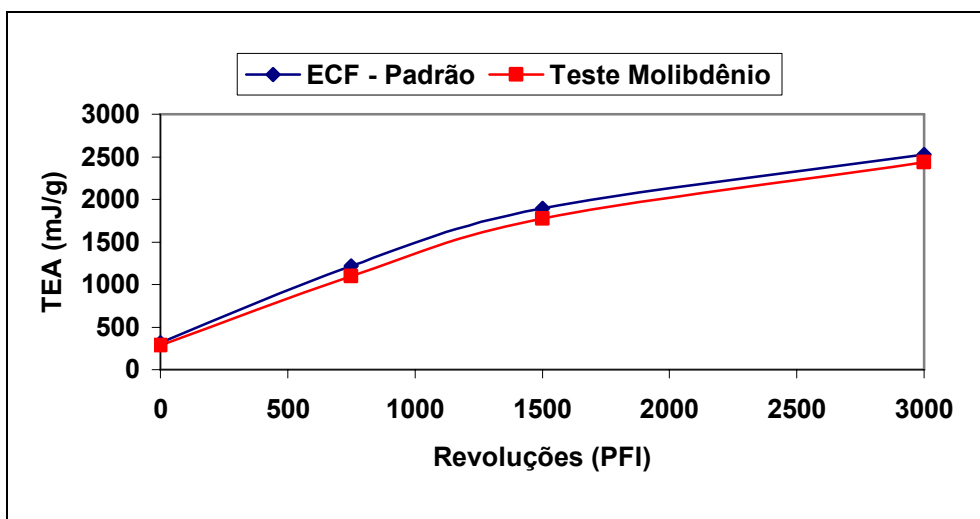


Figura 3.19 - TEA das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e P<sub>Mo</sub> (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

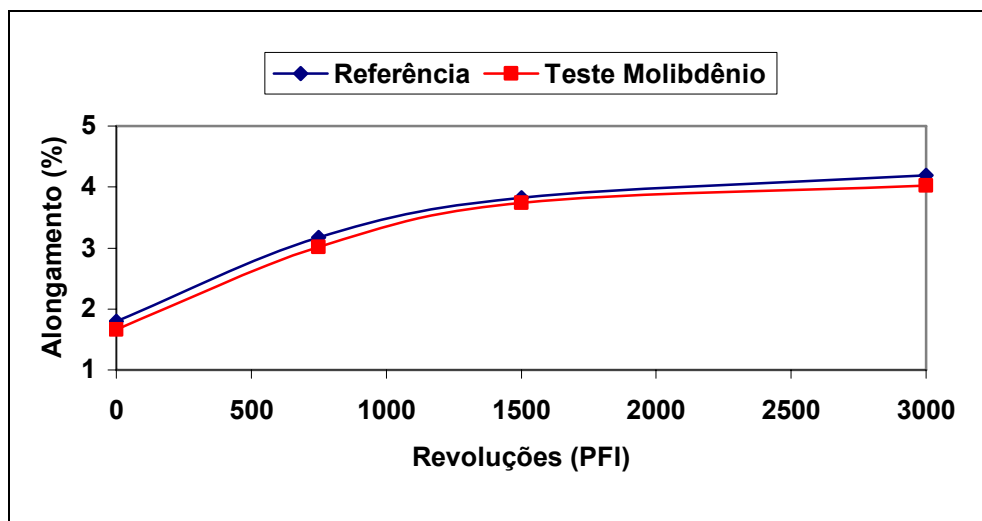


Figura 3.20 – Alongamento das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino

Em relação ao índice de rigidez, medido através do regime de tração, o índice de estouro e o índice de rasgo, observa-se nas Figuras 3.21 a 3.23 que a polpa com molibdênio apresentou valores inferiores à referência, com exceção no nível mais acentuado de refinação, em que os valores foram superiores.

Analisando estatisticamente através do teste t, a 5% de significância, observa-se no Quadro 3.16 que a polpa não refinada apresentou médias diferentes entre as polpas, o que está provavelmente associado às diferenças obtidas nas propriedades morfológicas da polpa com molibdênio. Em relação aos níveis de refino, a polpa com molibdênio apresentou média equivalente à polpa referência, com exceção do nível de 1500, em que o índice de estouro e rasgo apresentou médias diferentes, porém, inferiores a 10%.

Quadro 3.15 – Análise do teste t para o índice de tração, energia absorvida durante a tração e alongamento

Índice de tração, Nm/g			
Revoluções (PFI)	Média		Teste t ( $\alpha = 0,05$ )
	Referência	Teste Molibdênio	
Zero	24,4	24,3	Não Rejeita $H_0$
750	55,1	51,9	Rejeita $H_0$
1500	73,7	69,4	Rejeita $H_0$
3000	90,1	90,2	Não Rejeita $H_0$
TEA, mJ/g			
Revoluções (PFI)	Média		Teste t ( $\alpha = 0,05$ )
	Referência	Teste Molibdênio	
Zero	316	287	Rejeita $H_0$
750	1199	1097	Rejeita $H_0$
1500	1875	1772	Não Rejeita $H_0$
3000	2518	2434	Não Rejeita $H_0$
Alongamento, %			
Revoluções (PFI)	Média		Teste t ( $\alpha = 0,05$ )
	Referência	Teste Molibdênio	
Zero	1,78	1,66	Rejeita $H_0$
750	3,10	3,02	Não Rejeita $H_0$
1500	3,76	3,74	Não Rejeita $H_0$
3000	4,15	4,02	Não Rejeita $H_0$

$H_0$ : As médias são consideradas iguais em um nível de 5% de significância.

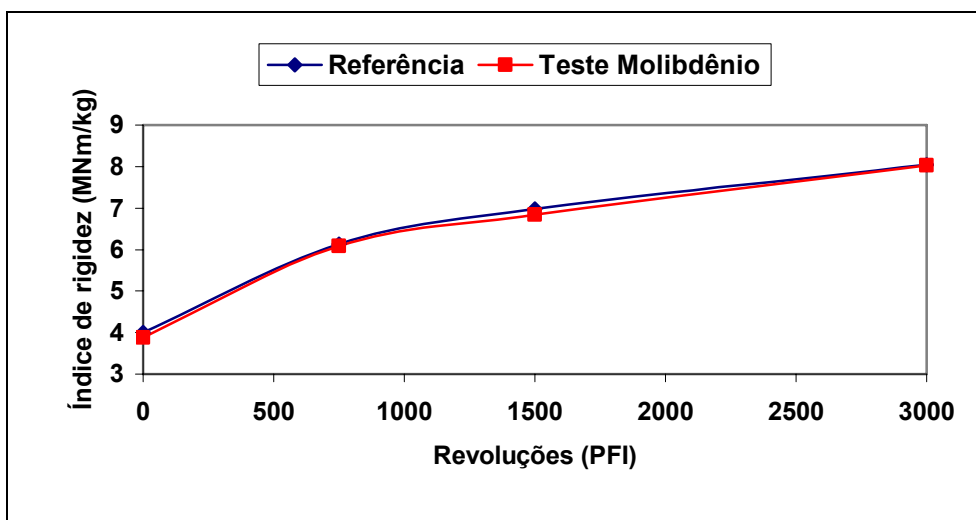


Figura 3.21 – Índice de rigidez das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

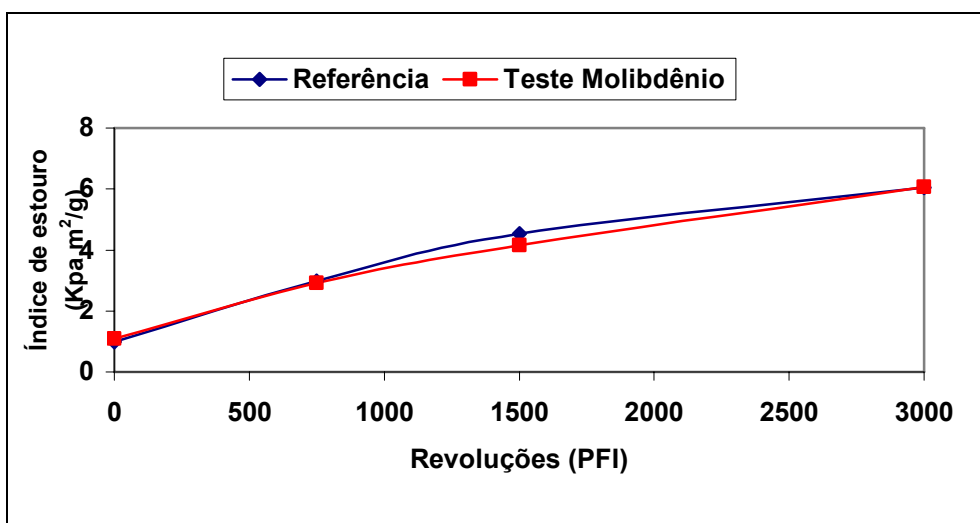


Figura 3.22 – Índice de estouro das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

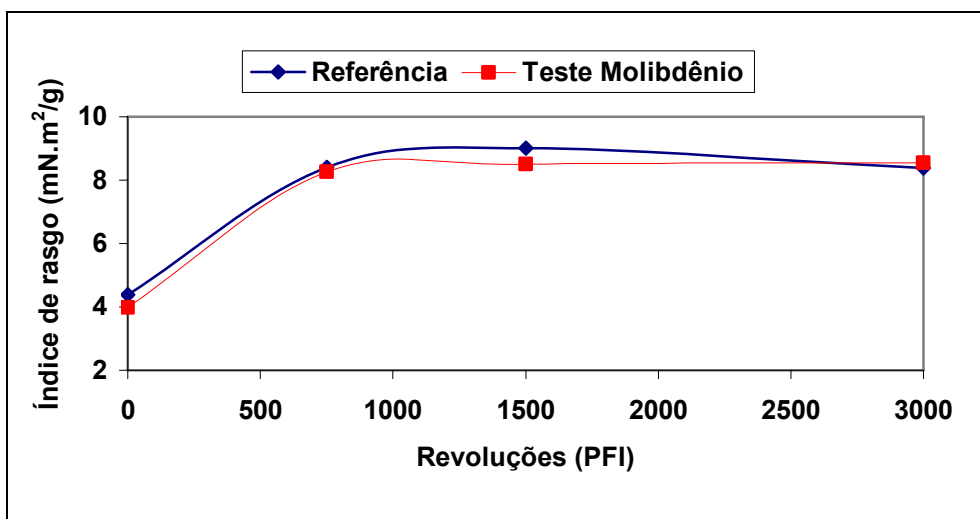


Figura 3.23 – Índice de rasgo das folhas de polpas branqueadas pelos processos ECF (Referência) e  $P_{Mo}$  (Teste de Molibdênio), em função do nível de refino.

Quadro 3.16 – Análise do teste t para o índice de rigidez, estouro e rasgo

<b>Índice de rigidez, MNm/kg</b>			
<b>Revoluções (PFI)</b>	<b>Média</b>		<b>Teste t (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>	
Zero	4,03	3,84	Rejeita $H_0$
750	6,12	6,09	Não Rejeita $H_0$
1500	6,99	6,85	Não Rejeita $H_0$
3000	7,91	8,00	Não Rejeita $H_0$
<b>Índice de estouro, KPa.m<sup>2</sup>/g</b>			
<b>Revoluções (PFI)</b>	<b>Média</b>		<b>Teste t (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>	
Zero	0,99	1,09	Rejeita $H_0$
750	2,99	2,91	Não Rejeita $H_0$
1500	4,53	4,19	Rejeita $H_0$
3000	6,03	6,10	Não Rejeita $H_0$
<b>Índice de rasgo, mN.m<sup>2</sup>/g</b>			
<b>Revoluções (PFI)</b>	<b>Média</b>		<b>Teste t (<math>\alpha = 0,05</math>)</b>
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>	
Zero	4,30	3,97	Rejeita $H_0$
750	8,42	8,27	Não Rejeita $H_0$
1500	8,99	8,50	Rejeita $H_0$
3000	8,41	8,55	Não Rejeita $H_0$

$H_0$ : As médias são consideradas iguais em um nível de 5% de significância.

## 4. CONCLUSÕES

- A substituição do estágio A por  $P_{Mo}$  na seqüência OAZDP reduziu o custo do branqueamento em R\$2,13/t de polpa, significando economia de R\$900.000,00/ano para um ritmo de produção de 1200t/dia;
- As propriedades químicas, óticas e de classificação apresentaram médias equivalentes entre as seqüências de branqueamento;
- As propriedades morfológicas, físicas e mecânicas apresentaram alguns valores de médias diferentes, tendo a polpa com molibdênio apresentado uma característica mais porosa e maior drenabilidade, associada com as propriedades morfológicas, com menor quantidade de finos e curvatura da fibra.
- A celulose branqueada produzida pela seqüência  $OP_{Mo}ZDP$  apresentou propriedades apropriadas para a comercialização;
- O teste operou bem, sem maiores problemas industriais; e
- O processo  $P_{Mo}$  é aplicável tecnicamente, uma vez que reduziu o custo do branqueamento sem afetar a qualidade da polpa e do efluente.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLODETTE, J.L.; MOUNTEER, A.H.; GOMES, C. M.; RABELO, M.S. Eucalyptus kraft Pulp Bleaching: State-Of-The-Art and New Developments. IN Tappi Engineering, Pulping and Environmental Conference, **Proceedings**.... Philadelphia Marriott, Pennsylvania, USA, 2005.

HÄMÄLÄINEN H.; PARÉN, A.; JÄKÄRA, J.; FANT, T. Mill-scale application of a molybdate-activated peroxide delignification process in ECF and TCF production of softwood and hardwood kraft pulps. IN: 12<sup>TH</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, **Proceedings**... Madison-Wisconsin - USA, p. 81-84, 2003.

KUBELKA, V.; FRANCIS, R.C.; DENCE, C.W. Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by molybdate **Journal Pulp and Paper Science**, v.18, n.3, p. J108-J114, 1992.

SUNDMAN, G. I. J. **Molybdenum - and tungsten - catalyzed reactions of acid hydrogen peroxide with kraft lignin model compounds and enzymatically - liberated kraft lignin**. Ph. D. Thesis, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse - New York, 1988.

## Capítulo 4

### Aplicação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nos estágios alcalinos de branqueamento

#### RESUMO

Os processos eletroquímicos de produção de hidróxido de sódio a partir do NaCl resultam em quantidades estequiométricas de cloro elementar. Nas duas últimas décadas, o cloro elementar foi praticamente eliminado dos processos industriais de branqueamento de celulose, resultando num aumento significativo do custo de produção do NaOH. A indústria de celulose kraft branqueada tem buscado alternativas para minimizar a demanda de NaOH em seus processos industriais. A planta de branqueamento é o principal consumidor de NaOH numa fábrica de celulose nos estágios de extração alcalina, de peroxidação e também para ajuste de pH em estágios de dioxidação. Alternativas ao NaOH incluem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  etc., mas os custos não são competitivos. O  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  é um alternativa de baixo custo para substituir parcialmente o NaOH, com a vantagem de eliminar a necessidade do  $\text{MgSO}_4$  utilizado como protetor de viscosidade nos estágios contendo peróxido. Neste



capítulo, são apresentados resultados de um estudo visando às substituições parcial do NaOH e total do  $\text{MgSO}_4$  pelo  $\text{Mg(OH)}_2$ , nos estágios  $E_p$  e P das seqüências  $D^*(E_p)D$ , AZDP e  $a/(Ze)DP$ . Concluiu-se que o  $\text{Mg(OH)}_2$  pode substituir até 25% do NaOH e a totalidade do  $\text{MgSO}_4$  usado no estágio  $E_p$ , mantendo-se inalterados o consumo de cloro ativo do branqueamento e a qualidade da polpa branqueada. Para esse nível de substituição, o custo do branqueamento decresceu R\$1,54/t.

## ABSTRACT

The electrochemical processes in the sodium hydroxide production from the NaCl resulted in stoichiometric quantities of elementary chlorine. In the last two decades, the elementary chlorine was practically eliminated from the cellulose bleaching industrial processes, resulting in a significant increase of the NaOH production cost. The bleached kraft cellulose industry has looked for alternatives to minimize the NaOH demand in its industrial processes. The bleaching plant is the main NaOH consumer in the cellulose mill, in the alkaline extraction, peroxidation stages and also, in the pH adjustment in the dioxidation stages. Alternatives for the NaOH include  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  etc., but the costs are not competitive. The  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  is a low cost alternative to partially substitute the NaOH, with the advantage of eliminating the  $\text{MgSO}_4$  need, used as a viscosity protector in the stages containing peroxide. In this chapter, the results of a study viewing the partial substitution of NaOH and the total substitution of  $\text{MgSO}_4$  for  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in the  $E_p$  and P stages of the  $D^*(E_p)D$ , AZDP and  $a/(Ze)DP$  sequences are presented. It was concluded that the  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  can substitute up to 25% of the NaOH and the totality of  $\text{MgSO}_4$  used in the  $E_p$  and P stages, keeping the bleaching active chlorine consume unaltered. For this substitution level, the bleaching cost decreased. The substitution of 25% of sodium hydroxide economized R\$1,54/t.

## 1. INTRODUÇÃO

Em razão de suas propriedades tamponantes e fácil manuseio, o hidróxido de magnésio é, freqüentemente, utilizado como fonte álcali para ajuste do pH de efluentes e precipitação de metais (GIBSON e WAJER 2003). Ele tem sido utilizado também como fonte de álcali no branqueamento de polpa mecânica e polpa sulfito com peróxido de hidrogênio, com as vantagens de reduzir o custo do branqueamento e a condutividade da polpa branqueada, i.e., menos lixo iônico (YU *et al.* 2004).

No branqueamento de polpa kraft, os ajustes de pH têm sido, historicamente, efetuados com o hidróxido de sódio. Nos estágios alcalinos envolvendo peróxido, utiliza-se, além do NaOH, também o sulfato de magnésio para proteção da viscosidade da polpa. Porém, os processos de produção de hidróxido de sódio, a partir da eletrólise do NaCl, resultam em quantidades estequiométricas de cloro elementar. Nas duas últimas décadas, o cloro elementar foi praticamente eliminado dos processos industriais de branqueamento de celulose, resultando num aumento significativo do custo de produção do NaOH. A indústria de celulose kraft branqueada tem buscado alternativas para minimizar a demanda de NaOH em seus processos industriais. A planta de branqueamento é o principal consumidor de NaOH numa fábrica de celulose nos estágios de extração alcalina e de peroxidação e também para ajuste de pH em estágios de

dioxidação. Alternativas ao NaOH incluem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , etc., porém, a custos não competitivos. O  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  é uma alternativa de baixo custo para substituir parcialmente o NaOH, com a vantagem de eliminar a necessidade do  $\text{MgSO}_4$  utilizado como protetor de viscosidade nos estágios contendo peróxido.

GIBSON e WAJER (2003) relataram que a aplicação do hidróxido de magnésio no estágio de extração alcalina reforçada com oxigênio e/ou peróxido ( $E_{OP}$  e  $E_p$ ) não afetou o desempenho do branqueamento, até níveis de substituição de 50% do hidróxido de sódio. YU *et al.* (2004) relataram também uma redução da DQO no efluente de branqueamento.

O objetivo deste estudo foi avaliar o impacto da substituição parcial do NaOH e total do  $\text{MgSO}_4$  pelo  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , nos estágios  $E_p$  e P, no desempenho das seqüências de branqueamento  $D^*(E_p)D$ , AZDP e  $a/(Ze)DP$ .

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Material

Foram utilizadas três amostras de polpa kraft de *Eucalyptus* spp, previamente deslignificadas com oxigênio e branqueada por diferentes seqüências, cujas principais características são apresentadas no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Caracterização das amostras

Parâmetros	Amostra 1 D*E <sub>p</sub> D	Amostra 2 AZDP	Amostra 3 a/(Ze)DP
Alvura, % ISO	56,4	54,6	49,4
Viscosidade, cP	19,4	43,5	41,3
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg *	903	1238	1216
Nº. kappa	7,2	11,3	12,4
HexA's, mmol/kg	-----	59,9	59,7

\*transformação para viscosidade intrínseca:  $V \text{ (dm}^3\text{/kg)} = \text{LOG}(V(\text{cP})) * 954 - 325$  (Norma Scan-CM 15:99 citado por SIHTOLAH *et al.* 1963)

### 2.2. Métodos

Foram avaliados os níveis de substituição de 0, 25, 50 e 100% do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub>, peso por peso, nos estágios (E<sub>p</sub>) e P das seqüências D\*(E<sub>p</sub>)D, AZDP e a/(Ze)DP. As condições gerais de branqueamento

utilizadas nas três seqüências são apresentadas nos Quadros 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente. Na seqüência AZDP, foi avaliada a substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P, para produção de polpa ECF e ECF *light* (VCF), enquanto na seqüência a/(Ze)DP, foi avaliada a substituição apenas para produção de polpa ECF. Nestas duas seqüências, foi utilizado 2kg/t de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O no ponto zero do estágio P.

Quadro 4.2 – Condições gerais de branqueamento para a seqüência D\*E<sub>P</sub>D

Condições	D*	(E <sub>P</sub> )	D
Consistência, %	10	10	10
Temperatura, °C	95	80	75
Tempo, min.	120	90	120
Fator Kappa	0,24	----	0,24
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	5	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	1*	----
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	Var. **	----	----
NaOH, kg/t	----	10	Var. **
Mg(OH) <sub>2</sub> , kg/t	----	0; 2,5; 5,0 e 10	----

\* Apenas aplicado no estágio controle (Referência);

\*\* Variável conforme pH desejável.

Quadro 4.3 – Condições gerais de branqueamento para a seqüência AZDP

Condições e ensaios	A	Z	D (VCF)	D (ECF)	P
Tempo, min	120	1	40	40	90
Temperatura °C	95	40	85	85	45+45
Pressão, bar	----	----	----	----	2,5+0
Consistência, %	11	11	11	11	11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	Var. ***
NaOH, kg/t	----	----	4,5	10,5	Var. **
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	6	2	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	2 *
ClO <sub>2</sub> , c/ Cl <sub>2</sub> kg/t	----	----	5	20	----
Mg(OH) <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	0 até 16
O <sub>3</sub> , kg/t	----	4	----	----	----

\* Apenas aplicado no estágio controle (Referência)

\*\* Variável conforme substituição do hidróxido de magnésio

\*\*\* Variável para atingir alvuras de 90%ISO

Quadro 4.4 – Condições gerais de branqueamento para a seqüência a/(Ze)DP

Condições e ensaios	a /	(Z	e)	D	P
Tempo, min	15	1	15	60	30 + 90
Temperatura °C	60	25	60	80	85
Pressão, bar	----	----	----	----	2 + 0
Consistência, %	11	40	11	11	11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	Var. ***
NaOH, kg/t	----	----	10,5	14	Var. **
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	9	----	----	----	---
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	2 *
ClO <sub>2</sub> , c/ Cl <sub>2</sub> kg/t	----	----	----	28	---
O <sub>3</sub> , kg/t	----	5,5	----	----	---
Mg(OH) <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	0; 2,3; 4,5; 6,8 e 9,0

\* Apenas aplicado no estágio controle (Referência)

\*\* Variável conforme substituição do hidróxido de magnésio

\*\*\* Variável para atingir alvuras de 90%ISO

### 2.2.1. Branqueamento com Dióxido a quente (D\*)

O branqueamento com dióxido de cloro a quente foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 280g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 4.2. O licor de branqueamento contendo ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. A necessidade de ácido sulfúrico ou NaOH para controle do pH foi determinada em estudo prévio, com pequenas amostras de polpa. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, sendo aí mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi então lavada com 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

### **2.2.2. Extração oxidativa com peróxido (E<sub>P</sub>)**

Esta etapa foi efetuada num reator / misturador Mark V revestido de teflon, com amostras de 250g de polpas absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 4.2. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH ao sistema. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

### **2.2.3. Dióxido de cloro (D)**

O estágio final de branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 25g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas nos Quadros 4.2, 4.3. e 4.4. O licor de branqueamento contendo ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. A necessidade de ácido sulfúrico ou NaOH para controle do pH foi determinada em estudo prévio, com pequenas amostras de polpa. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, sendo aí mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro, e a polpa foi lavada com 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa.. Após o estágio D final, o pH da polpa foi corrigido para 5,5-6,0 com NaOH.

### **2.2.4. Hidrólise ácida a quente (A)**

O tratamento de hidrólise ácida foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 280g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 4.3. Após adição de água para ajuste da



consistência e suficiente  $H_2SO_4$  para ajuste do pH, a mistura foi massageada vigorosamente. Em seguida, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostaticado, sendo aí mantida pelo tempo de reação estabelecido. Depois de terminada a reação, foram coletados 100mL de licor para medição do pH final e COT, e a polpa foi lavada com o equivalente a  $9m^3$  de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

### **2.2.5. Ozônio em média consistência (Z)**

O branqueamento por ozônio em média consistência foi realizado num reator / misturador Quantum - Mark V, acoplado a um compressor de ozônio (Ozone Cart), com amostras de 270g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 4.3. A polpa foi acidificada com  $H_2SO_4$  até pH 2.5 e a carga preestabelecida de ozônio foi injetada no reator através do Ozone Cart. Terminada a reação, o ozônio residual foi coletado em uma solução de KI 5% e titulado por iodometria. O ozônio consumido pela polpa foi calculado pela diferença entre o aplicado e o residual titulado. A polpa foi então tratada com álcali nas condições preestabelecidas. Terminada a reação, foi extraída amostra de licor para análise do pH residual e COT. A polpa foi lavada então lavada com o equivalente a  $9m^3$  de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca.

### **2.2.6. Ozônio em alta consistência a/(Ze)**

A acidificação da polpa foi efetuada em sacos de polietileno, com amostras de 280 gramas de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 4.4. Após a adição de água para ajuste da consistência e suficiente  $H_2SO_4$  para ajuste do pH, a mistura foi massageada vigorosamente. Em seguida, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostaticado, sendo aí mantida pelo tempo de reação estabelecido. Depois de terminado o tempo de reação, a polpa foi centrifugada exaustivamente por volta de 30 minutos, até atingir consistência próxima a

40%; em seguida, a polpa foi afogada num afogador laboratorial de aço inoxidável, para ser aplicada no estágio posterior de ozônio em alta consistência. O branqueamento por ozônio em alta consistência foi realizado em um reator de vidro, com amostras de 25g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 4.4. A polpa já acidificada e afogada foi depositada num balão de vidro de 3000 mL, adaptado a um evaporador rotatório. Um fluxo de ozônio de concentração conhecida foi passado através da amostra, e o ozônio não consumido foi coletado em solução de KI 5% e titulado por iodometria. O ozônio consumido pela polpa foi calculado pela diferença entre o aplicado e o residual titulado. A polpa foi então posteriormente tratada com álcali nas condições apresentadas no Quadro 4.4. Terminada a reação, foi extraída amostra de licor para análise do pH residual e COT. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com o equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

#### **2.2.7. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)**

O branqueamento por peróxido de hidrogênio foi efetuado em reator REGMED com amostras de 25g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas nos Quadros 4.3 e 4.4. Foram realizadas três cargas de peróxido, a fim de avaliar o valor de alvura de 90 a 92%ISO. O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi depositado no reator na consistência adequada e aquecido até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de MgSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com N<sub>2</sub> até o valor desejado. Após certo período preestabelecido sob agitação constante, o sistema foi despressurizado, deixando a reação ocorrer pelo tempo restante preestabelecido sob agitação. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH, COT e residual de peróxido. A polpa foi lavada com 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Após o estágio P, o pH da polpa foi corrigido

para 5,5-6,0 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.3. Procedimentos analíticos

As análises da polpa, dos licores residuais e dos filtrados de branqueamento foram realizadas conforme procedimentos e normas descritos no Quadro 4.5. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Quadro 4.5 – Procedimentos analíticos

<b>Parâmetro Analisado</b>	<b>Metodologia</b>
Número kappa	TAPPI T236 om-85
Viscosidade	TAPPI T230 om 94
Alvura	TAPPI T525 om 86
HexA's	VUORINEN <i>et al.</i> (1996).
Análise de Metais	SCAN-CM 38:96
Reversão de alvura	1 h, 105 C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada.
COT do efluente	Standard Methods - 5310
Confecção das folhas	TAPPI T218 om-91
Titulação de soluções e residuais de reagentes do branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725

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

### 2.4. Análise estatística

Para avaliar o grau de associação entre as variáveis foram estimados e testados os coeficientes de correlações. O valor de p se refere ao nível de significância, enquanto r significa o coeficiente de correlação. Os resultados foram calculados para níveis de 5% de significância (95% de confiança). Para realização das análises estatística foi utilizado o *software* "Statistica".

## 2.5. Cálculo do ganho de alvura; da eficiência de deslignificação; da seletividade; da queda de viscosidade; da remoção de HexA's e da reversão de alvura

Os valores encontrados para o ganho de alvura [Equação 4.1]; eficiência de deslignificação [Equação. 4.2]; queda de viscosidade [Equação 4.3] realizados nos estágios E<sub>p</sub> e D foram determinados por meio das equações descritas a seguir:

$$GA(\%) = \frac{(A_f - A_i)}{(A_i)} \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

GA = ganho de alvura, %;

A<sub>i</sub> = alvura inicial, % ISO; e

A<sub>f</sub> = alvura final, % ISO.

$$E(\%) = \frac{(K_i - K_f)}{(K_i)} \times 100 \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:

E = eficiência de deslignificação, %;

K<sub>i</sub> = kappa inicial; e

K<sub>f</sub> = kappa final.

$$QV(\%) = \frac{(V_i - V_f)}{(V_i)} \times 100 \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

QV = queda de viscosidade, %;

V<sub>i</sub> = viscosidade inicial, dm<sup>3</sup>/kg; e

V<sub>f</sub> = viscosidade final, dm<sup>3</sup>/kg.

No estágio P final da seqüência de branqueamento D\*(E<sub>p</sub>)D; AZDP e a/(Ze)DP foi analisado o consumo de peróxido de hidrogênio [Equação 4.4]

$$\text{Consumo}(\%) = \frac{(\text{Re agente Aplicado} - \text{Re agente Residual})}{(\text{Re agente Aplicado})} * 100 \quad \text{Equação 4.4}$$

Sendo que, o reagente aplicado (Equação 4.5) e o reagente residual (Equação 4.6) estão demonstrados a seguir:

$$Aplicado = \frac{C * cst}{100 - cst} \quad \text{Equação 4.5}$$

Onde:

Aplicado = Reagente aplicado, g/L;

C = Carga de reagente, kg/t; e

cst = consistência do estágio, (Valor absoluto).

$$Residual = \frac{V * N * Eqg}{V_{aliquota}} \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde:

Residual = residual do reagente aplicado, g/L;

V = volume de tiosulfato gasto, mL;

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

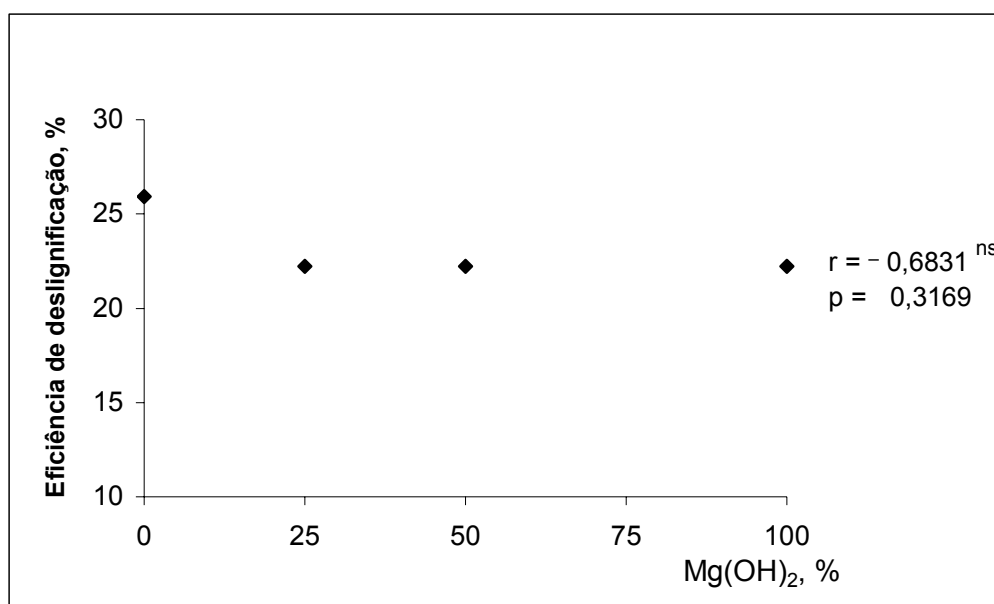
Eqg = Equivalente grama do peróxido de hidrogênio (17); e

V<sub>aliquota</sub> = Volume da alíquota, mL.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no (E<sub>p</sub>) da seqüência D\*(E<sub>p</sub>)D

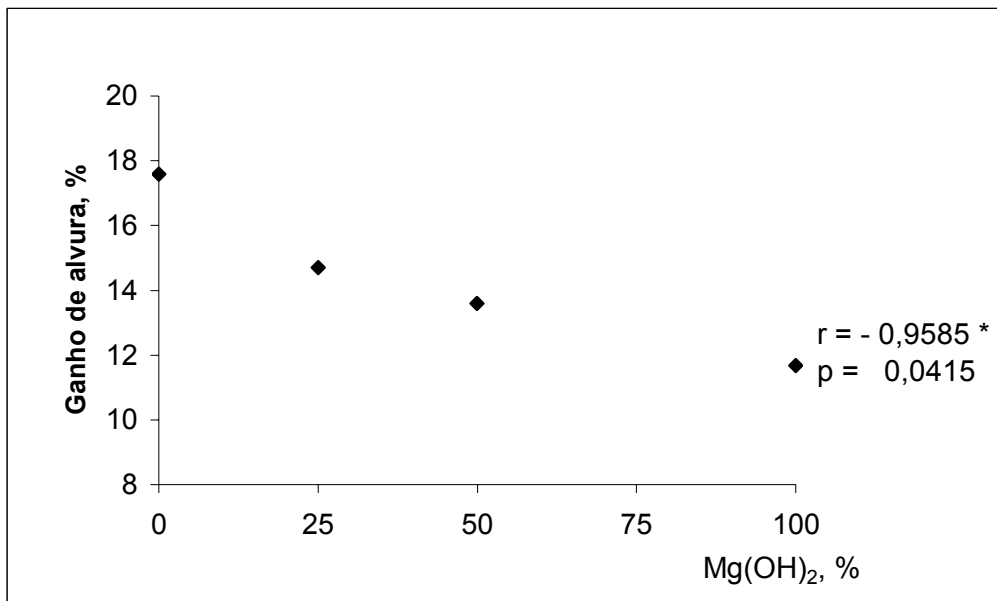
Os resultados da utilização do Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio E<sub>p</sub> estão descritos nos Quadros D1 – D4 do Apêndice D. Observa-se, na Figura 4.1, que a substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub>, na faixa de 0 a 100%, não apresentou correlação significativa, a 5% de significância, em relação a eficiência de deslignificação, medido após (E<sub>p</sub>) e também manteve-se após o estágio de dióxido final do branqueamento (Quadro 4.6). Esta não remoção diferenciada do número kappa pode ser explicada pelo baixo número kappa da polpa proveniente do estágio D\* (2,7). O estágio de dióxido de cloro em alta temperatura remove praticamente toda a lignina da polpa, sendo o número kappa que prossegue para o estágio de extração constituído quase que na totalidade por HexA's. Como os HexA's não são saponificáveis, o pH de extração alcalina não tem influência na sua remoção. A remoção de lignina oxidada depende muito do pH da extração, pois os ácidos mucônicos derivados da oxidação da lignina são prontamente saponificáveis durante a extração.



ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

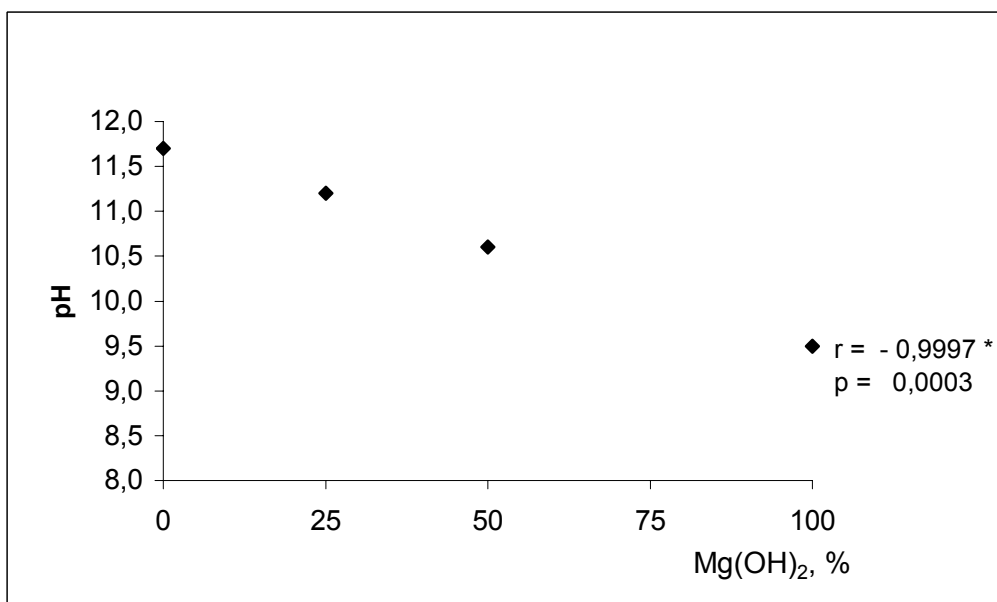
Figura 4.1 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio (E<sub>p</sub>) em relação à eficiência de deslignificação.

Na Figura 4.2, observa-se que o ganho de alvura, medida após (E<sub>p</sub>), apresentou correlação negativa e significativa, proporcional ao nível de substituição. A queda de alvura manteve-se após o estágio final D, sendo que de substituições de até 25% apresentaram valores similares a polpa referencia sem adição de Mg(OH)<sub>2</sub> (Quadro 4.6). A queda do ganho de alvura no estágio (E<sub>p</sub>) está relacionada diretamente com a queda de pH, onde na Figura 4.3, observa-se a correlação negativa e significativa do efeito do pH em relação à substituição do NaOH pelo Mg(OH)<sub>2</sub>. Para nível de 100% de substituição o pH inicial da extração nesta condição não ultrapassa o valor de 9,5, insuficiente para um bom alveamento com peróxido de hidrogênio. Com 0% de substituição, o pH inicial da polpa atingiu o valor de 11,7, considerado ideal para o peróxido. Este comportamento foi observado também por GIBSON e WAJER (2003). Com 25% de substituição, o pH inicial foi de 11,3, portanto, ainda suficiente para uma ação alvejante efetiva do peróxido de hidrogênio.



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.2 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio (E<sub>p</sub>) em relação ao ganho de alvura.



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.3 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio (E<sub>p</sub>) em relação ao pH final.

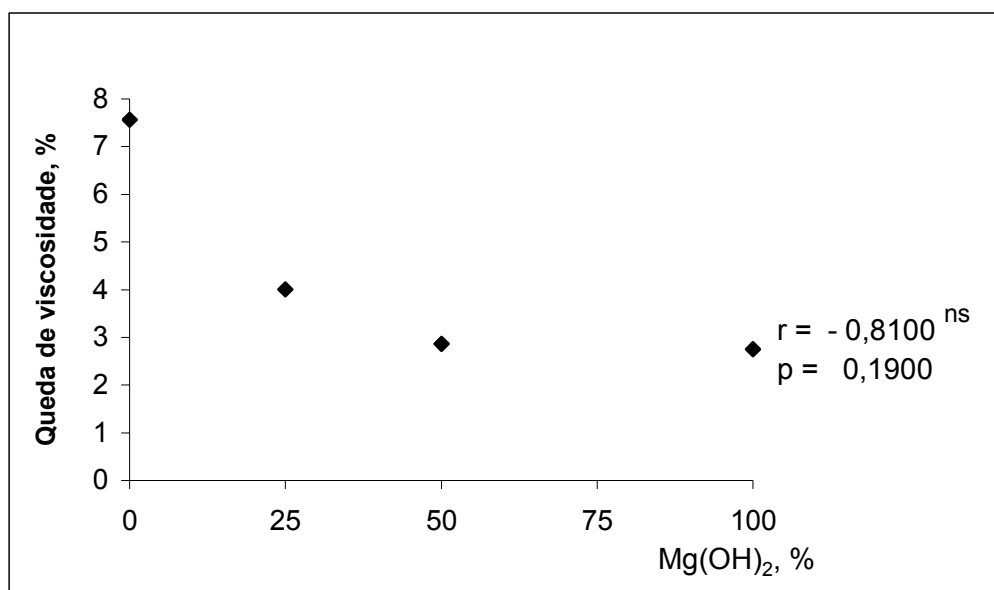


Quadro 4.6 – Numero de permanganato, alvura e viscosidade após estágio final (D), da seqüência D\*(E<sub>p</sub>)D, em relação à substituição do NaOH pelo Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio (E<sub>p</sub>)

Parâmetros	Estágio de dióxido (D)			
	0% Mg(OH) <sub>2</sub>	25% Mg(OH) <sub>2</sub>	50% Mg(OH) <sub>2</sub>	100% Mg(OH) <sub>2</sub>
Número de permanganato	0,5	0,5	0,8	1,0
Alvura, %ISO	91,3	91,3	89,8	88,4
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	780	811	817	803

Em relação à queda de viscosidade observa-se na Figura 4.4, que a substituição de NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio (E<sub>p</sub>) não apresentou correlação significativa a 5% de significância. No entanto, observa-se na Figura 4.4, que a queda de viscosidade reduziu à medida que se aumentou o nível de substituição. Esse resultado pode ser explicado pelo efeito positivo do magnésio na proteção das cadeias de celulose contra a ação oxidativa de radicais livres derivados da decomposição do peróxido, e também pelo fato de o pH da reação ter sido mais baixo quando se substituiu o NaOH pelo Mg(OH)<sub>2</sub>. A decomposição do peróxido catalisada por metais, gerando os radicais livres, é minimizada em valores mais baixos de pH. Alguns autores, como GIBSON e WAJER (2003), também creditam o ganho de viscosidade ao efeito tampão do Mg(OH)<sub>2</sub>, que manteria uma menor alcalinidade no sistema, reduzindo o potencial de hidrólise alcalina da celulose.

A análise econômica para a aplicação do hidróxido de magnésio no estágio E<sub>p</sub> está descrito no Quadro 4.7. Pode ser observada uma redução de R\$1,54/t, em comparação à referência, gerando uma economia superior a R\$ 500 mil, para uma fábrica operando com 1000t/dia, durante 352 dias/ano.



ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.4 – Efeito da queda de viscosidade na seqüência D\*(E<sub>p</sub>)D, para vários níveis de substituição de NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub>, no estágio (E<sub>p</sub>).

Quadro 4.7 – Análise do custo relativo para produção da polpa branqueada pela seqüência D\*(E<sub>p</sub>)D com e sem a adição de Mg(OH)<sub>2</sub>

Alvura 90%ISO	ClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Custo Relativo, R\$/t
D*(E <sub>p</sub> )D 0%Mg(OH) <sub>2</sub>	12,3	5	2	11,2	0	3	65,19
D*(E <sub>p</sub> )D 25%Mg(OH) <sub>2</sub>	12,3	5	2	8,9	2,5	0	63,65

Custo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = R\$2,10/kg; ClO<sub>2</sub> = R\$3,25/kg; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = R\$0,31/kg e NaOH = R\$1,13/kg; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O = R\$0,50/kg e Mg(OH)<sub>2</sub> = R\$1,02/kg

### 3.2. Substituição de NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P

O peróxido de hidrogênio é um reagente efetivo na eliminação de grupos carbonilas e estruturas de quinonas, produzindo polpas com baixa reversão de alvura. Um fator muito positivo relativo ao branqueamento com

peróxido é o seu baixo impacto ambiental. No estágio final de branqueamento, a carga de peróxido é comumente variada, visando alcançar o nível ideal de alvura. Porém é necessário manter um pequeno residual de peróxido no final do branqueamento, para que seja evitada a reversão alcalina da alvura.

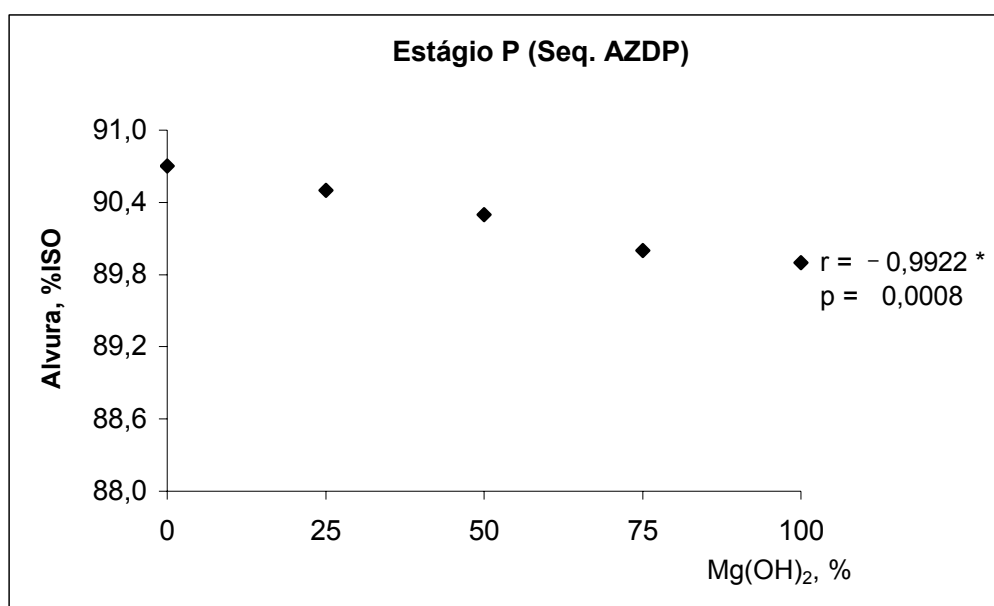
Durante o branqueamento, o peróxido de hidrogênio, em meio alcalino, gera o ânion hidroperóxido ( $\text{HOO}^-$ ), altamente oxidante e seletivo, sendo efetivo na remoção de estruturas da lignina residual constituídas por quinonas e carbonilas, através da adição nucleofílica. O ataque do ânion hidroperóxido às estruturas de quinonas leva à abertura do anel, enquanto ocorre simultaneamente a fragmentação da lignina residual em estruturas contendo carbonila. Em ambas as reações, ocorrem eliminação de uma hidroxila e produção de intermediários instáveis de oxirano, que dão origem a ácidos carboxílicos, facilitando a solubilização da lignina residual (GIERER, 1982). Conforme GELLERSTEDT *et al.* (1996), a oxidação da lignina com o peróxido de hidrogênio ocasiona a eliminação dos grupos cromóforos, resultando em aumento da alvura final da polpa, sendo que, a maior parte dos grupos carboxílicos formados, está ligada ao carbono 1 do anel aromático degradado.

Durante o estágio com peróxido de hidrogênio, é necessário um controle rigoroso de pH e temperatura, uma vez que o peróxido tende a ser decomposto gerando radicais hidroxilas que atacam a celulose, danificando a sua estrutura e diminuindo suas propriedades físicas. As reações de decomposição são catalisadas por metais de transição tais como Mn, Cu e Fe (COLODETTE, 1988).

Neste estudo, foi realizada a substituição do NaOH por  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e completa eliminação do sulfato de magnésio do estágio P das seqüências AZDP e a/(Ze)DP. Os resultados da utilização do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nos estágio P estão descritos nos Quadros D5 - D9 do Apêndice D. No caso da seqüência AZDP, os resultados foram comparados para o branqueamento ECF e ECF-*light*. Os níveis de substituição aplicados neste estudo foram comparados em peso por peso, isto é, peso de NaOH por peso de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

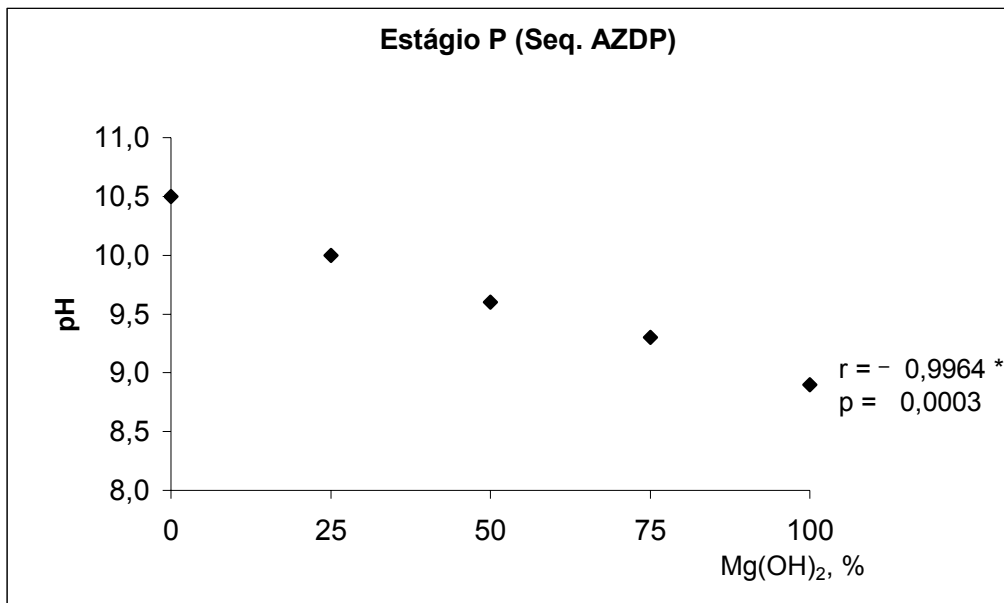
### 3.2.1. Substituição na seqüência AZDP

Na Figura 4.5, observa-se que a substituição do NaOH por  $Mg(OH)_2$  resultou em um decréscimo na alvura final da polpa em todos os níveis de substituição. A queda de alvura está relacionada diretamente com a queda de pH à medida que se substituiu o NaOH pelo  $Mg(OH)_2$  e, conseqüentemente, do consumo do peróxido (Figuras 4,6 e 4.7). Devido à menor alcalinidade do sistema nos casos em que foi efetuada a substituição, a carga orgânica (COT) dos filtrados decresceu (Figura 4.8). Isto ocorre devido à menor solubilização de hemiceluloses nos valores mais baixos de pH. Em ambos os parâmetros apresentaram correlação negativa e significativa ao nível de 5% de significância (Figuras 4,5 a 4,8).



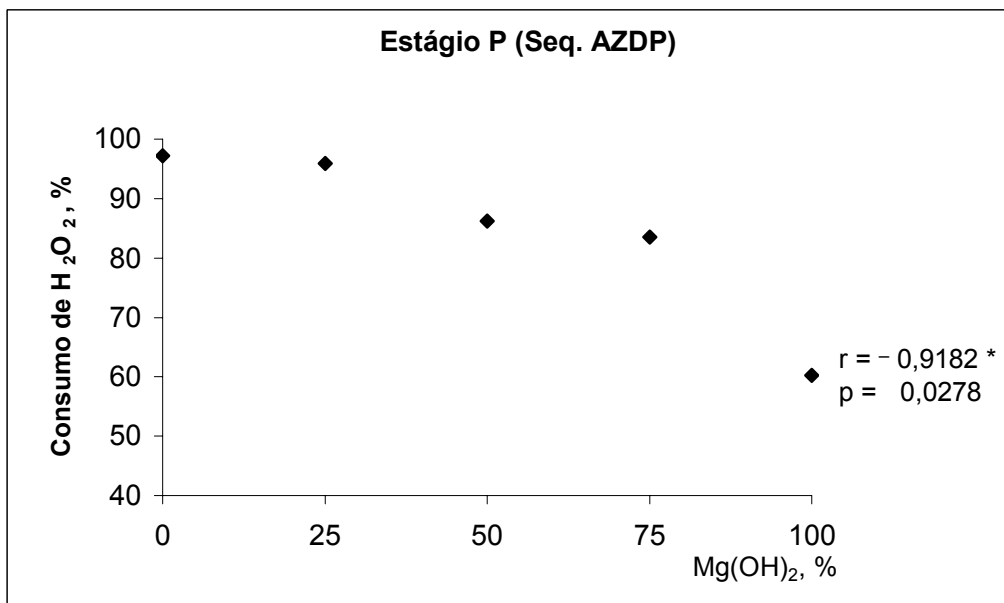
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.5 – Efeito da substituição do NaOH por  $Mg(OH)_2$  no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação à alvura da polpa branqueada.



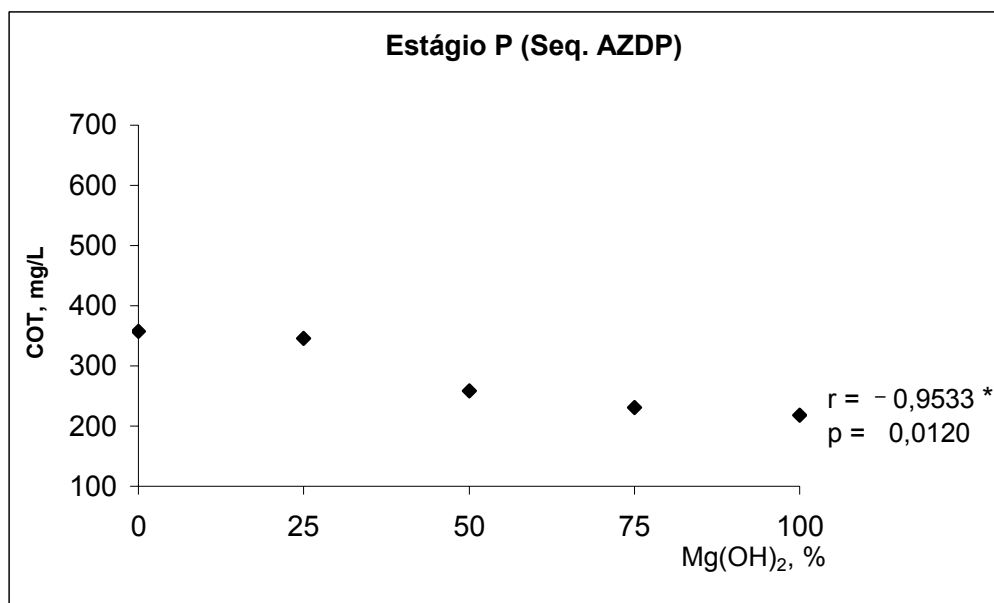
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.6 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação ao pH final.



\* significativo em nível de 5% de significância.

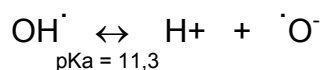
Figura 4.7 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação ao consumo de peróxido de hidrogênio.



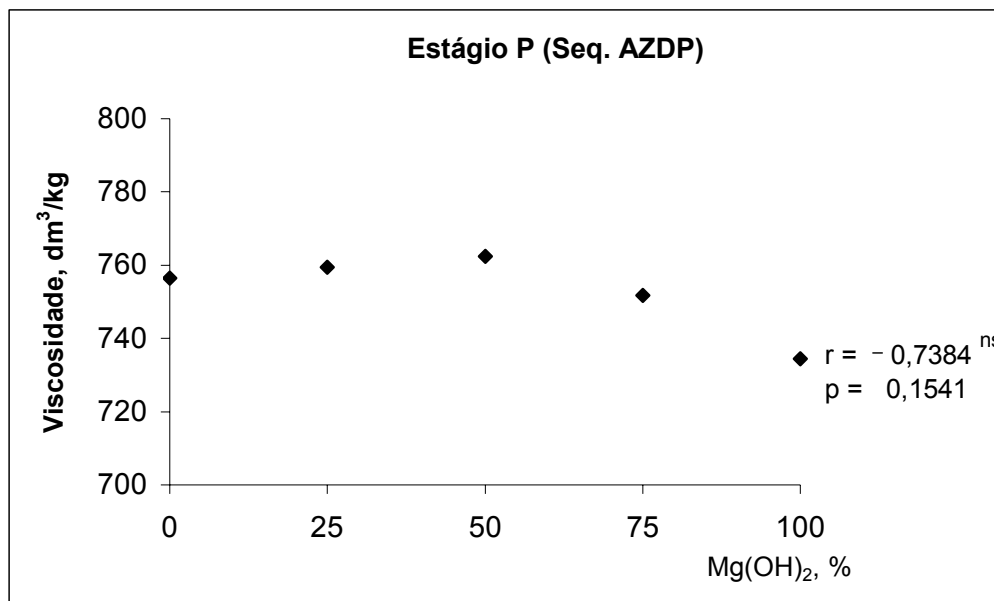
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.8 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação ao COT do filtrado do estágio P.

Por outro lado, a viscosidade no estágio P não apresentou correlação a 5% de significância (Figura 4.9). A viscosidade conforme observa se na Figura 4.9 manteve constante até 50% de substituição, decrescendo posteriormente. A queda de viscosidade nos níveis mais elevados de substituição se deve à ação mais efetiva dos radicais hidroxilas em valores mais baixos de pH. O radical hidroxila (OH<sup>•</sup>) tem maior poder oxidante (2,7 ev) que sua base conjugada (O<sup>-•</sup>) que apresenta baixo poder oxidante (1,02 ev) (Equação 4.7- GRATZL, 1990). Em valores mais baixos de pH, o sistema fica enriquecido com o radical hidroxila, que possui maior poder oxidante e, por isso, ocorre mais degradação da celulose. No entanto, esse efeito só aparece num sistema em que o peróxido é consumido lentamente na reação, i.e., quando os radicais hidroxilas são produzidos de forma gradativa. O consumo lento do peróxido nos elevados níveis de substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> pode ser observado no Quadro 4.7.



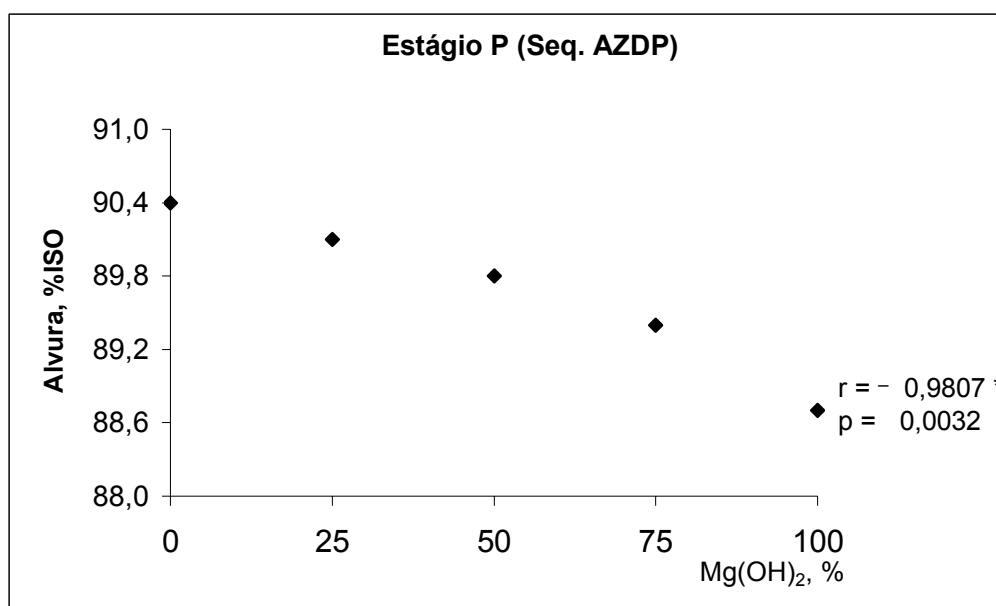
**Equação: 4.7**



ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

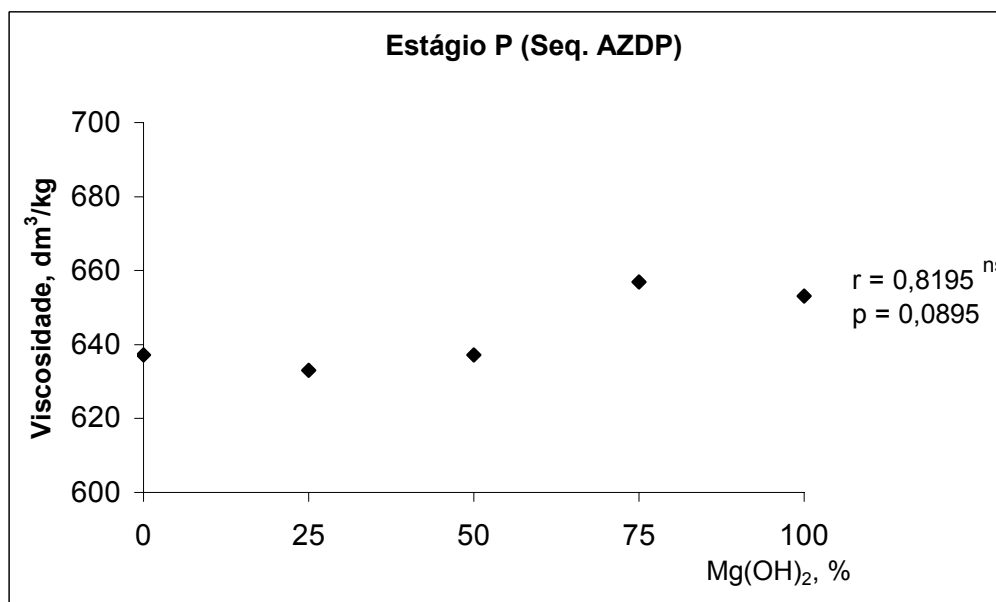
Figura 4.9 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (AZDP), em relação à viscosidade da polpa branqueada.

Em relação à substituição do hidróxido de magnésio na seqüência AZDP para o branqueamento *ECF-light*, observa-se, na Figura 4.10 que a substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> apresentou correlação significativa em relação a alvura final após o estágio P. A alvura apresentou um efeito negativo na medida que se adicionou o hidróxido de magnésio. Em relação à viscosidade observa-se na Figura 4.11 que não apresenta correlação com a variação da substituição do Mg(OH)<sub>2</sub>, apresentando um efeito na viscosidade errático e de difícil explicação. Nota-se, na Figura 4.11, que a viscosidade aumentou com o nível de substituição acima de 50%, fato não observado na Figura 4.9 para a seqüência ECF (AZDP). A diferença entre o branqueamento ECF e *ECF-light* pela seqüência AZDP está nas cargas de ClO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas nos estágios D e P, respectivamente. No primeiro caso, usa-se mais dióxido e menos peróxido e no segundo menos dióxido e mais peróxido. Portanto, o comportamento diferente da viscosidade em relação aos níveis de substituição se deve, provavelmente, às diferenças de cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio P.



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.10 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF-*light* (AZDP), em relação à alvura da polpa branqueada.



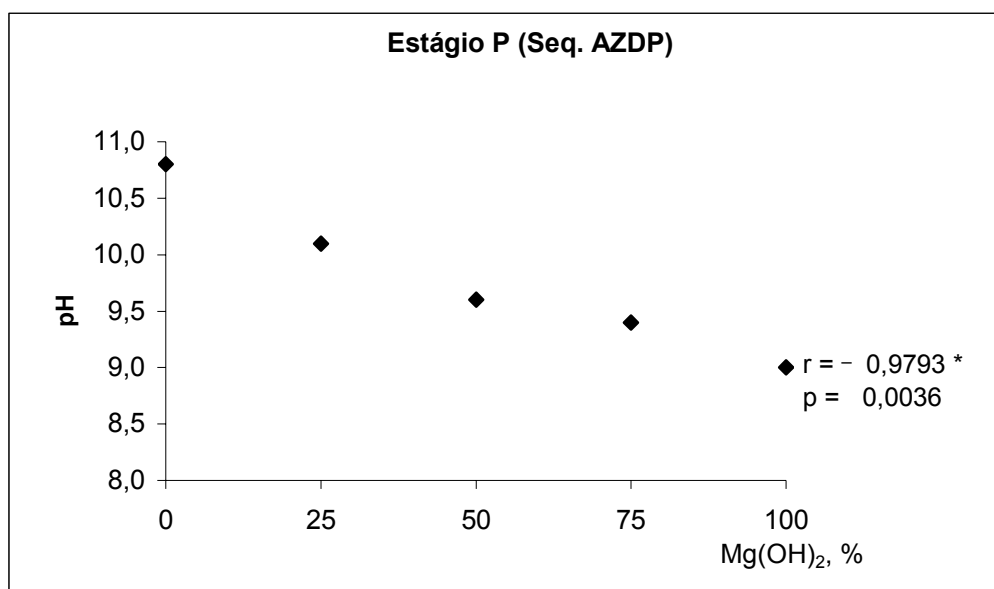
ns = não-significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.11 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF-*light* (AZDP), em relação à viscosidade da polpa branqueada.



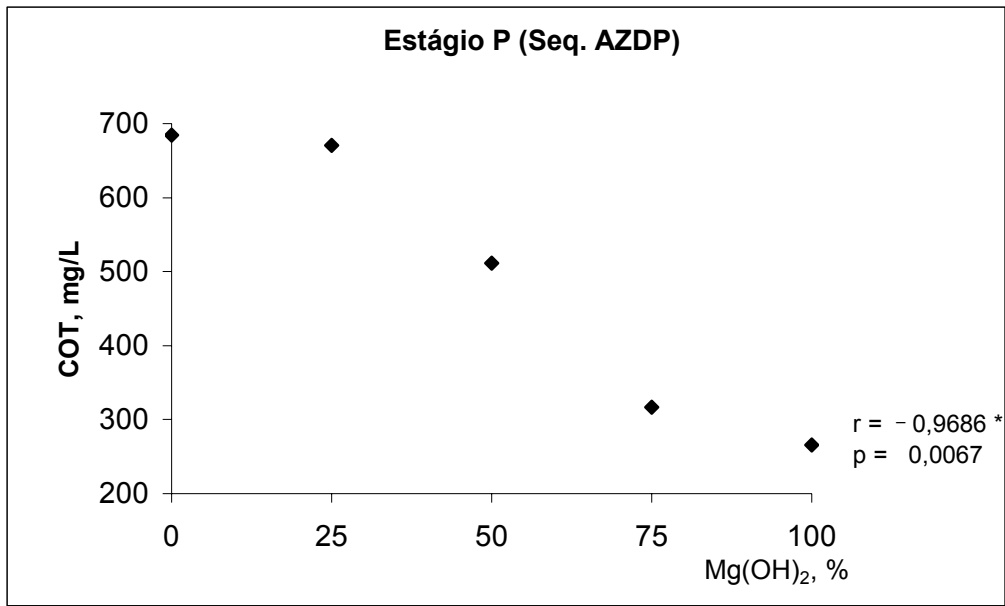
Nas Figuras 4,12; 4.13 e 4.14 estão apresentados os valores de pH; COT dos filtrados e consumo de peróxido de hidrogênio do estágio P para a seqüência *ECF-light* AZDP, nos vários níveis de substituição. Ambos os parâmetros apresentaram correlação negativas e significativas ao nível de 5%.

Como esperado, os níveis de pH finais do estágio P decresceram com o aumento da substituição e os níveis de COT nos filtrados decresceram (Figuras 4.12 e 4.13). Porém, os consumos de peróxido decaíram à medida que se substituiu o NaOH, decorrente provavelmente da queda do pH (Figura 4.14). Nota-se que os níveis de COT do branqueamento *ECF-light* foram substancialmente maiores que os do branqueamento ECF, sendo este resultado explicado pela maior carga de peróxido utilizada no estágio P do processo *ECF-light*. O estágio de peróxido é notoriamente nocivo ao rendimento do branqueamento.



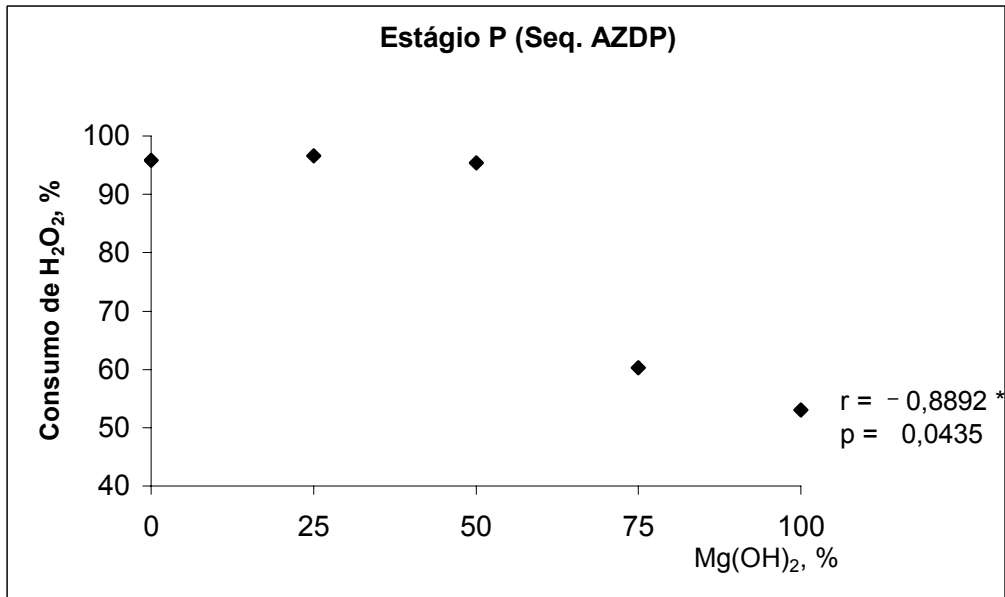
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.12 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência *ECF-light* (AZDP), em relação ao pH final.



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.13 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF-*light* (AZDP), em relação ao COT do filtrado do estágio P.

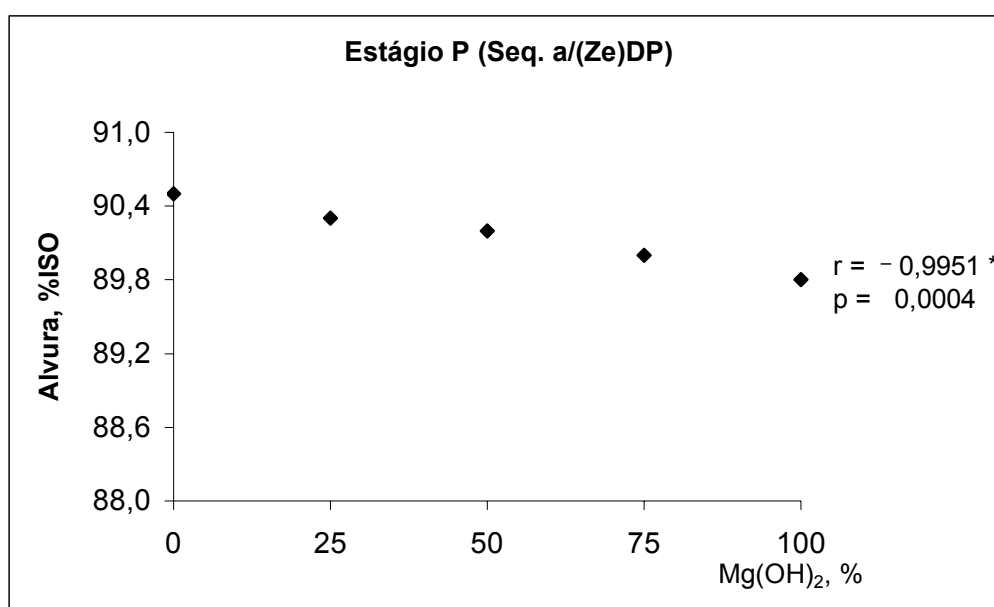


\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.14 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF-*light* (AZDP), em relação ao consumo de peróxido de hidrogênio.

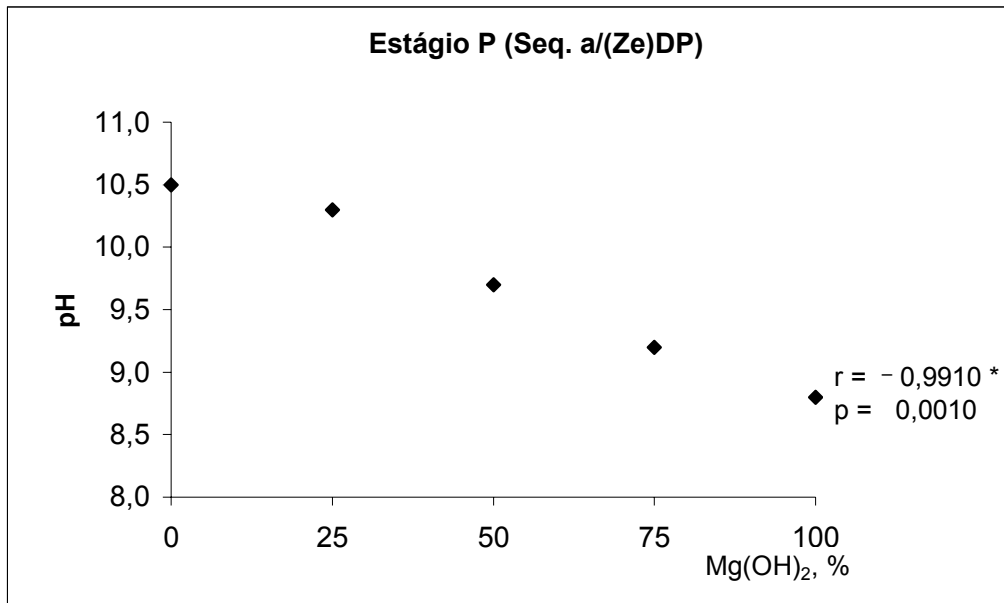
### 3.2.2. Substituição na seqüência a/(Ze)DP

Em relação ao efeito da substituição do NaOH pelo  $Mg(OH)_2$  na alvura final do estágio P na seqüência a/(Ze)DP, verifica-se, na Figura 4.15, um comportamento semelhante ao apresentado para seqüência AZDP, apresentando uma correlação negativa e significativa, a 5%. A alvura decresce quase que linearmente com o aumento da substituição. Em relação ao valor de pH e consumo de peróxido de hidrogênio, apresentaram também correlação negativa significativa (Figuras 4.16 e 4.17). Por fim, a viscosidade final não apresentou correlação significativa (Figura 4.18). A viscosidade tende também a decrescer nos níveis mais altos de substituição, embora apresente um pequeno aumento no nível de 50% de substituição. A queda da viscosidade neste estágio está relacionada diretamente à menor eficiência de remoção dos compostos cromóforos devido aos baixos valores de pH alcançados nos altos níveis de substituições.



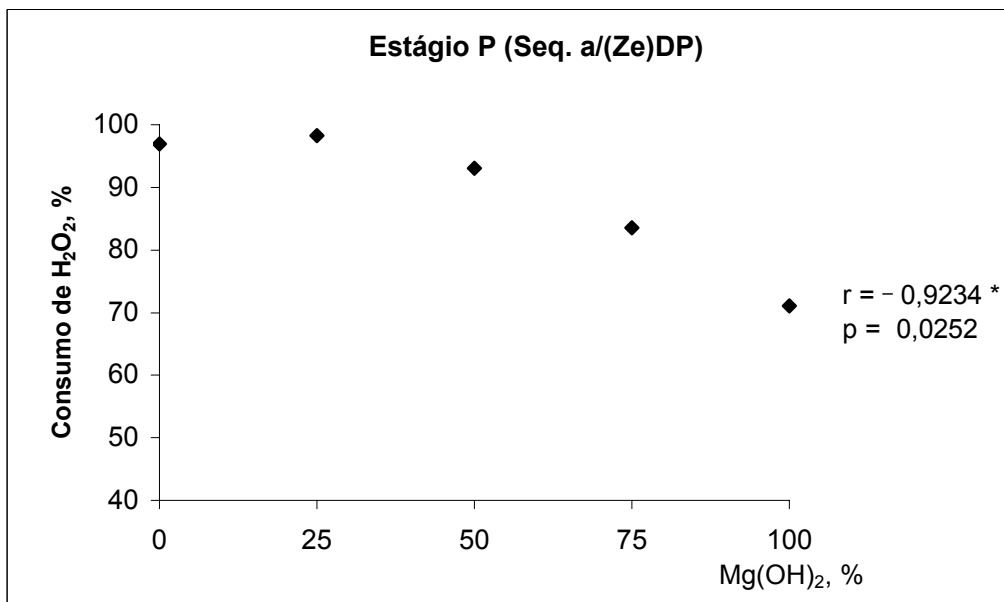
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.15 – Efeito da substituição do NaOH por  $Mg(OH)_2$  no estágio P da seqüência ECF (a/(Ze)DP), em relação à alvura da polpa branqueada.



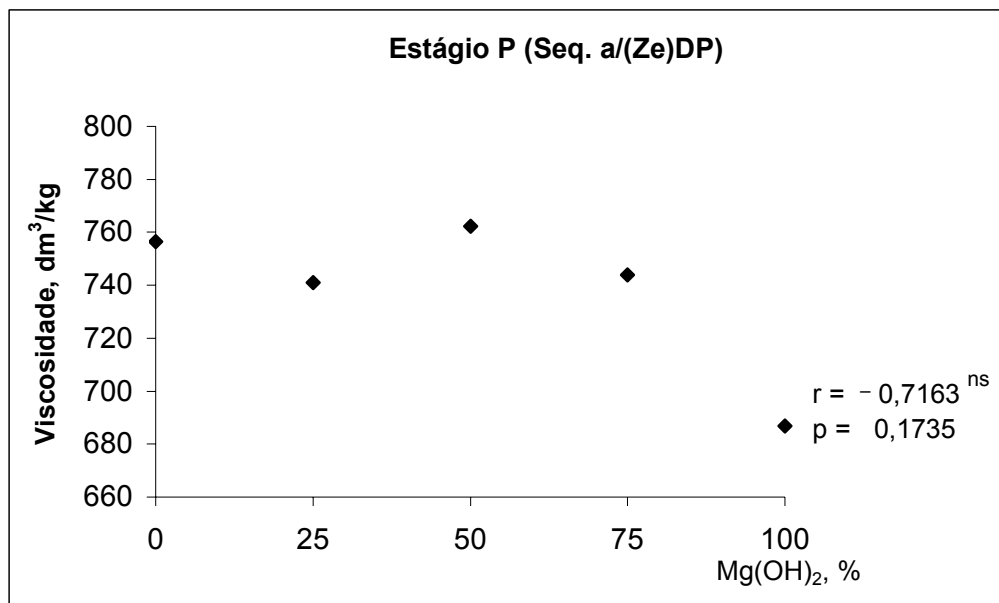
\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.16 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (a/(Ze)DP), em relação ao pH final.



\* significativo em nível de 5% de significância.

Figura 4.17 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (a/(Ze)DP), em relação ao consumo de peróxido de hidrogênio.



ns = não-significativo em nível de 5%.

Figura 4.18 – Efeito da substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio P da seqüência ECF (a/(Ze)DP), em relação à viscosidade da polpa branqueada.

## 4. CONCLUSÕES

- A utilização de  $Mg(OH)_2$  em substituição ao NaOH no estágio ( $E_p$ ) não apresentou correlação significativa, a 5% de significância, em relação à taxa de deslignificação;
- O ganho de alvura no estágio ( $E_p$ ) apresentou correlação negativa e significativa, a 5% de significância, decorrente da queda de pH ao longo da substituição;
- Recomenda-se substituição de 25% de NaOH por  $Mg(OH)_2$ , com substituição total do  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , no estágio ( $E_p$ ) da seqüência  $D^*(E_p)D$ ;
- A aplicação de substituição de 25% do hidróxido de sódio no estágio ( $E_p$ ) da seqüência  $D^*(E_p)D$  apresentou uma redução do custo de R\$1,54/t;
- A substituição do NaOH por  $Mg(OH)_2$  no estágio (P) final das seqüências AZDP (ECF e ECF-*light*) ou  $a/(Ze)DP$  apresentou correlação negativa e significativa, a 5% de significância, em relação à alvura final, pH, residual de peróxido e COT;
- A viscosidade do estágio P nas seqüências AZDP (ECF e ECF-*light*) ou  $a/(Ze)DP$  não apresentou correlação significativa em relação à substituição do NaOH por  $Mg(OH)_2$ ;

- Não se recomenda substituição do NaOH por Mg(OH)<sub>2</sub> no estágio (P) das seqüências AZDP (ECF e ECF-*light*) ou a/(Ze)DP.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLODETTE J.L.; ROTHENBERG, S. DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part I: Hydrogen peroxide stability in the absence of stabilizing systems. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.14, n.6, p. J126-J132, 1988.

GELLERSTEDT, G.; GÄRTNER, A.; HEUTS, L. The chemistry of peroxide bleaching of kraft pulp fibers. In: International Pulp Bleaching Conference, 1996, Washington, D.C. **Proceedings... et al.** Washington, D.C.: TAPPI, 1996, p. 505-508, 1996.

GIBSON, A.; WAJER, M. The use of magnesium hydroxide as an alkali and cellulose protector in chemical pulp bleaching **Pulp Paper and Canada** v. 104, n. 11, p. 28-32, 2003.

GIERER J. The chemistry of delignification. Part II: A general concept. **Holzforschung**, v. 36, p. 55-64, 1982.

GRATZL, J.S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. Oxygen Delignification Symposium. **Proceedings...** Tappi Notes, Toronto, Canada, p. 1-21, 1990.



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

YU, L.; RAE, M.; NI, Y. Formation of oxalate form the  $Mg(OH)_2$  – Based peroxide bleaching of Mechanical pulps **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.24, n.4, p. 341-355, 2004.

## CONCLUSÃO GERAL

A utilização de novas tecnologias na etapa de branqueamento tornou-se essencial em função das exigências de mercado em consumir polpas mais ambientalmente corretas. Estas novas tecnologias visam obter polpas com qualidade semelhante às atuais, com agressão mínima ao meio ambiente e, principalmente, que atendam ao mercado consumidor no que tange ao seu custo de produção. As principais conclusões na utilização das técnicas deste estudo foram:

- A utilização de metanol e sulfato de magnésio no estágio com oxigênio apresentou maior seletividade, devido à maior preservação dos carboidratos, mas nenhum deles demonstrou correlação significativa, a 5% de significância, em relação à eficiência de deslignificação;
- A utilização de 1,10-fenantrolina e TAED no estágio (O) não trouxe benefício;
- A elevação da temperatura do estágio (O) de 100 para 115°C reduziu o número kappa em 1,7 ponto, sem prejuízos significativos para a seletividade;
- A elevação da carga de NaOH acima de 20kg/t no estágio (O), operado a 115°C, apresentou benefícios pouco tangíveis em relação a taxa de deslignificação;

- A operação do estágio (O) a 115 °C resultou em decréscimo substancial do custo de branqueamento pela seqüência a/(Ze)DP, de aproximadamente R\$ 10,00/t de polpa para a alvura de 92% ISO;
- O estágio Pa, com geração de ácido peroxiacético *in situ* a partir do PAG, foi eficiente e seletivo, porém não é competitivo economicamente em relação ao estágio ácido convencional;
- O estágio com P<sub>Mo</sub> foi eficiente, seletivo e bastante competitivo economicamente em relação ao estágio ácido convencional, agindo de forma eqüitativa na remoção dos HexA's da lignina da polpa; apresentando condição ótima para operação de: temperaturas de 90 e 95°C, pH 3,5, cargas de molibdênio de 0,1kg/t e de peróxido de hidrogênio 5kg/t e tempo de 2 horas;
- Para uma alvura de 91% ISO, o uso do estágio P<sub>Mo</sub> em substituição ao estágio A da seqüência AZDP, estudos laboratoriais, resultou em uma economia de R\$5,84/t de polpa, sem prejuízo da sua qualidade;
- No teste industrial, a substituição do estágio A por P<sub>Mo</sub> na seqüência OAZDP resultou em: (1) Redução do custo do branqueamento em R\$2,13/t de polpa, com economia de R\$900.000/ano para um ritmo de produção de 1200 t/dia; (2) Boa operacionabilidade, sem maiores problemas industriais; (3) Propriedades classificatórias apropriadas para a comercialização, tendo a polpa com molibdênio apresentado médias equivalentes (teste t a 5% de significância) para as propriedades químicas, óticas e de classificação da qualidade da polpa branqueada; e (4) Polpa também apresentando uma característica mais porosa e de maior drenabilidade, associada as propriedades morfológicas, com menor quantidade de finos e curvatura da fibra.
- A utilização de hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio no estágio E<sub>P</sub> foi viável economicamente a uma taxa de 25%, com substituição total do sulfato de magnésio neste estágio.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

Quadro A1 – Aplicação de metanol, sulfato de magnésio e fenantrolina, como aditivos, no estágio com oxigênio (O) (Polpa A)

	Marrom	Oxigênio	5kg/t MEOH	10kg/t MEOH	15kg/t MEOH	20kg/t MEOH	2kg/t MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	4kg/t MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	6kg/t MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	3kg/t 1,10Fen.	3kg/t 1,10Fen. 20ppmFe
pH final	----	12,1	12,1	12,2	12,2	12,3	12	12	11,8	12	12
Alvura, %ISO	41,1	53,5	54,1	54,4	54,3	54,6	53,4	53,1	52,9	54,2	53,3
Ganho de Alvura, %	-	30,2	31,6	32,4	32,1	32,8	29,9	29,2	28,7	31,9	29,7
Nº. Kappa	14,2	9,9	9,8	10,1	9,9	9,8	9,9	9,9	10,0	10,2	10,1
Eficiência, %	----	30,3	31,0	28,9	30,3	31,0	30,3	30,3	29,6	28,4	28,8
Viscosidade, cP	44,1	26,9	27,9	29,5	30,4	29,9	30,1	31,4	32,8	26,3	22,7
Viscosidade, cm <sup>3</sup> /g	1244	1039	1054	1077	1090	1083	1086	1103	1121	1030	968
Queda viscosidade, %	----	16,5	15,3	13,4	12,4	12,9	12,7	11,3	9,9	17,2	22,2
Seletividade	----	2,1	2,3	2,5	2,8	2,7	2,7	3,1	3,4	1,9	1,5
HexA's, mmol/kg	59,2	58	57,4	57,2	56,9	57,9	57,5	56,1	56,0	56,1	55,6
Remoção de HexA's, %	-	2,03	3,04	3,38	3,89	2,20	2,87	5,24	5,34	5,24	6,08
Metais, ppm:	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Fe	29,9	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Cu	ND	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Mn	6,51	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Ca	370,2	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Mg	34,5	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
COT, mg/L		1292	2552	3672	5200	6414	1272	1244	1227	1602	1669

**Condições do estágio O:** T = 100°C; Tempo = 60 min.; P = 6atm; O = 20 kg/t; NaOH = 20 kg/t

**Seletividade:**  $\Delta\kappa$  / ( $\Delta$ viscosidade / 100 dm<sup>3</sup>/kg)

Quadro A2 – Aplicação de metanol, sulfato de magnésio e fenantrolina, como aditivos, no estágio de oxigênio com peróxido (OP) (Polpa A)

	Marrom	Oxigênio	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3kg/t 1,10 Fen.	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4kg/t MgSO <sub>4.7H<sub>2</sub>O</sub> 50ppm Cu	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4kg/t MgSO <sub>4.7H<sub>2</sub>O</sub> 500ppm Cu	10kg/t H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 200ppm Mo
pH final	----	12,1	11,7	12,0	11,8	10,5	11,8
Alvura, %ISO	41,1	53,5	58,1	58,2	56,2	53,8	56,8
Ganho de Alvura, %	----	30,2	41,4	41,6	36,7	30,9	38,2
Nº. Kappa	14,2	9,9	10,1	10	10,4	9,6	9,9
Eficiência, %	----	30,3	28,9	29,6	26,8	32,4	30,3
Viscosidade, cP	44,1	26,9	23,6	20,3	22,3	10,4	20,0
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1244	1039	985	922	961	645	916
Quda de viscosidade, %	----	16,5	20,8	25,9	22,7	48,2	26,4
Seletividade	----	2,1	1,6	1,3	1,3	0,8	1,3
HexA's, mmol/kg	59,2	58,0	57,8	57,1	56,5	56,1	57,5
Remoção de HexA's, %	----	2,03	2,36	3,55	4,56	5,24	2,87
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	100	100	100	99,8	100
Metais, ppm:	----	----	----	----	----	----	----
Fe	29,9	----	----	----	----	----	----
Cu	ND	----	----	----	----	----	----
Mn	6,51	----	----	----	----	----	----
Ca	370,2	----	----	----	----	----	----
Mg	34,5	----	----	----	----	----	----
COT, mg/L		1292	1381	1687	1392	1847	1379

**Condições do estágio O:** T = 100°C; Tempo = 60 min.; P = 6atm; O = 20 kg/t; NaOH = 20 kg/t

**Seletividade:**  $\Delta$ kappa / ( $\Delta$ viscosidade / 100 dm<sup>3</sup>/kg)

Quadro A3 – Aplicação do TAED, nos estágios de oxigênio (O) e oxigênio com peróxido (OP) (Polpa B)

	<b>Marrom</b>	<b>O Ref</b>	<b>O<sub>P</sub> Ref</b>	<b>O<sub>TAED 0,025%</sub></b>	<b>O<sub>P TAED 0,025%</sub></b>	<b>O<sub>TAED 0,5%</sub></b>	<b>O<sub>P TAED 0,5%</sub></b>
Tempo, min	----	60	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	----	100	100	100	100	100	100
pH final	----	11,9	11,5	11,8	11,4	11,6	11,7
Consistência, %	----	10	10	10	10	10	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	-----	10	-----	10	-----	10
O <sub>2</sub> , kg/t	----	20	20	20	20	20	20
NaOH, kg/ t	----	20	20	20	20	20	20
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	3	3	3	3	3	3
TAED, kg/t	----	----	----	0,25	0,25	5	5
Alvura, %ISO	41,9	54,8	58,5	54,6	58,1	55,0	58,4
Ganho de Alvura, %	----	30,8	39,6	30,3	38,7	31,3	39,4
Nº. Kappa	14,3	9,8	9,6	9,8	9,5	9,8	9,5
Eficiência, %	----	31,3	32,9	31,3	33,6	31,2	33,6
Viscosidade, cP	59,5	32,9	29,6	33,2	29,5	33,0	31,6
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1368	1122	1079	1126	1077	1124	1090
Queda viscosidade, %	----	18,0	21,1	17,7	21,3	17,8	20,3
Seletividade	----	1,8	1,6	1,9	1,6	1,8	1,7
HexA's, mmol/kg	58,3	56,9	55,9	54,7	54,7	56,1	55,7
Remoção de HexA's, %	----	2,40	4,12	6,17	6,17	3,77	4,46

Quadro A4 – Avaliação da variação da carga de NaOH e temperatura durante o estágios de oxigênio (O) (Polpa C)

	<b>Marrom</b>	<b>20kg/t NaOH 100°C</b>	<b>20kg/t NaOH 115°C</b>	<b>25kg/t NaOH 115°C</b>	<b>30kg/t NaOH 115°C</b>
Tempo, min	----	60	60	60	60
Temperatura, °C	----	100	115	115	115
pH final	----	11,9	10,2	10,9	11,4
Consistência, %	----	10	10	10	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	-----	10	-----	10
O <sub>2</sub> , kg/t	----	20	20	20	20
NaOH, kg/ t	----	20	20	25	30
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	3,0	3,0	3,0	3,0
Alvura, %ISO	37,2	51,5	59,1	59,7	61,0
Ganho de Alvura, %	----	38,4	58,9	60,5	64,0
Nº. Kappa	16,2	11,0	9,3	9,3	9,2
Eficiência, %	----	32,1	42,6	42,6	43,2
Viscosidade, cP	72,7	37,6	30,7	26	22,9
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /g	1451	1178	1094	1025	972
Queda viscosidade, %	----	18,8	24,6	29,4	33,0
Seletividade	----	1,9	1,9	1,6	1,5
HexA's, mmol/kg	63,4	60,1	59,6	58,2	58,1
Remoção de HexA's, %	----	5,21	5,99	8,20	8,36
Metais, ppm:	----	----	----	----	----
Fe	25,5	----	----	----	----
Cu	ND	----	----	----	----
Mn	4,64	----	----	----	----



Quadro A5 – Branqueamento com a seqüência Oa/(Ze)DP, utilizando estágio de oxigênio a 100°C e 20 kg/t NaOH  
(Polpa C)

	<b>O</b>	<b>a/</b>	<b>(Z</b>	<b>e)</b>	<b>D</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Tempo, min	----	15	1	15	60	60	60	60
Temperatura °C	----	60	25	60	85	85	85	85
pH final	----	2,7	2,7	10,7	4,1	10,7	10,8	10,9
Consistência, %	----	11	40	11	11	11	11	11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----	4	8	12
O <sub>2</sub> , kg/ t	----	----	----	----	----	----	----	----
NaOH, kg/ t	----	----	----	11	----	5,5	8	11
O <sub>3</sub> , kg/ t	----	----	5,5	----	----	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	----	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/ t	----	11	----	----	----	----	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/ t	----	----	----	----	16	----	----	----
Alvura AD,%ISO	51,5	----	----	67,5	84,3	90,0	91,0	91,5
Alvura OD,%ISO	----	----	----	----	----	87,9	88,8	89,3
ΔR457, %ISO	----	----	----	----	----	2,1	2,2	2,2
Ganho de alvura, %				31,1	24,9	6,8	7,9	8,5
Nº. Kappa	11	----	----	4,8	1,5	----	----	----
Eficiência, %	----	----	----	56,5	68,1	----	----	----
Viscosidade, cP	37,6	----	----	30,7	28,4	24,2	23,2	22,3
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1178	----	----	1094	1062	995	978	961
Queda de viscosidade, %				18,4	7,5	14,8	18,3	21,5
Seletividade	----	----	----	7,5	10	----	----	----
HexA's, mmol/kg	60,1	----	----	21,2	7,25	----	----	----
Remoção de HexA's, %				64,7	65,8			
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	----	----	----	84,9	79,0	77,1
Consumo O <sub>3</sub> , %	----	----	89,4	----	----	----	----	----
Consumo Cl <sub>2</sub> O, %	----	----	----	----	100	----	----	----
COT, mg/L	----	----	----	647	300	221	267	353

Quadro A6 – Branqueamento com a seqüência Oa/(Ze)DP, utilizando estágio de oxigênio a 115°C e 20 kg/t NaOH  
(Polpa C)

	<b>O</b>	<b>a/</b>	<b>(Z</b>	<b>e)</b>	<b>D</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Tempo, min	----	15	1	15	60	60	60	60
Temperatura °C	----	60	25	60	85	85	85	85
pH final	----	2,6	2,6	11	4	10,7	10,9	10,9
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11	11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----	3	6	9
O <sub>2</sub> , kg/ t	----	----	----	----	----	----	----	----
NaOH, kg/ t	----	----	----	11	----	4,5	6	8
O <sub>3</sub> , kg/ t	----	----	5,5	----	----	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	----	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/ t	----	11	----	----	----	----	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/ t	----	----	----	----	16	----	----	----
Alvura AD, %ISO	59,1	----	----	73,1	86,9	90,2	91,2	92,0
Alvura OD, %ISO	----	----	----	----	----	88,5	89,4	90,2
ΔR457, %ISO	----	----	----	----	----	1,7	1,8	1,8
Ganho de alvura, %	----	----	----	25,0	18,9	3,8	4,9	5,9
Nº. Kappa	9,3	----	----	3,4	1,1	----	----	----
Eficiência, %	----	----	----	63,2	68,6	----	----	----
Viscosidade, cP	30,7	----	----	26,7	24,9	21,6	21,0	20,6
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1094	----	----	1036	1007	948	936	928
Queda de viscosidade, %	----	----	----	13,0	6,7	13,3	15,7	17,3
Seletividade	----	----	----	10	8,3	----	----	----
HexA's, mmol/kg	59,6	----	----	17,6	4,79	----	----	----
Remoção de HexA's, %	----	----	----	70,5	72,8	----	----	----
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	----	----	----	77,5	71,2	69,7
Consumo O <sub>3</sub> , %	----	----	88,8	----	----	----	----	----
Consumo Cl <sub>2</sub> O, %	----	----	----	----	100	----	----	----
COT, mg/L	----	----	----	569	229	174	178	178

Quadro A7 – Branqueamento com a seqüência Oa/(Ze)DP, utilizando estágio de oxigênio a 115°C e 25 kg/t NaOH  
(Polpa C)

	O	a/	(Z	e)	D	P	P	P
Tempo, min	----	15	1	15	60	60	60	60
Temperatura °C	----	60	40	60	85	85	85	85
pH final	----	2,9	2,9	11	4	10,4	10,3	10,5
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11	11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----	1,5	3	5
O <sub>2</sub> , kg/ t	----	----	----	----	----	----	----	----
NaOH, kg/ t	----	----	----	11	----	4	4,5	5
O <sub>3</sub> , kg/ t	----	----	5,5	----	----	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	----	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/ t	----	11	----	----	----	----	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/ t	----	----	----	----	16	----	----	----
Alvura AD, %ISO	59,7	----	----	73,7	87,8	90,1	91,2	92,0
Alvura OD, %ISO	----	----	----	----	----	88,4	89,4	90,3
ΔR457, %ISO	----	----	----	----	----	1,7	1,8	1,7
Ganho de alvura, %				23,5	19,1	2,6	3,9	4,8
Nº. Kappa	9,3	----	----	3,2	1,0	----	----	----
Delta Kappa	----	----	----	6,1	2,2	----	----	----
Eficiência, %	----	----	----	65,6	68,8	----	----	----
Viscosidade, cP	26,0	----	----	22,5	21,2	19,5	19,2	18,8
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1025	----	----	965	940	906	899	891
Queda de viscosidade, %				13,5	5,8	8,0	9,4	11,3
Seletividade	----	----	----	10,2	8,8	----	----	----
HexA's, mmol/kg	58,2	----	----	16,6	3,47	----	----	----
Remoção de HexA's, %				71,5	79,1			
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	----	----	----	80,1	78,4	72,0
Consumo O <sub>3</sub> , %	----	----	91,2	----	----	----	----	----
Consumo Cl <sub>2</sub> O, %	----	----	----	----	100	----	----	----
COT, mg/L	----	----	----	587	216	123	151	174

## APÊNDICE B

Quadro B1 – Aplicação do estágio de ácido peroxiacético (P<sub>a</sub>), produzido através do PAG, em comparação com a utilização do estágio ácido (A)

	O	Aref; 30'; 75°C	Pa; 30'; 75°C; 5kg/t c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pa; 30'; 75°C; 10kg/t c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Aref; 60'; 75°C	Pa; 60'; 75°C; 5kg/t c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pa; 60'; 75°C; 10kg/t c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Tempo, min	----	30	30	30	60	60	60
Temperatura °C	----	75	75	75	75	75	75
pH final	----	5,2	4,5	4,6	4,8	4,4	4,7
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11
* P <sub>a</sub> , como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kg/t	----	----	5	10	----	5	10
O <sub>2</sub> , kg/ t	----	----	----	----	----	----	----
NaOH, kg/ t	----	----	----	----	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	6,5	9,0	9,0	6,5	9,0	9,0
Alvura, %ISO	51,9	57,9	67,7	71,5	57,5	66,3	70,9
Ganho de Alvura, %	----	11,6	30,4	37,8	10,8	27,7	36,6
Nº. Kappa	10,8	10,1	7,8	6,1	10,3	7,4	5,9
Eficiência, %	----	6,5	27,8	43,5	4,6	31,5	45,4
Viscosidade, cP	40,2	38,4	36,0	33,6	35,2	33,3	32,7
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1205	1187	1160	1131	1150	1127	1120
Queda viscosidade, %	----	1,5	3,7	6,1	4,6	6,5	7,1
Seletividade	----	3,9	6,7	6,4	0,9	4,4	5,8
HexA's, mmol/kg	61,4	57,4	44,1	32,9	54,2	41,2	30,6
Remoção de HexA's, %	----	6,51	28,2	46,4	11,7	32,9	50,2
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	95,9	98,8	----	97,2	99,7
COT, mg/L	----	171,7	1258	2174	178,2	1243	2143

\* Concentração da solução com Pa, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 10,5g/L

Quadro B2 – Avaliação da utilização do estágio de ácido peroxiacético (Pa), produzido através do PAG, em relação ao tempo de armazenamento.

<b>Tempo da solução de Pa, horas</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>24</b>
	<b>O</b>	<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>Pa</b>
Tempo, min	----	30	30	30	30	30	30	30
Temperatura, °C	----	75	75	75	75	75	75	75
pH final	----	4,6	4,6	4,6	4,8	4,8	4,9	4,7
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11	11
* Pa, como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kg/t	----	10	10	10	10	10	10	10
NaOH, kg/t	----	----	----	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/ t	----	9	9	9	9	9	9	9
Alvura, %ISO	51,9	71,5	70,3	69,8	68,8	67,4	65,9	64,7
Ganho de Alvura, %	----	37,8	35,5	34,5	32,6	29,9	27,0	24,7
Nº. Kappa	10,8	6,1	6,9	7,2	7,3	8,1	8,6	9,1
Eficiência, %	----	43,5	36,1	33,3	32,4	25,0	20,4	15,7
Viscosidade, cP	40,2	33,1	33,4	33,6	33,9	34,8	36,5	37,1
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1205	1125	1129	1131	1135	1146	1165	1172
Queda viscosidade, %	----	6,7	6,4	6,2	5,9	5,0	3,3	2,8
Seletividade	----	6,4	5,0	4,4	4,2	3,1	2,4	1,7
HexA's, mmol/kg	61,4	32,9	36,4	36,9	37,2	43,1	47,2	50,9
Remoção HexA's, %	----	46,4	40,7	39,9	39,4	29,8	23,1	17,1
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	98,8	98,4	98,3	98,1	97,9	97,5	96,6
COT, mg/L	----	1474	1504	1490	1374	1464	1397	1327

\* Concentração da solução com Pa, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 10,5g/L

Quadro B3 – Avaliação da produção de ácido peroxiacético, através do PAG, em relação ao tempo de produção.

<b>Hora de Produção</b>	<b>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>%Pa</b>	<b>%Oxigênio Ativo</b>
0h	0,181	1,82	0,383
1h	0,089	1,39	0,293
2h	0,065	1,28	0,269
3h	0,056	1,11	0,234
6h	0,050	0,70	0,147
9h	0,034	0,54	0,114
12h	0,033	0,33	0,069
24h	0,015	0,14	0,029

Quadro B4 – Avaliação da utilização do estágio de ácido peroxiacético (P<sub>a</sub>), produzido através do PAG, em substituição ao estágio ácido na seqüência AZDP

	<b>O</b>	<b>A</b>	<b>Z</b>	<b>D</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Tempo, min	----	120	1	40	90	90	90
Temperatura °C	----	95	40	85	85	85	85
pH final	----	3,5	3,1	4,4	10,3	10,3	10,6
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11
Carga de P <sub>a</sub> , como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kg/t	----	----	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	3	6	9
O <sub>2</sub> , kg/ t	----	----	----	----	----	----	----
NaOH, kg/ t	----	----	----	7	6	7	9
O <sub>3</sub> , kg/ t	----	----	4	----	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	7,5	2	----	----	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/t	----	----	----	16	----	----	----
Alvura AD, %ISO	51,9	56,2	71,8	86,0	90,5	91,6	92,1
Alvura OD, %ISO	----	----	----	----	89,1	90,2	90,6
ΔR457, %ISO	----	----	----	----	1,4	1,4	1,5
Ganho de alvura, %	----	8,29	27,8	19,8	5,23	6,51	7,09
Nº. Kappa	10,8	7,2	3,4	----	----	----	----
Eficiência, %	----	33,3	52,8	----	----	----	----
Viscosidade, cP	40,2	26	18,7	17,4	14,5	13,6	13,2
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1205	1025	888	859	783	756	744
Queda de viscosidade, %		14,9	13,4	3,3	8,8	12,0	13,4
Seletividade	----	2,0	2,7	----	----	----	----
HexA's, mmol/kg	61,4	36,7	8,49	1,0	----	----	----
Remoção de HexA's, %	----	40,2	76,9	88,2	----	----	----
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	----	----	85,3	82,3	79,8
Consumo O <sub>3</sub> , %	----	----	78,6	----	----	----	----
Consumo Cl <sub>2</sub> O, %	----	----	----	100	----	----	----
COT, mg/L	----	593	209	423	367	483	585

Quadro B5 – Avaliação da utilização do estágio de ácido peroxiacético (P<sub>a</sub>), produzido através do PAG, em substituição ao estágio ácido na seqüência PaZDP

	O	P <sub>a</sub>	Z	D	P	P	P
Tempo, min	----	30	1	40	90	90	90
Temperatura °C	----	75	40	85	85	85	85
pH final	----	4,6	2,9	4,4	9,6	9,8	10,3
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11
Carga de P <sub>a</sub> , como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kg/t	----	10	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	2	4	6
O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----	----	----
NaOH, kg/t	----	----	----	6	4	5,5	7
O <sub>3</sub> , kg/t	----	----	4	----	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	9	4	----	----	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/t	----	----	----	10	----	----	----
Alvura AD, %ISO	51,9	71,5	82,2	88,2	90,4	91,3	91,9
Alvura OD, %ISO	----	----	----	----	89,0	89,9	90,4
ΔR457, %ISO	----	----	----	----	1,4	1,4	1,5
Ganho de alvura, %	----	37,8	15,0	7,30	2,49	3,51	4,20
Nº. Kappa	10,8	6,1	2,3	----	----	----	----
Eficiência, %	----	43,5	62,3	----	----	----	----
Viscosidade, cP	40,2	33,6	16,8	16,2	13,5	12,8	12,4
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1205	1131	844	829	753	731	718
Queda de viscosidade, %	----	6,14	25,4	1,78	9,17	11,8	13,4
Seletividade	----	6,4	1,3	----	----	----	----
HexA's, mmol/kg	61,4	32,9	4,08	1,5	----	----	----
Remoção de HexA's, %	----	46,4	87,6	63,2	----	----	----
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	98,8	----	----	92,4	91,7	89,9
Consumo O <sub>3</sub> , %	----	----	79	----	----	----	----
Consumo Cl <sub>2</sub> O, %	----	----	----	100	----	----	----
COT, mg/L	----	2174	445	463	471	571	591



Quadro B6 – Avaliação da utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P<sub>Mo</sub>) a 75°C

	O	A	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	A	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	A	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>
Tempo, horas	----	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4
Temperatura, °C	----	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
pH final	----	3,5	3,3	3,4	3,3	3,3	3,5	3,2	3,3	3,2	3,2	3,5	3,3	3,2	3,3	3,3
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Carga de Mo, kg/t	----	0	0	0,1	0,2	0,4	0	0	0,1	0,2	0,4	0	0	0,1	0,2	0,4
Alvura, %ISO	51,5	58,7	58,4	63,6	63,3	63,4	58,3	59,6	64,1	64,0	63,8	58,1	60,1	64,3	64,6	63,7
Ganho de Alvura, %	----	14,0	13,3	23,5	22,9	23,1	13,2	15,7	24,5	24,3	23,9	12,8	16,6	24,9	25,4	23,7
Nº. Kappa	11,0	9,2	9,9	6,2	5,0	3,9	8,7	9,7	4,8	4,0	3,6	8,2	9,0	4,2	3,7	3,6
Eficiência, %	----	16,4	10,0	43,6	54,5	64,5	20,9	12,0	56,4	63,6	67,3	25,5	18,2	61,8	66,4	67,3
Viscosidade, cP	35,7	32,5	20,8	30,7	30,0	29,6	31,4	15,0	27,7	26,9	26,3	30,8	12,3	26,4	24,9	24,1
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1156	1117	871	1094	1084	1079	1103	797	1051	1039	1030	1095	713	1031	1007	993
Queda viscosidade, %	----	3,4	24,7	5,4	6,2	6,7	4,6	31,1	9,1	10,1	10,9	5,3	38,3	10,8	12,9	14,1
Seletividade	----	4,6	0,4	7,7	8,3	9,2	4,3	0,4	5,9	6,0	5,9	4,6	0,5	5,4	4,9	4,5
HexA's, mmol/kg	58,4	49,8	52,2	28,6	20,7	11,9	46,0	49,0	19,8	14,4	10,9	45,6	45,1	11,5	8,6	7,3
Remoção HexA's, %	----	14,7	10,6	51,0	64,6	79,6	21,2	16,1	66,1	75,3	81,3	21,9	22,8	80,3	85,3	87,5
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	29,7	68,8	75,6	92,5	----	28,7	86,5	91,0	94,5	----	22,7	95,0	97,5	99,5
COT, mg/L	----	248	588,1	655	704	806	253	576,3	748	777	825	358	558,2	791	819	839

Quadro B7 – Avaliação da utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P<sub>Mo</sub>) a 90°C

	O	A	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	A	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	A	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>
Tempo, horas	----	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4
Temperatura, °C	----	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
pH final	----	3,5	3,3	3,3	3,1	3,2	3,5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,5	3,3	3,3	3,2	3,3
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Carga de Mo, kg/t	----	0	0	0,1	0,2	0,4	0	0	0,1	0,2	0,4	0	0	0,1	0,2	0,4
Alvura, %ISO	51,5	59,4	59,5	64,1	64,1	63,1	58,9	60,4	63,4	62,9	62,7	58,3	60,7	63,2	62,3	61,7
Ganho de Alvura, %	----	15,3	15,5	24,5	24,5	22,5	14,4	17,3	23,1	22,1	17,9	13,2	17,9	22,7	21,0	19,8
Nº. Kappa	11,0	7,6	7,4	4,4	3,6	3,3	6,7	6,1	3,7	3,3	3,2	6,2	5,3	3,4	3,2	3,0
Eficiência, %	----	30,9	33,1	60,0	67,3	70,0	39,1	44,9	66,4	70,0	70,9	43,6	52,0	69,1	70,9	72,7
Viscosidade, cP	35,7	30,7	8,2	23,7	23,0	22,9	26,6	5,9	21,0	20,9	20,5	25,7	5,8	20,8	20,6	19,4
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1156	1094	545	987	974	972	1034	413	937	934	926	1020	405	932	928	904
Queda viscosidade, %	----	5,4	52,9	14,6	15,7	15,9	10,6	64,3	18,9	19,2	19,9	11,8	65,0	19,4	19,7	21,8
Seletividade	----	5,5	0,6	3,9	4,1	4,2	3,5	0,7	3,3	3,5	3,4	3,5	0,8	3,4	3,4	3,2
HexA's, mmol/kg	58,4	38,7	28,3	15,0	10,3	8,12	29,3	20	10,9	7,85	6,81	24,9	4,91	5,32	4,94	4,91
Remoção HexA's, %	----	33,7	51,5	74,3	82,4	86,1	49,8	65,8	81,3	86,6	88,3	57,4	91,6	90,9	91,5	91,6
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	36,4	100	100	100	----	34,2	100	100	100	----	33,2	100	100	100
COT, mg/L	----	380	730,1	842	854	871	418	703,3	907	908	909	582	600,8	909	924	926

Quadro B8 – Avaliação da variação do pH na utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P<sub>Mo</sub>)

	O	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>
Tempo, horas	----	2	2	2	2	2	2
Temperatura °C		90	90	90	90	90	90
pH final	----	1,5	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	10	10	10	10	10	10
Carga de Mo, kg/t	----	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Alvura, %ISO	51,5	59,5	64,1	63,7	64,0	64,8	65,7
Ganho de Alvura, %	----	15,5	24,5	23,7	24,3	25,8	27,6
Nº. Kappa	11,0	3,8	4,4	6,1	6,5	7,7	7,9
Eficiência, %	----	65,5	60,0	44,5	40,9	30,0	28,2
Viscosidade, cP	35,7	12,3	23,7	22	21,9	21,3	19,4
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1156	715	987	956	954	942	904
Queda viscosidade, %	----	38,1	14,7	17,3	17,5	18,5	21,8
Seletividade	----	1,6	3,9	2,4	2,2	1,5	1,2
HexA's, mmol/kg	58,4	7,0	15,0	30,0	34,8	46,0	46,3
Remoção HexA's, %	----	88,0	74,3	48,6	40,4	21,2	20,7
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	100	100	87,5	90,5	87,5	99,5
COT, mg/L	1453	924	842	684	671	615	681

Quadro B9 – Avaliação da variação da carga de peróxido de hidrogênio na utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P<sub>Mo</sub>)

	O	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>	P <sub>Mo</sub>
Tempo, horas	----	2	2	2	2
Temperatura °C		90	90	90	90
pH final	----	3,4	3,3	3,2	3,2
Consistência, %	----	11	11	11	11
Carga de Mo, kg/t	----	0,1	0,1	0,1	0,1
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	3	5	7	10
Alvura, %ISO	51,5	60,7	61,9	62,9	63,4
Ganho de Alvura, %	----	17,9	20,2	22,1	23,1
Nº. Kappa	11,0	5,5	4,6	4,4	4,0
Eficiência, %	----	49,8	58,0	59,8	63,5
Viscosidade, cP	35,7	27,5	25,0	23,1	20,9
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1156	1048	1009	976	934
Queda viscosidade, %	----	9,3	12,7	15,6	19,2
Seletividade	----	5,1	4,4	3,7	3,2
HexA's, mmol/kg	58,4	20,2	15,8	15,2	13,9
Remoção HexA's, %	----	65,4	72,9	74,0	76,2
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	99,8	99,8	99,8	99,7
COT, mg/L	----	773	808	817	840

Quadro B10 – Avaliação da utilização de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , na utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio ( $\text{P}_{\text{Mo}}$ ), avaliados em duas temperaturas (90 e 95°C)

	O	$\text{P}_{\text{Mo}}$ *	$\text{P}_{\text{Mo}}$ **	$\text{P}_{\text{Mo}}$ *	$\text{P}_{\text{Mo}}$ **
Tempo, horas	----	2	2	2	2
Temperatura °C		90	90	95	95
pH final	----	3,3	3,3	3,3	3,2
Consistência, %	----	11	11	11	11
Carga de Mo, kg/t	----	0,1	0,1	0,1	0,1
Carga de $\text{H}_2\text{O}_2$ , kg/t		10	10	10	10
Alvura, %ISO	51,5	63,8	63,7	62,9	63,4
Ganho de alvura	----	23,9	23,7	22,1	23,1
Nº. Kappa	11,0	4,4	4,4	4,0	4,0
Delta Kappa	----	6,6	6,6	7,0	7,0
Eficiência, %	----	60,0	60,0	63,6	63,6
Viscosidade, cP	35,7	21,7	22,0	21,7	21,2
Viscosidade, $\text{dm}^3/\text{kg}$	1156	949	956	949	939
Queda da viscosidade, %	----	17,9	17,3	17,9	18,8
Seletividade	----	3,2	3,3	3,4	3,2
HexA's, mmol/kg	58,4	14,7	17,0	13,6	13,7
Delta Hex, mmol/kg	----	43,7	41,4	44,8	44,7
Remoção de HexA's, %	----	74,8	70,9	76,7	76,5
Consumo $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	----	100	95,8	99,9	99,9
COT, mg/L	----	841,5	846,3	863,7	848,6

\*  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

\*\*  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Quadro B11 – Avaliação da utilização do estágio P<sub>Mo</sub> em substituição ao estágio ácido da seqüência AZDP (Seqüência referencia)

	<b>O</b>	<b>A</b>	<b>Z</b>	<b>D</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Tempo, min	----	120	1	40	95	95	95
Temperatura °C	----	95	40	85	90	90	90
pH final	----	3,2	2,9	4,2	9,9	9,6	10,3
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11
Carga de Mo, kg/t	----	0,1	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	3,5	6	9
O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----	----	----
NaOH, kg/t	----	----	----	7	6,5	7,5	9
O <sub>3</sub> , kg/ t	----	----	4	----	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	7,5	2	----	----	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/t	----	----	----	16	----	----	----
Alvura, A.D % ISO	50,5	56,2	71,8	84,4	90,5	91,1	92,1
Alvura, O.D % ISO	----	----	----	----	89,1	89,5	90,4
ΔR457, %ISO	----	----	----	----	1,4	1,6	1,7
Ganho de alvura, %	----	11,3	27,8	17,5	7,2	7,9	9,1
Nº. Kappa	11,0	7,6	3,4	----	----	----	----
Eficiência, %	----	30,9	55,3	----	----	----	----
Viscosidade, cP	35,7	26,0	18,8	16,0	14,6	12,4	11,6
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1156	1025	889	824	786	718	691
Queda de viscosidade, %	----	11,3	13,3	7,3	4,6	12,9	16,1
Seletividade	----	2,6	3,1	----	----	----	----
HexA's, mmol/kg	60,2	29,7	9,79	2,23	----	----	----
Remmoção de HexA's, %	----	50,7	67,0	77,2	----	----	----
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	----	----	82,5	85,6	85,8
Consumo O <sub>3</sub> , %	----	----	77,4	----	----	----	----
Consumo Cl <sub>2</sub> O, %	----	----	----	100	----	----	----
COT, mg/L	----	505	198	482	364	526	701

Quadro B12 – Avaliação da utilização do estágio P<sub>Mo</sub> em substituição ao estágio ácido da seqüência P<sub>Mo</sub>ZDP (Seqüência molibdato)

	<b>O</b>	<b>P<sub>Mo</sub></b>	<b>Z</b>	<b>D</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Tempo, min	----	120	1	40	95	95	95
Temperatura °C	----	95	40	85	90	90	90
pH final	----	3,5	2,8	4,5	10	9,8	10,5
Consistência, %	----	11	11	11	11	11	11
Carga de Mo, kg/t	----	0,1	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	5	----	----	1	2	6
O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----	----	----
NaOH, kg/t	----	----	----	5,8	3	4	5
O <sub>3</sub> , kg/t	----	----	4	----	----	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	7	2	----	----	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/t	----	----	----	10	----	----	----
Alvura, A.D % ISO	50,5	62,2	77,6	88,1	89,8	90,8	91,9
Alvura, O.D % ISO	----	----	----	----	88,4	89,4	90,4
Delta alvura, %ISO	----	----	----	----	1,4	1,4	1,5
Ganho de alvura, %	----	23,2	24,8	13,5	1,9	3,1	4,3
Nº. Kappa	11,0	4,6	1,3	----	----	----	----
Eficiência, %	----	58,2	71,7	----	----	----	----
Viscosidade, cP	35,7	24,4	18,7	17,1	16,8	15,3	14,6
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1156	999	888	851	844	805	786
Queda de viscosidade, %	----	13,6	11,1	4,2	0,8	5,4	7,6
Seletividade	----	4,1	3,0	----	----	----	----
HexA's, mmol/kg	60,2	15,8	4,02	1,18	----	----	----
Remmoção de HexA's, %	----	73,8	74,6	70,6	----	----	----
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	100	----	----	97,2	80,7	75,2
Consumo O <sub>3</sub> , %	----	----	80,2	----	----	----	----
Consumo Cl <sub>2</sub> O, %	----	----	----	99,0	----	----	----
COT, mg/L	----	563	247	359	279	296	351

## APÊNDICE C

Quadro C1 – Cronograma da operação do teste industrial

<b>Datas</b>	<b>Paralisações</b>
08/03/05	Início do teste de molibdato no estágio ácido
09/03/05	Parado o estágio $P_{mo}$ por nível alto da torre de massa marrom e entupimento da prensa de lavagem da polpa marrom
10/03/05	Parada da caldeira de recuperação por trip de energia
14/03/05	Reinício do teste de molibdato
15/03/05	Aumento da pressão no reator do estágio $P_2$ e parada do estágio de $P_{Mo}$
18/03/05	Estabilização do estágio $P_{Mo}$
21/03/05	Fim do teste do estágio $P_{Mo}$



Quadro C2 – Acompanhamento da concentração de Mo durante o teste industrial (Filtrados e do sal no tanque de solução)

hora	9/mar	10/mar	Hora	14/mar	15/mar	16/mar	17/mar	18/mar	hora	19/mar	20/mar	21/mar
<b>Residual de Molibdênio 421005-Filtrado antes da entrada do reator, mg/L</b>												
<b>04:00</b>	5,59	10,11	<b>06:30</b>	----	2,976	3,748	8,374	3,55	<b>0:00</b>	20,11	12,99	14,2
<b>08:00</b>	0,15	33,04	<b>10:30</b>	n.d.	16,29	21,35	3,297	3,55	<b>04:00</b>	37,91	10,52	12,26
<b>12:00</b>	24,88	teste parado	<b>14:30</b>	0,562	12,95	23,86	3,26	3,4	<b>08:00</b>	15,7	13,31	9,189
<b>15:30</b>	46,88		<b>18:30</b>	6,27	----	20,95	4,449	7,009	<b>12:00</b>	14,15	13,33	----
<b>20:00</b>	8,372		<b>22:30</b>	0,894	4,79	19,76	5,91	24,64	<b>16:00</b>	15,21	15,49	----
<b>00:00</b>	17,62		<b>02:30</b>	4,57	n.d.	4,669	2,34	----	<b>20:00</b>	7,96	11,8	----
<b>Residual de Molibdênio 421010-Filtrado da prensa de lavagem da polpa P<sub>Mo</sub>, mg/L</b>												
<b>04:00</b>	10,36	10,14	<b>06:30</b>	----	3,976	4,514	7,683	2,71	<b>0:00</b>	17,57	9,09	7,93
<b>08:00</b>	0,09	10,59	<b>10:30</b>	n.d.	6,736	8,53	3,851	2,71	<b>04:00</b>	17,26	5,845	6,12
<b>12:00</b>	11,85	teste parado	<b>14:30</b>	1,066	5,73	8,17	4,51	3,092	<b>08:00</b>	9,48	6,78	6,477
<b>15:30</b>	31,1		<b>18:30</b>	8,34	----	6,04	9,194	5,392	<b>12:00</b>	8,4	9,8	----
<b>20:00</b>	8,54		<b>22:30</b>	0,544	12,26	10,6	3,94	20,01	<b>16:00</b>	10,01	9,16	----
<b>00:00</b>	3,81		<b>02:30</b>	1,1	0,96	2,171	3,28	----	<b>20:00</b>	10,54	7,61	----
<b>Residual de Molibdênio na polpa branqueada, mg/kg</b>												
<b>04:00</b>	3,92	Nd	<b>06:30</b>	----	n.d.	n.d.	n.d.	nd	<b>0:00</b>	nd	n.d	n.d.
<b>08:00</b>	nd	0,99	<b>10:30</b>	n.d.	0,456	n.d.	nd	nd	<b>04:00</b>	nd	n.d	n.d.
<b>15:30</b>	9,23	teste parado	<b>14:30</b>	n.d.	n.d	n.d.	n.d.	nd	<b>08:00</b>	nd	n.d	n.d.
<b>20h00</b>	4,36		<b>18:30</b>	n.d.	----	n.d.	nd	nd	<b>12:00</b>	nd	n.d	----
<b>00:00</b>	nd		<b>22:30</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0,13	nd	<b>16:00</b>	nd	n.d	----
			<b>02:30</b>	n.d.	n.d.	n.d.	nd	----	<b>20:00</b>	n.d	n.d.	----

Concentração do Mo no Tanque de Preparação, g/L											
<b>08:30</b>	218,91	----	----	135,4	102,1	127,56	----	47,81	<b>12:50</b>	157,98	
<b>12:00</b>	222,1	----	----	----	----	----	----	184,81	<b>12:00</b>		126,1

Quadro C3 – Acompanhamento da concentração de Mo durante o teste industrial (Polpa)

<b>POLPAS CALCINADAS</b>	<b>17/mar</b>	<b>18/mar</b>	<b>hora</b>	<b>19/mar</b>	<b>20/mar</b>	<b>21/mar</b>
Polpa (calcinação) entrada da prensa, mg/kg	73,75	68,8	<b>22h30</b>	120,53	128,1	179,26
	----	177,42				
Polpa (calcinação) antes do reator, mg/kg	20,49	20,4	<b>22h30</b>	52,52	93,91	85,77
	----	182,27				
Polpa (calcinação) saída da prensa, mg/kg	3,78	14,5	<b>22h30</b>	3,62	21,9	15,84
	----	36,11				

Quadro C4 – Consumo de cloro ativo total e custo relativo durante o teste industrial

<b>Custo</b>	<b>R\$/Kg</b>	<b>Referência</b>		<b>Teste Molibdênio</b>	
		<b>Consumo, Kg/t</b>	<b>Custo R\$/t</b>	<b>Consumo Kg/t</b>	<b>Custo R\$/t</b>
<i>Dióxido de cloro</i>	3,25	9,3	30,29	8,3	26,98
<i>Peróxido de Hidrogênio</i>	2,1	12,2	25,62	10,5	22,05
<i>Ozônio</i>	3,04	4,8	14,59	4,7	14,29
<i>Ácido sulfúrico</i>	0,31	8,6	2,67	8,7	2,70
<i>Hidróxido de Sódio</i>	1,13	11,3	12,77	8,5	9,61
<i>Molibdênio</i>	65	0	0,00	0,126	8,19
<i>Total</i>			85,94		83,81
<i>Total reagente c/ cloro ativo</i>	kg/adt	60,2		53,8	

Considerando a concentração do sal de molibdato de sódio, como Mo: 39,5%

Quadro C5 – Valores obtidos dos testes classificatórios, morfológicos, óticos e químicos referentes à polpa referência

<b>Propriedades de Classificação</b>		
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>
Alvura, % ISO	89,7	89,8
Reversão 4 h, % ISO	1,72	1,70
Viscosidade Intrínseca, dm <sup>3</sup> /kg	771	761
pH - Extrato a Frio	6,4	6,3
pH - Extrato a Quente	6,2	6,1
Condutividade - Extrato a Quente	6,5	6,6
Sujidade, mm <sup>2</sup> /kg	1,06	0,98
<b>Propriedades Morfológicas e Óticas e Químicas</b>		
	<b>Referência</b>	<b>Teste Molibdênio</b>
Extrativos em DCM, %	0,07	0,06
Solubilidade em álcali (10%), %	9,26	9,70
Solubilidade em álcali (18%), %	5,17	5,79
Cinza, %	0,54	0,59
Insolúveis em HCl, %	0,18	0,21
Pentosanas, %	13,9	14,1
Teor de Cálcio, ppm	43,6	70,0
Teor de Ferro, ppm	13,8	11,9
Teor de Cobre, ppm	nd	nd
Teor de Magnésio, ppm	732	702
Teor de Manganês, ppm	Nd	nd
Teor de Sódio, ppm	1850	1724
Teor de Molibdênio	nd	nd
N° Cor Posterior, n°	0,372	0,316
Coordenadas CIE L*	97,98	98,05
Coordenadas CIE a*	-0,41	-0,35
Coordenadas CIE b*	3,20	3,17
Coarseness, mg/100m	6,50	6,72
N° Fibras / Grama, n° x 10 <sup>6</sup>	22,9	23,5
Comp. Médio Ponderado, mm	0,82	0,79
Finos (Britt Jar), %	9,92	6,64
Largura da Fibra, µm	16,6	16,3
Espessura de Parede, µm	2,55	2,49
Diâmetro do Lúmen, µm	11,5	11,3
Fração Parede, %	30,7	30,5
Índice de Flexibilidade, %	69,3	69,5
Índice de Enfeltramento	49,2	48,2
Índice de Runkel	0,44	0,44
Curvatura da fibra, %	17,6	16,4

Quadro C6 – Valores obtidos dos testes físicos e mecânicos referentes à referência e a polpa tratada com molibdato de sódio

<b>Referência</b>	<b>0</b>	<b>750</b>	<b>1500</b>	<b>3000</b>
Resistência a Drenabilidade, °SR	22	29	38	62
Densidade Aparente, kg/m <sup>3</sup>	547	658	727	806
Volume Específico, cm <sup>3</sup> /g	1,83	1,52	1,38	1,24
Resistência ao Ar, s/100 mL	1,74	6,43	20,0	197
Rugosidade Bendtsen, mL/min.	318	157	95,7	41,4
Índice de Tração, Nm/g	24,4	55,1	73,7	90,1
Alongamento, %	1,78	3,10	3,76	4,15
Índice de TEA, mJ/g	316	1199	1875	2518
Índice de Rigidez, MNm/kg	4,03	6,12	6,99	7,91
Índice de Estouro, kPam <sup>2</sup> /g	0,99	2,99	4,53	6,03
Índice de Rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	4,30	8,42	8,99	8,41
Coef. Dispersão da Luz, m <sup>2</sup> /kg	45,3	37,2	32,6	26,8
Opacidade, %	80,4	77,1	74,7	70,9
Capilaridade Klemm, mm/10 min.	93,9	59,0	40,7	18,0
Índice de Retenção de Água,%	163	203	231	264
<b>Teste Molibdênio</b>	<b>0</b>	<b>750</b>	<b>1500</b>	<b>3000</b>
Resistência a Drenabilidade, °SR	22	29	37	59
Densidade Aparente, kg/m <sup>3</sup>	564	657	717	792
Volume Específico, cm <sup>3</sup> /g	1,77	1,52	1,39	1,26
Resistência ao Ar, s/100 mL	2,14	5,54	13,0	112
Rugosidade Bendtsen, mL/min.	365	173	113	52,7
Índice de Tração, Nm/g	24,3	51,9	69,4	90,2
Alongamento, %	1,66	3,02	3,74	4,02
Índice de TEA, mJ/g	287	1097	1772	2434
Índice de Rigidez, MNm/kg	3,84	6,09	6,85	8,00
Índice de Estouro, kPam <sup>2</sup> /g	1,09	2,91	4,19	6,10
Índice de Rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	3,97	8,27	8,50	8,55
Resistência a Drenabilidade, °SR	43,8	36,5	32,5	27,2
Opacidade, %	80,4	76,8	74,1	70,7
Capilaridade Klemm, mm/10 min.	87,0	65,0	55,3	32,7
Índice de Retenção de Água,%	167	210	215	251

## APÊNDICE D

Quadro D1 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio E<sub>p</sub> da seqüência D\*(E<sub>p</sub>)D (Referência)

<b>OD*(E<sub>p</sub>)D 0% Mg(OH)<sub>2</sub> (FK=0,24)</b>				
<b>Condições e ensaios</b>	<b>O</b>	<b>D*</b>	<b>(E<sub>p</sub>)</b>	<b>D</b>
Consistência, %	----	10	10	10
Temperatura, °C	----	95	80	75
Tempo, min.	----	120	90	120
Fator Kappa	----	0,24	----	0,24
ClO <sub>2</sub> , kg/t	----	17,3	----	15
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	5	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/ t.	----	----	3	----
Mg(OH) <sub>2</sub> kg/ t	----	----	----	----
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	2	----	----
NaOH, kg/t	----	----	10	1,2
<b>Resultados</b>	----	----	----	----
Consumo %	----	100	60,2	100
pH final	----	3,0	11,7	4,0
Número Kappa	7,2	2,7	2,0	----
Número de permanganato	-----	----	-----	0,5
Eficiencia, %		62,5	25,9	75,0
Viscosidade, cP	19,4	18	15,4	14,3
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	903	873	807	776
Queda de viscosidade, %		3,32	7,56	3,84
Seletividade	----	15,0	1,1	4,8
Alvura % ISO	56,4	72,8	85,6	91,3
Ganho de alvura, %ISO		29,1	17,6	6,7
Alvura Revertida % ISO	----	----	----	88,8
ΔR457, %ISO	----	----	----	2,5

Quadro D2 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio E<sub>P</sub> da seqüência D\*(E<sub>P</sub>)D (25% Mg(OH)<sub>2</sub>)

<b>OD*(E<sub>p</sub>)D 25% Mg(OH)<sub>2</sub> (FK=0,24)</b>				
<b>Condições e ensaios</b>	<b>O</b>	<b>D*</b>	<b>(E<sub>p</sub>)</b>	<b>D</b>
Consistência, %	----	10	10	10
Temperatura, °C	----	95	80	75
Tempo, min.	----	120	90	120
Fator Kappa	----	0,24	----	0,24
ClO <sub>2</sub> , kg/t	----	17,28	----	15
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	5	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----
Mg(OH) <sub>2</sub> kg/ t	----	----	2,5	----
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	2	----	----
NaOH, kg/t	----	----	7,5	1,2
<b>Resultados</b>	----	-----	----	-----
Consumo %	----	100	37	97,4
pH final	----	3,0	11,2	4,7
Número Kappa	7,2	2,7	2,1	----
Número de permanganato	-----	----	----	0,5
Eficiencia, %		62,5	22,2	76,2
Viscosidade, cP	19,4	18,0	16,6	15,5
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	903	873	838	811
Queda de viscosidade, %		3,32	4,01	3,22
Seletividade	----	15,0	1,7	5,9
Alvura % ISO	56,4	72,8	83,5	91,3
Ganho de alvura, %ISO		29,1	14,7	9,3
Alvura Revertida % ISO	----	----	----	88,9
ΔR457, %ISO	----	----	----	2,4

Quadro D3 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio E<sub>p</sub> da seqüência D\*(E<sub>p</sub>)D (50% Mg(OH)<sub>2</sub>)

<b>OD*(E<sub>p</sub>)D 50% Mg(OH)<sub>2</sub> (FK=0,24)</b>				
<b>Condições e ensaios</b>	<b>O</b>	<b>D*</b>	<b>(E<sub>p</sub>)</b>	<b>D</b>
Consistência, %	----	10	10	10
Temperatura, °C	----	95	80	75
Tempo, min.	----	120	90	120
Fator Kappa	----	0,24	----	0,24
ClO <sub>2</sub> , kg/t	----	17,28	----	15
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	5	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----
Mg(OH) <sub>2</sub> kg/ t	----	----	5	----
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	2	----	----
NaOH, kg/t	----	----	5	1,2
<b>Resultados</b>	----	----	----	----
Consumo %	----	100	57,2	77
pH final	----	3	10,6	5
Número Kappa	7,2	2,7	2,1	----
Número de permanganato	----	----	----	0,8
Eficiencia, %		62,5	22,2	61,9
Viscosidade, cP	19,4	18,0	17,0	15,7
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	903	873	848	817
Queda de viscosidade, %		3,32	2,86	3,66
Seletividade	----	15,0	2,4	4,2
Alvura % ISO	56,4	72,8	82,7	89,8
Ganho de alvura, %ISO		29,1	13,6	8,6
Alvura Revertida % ISO	----	----	----	86,8
ΔR457, %ISO	----	----	----	3,0



Quadro D4 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio E<sub>p</sub> da seqüência D\*(E<sub>p</sub>)D (100% Mg(OH)<sub>2</sub>)

<b>OD*(E<sub>p</sub>)D 100% Mg(OH)<sub>2</sub> (FK=0,24)</b>				
<b>Condições e ensaios</b>	<b>O</b>	<b>D*</b>	<b>(E<sub>p</sub>)</b>	<b>D</b>
Consistência, %	----	10	10	10
Temperatura, °C	----	95	80	75
Tempo, min.	----	120	90	120
Fator Kappa	----	0,24	----	0,24
ClO <sub>2</sub> , kg/t	----	17,28	----	15
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	5	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----
Mg(OH) <sub>2</sub> kg/t	----	----	10	----
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	2	----	----
NaOH, kg/t	----	----	----	1,2
<b>Resultados</b>	----	----	----	----
Consumo %	----	100	46,8	74,4
pH final	----	3	9,5	5,1
Número Kappa	7,2	2,7	2,1	----
Número de permanganato	----	----	----	1
Eficiencia, %		62,5	22,2	52,4
Viscosidade, mPa.s.	19,4	18,0	17,0	15,2
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	903	873	849	803
Queda de viscosidade, %		3,32	2,75	5,42
Seletividade	----	15,0	2,5	2,4
Alvura % ISO	56,4	72,8	81,3	88,4
Ganho de alvura, %ISO		29,1	11,7	8,7
Alvura Revertida % ISO	----	----	----	85,9
ΔR457, %ISO	----	----	----	2,5

Quadro D5 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio P da seqüência AZDP

	<b>O</b>	<b>A</b>	<b>Z</b>	<b>D (VCF)</b>	<b>D (ECF)</b>
Tempo, min	----	120	1	40	40
Temperatura °C	----	95	40	85	85
pH final	----	3,2	2,7	4,6	4,5
Consistência, %	----	11	11	11	11
Mg(OH) <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----
O <sub>2</sub> , kg/ t.s.a	----	----	----	----	----
NaOH, kg/ t	----	----	----	4,5	10,5
O <sub>3</sub> , kg/ t	----	----	4	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/ t	----	6	2	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/ t	----	----	----	5	20
Alvura AD,%ISO	54,6	55,6	71,7	78,3	87,5
Nº. Kappa	11,3	6,0	2,7	1,4	0,8
Delta Kappa	----	5,3	1,3	1,3	1,9
Viscosidade, cP	43,5	27,6	17,7	17,1	16,8
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1238	1050	866	851	844
HexA's, mmol/kg	59,9	16,3	6,19	4,95	2,88
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	----	----	----
Consumo O <sub>3</sub> , %	----	----	86,6	----	----
Consumo Cl <sub>2</sub> O, %	----	----	----	100	89,0
COT, mg/L	----	555	202	335	380

Quadro D6 – Avaliação da substituição do hidróxido de magnésio em % peso no estágio P na seqüência AZDP (Branqueamento ECF)

**ECF - Teste Mg(OH)<sub>2</sub>**

	<b>Ref.</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>	<b>100%</b>
Tempo, min	90	90	90	90	90
Temperatura °C	45+45	45+45	45+45	45+45	45+45
Pressão, bar	2,5+0	2,5+0	2,5+0	2,5+0	2,5+0
pH final	10,5	10	9,6	9,3	8,9
Consistência, %	11	11	11	11	11
Mg(OH) <sub>2</sub> , kg/t	0	1,5	3	4,5	6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	2	2	2	2	2
NaOH, kg/ t	6	4,5	3	1,5	0
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	2	0	0	0	0
Alvura AD,%ISO	90,7	90,5	90,3	90	89,9
Alvura OD,%ISO	89,3	89,3	88,8	88,4	88,4
ΔR457, %ISO	1,4	1,2	1,5	1,6	1,5
Viscosidade, cP	13,6	13,7	13,8	13,5	12,9
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	756,4	759,4	762,4	751,8	734,5
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	97,2	95,9	86,2	83,5	60,2
COT, mg/l	357	346	258	231	218

Quadro D7 – Avaliação da substituição do hidróxido de magnésio em % peso no estágio P na seqüência AZDP (Branqueamento ECF *light*)

**ECF *light* - Teste Mg(OH)<sub>2</sub>**

	<b>Ref.</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>	<b>100%</b>
Tempo, min	90	90	90	90	90
Temperatura °C	45+45	45+45	45+45	45+45	45+45
Pressão, bar	2,5+0	2,5+0	2,5+0	2,5+0	2,5+0
pH final	10,8	10,1	9,6	9,4	9
Consistência, %	11	11	11	11	11
Mg(OH) <sub>2</sub> , kg/t	0	4	8	12	16
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	16	16	16	16	16
NaOH, kg/t	15	11,3	7,5	3,8	0
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	2	0	0	0	0
Alvura AD,%ISO	90,4	90,1	89,8	89,4	88,7
Alvura OD,%ISO	88,6	88,6	88,2	87,7	86,8
ΔR457, %ISO	1,8	1,5	1,6	1,7	1,9
Viscosidade, cP	10,2	10,1	10,2	10,7	10,6
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	637,2	633,1	637,2	657	653,1
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	95,8	96,6	95,4	60,3	53,0
COT, mg/l	684	671	511	317	266

Quadro D8 – Aplicação do hidróxido de magnésio em substituição ao hidróxido de sódio e eliminação do sulfato de magnésio no estágio P da seqüência a/(Ze)DP

	<b>O</b>	<b>a/</b>	<b>(Z</b>	<b>e)</b>	<b>D</b>
Tempo, min	----	15	1	15	60
Temperatura °C	----	60	25	60	80
pH final	----	2,7	----	10,7	4,5
Consistência, %	----	11	40	11	11
Mg(OH) <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	----	----	----	----	----
O <sub>2</sub> , kg/ t	----	----	----	----	----
NaOH, kg/t	----	----	----	10,5	14
O <sub>3</sub> , kg/t	----	----	5,5	----	----
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	----	----	----	----	----
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	----	9	----	----	----
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> kg/t	----	----	----	----	28
Alvura AD, %ISO	49,4	----	----	59,5	84,2
ΔR457, %ISO	----	----	----	----	----
Nº. Kappa	12,4	----	----	6,6	1,7
Viscosidade, cP	41,3	----	----	31,8	24,2
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1217	----	----	1108	995
HexA's, mmol/kg	59,7	----	----	31,0	7,81
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	----	----	----	----	----
Consumo O <sub>3</sub> , %	----	----	90,8	----	----
Consumo Cl <sub>2</sub> O, %	----	----	----	----	98,8

Quadro D9 – Avaliação da substituição do hidróxido de magnésio em % peso no estágio P na seqüência a/(Ze)DP (Branqueamento ECF)

**ECF - Teste Mg(OH)<sub>2</sub>**

	<b>Ref.</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>	<b>100%</b>
Tempo, min	85	85	85	85	85
Temperatura °C	30+90	30+90	30+90	30+90	30+90
Pressão, bar	2+0	2+0	2+0	2+0	2+0
pH final	10,5	10,3	9,7	9,2	8,8
Consistência, %	11	11	11	11	11
Mg(OH) <sub>2</sub> , kg/t	0	2,3	4,5	6,8	9
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	10	10	10	10	10
NaOH, kg/ t	9	6,8	4,5	2,3	0
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	2	0	0	0	0
Alvura AD,%ISO	90,5	90,3	90,2	90	89,8
Alvura OD,%ISO	88,6	88,3	88,1	87,8	87,6
ΔR457, %ISO	1,9	2	2,1	2,2	2,2
Viscosidade, cP	13,6	13,1	13,8	13,2	11,5
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	756,4	740,9	762,4	744	686,9
Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	96,9	98,3	93,1	83,5	71,1