

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

IVAN VENSON

**ESTUDOS EM DESLIGNIFICAÇÃO DE POLPAS KRAFT DE *Pinus* spp. COM
OXIGÊNIO E PERÓXIDO**

**CURITIBA
2008**

IVAN VENSON

**ESTUDOS EM DESLIGNIFICAÇÃO DE POLPAS KRAFT DE *Pinus* spp. COM
OXIGÊNIO E PERÓXIDO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal, Área de Concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientador: Dr. Umberto Klock

**CURITIBA
2008**

Para Heloísa e Danielly

EPÍGRAFE

O *conhecimento científico* é aquele que os cientistas buscam, com métodos que variam de uma ciência para outra. É um conhecimento que tenta encontrar as causas e os princípios gerais e que está em contínuo desenvolvimento, motivo pelo qual seus resultados são vistos sempre como provisórios.

Juan Delval

(Aprender na vida e aprender na escola, 2001)

RESUMO

O principal objetivo do branqueamento é reduzir ou remover os constituintes da polpa celulósica que possam causar coloração ou amarelecimento. A simplicidade desta afirmativa esconde a complexidade das ações envolvidas para que isto ocorra, pois além da obtenção de uma alvura estável, as características de resistência da polpa devem ser preservadas. A deslignificação com oxigênio pode ser definida como o uso do oxigênio e de álcali para remover quantidades substanciais de lignina em polpas não branqueadas. O principal benefício do branqueamento com oxigênio é ambiental. Isso deriva do fato de que ambos os agentes químicos aplicados e os materiais removidos da polpa são compatíveis com o sistema de recuperação química. Os grandes atrativos da deslignificação com oxigênio resultam da possibilidade de aplicar modificações diferentes para melhorar sua eficácia. Modificações que podem incluir a ativação preliminar ou inter-estágio da lignina, a remoção dos íons de metais pesados que participam na formação de radicais hidroxila e provocam a despolimerização da celulose, além no reforço do efeito da deslignificação pela adição de peróxido de hidrogênio, o uso de agentes e de enzimas catalíticas. As etapas de branqueamento têm sido modificadas ao longo dos anos, por se tratar de um processo que provoca maior contaminação. Foi verificado o efeito negativo do uso do cloro como agente de branqueamento e esforços realizados na redução da quantidade de efluentes gerados ou na eliminação total, através da recuperação dos reagentes. A necessidade em diminuir, ou eliminar, a formação de compostos organoclorados, durante as etapas de branqueamento conduziram para uma substituição total ou parcial do cloro pelo dióxido de cloro, ao maior uso de outros agentes oxidantes, como a deslignificação com oxigênio e o uso de peróxido de hidrogênio. Portanto, o principal objetivo deste estudo foi investigar o comportamento de polpas industriais de *Pinus* de elevado teor de lignina residual, em etapas de deslignificação com oxigênio, que permitissem reduzir o número kappa da polpa para uma posterior fase de branqueamento. Tais alternativas incluíram: (1) aumento da eficiência de deslignificação com oxigênio através da otimização das variáveis operacionais; (2) melhoria da seletividade do oxigênio pelo uso de aditivos; (3) avaliação da aplicação do segundo estágio de oxigênio e; (4) utilização do peróxido de hidrogênio como agente colaborador do oxigênio na seqüência de deslignificação. Foi concluído que a temperatura de reação do oxigênio exerce maior influencia na redução do número kappa que a carga de álcali. A utilização de um estágio com peróxido de hidrogênio, reforçando a deslignificação pressurizada, não apresentou grandes ganhos de kappa e viscosidade. A aplicação de um estágio de peróxido, após a etapa de oxigênio, resultou apresentar os melhores resultados de redução do número kappa e elevação da alvura da polpa. Os aditivos avaliados apresentaram ganhos em propriedades diferentes, sugerindo que seus efeitos devem ser combinados. A deslignificação com oxigênio em polpa kraft, com kappa elevado, mostrou ser alternativa interessante em processos que se necessite grande remoção de lignina e a manutenção de rendimento elevado da polpa.

Palavras-chave: deslignificação com oxigênio, polpa kraft de *Pinus*, peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

The main objective of the bleaching is to reduce or remove the constituent of the cellulose pulp that may cause coloration or yellowing. The simplicity of this fact hides the complexity of involved actions that takes place in it, therefore beyond the attainment of a steady whiteness; the pulp resistance characteristics must be preserved. Oxygen delignification can be defined as the use of the oxygen and alkali to remove substantial fraction of lignin in unbleached pulp. The main benefit of oxygen bleaching is environmental and it derives from the fact that both chemicals applied to and materials removed from the pulp are compatible with Kraft chemical recovery system. The attractiveness of oxygen delignification of pulps also results from the possibility of applying different modifications to improve its effectiveness. These include the preliminary or inter-stage activation of lignin, the removal of heavy metal ions participating in the formation of hydroxyl radicals that take part in cellulose depolymerisation, and the reinforcement of the delignification effect by the addition of hydrogen peroxide, or the use of catalytic agents and enzymes. The bleaching stages have been modified; due to it is one of process stages that produces larger contamination. The negative effect of chlorine bleaching agent was verified and it was done several efforts to decrease or eliminate its effluent amount by means of reagents recovery systems. The necessity of reduce or eliminate chlorinated organic compounds formation during bleaching stages is due to it may lead partial or total chloride substitution, and as a consequence the use of hydrogen peroxide. For those reasons, the main objective of this study was to investigate the behaviors of industrial pine pulp with high residual lignin content, in oxygen delignification stages, which allow reducing the pulp kappa number for a posterior bleaching phase. Such alternatives included: (1) increase oxygen delignification efficiency by means of operational variables optimization; (2) improvement of oxygen selectivity to additive use; (3) evaluation of a second oxygen stage, and; (4) use of hydrogen peroxide as oxygen collaborating agent in delignification sequence. It was concluded that the reaction temperature of the oxygen exerts further influences in the kappa number reduction that the alkali charge. The application of hydrogen peroxide stage re-forced the pressurized delignification but did not presented great advantages of kappa number and viscosity. However, the hydrogen peroxide application after the oxygen delignification stage was the best values of kappa number reduction and rise of pulp whiteness. The application of peroxide after the stage of oxygen resulted to present the best ones resulted of reduction of the number kappa and rise of the whiteness of the pulp. The evaluated additives had presented profits in different properties, suggesting that its effect must be combined. The delignification with oxygen in kraft pulp of high kappa showed to be alternative interesting in processes that if great lignin removal needs and the keep of high yield of pulp.

Key words: oxygen delignification, pine kraft pulp, hydrogen peroxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - TIPOS DE ESTRUTURAS FENÓLICAS NA LIGNINA	9
FIGURA 2 - ESTRUTURAS CROMÓFORAS NA LIGNINA NATIVA	10
FIGURA 3 - MECANISMO DE DISSOLUÇÃO DA LIGNINA, DURANTE A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	14
FIGURA 4 - ESTRUTURAS FENÓLICAS NÃO CONDENSADAS	16
FIGURA 5 - ESTRUTURAS FENÓLICAS CONDENSADAS	16
FIGURA 6 - ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA GASOSA DA LIGNINA RESIDUAL. AS REGIÕES MOSTRAM AS ESTRUTURAS DE LIGNINA CONDENSADA	18
FIGURA 7 - RAZÃO ENTRE A QUANTIDADE DE LIGNINA FENÓLICA LIVRE CONDENSADA EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE LIGNINA FENÓLICA TOTAL, APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	21
FIGURA 8 - EFEITO DA TEMPERATURA NA TAXA DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO, EM POLPA KRAFT DE CONÍFERAS	22
FIGURA 9 - EFEITO DO TEMPO, CARGA DE ÁLCALI E CONSISTÊNCIA DA POLPA EM RELAÇÃO AO NÚMERO KAPPA DE POLPA KRAFT DE CONÍFERA	22
FIGURA 10 - EFEITO DO TEMPO, CARGA DE ÁLCALI E CONSISTÊNCIA EM RELAÇÃO À VISCOSIDADE EM POLPA KRAFT DE CONÍFERAS	23
FIGURA 11 - ETAPAS DO MECANISMO DE BRANQUEAMENTO POR OXIGÊNIO	23
FIGURA 12 - OXIDAÇÃO E CLIVAGEM DA CADEIA DE CELULOSE PELO OXIGÊNIO	25
FIGURA 13 - REAÇÕES DO ÍON HIDROXÔNIO, DERIVADO DE PEROXIÁCIDOS, COM A LIGNINA: (1) HIDROXILAÇÃO DO ANEL AROMÁTICO; (2) DESMETILAÇÃO OXIDATIVA; (3) ABERTURA OXIDATIVA DO ANEL; (4) DESLOCAMENTO DA CADEIA LATERAL; (5) CLIVAGEM DA LIGAÇÃO ÉTER β -O-4; (6) EPOXIDAÇÃO	29
FIGURA 1.1 - (A) SÉRIE DE LAVADORES A VÁCUO PARA RETIRADA DO LICOR DE COZIMENTO; (B) POLPA AO FINAL DO PROCESSO DE LAVAGEM APÓS O COZIMENTO	47
FIGURA 1.2 - (A) POLPA KRAFT DESAGUADA E ACONDICIONADA EM MANTAS; (B) POLPA DESAGUADA SENDO PREPARADA PARA AS ANÁLISES	48
FIGURA 1.3 - (A) BOLSAS PREPARADAS PARA TRATAMENTO ÁCIDO SOB AQUECIMENTO; (B) POLPA COMO POLPA EM BANHO TERMOSTÁTICO E SOB AGITAÇÃO	52
FIGURA 1.4 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ALVURA ISO NAS FOLHAS DE PAPEL	53
FIGURA 2.1 - REATOR SENDO PRESSURIZADO COM OXIGÊNIO NO INÍCIO DA ETAPA ...	78
FIGURA 3.1 - (A) APLICAÇÃO DE EDTA EM CONDIÇÕES ÁCIDAS; (B) DETALHE DA POLPA (3% CONSISTÊNCIA)	98

LISTA DE QUADROS E GRÁFICOS

QUADRO 1 - EQUIVALENTES DE OXIDAÇÃO DE AGENTES DE BRANQUEAMENTO	11
QUADRO 2 - TEORES DE METAIS EM POLPAS TRATADAS COM DTPA E NÃO TRATADA	35
QUADRO 1.1 - CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA PARA A OBTENÇÃO DE POLPA CELULÓSICA	47
QUADRO 1.2 - CARACTERÍSTICAS DA POLPA MARROM	48
QUADRO 1.3 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	49
QUADRO 1.4 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE DESLIGNIFICAÇÃO	50
QUADRO 1.5 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	51
QUADRO 1.6 - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS	53
GRÁFICO 1.1 - PRESENÇA DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA POLPA ANTES E APÓS O TRATAMENTO ÁCIDO INICIAL, E APÓS O PRIMEIRO E O SEGUNDO ESTÁGIO DE OXIGÊNIO	69
QUADRO 2.1 - CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA PARA A OBTENÇÃO DE POLPA CELULÓSICA	76
QUADRO 2.2 - CARACTERÍSTICAS DA POLPA MARROM	77
QUADRO 2.3 - ADITIVOS UTILIZADOS NA DESLIGNIFICAÇÃO POR OXIGÊNIO	77
QUADRO 2.4 - ADITIVOS APLICADOS NA REAÇÃO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	78
QUADRO 2.5 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO E ADITIVOS	79
QUADRO 2.6 - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS	80
GRÁFICO 2.1 - COMPORTAMENTO DA POLPA COM A APLICAÇÃO DE TRÊS CARGAS DE SULFATO DE MAGNÉSIO NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	84
GRÁFICO 2.2 - COMPARAÇÃO ENTRE O TRATAMENTO SEM ADITIVO COM AQUELES ONDE FOI APLICADO ETANOL E METANOL, SEGUNDO OS VALORES DE N° KAPPA, VISCOSIDADE E ALVURA	86
GRÁFICO 2.3 - PRESENÇA DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA POLPA APÓS O ESTÁGIO O REFORÇADO COM ADITIVOS	88
QUADRO 3.1 - CARACTERÍSTICAS DA POLPA MARROM	96
QUADRO 3.2 - CONDIÇÕES DO ESTÁGIO Q + OP	99
QUADRO 3.3 - CONDIÇÕES DO ESTÁGIO O + Q + P	100
QUADRO 3.4 - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS SEGUIDOS DURANTE OS ENSAIOS	101
GRÁFICO 3.1 - EFEITO A APLICAÇÃO DE TRÊS CARGAS DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO JUNTO AO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	104
GRÁFICO 3.2 - VARIAÇÃO DO TEOR DE METAIS DURANTE A QUELAÇÃO COM EDTA E A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	108
GRÁFICO 3.3 - VARIAÇÃO DO TEOR DE METAIS DURANTE NO ESTÁGIO O + Q + P	109

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 -	RESULTADOS DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	57
TABELA 1.2 -	VARIAÇÃO DA CARGA DE ÁLCALI NA DESLIGNIFICAÇÃO	57
TABELA 1.3 -	COMPORTAMENTO DA VARIAÇÃO DA CARGA DE ÁLCALI E DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES CLASSIFICATÓRIAS DAS POLPAS DESLIGNIFICADAS COM OXIGÊNIO	58
TABELA 1.4 -	RESIDUAL PRESENTE NA POLPA APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO – CARGA DE ÁLCALI	60
TABELA 1.5 -	RESIDUAL PRESENTE NA POLPA APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO – TEMPERATURA	60
TABELA 1.6 -	PARÂMETROS DO SEGUNDO ESTÁGIO DE O ₂ EM RELAÇÃO AO PRIMEIRO (100 °C / 2 % NaOH)	61
TABELA 1.7 -	PARÂMETROS DO SEGUNDO ESTÁGIO DE O ₂ EM RELAÇÃO AO PRIMEIRO (100 °C / 4 % NaOH)	61
TABELA 1.8 -	ANÁLISE DOS PARÂMETROS CLASSIFICATÓRIOS DA POLPA DO SEGUNDO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO, ANALISADOS EM RELAÇÃO ÀS CONDIÇÕES DO PRIMEIRO CICLO (O ₂ + O ₂) E EM RELAÇÃO ÀS CONDIÇÕES INICIAIS DA POLPA, ANTES DA PRIMEIRA DESLIGNIFICAÇÃO (O ₂ O ₂)	62
TABELA 1.9 -	TEOR DE SÓLIDOS E ÁLCALI RESIDUAL AO FINAL DO PRIMEIRO E DO SEGUNDO ESTÁGIO DE OXIGÊNIO	63
TABELA 1.10 -	EFEITO DAS DIFERENTES LAVAGENS ENTRE OS ESTÁGIOS DE O ₂	65
TABELA 1.11 -	TEOR DE METAIS DE TRANSIÇÃO ANTES E APÓS O PRIMEIRO E SEGUNDO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	65
TABELA 1.12 -	REDUÇÃO DOS TEORES DE METAIS DO PRIMEIRO PARA O SEGUNDO ESTÁGIO, SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE LAVAGEM INTERMEDIÁRIA	68
TABELA 1.13 -	COMPORTAMENTO DOS METAIS AO LONGO DAS ETAPAS DE LAVAGEM ÁCIDA, E DUPLO ESTÁGIO DE O ₂	68
TABELA 2.1 -	PARÂMETROS DA POLPA EM RELAÇÃO AOS ADITIVOS	84
TABELA 2.2 -	COMPORTAMENTO DA POLPA COM O USO DE ADITIVOS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	85
TABELA 2.3 -	TEOR DE SÓLIDOS E ÁLCALI RESIDUAL AO FINAL DA DESLIGNIFICAÇÃO COM O ₂ + ADITIVOS	87
TABELA 2.4 -	TEOR DE METAIS DE TRANSIÇÃO PRESENTE APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO REFORÇADA COM OS TRÊS ADITIVOS	88
TABELA 3.1 -	RESULTADOS DA VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	103
TABELA 3.2 -	COMPORTAMENTO DA APLICAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO ESTAGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO (OP)	105
TABELA 3.3 -	PERÓXIDO E ÁLCALI RESIDUAL PRESENTE APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO OP	105
TABELA 3.4 -	APLICAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO APÓS O ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO (O + Q + P)	106
TABELA 3.5 -	PERÓXIDO E ÁLCALI RESIDUAL PRESENTE APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO OP	107
TABELA 3.6 -	PRESENÇA DE METAIS NA POLPA – ESTÁGIO O + Q + P	108

LISTA DE SIGLAS

TAPPI	TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY
ISO	INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION
TCF	TOTALLY CHLORINE FREE (BRANQUEAMENTO TOTALMENTE LIVRE DE CLORO)
ECF	ELEMENTAL CHLORINE FREE (BRANQUEAMENTO LIVRE DE CLORO ELEMENTAR)
EDTA	ÁCIDO ETILENO DIAMINA TETRACÉTICO
DTPA	ÁCIDO DIETILENO TRIAMINO PENTACÉTICO
DBO	DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO
DQO	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO
DPM	DIPHENILMETANE (DIFENILMETANO)
OXE	EQUIVALENTES DE OXIDAÇÃO
DCM	DICLOROMETANO (EXTRATIVOS EM)
AOX	ADSORBABLE ORGANIC HALIDES (COMPOSTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS SOLÚVEIS EM ÁGUA)
HPLC	HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA)
C ¹³ NMR	CARBON-13 - NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE
HexA's	ÁCIDOS HEXEURÔNICOS
D(EOP)DD	SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO COMPOSTO PELAS SEGUINTE ETAPAS: DIÓXIDO DE CLORO (D) – EXTRAÇÃO ALCALINA REFORÇADA COM PERÓXIDO (EOP) – DIÓXIDO DE CLORO (D) – DIÓXIDO DE CLORO (D)
AZQP	SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO: EXTRAÇÃO ÁCIDA (A) – OZÔNIO (Z) – QUELAÇÃO (Q) – PERÓXIDO (P)
OQPZP	SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO: OXIGÊNIO (O) – QUELAÇÃO (Q) – PERÓXIDO (P) – OZÔNIO (Z) – PERÓXIDO (P)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	6
2.1. HISTÓRICO DA UTILIZAÇÃO DO OXIGÊNIO	7
2.2. ESTRUTURA DA LIGNINA EM POLPAS.....	8
2.3. DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	11
2.4. REAÇÕES DA LIGNINA NOS PROCESSOS DE POLPAÇÃO E BRANQUEAMENTO	12
2.5. CINÉTICA DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	19
2.6. EFICIÊNCIA DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO.....	20
2.7. SEQÜÊNCIA DA DESLIGNIFICAÇÃO POR OXIGÊNIO	23
2.8. REAÇÕES DO OXIGÊNIO COM OS CARBOIDRATOS E EXTRATIVOS	24
2.9. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COMO AGENTE DE BRANQUEAMENTO.....	27
2.10. ADITIVOS NA DESLIGNIFICAÇÃO POR OXIGÊNIO.....	31
2.11. METAIS DE TRANSIÇÃO PRESENTES NA POLPA	32
2.11.1. Agentes de controle de metais	34
2.12. RELAÇÃO DA LIGNINA RESIDUAL COM O NÚMERO KAPPA.....	36
2.13. OUTROS EFEITOS NA DESLIGNIFICAÇÃO POR OXIGÊNIO	38
CAPÍTULO 1: VARIAÇÃO DE PARÂMETROS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO DE POLPA KRAFT DE <i>PINUS</i>	41
RESUMO.....	41
ABSTRACT.....	42
1. INTRODUÇÃO	43
2. MATERIAIS E MÉTODOS	46
2.1. MATERIAL.....	46
2.2. MÉTODOS.....	48
2.2.1. Deslignificação com oxigênio	49
2.2.2. Variação da temperatura e carga de álcali	49
2.2.3. Aplicação do segundo estágio de oxigênio	50
2.2.4. Lavagem intermediária entre os dois estágios	51
2.3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	52
2.3.1. Presença de íons metálicos na polpa.....	54
2.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA	54
2.5. PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DA DESLIGNIFICAÇÃO.....	54
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.1. EFEITO DA TEMPERATURA E CARGA DE ÁLCALI NA DESLIGNIFICAÇÃO POR OXIGÊNIO	56
3.2. ANÁLISE DO LICOR RESIDUAL DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	59
3.3. EFEITO DA APLICAÇÃO DO SEGUNDO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO POR OXIGÊNIO.....	61
3.4. ANÁLISE DO LICOR RESIDUAL NO SEGUNDO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO	63
3.5. EFEITO DA LAVAGEM INTERMEDIÁRIA ENTRE OS DOIS ESTÁGIOS DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO.....	64
3.6. PRESENÇA DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA POLPA	65
3.7. EFEITO DA LAVAGEM NA RETIRADA DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	67
4. CONCLUSÕES	70

CAPÍTULO 2: APLICAÇÃO DE ADITIVOS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	72
RESUMO	72
ABSTRACT	73
1. INTRODUÇÃO	74
2.1. MATERIAIS E MÉTODOS	76
2.1. MATERIAL.....	76
2.2. MÉTODOS.....	77
2.2.1. Avaliação de aplicação de aditivos na deslignificação	78
2.3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	79
2.3.1. Presença de íons metálicos na polpa.....	81
2.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA	81
2.5. PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DA DESLIGNIFICAÇÃO.....	81
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
3.1. UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	83
3.2. ANÁLISE DO LICOR RESIDUAL NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO REFORÇADA COM ADITIVOS	87
3.3. PRESENÇA DE METAIS NA POLPA	87
3.3.1. Efeito dos aditivos no controle de metais de transição.....	89
4. CONCLUSÕES	90
CAPÍTULO 3: PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COMO REFORÇO NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	92
RESUMO	92
ABSTRACT	93
1. INTRODUÇÃO	94
2. MATERIAIS E MÉTODOS	96
2.1. MATERIAL.....	96
2.2. MÉTODOS.....	97
2.2.1. Aplicação de peróxido de hidrogênio no estágio de deslignificação com oxigênio	97
2.2.2. Tratamento de controle de metais da polpa	98
2.2.3. Oxigênio reforçado com peróxido (OP)	99
2.2.4. Aplicação de peróxido de hidrogênio após a deslignificação com oxigênio (O + Q + P).....	99
2.3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	100
2.3.1. Presença de íons metálicos na polpa.....	101
2.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA	101
2.5. PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DA DESLIGNIFICAÇÃO.....	102
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
3.1. DESLIGNIFICAÇÃO POR OXIGÊNIO REFORÇADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	103
3.2. EFEITO DA APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	106

3.3. EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO COM EDTA NO CONTROLE DE METAIS DE TRANSIÇÃO	107
4. CONCLUSÕES	110
CONSIDERAÇÕES FINAIS	112
REFERÊNCIAS.....	115
OBRAS CONSULTADAS	121

1. INTRODUÇÃO

Ao longo de sua existência, a indústria de celulose e papel tem mostrado capacidade para aumentar sua produção e aperfeiçoar suas tecnologias para atender às exigências das quantidades e qualidades requeridas em seus produtos. É uma indústria que é altamente dependente de recursos naturais (madeira, água, combustíveis, ar). Na verdade, ela tem um casamento muito íntimo com recursos naturais que no passado foram abundantes, mas agora não mais. Essa intimidade com o uso de recursos abundantes levou a uma concepção tecnológica não tão conservadora quanto ao uso e consumo desses recursos. Nota-se que ainda hoje, é uma indústria ainda dependente de enormes quantidades de água, um recurso cada vez mais escasso já que os processos são todos via úmido. Atualmente se busca fechar mais os ciclos de consumo de água nas fábricas; há grandes estações de reciclagem de resíduos sólidos sendo estabelecidas para detritos; há forte consciência quanto a produzir florestas de forma sustentável, seguindo programas de certificação florestal. Entretanto, ao se observar com cuidado, ainda pode-se constatar o despreparo em ver as perdas de recursos naturais como sendo custos significativos dos produtos.

Neste contexto, os processos de obtenção e deslignificação de polpas celulósicas são baseados em reações químicas descobertas há mais de um século

atrás. As tentativas de substituir os processos kraft convencional e o sulfito têm falhado, apesar dos resultados promissores mostrados pelo processo organosolv.

Por outro lado, a química do branqueamento se modificou consideravelmente nos últimos 20 anos. O uso de agentes químicos oxidantes, como oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio estão presentes nos processos de maneira irreversível. Existe, mundialmente, a tendência de reduzir ou eliminar reagentes a base de cloro das plantas de branqueamento, devido às demandas de mercado e às legislações ambientais.

O branqueamento deve ser realizado, preferencialmente, com um mínimo de degradação e de perda de rendimento da polpa, de consumo de produtos químicos 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 ambiental mínima.

Nas últimas décadas, as plantas de branqueamento das fábricas de celulose passaram por inúmeras modificações, porém, os processos de branqueamento com reagentes clorados ainda são os dominantes. Apesar de eficientes, tais processos têm sofrido grandes pressões, em virtude das legislações ambientais e por causa dos potenciais impactos ambientais, causados pela emissão dos compostos halógenos orgânicos.

A eliminação do cloro e derivados requer a utilização de outros agentes de branqueamento, como o oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio, com a necessidade da combinação de mais de um agente oxidante.

A deslignificação com oxigênio é uma das principais alternativas para produção de polpa branqueada, por processos livre de cloro elementar (ECF) e totalmente livre de cloro (TCF), que são os padrões dominantes de branqueamento de polpas.

Dentro desta realidade, o principal benefício do branqueamento com oxigênio é ambiental.

A deslignificação com oxigênio pode ser considerada, em parte, como uma continuação da polpação e, em parte, como a primeira fase de branqueamento. Deslignificação com oxigênio pode ser definido como o uso do oxigênio e de álcali para remover quantidades substanciais de lignina em polpas não branqueadas. Isso deriva do fato de que ambos os agentes químicos aplicados e os materiais removidos da polpa são compatíveis com o sistema de recuperação química.

A utilização de oxigênio tem outras vantagens, como a redução da demanda de cloro ativo, nos estágios subseqüentes do branqueamento, e a redução da carga poluente do efluente, tendo em vista que a matéria orgânica dissolvida nesta etapa é recuperada e utilizada como fonte de energia. No entanto, tem como desvantagens, além do alto custo de instalação e da limitada capacidade de deslignificação, pois é pouco seletivo em relação ao cloro ou dióxido de cloro, uma elevação da carga de sólidos para o sistema de recuperação.

O maior inconveniente dos branqueamentos químicos baseados no oxigênio é a despolimerização oxidativa da celulose. Além disso, a presença de íons metálicos na polpa, e na água usada no processo, provoca reações secundárias que precisam ser controladas, e ainda não são completamente compreendidas. Os radicais OH e O₂ ou OOH são ativados durante as reações, e o conhecimento da química desses radicais ainda está em estágio de desenvolvimento.

O surgimento nos últimos anos de novas legislações reguladoras dos processos contaminantes ocorreu em conseqüência da nova consciência ecológica da sociedade. Esta preocupação com o meio ambiente, apoiada em novas leis, está pressionando as indústrias para que realizem mudanças, adaptações e melhorias em seus processos, com o objetivo de contar com procedimentos com menor impacto ambiental.

Esse fato, somado 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”.

A redução da quantidade de reagentes pode ser conseguida utilizando polpas com número kappa mais baixo. A diminuição do número kappa pode ser obtida pela polpação mais longa no digestor, com o inconveniente de aumento de custos, além de reduzir o rendimento, pelo maior tempo gasto no processo de obtenção da polpa. A tendência é, justamente, o caminho oposto, polpações mais suaves para se obter maiores rendimentos de polpa. A outra opção para a redução do número kappa é atuar na redução deste parâmetro em etapas entre o digestor e o início do branqueamento, a qual é, justamente, a motivação deste estudo.

O objetivo principal deste trabalho é definir as condições para a deslignificação com oxigênio de polpas kraft de *Pinus* de número kappa elevado, até o ponto em que possam ser facilmente branqueadas, e determinar os efeitos da

aplicação de compostos na seletividade das reações, através de quatro etapas: (1) otimização dos parâmetros de deslignificação por oxigênio; (2) aplicação de segundo estágio de oxigênio; (3) uso de aditivos para melhorar a seletividade da deslignificação e, (4) aplicação de peróxido de hidrogênio junto às etapas deslignificação com oxigênio.

Para alcançar este objetivo principal, serão delineados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os parâmetros de temperatura e carga de álcali, durante a deslignificação com oxigênio, e analisar seus efeitos em propriedades da polpa (número kappa, viscosidade e alvura);
- Avaliar a eficiência da aplicação de segundo estágio de oxigênio e o efeito da lavagem intermediária da polpa, entre os dois estágios;
- Avaliar a seletividade e eficiência da deslignificação com oxigênio reforçada com a aplicação de três aditivos (sulfato de magnésio, etanol e metanol);
- Avaliar o efeito da aplicação de peróxido de hidrogênio após o estágio de deslignificação com oxigênio, bem como o uso do peróxido como agente de reforço durante o estágio de oxigênio;
- Avaliar a presença de metais de transição durante as etapas de deslignificação com oxigênio e relacionar com as propriedades da polpa;
- Avaliar o efeito de métodos de controle dos metais de transição através de lavagem ácida e uso de reagentes.

A principal ênfase do estudo é na compreensão do comportamento de polpas kraft de fibras longas com elevado número kappa, ou seja, elevada quantidade de lignina residual. A justificativa é que as polpas, com tais características, serão o padrão dominante no segmento de produção, em especial na região sul do Brasil. A busca por eficiência leva as fábricas a buscarem maiores rendimentos de sua matéria-prima, e isso traz, como consequência, a produção de polpas com maiores teores de lignina residual. Essas polpas deverão atender os requerimentos de um mercado cada vez mais exigente, que busca produtos com alta qualidade, resistentes e ambientalmente corretos.

Logo, um dos fatores determinantes para incrementar a eficiência é o aumento do rendimento da polpa, pois se o processo elevar em 1% seu rendimento, menor quantidade de madeira será necessária para a mesma operação. Por isso, a tendência é a finalização da polpação kraft com um número kappa mais alto que os praticados atualmente, aumentando assim, o rendimento da polpa. A continuação da deslignificação poderá continuar através de estágios com oxigênio, até números kappa mais baixos, com o quais outros agentes de branqueamento podem assumir.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Branqueamento é o processo químico aplicado aos materiais celulósicos para elevar a alvura. Alvura é a reflectância da luz visível das fibras celulósicas de algodão ou de polpa na forma de folhas de papel. Os processos de branqueamento são aplicados aos materiais têxteis celulósicos, tecidos feitos do algodão ou linho, e polpa celulósica, na forma das suspensões aquosas com as fibras individualizadas, de madeira ou não madeira tais como a palha, sisal, cana-de-açúcar (bagaço) e o bambu. O branqueamento aumenta a capacidade do papel em receber imagens impressas ou escritas, o que aumenta sua utilidade. Igualmente eleva o grau de purificação da polpa, desse modo, estendendo sua aplicação, aumentando sua estabilidade, e realçando algumas de suas propriedades. O branqueamento é igualmente eficaz em remover as partículas não desejadas que contaminam fibras da polpa (REEVE, 1996).

O principal objetivo do branqueamento é reduzir ou remover os constituintes da celulose (*sic*) que possam causar coloração ou amarelecimento. A simplicidade desta afirmativa esconde a complexidade das ações envolvidas, pois para que isto ocorra, além da obtenção de uma alvura estável, as características da polpa devem ser preservadas, por exemplo, resistência e opacidade (MALLET, 1992).

O branqueamento com remoção da lignina pode ser considerado em um sentido como uma continuação dos processos de polpação química. Com o objetivo de tornar as fibras facilmente separáveis, o cozimento busca a remoção da lignina da madeira com dissolução mínima dos componentes dos carboidratos, o que, por

sua vez, é igualmente o objetivo do branqueamento das polpas. O branqueamento, sem dissolver a lignina, consome grandes quantidades de produtos químicos para cada ponto de alvura que se deseja incrementar. Além disso, a alvura de polpas de alto rendimento não pode ser elevada para níveis muito altos, mesmo quando um excesso de agente de branqueamento é aplicado (RAPSON, 1963).

As restrições ambientais e as demandas de mercado tem provocado o interesse na produção de polpas kraft sem o uso de compostos a base de cloro. Plantas de branqueamento comercial TCF aplicam oxigênio, ozônio e peróxido para produzir polpas com alvura de mercado, porém, estes produtos não são seletivos à lignina, assim como é o dióxido de cloro. Além disso, requerem cuidados na aplicação para a minimização das perdas de resistência das polpas (VAN LIEROP *et al.*, 1997).

Neste contexto, o uso de oxigênio é atrativo pelas seguintes vantagens: é fácil de transportar e manusear, não é sensível aos aumentos de custos de energia e, principalmente, não produz danos ao meio ambiente. Uma desvantagem da aplicação de oxigênio é a limitada deslignificação e a baixa seletividade, que pode elevar a degradação da polpa (GELLERSTEDT e LINDFORS, 1987)

2.1. Histórico da utilização do oxigênio

A primeira instalação industrial ocorreu na África do Sul em 1971 (DE SOUZA *et al.*, 2002; BOUCHARD *et al.*, 2003). Na década seguinte, o uso do oxigênio em estágios de extração alcalina começou a ser comercializado (REEVE, 1996). Desde 1980 ocorreu a rápida implementação do estágio de extração alcalina reforçada com oxigênio (BERRY, 1996).

A motivação para a aplicação do oxigênio na deslignificação tem se alterado através dos anos. Nos anos 70 as forças motrizes eram a necessidade de fechamento de circuito de águas de lavagem e recuperação para a redução de custos. Após essa fase, a demanda em reduzir a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e a cor dos efluentes. Recentemente, as legislações ambientais de controle de dioxinas, AOX, cor e DQO (Demanda Química de Oxigênio). Muitas plantas que necessitariam de um sistema de tratamento secundário dos efluentes

encontraram, na deslignificação com oxigênio, uma maneira conveniente para solucionar este problema. As dioxinas já não causam impactos, porém, o controle ambiental exige níveis baixos de AOX, cor e descarga de DQO. Atualmente, a maior pressão é a demanda ambiental por polpa ECF e o significativo mercado das polpas TCF (CARTER *et al.*, 1997).

A partir dos anos 90, as pressões de mercado estimularam o desenvolvimento de seqüências de branqueamento sem o uso de cloro. O chamado processo ECF, livre de cloro elementar, através da completa substituição do cloro pelo dióxido de cloro, se desenvolveu rapidamente, tornando-se a tecnologia de branqueamento dominante, inicialmente na Suécia e Canadá. Em seguida, se desenvolveram os processos sem a presença de cloro como componente, denominado TCF. Os desenvolvimentos do peróxido de hidrogênio e ozônio foram necessários como componentes dessa nova tecnologia (REEVE, 1996).

A deslignificação com oxigênio tem se tornado uma tecnologia importante no século XXI. A aplicação de um estágio de oxigênio nos processos ECF (*elemental chlorine free*) e TCF (*totally chlorine free*) pode reduzir significativamente as emissões de componentes organoclorados, DBO e DQO nos efluentes. Um ou dois estágios de deslignificação com oxigênio são comercialmente disponíveis. O maior desafio do oxigênio é a baixa seletividade do processo e, comercialmente, a deslignificação é limitada a 50% aproximadamente. Melhorias nas técnicas de processamento são continuamente desenvolvidas para incrementar a seletividade e reduzir as perdas da resistência da polpa. Também, é bem conhecido que a aplicação de oxigênio em polpas de kappa elevado pode elevar o rendimento da polpa (AGARWAL *et al.*, 1999).

2.2. Estrutura da lignina em polpas

A lignina nativa é um polímero derivado de unidades do álcool coniferílico (coníferas) ou mistura de álcool coniferílico e sinapílico (folhosas). O modo de polimerização dessas unidades, dentro da parede celular, forma um polímero com ramificação heterogênea em que as unidades de fenil-propano são ligadas através de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio (GELLERSTEDT, 1996).

Nos processos alcalinos de dissolução da lignina (ex. processo kraft), o número e o tipo de ligações que conectam as unidades de fenil-propano são particularmente importantes, porque estas são as únicas que, por clivagem, possibilitam a fragmentação do polímero lignina. A eficiente quebra dessas ligações constitui a reação mais importante durante a polpação química. (GELLERSTEDT, 1996)

Durante os processos biossintéticos da lignina, reações de condensação intra e inter molecular levam à formação de novas ligações carbono-carbono entre cadeias adjacentes. Além disso, alguns grupos das extremidades da molécula são convertidos em grupos carbonilo, que incrementam a reatividade e a absorção de luz, uma característica dos grupos que contém essas estruturas. Do ponto de vista da reatividade, a funcionalidade mais importante da lignina é o grupo da hidroxila fenólica livre (FIGURA 1). Na maioria das reações químicas da lignina, as unidades fenólicas do fenil-propano são atacadas preferencialmente (GELLERSTEDT, 1996).

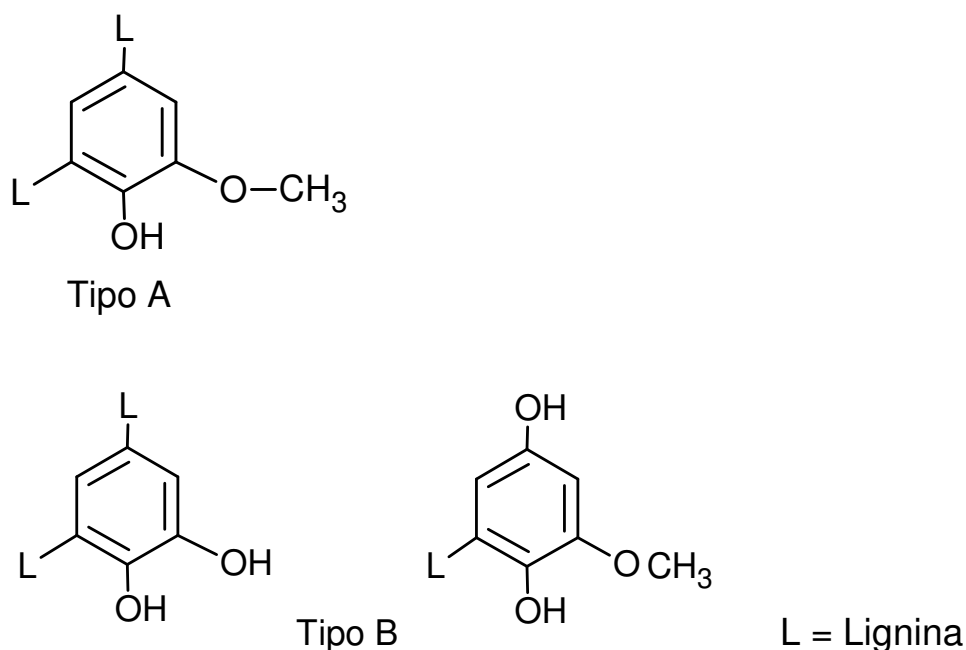


FIGURA 1 - TIPOS DE ESTRUTURAS FENÓLICAS NA LIGNINA (GELLERSTEDT, 1996).

Alguns grupos formados na parte fenólica da lignina como catecol e grupos hidroquinona, tem importância técnica, pois podem facilmente se converterem em estruturas quinonas em presença de oxigênio, e constituem estruturas potencialmente cromóforas (FIGURA 2) (GELLERSTEDT, 1996).

O amarelecimento que ocorre em muitas espécies de polpa pode ser atribuído aos grupos coniferaldeído terminais na lignina (FIGURA 2). A absorção da luz por estas estruturas se estende na região do azul do espectro visível, acima de 400 nm, resultando na emissão da luz amarela. Estruturas coniferaldeído foram estimadas em 4/100 unidades fenil-propano. Polpas kraft não branqueadas de coníferas contêm, aproximadamente, 3% – 5% de lignina, correspondendo a um número kappa de 20 - 33. O modo predominante de remoção da lignina é através de oxidação. Em tal processo, grupos ácidos são formados que aumentam a solubilidade da lignina em água ao induzir, simultaneamente, o rompimento de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio (GELLERSTEDT, 1996).

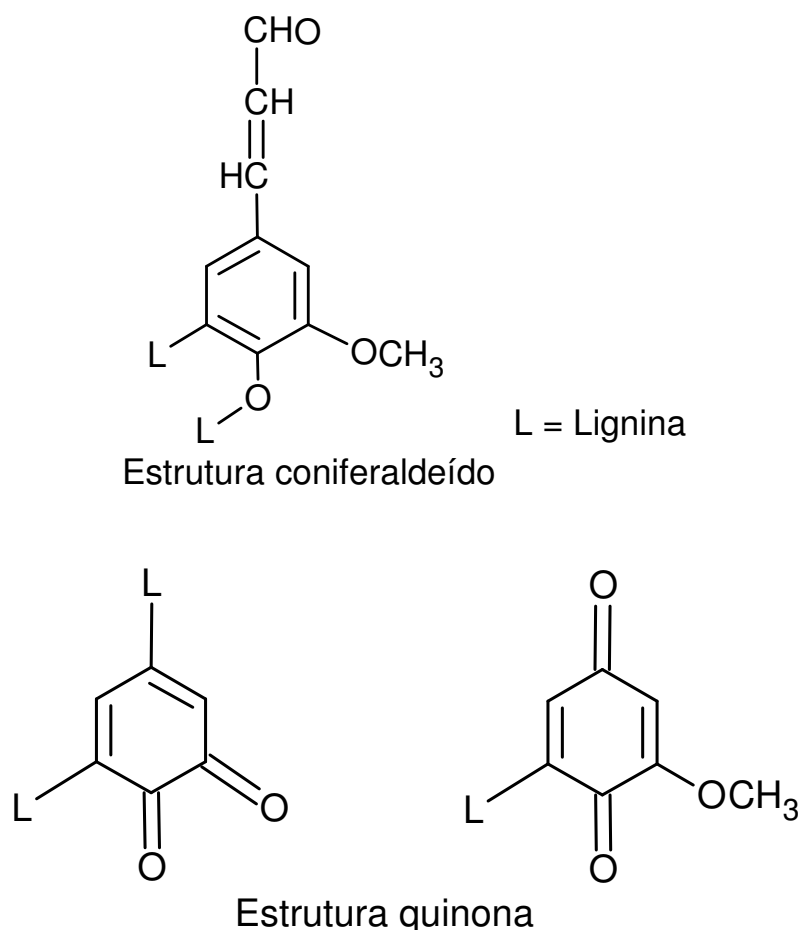


FIGURA 2 - ESTRUTURAS CROMÓFORAS NA LIGNINA NATIVA (GELLERSTEDT, 1996)

2.3. Deslignificação com oxigênio

Agentes oxidantes aceitam elétrons e são reduzidos, as substâncias com que eles reagem perdem elétrons e são oxidadas. A capacidade oxidativa pode ser expressa em unidade de equivalentes de oxidação (OXE). O OXE é igual a um mol de elétrons transferido durante a oxidação. O QUADRO 1 apresenta a comparação entre oxigênio, cloro e dióxido de cloro. Uma aplicação típica desses reagentes em uma polpa de número kappa 30 representa 1700 OXE para cloro e dióxido e 3750 OXE para o oxigênio. Sob esse parâmetro, o oxigênio é menos eficiente na transferência de elétrons do que o cloro ou o dióxido de cloro (REEVE, 1996).

Agentes de branqueamento	Aplicação química^a (kg/ton de polpa)	Massa equivalente (g/Mol)	OXE / ton de polpa
Cloro	60	35,5	1700
Dióxido de cloro	23	13,5	1700
Oxigênio	30	8	3750

^a Polpa de conífera não branqueada, kappa = 30.

QUADRO 1 – EQUIVALENTES DE OXIDAÇÃO DE AGENTES DE BRANQUEAMENTO (REEVE, 1996)

Para obtenção do OXE calcula-se a massa molecular do composto, se determina a quantidade de elétrons transferida na reação do composto em questão; divide-se a massa molecular pelo número de elétrons transferidos, determinando-se o número de equivalentes do composto. O OXE é o produto da divisão da massa do composto em g, pelo número de equivalentes. Para se determinar o OXE da seqüência de branqueamento, basta multiplicar o OXE de cada composto pela carga aplicada (kg/t) em cada estágio (VENTORIM e COLODETTE, 2006).

A habilidade do oxigênio em tornar a lignina da polpa mais solúvel em solução aquosa de álcali é a chave para a deslignificação com oxigênio. A deslignificação com oxigênio consiste na reação da polpa com oxigênio e álcali (NaOH), e visa a remoção de fração da lignina remanescente após o cozimento e lavagem da polpa marrom (ALA-KAILA e REILAMA, 2001). ZOU *et al.* (2000) apresentam vários fatores que influenciam a operabilidade do estágio com oxigênio, sendo a carga de álcali e a temperatura os parâmetros que mais afetam a eficiência

do estágio, o tempo de reação e a pressão de oxigênio são fatores de menor importância.

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. Por outro lado, a eficiência da deslignificação com oxigênio é também muito influenciada pelas características da polpa marrom, e esta, por sua vez, dependem do tipo de madeira e das condições do processo de cozimento (ALA-KAILA e REILAMA, 2001).

A eficiência da deslignificação por oxigênio pode ser melhorada pela adequada otimização das variáveis operacionais do processo, que incluem tempo, temperatura, carga de álcali, carga de oxigênio, consistência, pressão de reação etc. (ARGYROPOULOS e LIU, 2000). ZOU *et al.* (2000) observaram que a taxa de deslignificação é diretamente proporcional ao aumento da carga de álcali, ocorrendo este aumento de forma mais linear até 2% de NaOH. A eficiência de deslignificação cresce, linearmente, com o aumento da temperatura.

2.4. Reações da lignina nos processos de polpação e branqueamento

As reações da lignina durante a polpação e o branqueamento, são divididas em duas categorias: 1) adições nucleofílicas, que envolvem os processos de polpação e as últimas fases do branqueamento, com degradação da lignina, e; 2) adições eletrofílicas, que iniciam os processos de branqueamento, com degradação da lignina (GIERER, 1982 a).

A deslignificação durante a polpação é devida, exclusivamente, a reações nucleofílicas. As reações da lignina durante o branqueamento com degradação são mais difíceis de compreender do que aquelas que ocorrem na polpação, por duas razões: 1) a característica estrutural da lignina residual, em muitos casos é essencialmente desconhecida, e; 2) as seqüências de branqueamento padrão incluem uma variedade de agentes eletrofílicos e nucleofílicos, que operam simultânea e sucessivamente. Entretanto, os processos de branqueamento convencional, através da degradação da lignina, apresentam um ponto em comum:

eles iniciam pelo ataque eletrofílico, nos centros com alta densidade de elétrons, e a formação de produtos intermediários (GIERER, 1982 b).

O oxigênio molecular, um di-radical em estado fundamental, é um eletrófilo que ataca sítios ricos em elétrons na lignina, como o núcleo fenólico. Oxigênio é um oxidante relativamente fraco. Conseqüentemente, para assegurar que as reações com a lignina ocorram, a um nível razoável, é necessário ativar a lignina, adicionando álcali para converter as hidroxilas fenólicas e enólicas em sua forma mais reativa de íons fenolato e enolato (DENCE, 1996).

No processo de auto-oxidação da lignina, o oxigênio é submetido a uma redução por etapas, em uma série de reações de transferência de um elétron, que conduzem à formação de um radical íon superóxido $O_2^{\cdot-}$, ânion hidroperóxido, HOO^{\cdot} , e radical hidroxila HO^{\cdot} , ou sua forma ionizada O_2^{2-} , dependendo do pH da reação. Estas espécies derivadas do oxigênio têm papéis significativos na degradação total da lignina nos tratamento de deslignificação com oxigênio (DENCE, 1996).

Estudos na deslignificação com oxigênio mostram que os grupos hidroxílicos fenólicos livres da macromolécula de lignina possuem importante papel. Sob condições fortemente alcalinas, esses grupos são convertidos em radicais fenóxi pelo ataque do oxigênio. Os radicais reagem com o oxigênio molecular, ânion superóxido ou hidroperóxido e resultam na fragmentação da lignina através da eliminação da cadeia lateral, abertura do anel aromático ou reações de desmetoxilação (FIGURA 3), que são dissolvidos no álcali e convertidos em DQO e íons carbonato (AGARWAL *et al.*, 1999).

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 (β -O-4) durante o cozimento kraft. A degradação e a dissolução da lignina, durante a deslignificação com oxigênio, ocorrem através de reações desta estrutura fenólica com os radicais hidroperóxido (HOO^{\cdot}) e superóxidos ($-O_2^{\cdot-}$) derivados do oxigênio. A reação do oxigênio com as estruturas fenólicas gera compostos intermediários, chamados de hidroperóxidos ciclohexadienonas, anteriormente inseridos na molécula de lignina (FIGURA 3). 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, 1987¹ citado por RABELO, 2006).

Durante a deslignificação com oxigênio diferentes reações podem ocorrer correspondentes aos diferentes sítios de ligações da molécula de lignina. Estruturas fenólicas com a cadeia lateral conjugada, como estilbeno e éter enol, reagem rapidamente. Porém, estruturas como propilguaiacol e ligações éter β -aril são mais resistentes (AGARWAL *et al.*, 1999).

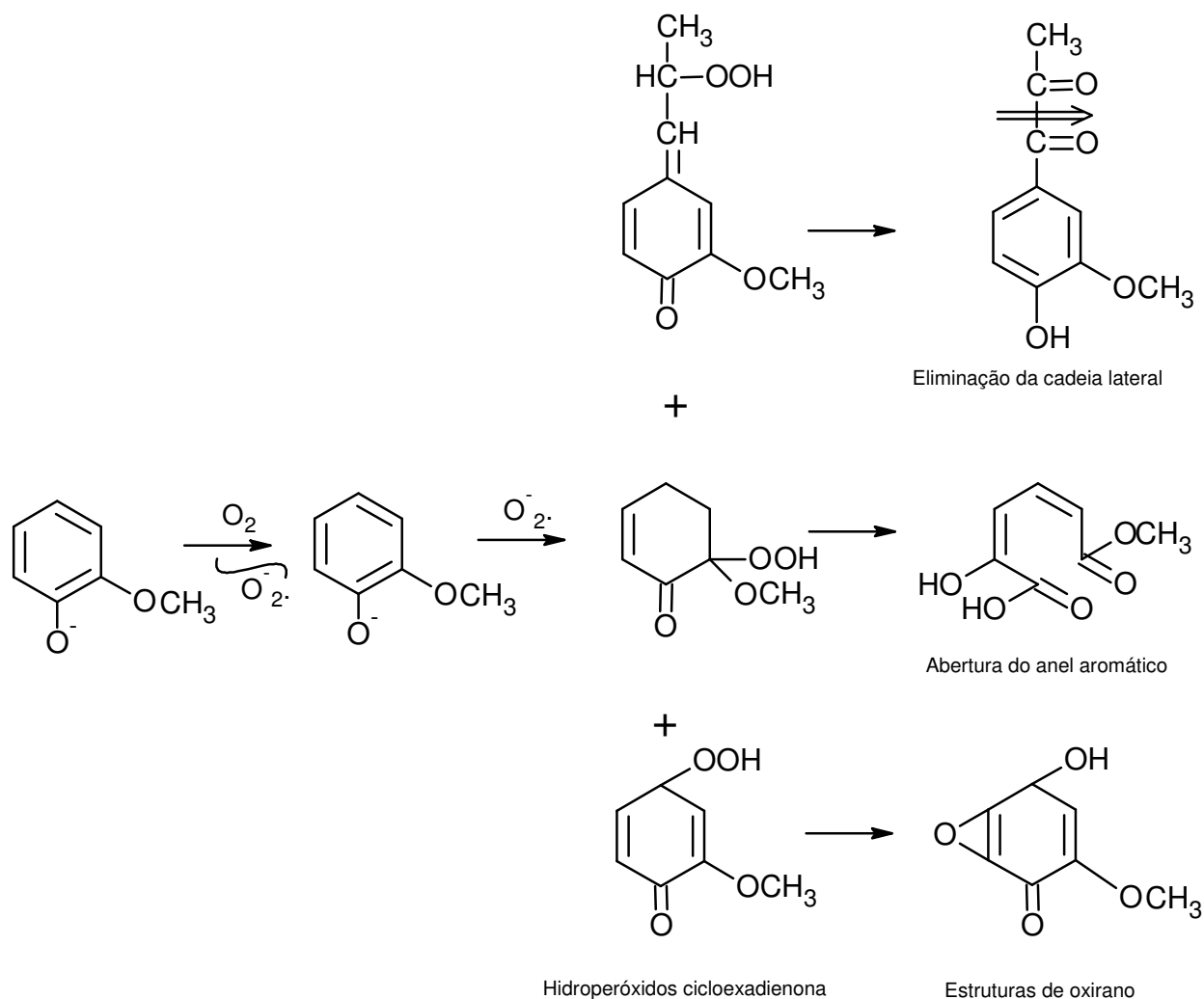


FIGURA 3 - MECANISMO DE DISSOLUÇÃO DA LIGNINA, DURANTE A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1987 CITADO POR RABELO, 2006).

¹ 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.

A remoção da lignina é monitorada através da redução do número kappa (ALA-KAILA e REILAMA, 2001). 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. Outros 50%-60% do número kappa são constituídos de lignina fenólica condensada e lignina não fenólica.

GIERER (1970) propôs que reações em que resíduos de fenolatos são oxidados por radicais fenólicos e radicais base no oxigênio convertem a lignina para hidroperóxidos orgânicos e ácido mucônico.

A procura pelas causas da inatividade da lignina, durante o estágio de deslignificação com oxigênio, foi focado recentemente nas estruturas aromáticas “condensadas”. Muitas dessas estruturas (difenilmetano, fenil-coumaril, 5-5 bifenila) foram determinadas, em vários estudos, como razoavelmente resistentes nas condições de deslignificação com oxigênio. GELLERSTEDT e LINDFORS (1987), ARGYROPOULOS e LIU (2000), MOE e RAGAUSKAS (1999), CHEN e LUCIA (2003) têm investigado as causas fundamentais dessas limitações que ocorrem durante as reações de deslignificação por oxigênio. Uma das conclusões obtidas desses estudos foi a importância do conhecimento de diversas estruturas, como as condensadas e as não-condensadas estruturas fenólicas. As não-condensadas parecem incentivar a deslignificação, enquanto que as condensadas tendem a ser mais resistentes.

Os tipos principais de estruturas da lignina são organizados com base a natureza da substituição nos núcleos do fenil, divididos geralmente em estruturas condensadas e não-condensadas (ADLER, 1977).

LUCIA *et al.* (2002) analisando pela técnica de C^{13} NMR observaram que polpas de kappa elevado apresentam elevada concentração de grupos metóxi, e com isso tendência de fácil remoção. GIERER (1970) relata que a grande quantidade de grupos com ligações β -O-4 torna a lignina suscetível a fragmentação, e conseqüente incremento do nível de grupos fenólicos, os quais facilitam a deslignificação com oxigênio (FIGURA 4).

LUCIA *et al.* (2002), relatam que a maior dificuldade na deslignificação com oxigênio de polpas com kappa mais baixo é devido à presença de estrutura difenilmetano (DPM), que aparecem 3 vezes mais nessas polpas, contribuindo para a inatividade da lignina. DPM são exemplos típicos de estruturas aromáticas condensadas, altamente resistentes à oxidação (FIGURA 5).

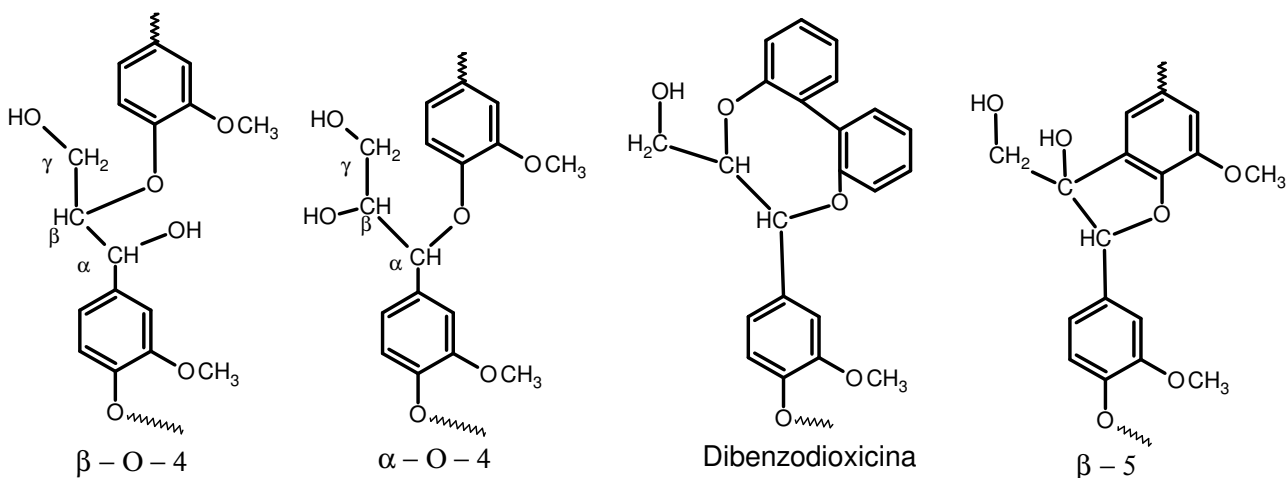


FIGURA 4 - ESTRUTURAS FENÓLICAS NÃO CONDENSADAS (LUCIA *ET AL.*, 2002)

DPM são unidades mais estáveis nas condições de degradação oxidativa e vão se acumulando gradualmente na lignina residual (LAI *et al.*, 1994). A fase inicial rápida é largamente atribuída a condensação de unidades originadas da lignina, provavelmente associadas às estruturas do tipo fenil-coumaril. As estruturas condensadas do tipo DPM são formadas durante a polpação kraft e são resistentes à degradação, tornando-se um fator que contribui para a fase lenta da deslignificação com oxigênio.

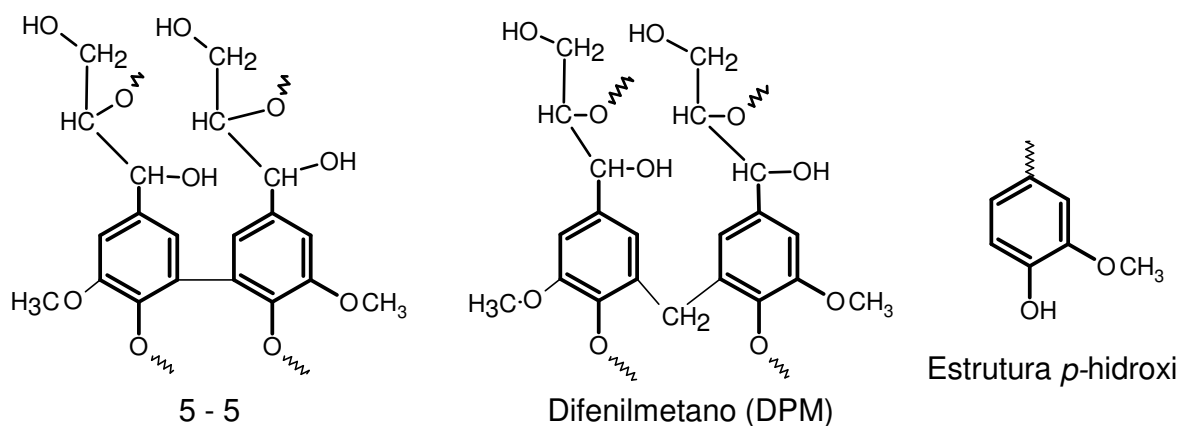


FIGURA 5 - ESTRUTURAS FENÓLICAS CONDENSADAS (LUCIA *ET AL.*, 2002)

As unidades hidroxilas fenólicas são conhecidas por serem os maiores sítios de ataque durante a deslignificação com oxigênio. Durante a polpação kraft, o total de hidroxilas fenólicas presente na lignina residual, continua aumentando na mesma proporção do aumento do grau da deslignificação. Esse aumento é atribuído à progressiva clivagem das ligações β -O-4. 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 da hidrofiliabilidade é benéfico para a remoção da lignina durante a lavagem da polpa (GELLERSTEDT e LINDFORS, 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. Essa fração de lignina condensada se apresenta resistente nas condições de deslignificação com oxigênio. Um mecanismo similar ocorre na lignina kraft de folhosas (FIGURA 6).

Polpas com elevado número kappa inicial apresentam grande fração de lignina “facilmente removível”, comparada com polpas com baixo kappa inicial. Experimentos confirmaram a hipótese que a eliminação desta lignina é a responsável pela deslignificação mais rápida na parte inicial da reação, enquanto que a parte da lignina mais difícil de remover (“stubborn lignin”) provoca a fase final lenta. Para que se consiga um elevado grau de deslignificação, sem afetar a resistência da polpa, é necessário desenvolver técnicas para que a “lignina teimosa” seja ativada e convertida em frações de fácil remoção (AGARWAL *et al.*, 1999).

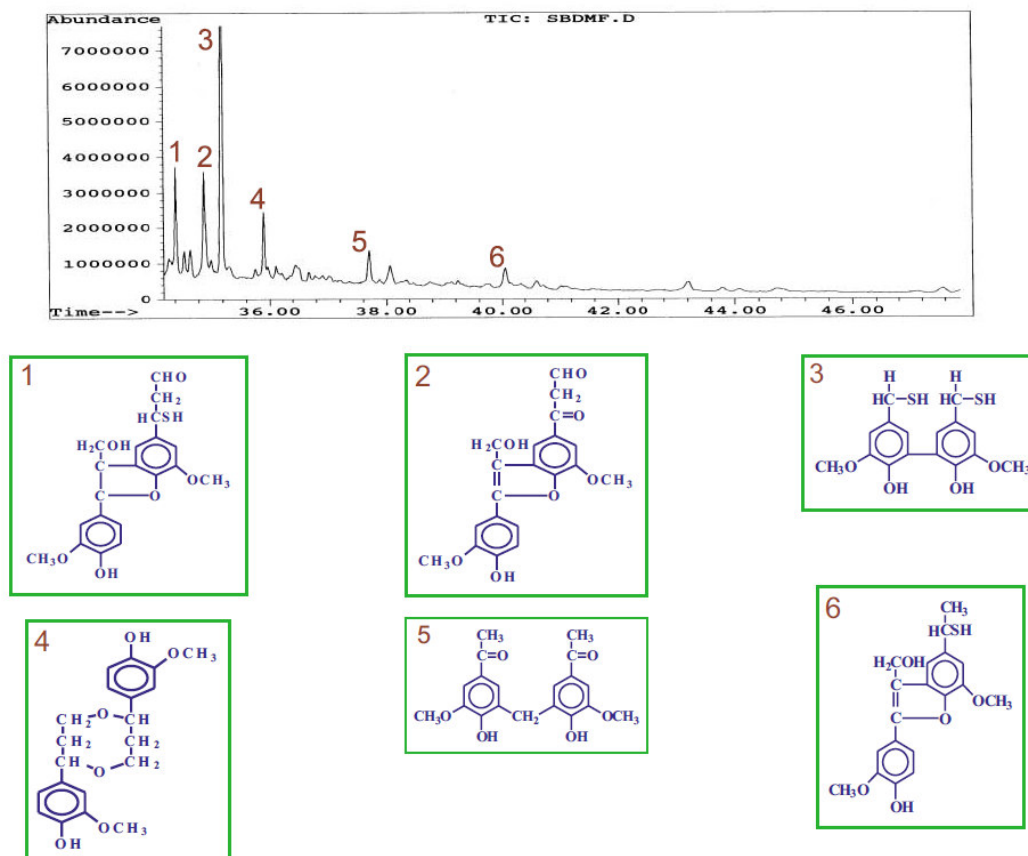


FIGURA 6 – ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA GASOSA DA LIGNINA RESIDUAL. AS REGIÕES MOSTRAM AS ESTRUTURAS DE LIGNINA CONDENSADA (ARGYROPOULOS, 2003)

Diversas espécies de oxigênio atuam sob as condições básicas da deslignificação com oxigênio, incluindo o dióxigênio, radical hidroxila e o radical ânion superóxido. As leituras precedentes a essa pesquisa, sugerem que os radicais hidroxila são as espécies principais responsáveis pela degradação dos carboidratos. Os resultados sugerem, fortemente, que os radicais hidroxila possam realizar a clivagem aleatória das cadeias de carboidratos pelo ataque em enlaces anoméricos, e que o mecanismo geralmente aceito para dano do radical hidroxila à celulose está incorreto (GUAY *et al.*, 2002).

Segundo EVTUGUIN e ROBERT (1997), a presença da estrutura do tipo ácido mucônico, em ligninas oxidadas de *Spruce*, foi confirmada através de métodos químicos analíticos e espectroscopia C¹³ NMR. Esta análise confirmou que as reações de oxidação abrem os anéis aromáticos entre os C3 – C4 sem a eliminação do grupo metóxi conjugado.

As estruturas do tipo ácido mucônico são conhecidas como intermediários em um grande número de processos oxidativos da lignina. Devido à sua elevada reatividade, especialmente em condições alcalinas, estas estruturas estão presentes em ligninas oxidadas em baixa quantidade. A clivagem oxidativa dos anéis aromáticos durante a deslignificação da madeira com oxigênio molecular é proposto como uma das rotas reativas na destruição da lignina (EVTUGUIN e ROBERT, 1997).

2.5. Cinética da deslignificação com oxigênio

A resposta da deslignificação é um fenômeno com uma lenta transferência de massa entre a fibra e a fase licor, através da formação de componentes novos e de mais fácil remoção durante a deslignificação com oxigênio (ALA-KAILA e REILAMA, 2001).

A extensão com que os produtos químicos aplicados são consumidos depende da cinética da reação química e do tempo de reação. Oxigênio e ozônio têm baixa solubilidade em água e devem ser aplicados nas suspensões de polpa diretamente na forma de gás (REEVE, 1996).

A deslignificação com oxigênio é um sistema heterogêneo, compreendendo fases sólida (fibras), líquida (água) e gasosa (oxigênio) e, dependendo das condições, a transferência do oxigênio pode limitar a taxa total da reação. O oxigênio precisa ser transferido do gás para a fase líquida e desta para a fase sólida (AGARWAL *et al.*, 1999).

Em médias consistências (12%), o gás deve ser finamente dispersado em uma fase líquida contínua, para prover área superficial suficiente e para que a transferência de massa ocorra (REEVE, 1996).

Temperatura e carga de álcali apresentam grande efeito na redução do número kappa, enquanto que o efeito da pressão não é particularmente grande (AGARWAL *et al.*, 1999). O pH tem grande efeito na maioria das reações de deslignificação e precisa ser controlado com a adição de álcali ou ácido, antes ou junto ao licor de branqueamento (REEVE, 1996).

AGARWAL *et al.* (1999) propuseram um modelo para a reação de deslignificação em um estágio, mantendo a ordem de reação elevada sobre o número:

$$-\frac{dk}{dt} = k \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) [OH]^{0,92} p_{O_2}^{0,53} K^{7,7}$$

Onde:

K = número kappa

t = tempo, min

k = constantes cinéticas

Ea = energia de ativação, kJ/kmol

R = constante de gás, 8314 kJ/kmol.K

T = temperatura, K

[OH] = concentração de álcali, g/L

PO₂ = pressão parcial de oxigênio, kPa

ZOU *et al.* (2000) apresentaram a 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-carboidratos, de baixa reatividade, na polpa marrom.

2.6. Eficiência da deslignificação com oxigênio

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 da reação (FIGURA 7). Sob condições extremas dessas variáveis (140 °C / 80 min), utilizando-se polpa kraft de coníferas, observou-se uma redução de, aproximadamente, 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%.

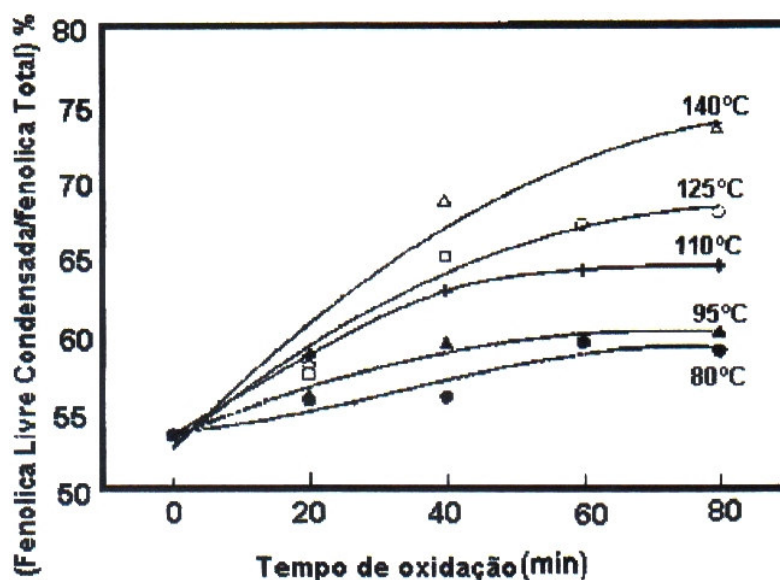


FIGURA 7 - RAZÃO ENTRE A QUANTIDADE DE LIGNINA FENÓLICA LIVRE CONDENSADA EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE LIGNINA FENÓLICA TOTAL, APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO (ARGYROPOULOS E LIU, 2000)

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 8, observa-se este comportamento para deslignificação de polpa kraft de coníferas. 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 °C para 110 °C (MCDONOUGH, 1996).

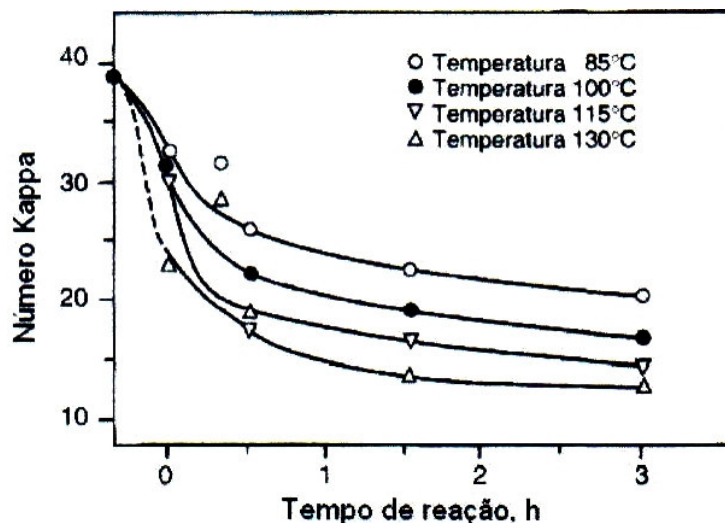


FIGURA 8 - EFEITO DA TEMPERATURA NA TAXA DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO, EM POLPA KRAFT DE CONÍFERAS (MCDONOUGH, 1996)

A uma concentração fixa de álcali, o número kappa apresenta redução com o aumento do tempo de reação. Com o aumento a carga de álcali aplicada, o número kappa continua decaindo, acelerando a deslignificação e a degradação da celulose, devido à redução dos níveis de viscosidade da polpa (FIGURAS 9 e 10) (MCDONOUGH, 1996).

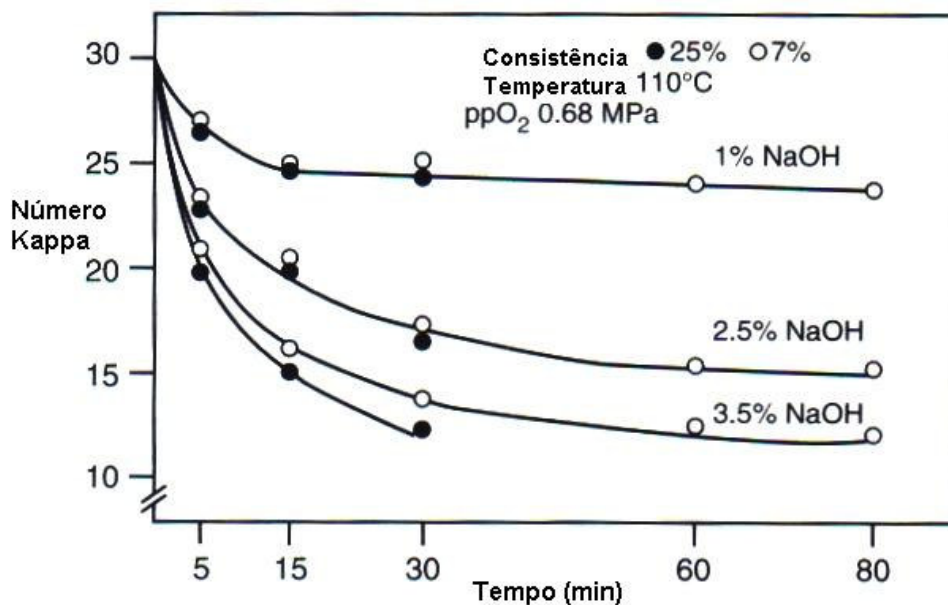


FIGURA 9 - EFEITO DO TEMPO, CARGA DE ÁLCALI E CONSISTÊNCIA DA POLPA EM RELAÇÃO AO NÚMERO KAPPA DE POLPA KRAFT DE CONÍFERA (MCDONOUGH, 1996)

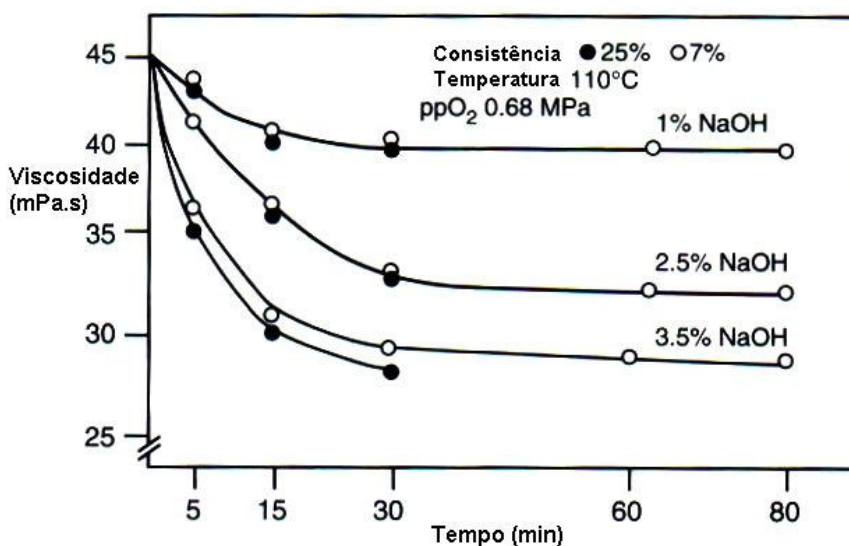


FIGURA 10 - EFEITO DO TEMPO, CARGA DE ÁLCALI E CONSISTÊNCIA EM RELAÇÃO À VISCOSIDADE EM POLPA KRAFT DE CONÍFERAS (MCDONOUGH, 1996)

2.7. Seqüência da deslignificação por oxigênio

O complexo processo de oxidação, que ocorre no branqueamento com oxigênio no reator, inclui reações na cadeia envolvendo uma variedade de compostos orgânicos derivados da lignina e carboidratos. A FIGURA 11 mostra as etapas de inicialização, propagação e finalização. O oxigênio, em estado normal, é um fraco agente oxidante, que necessita um catalisador de reação, como o aumento da temperatura. No branqueamento com oxigênio, o substrato é ativado através das condições alcalinas que ionizam os grupos hidroxila fenólicos livres da lignina residual. Como resultado, surgem sítios aniônicos ricos em elétrons e vulneráveis ao ataque do oxigênio (MCDONOUGH, 1996).

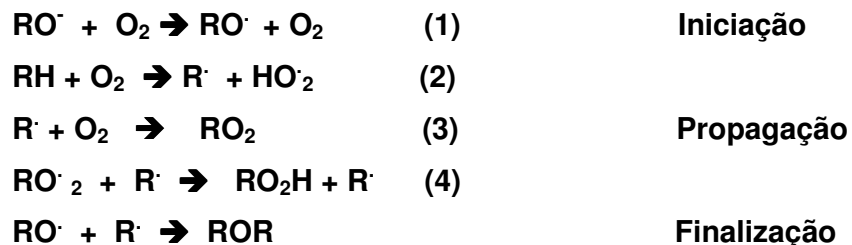


FIGURA 11 - ETAPAS DO MECANISMO DE BRANQUEAMENTO POR OXIGÊNIO (MCDONOUGH, 1996)

A lignina na polpa aparece em duas formas distintas, que diferem com respeito a facilidade de serem removidas pelo oxigênio. O primeiro tipo é removido nos primeiros 10 minutos, em uma primeira fase de reação rápida. A remoção do segundo tipo dependerá da proporção de lignina remanescente e do tempo de reação. Isso demonstra que, o conteúdo de lignina pode ser reduzido para qualquer valor desejado, pela continuidade da reação por tempo suficiente. Na prática, a reação prolongada é limitada pela disponibilidade de álcali. As taxas de remoção dos dois tipos de lignina se incrementam com o aumento da concentração de álcali, pressão parcial de oxigênio e temperatura (MCDONOUGH, 1996).

Os grupos hidroxílicos fenólicos livres apresentam importante papel nas reações da lignina com o oxigênio. Quando ionizados, pela adição de álcali, fornecem a elevada densidade de elétrons necessária para iniciar a reação com uma oxidação molecular relativamente fraca. Com a natural condição ácida dos grupos fenólicos, necessita fortes condições alcalinas para obter uma taxa de deslignificação apreciável. O passo inicial consiste na conversão do grupo fenólico ionizado para um radical fenil, com a perda de um único elétron, convertendo o oxigênio molecular em um radical ânion superóxido, ou um das muitas espécies de radicais presentes. O resultado é a ressonância híbrida da estrutura que forma o oxigênio fenólico em um dos diferentes átomos de carbono do anel aromático ou com o carbono β da cadeia lateral. Todas essas posições são sítios potenciais para o próximo passo da reação, a conversão para hidroperóxido (MCDONOUGH, 1996).

2.8. Reações do oxigênio com os carboidratos e extrativos

Os carboidratos são atacados, durante o curso da deslignificação com oxigênio, em maior proporção do que na cloração ou extração alcalina. Por isso, a deslignificação, usualmente, fica limitada em remover não mais do que a metade da lignina da polpa em todo o estágio de oxigênio (MCDONOUGH, 1996).

Os radicais hidroxila são os principais responsáveis pela degradação dos carboidratos durante a deslignificação com oxigênio (GUAY *et al.*, 2002). O autor pesquisou a degradação através da indução de radicais hidroxila com radiação de luz ultravioleta. E os resultados mostraram que os radicais hidroxila podem, simplesmente, abrir todo o enlace glicosídico das cadeias dos carboidratos (FIGURA

12). Uma maneira de reduzir a degradação é limitar, ou impedir, a formação de radicais de hidroxila.

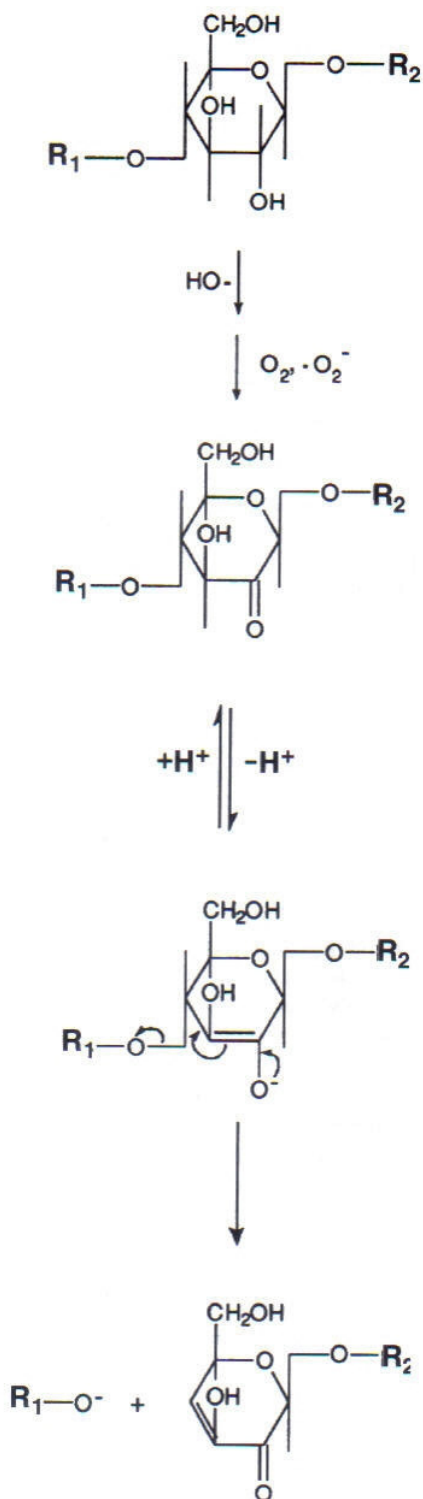


FIGURA 12 - OXIDAÇÃO E CLIVAGEM DA CADEIA DE CELULOSE PELO OXIGÊNIO (MCDONOUGH, 1996)

As reações de degradação da celulose podem ser divididas em duas categorias: 1) clivagem aleatória da cadeia, que podem ocorrer em qualquer ponto da cadeia molecular (FIGURA 12) e, 2) as reações nos extremos da cadeia, denominada “peeling” em que o final da cadeia é atacado e sucessivamente removido. As duas maneiras podem ocorrer durante a deslignificação com oxigênio, porém, a clivagem aleatória é mais significativa (MCDONOUGH, 1996).

A despolimerização da celulose não é a responsável direta por perdas de rendimento de carboidratos na deslignificação com oxigênio. Entretanto, o aparecimento de novos grupos terminais nas extremidades do polímero, provocado pela segmentação das ligações glicosídicas, causam a reação de *peeling* da cadeia de celulose (ou hemicelulose). A maioria das unidades terminais dos carboidratos das polpas kraft são grupos ácidos aldônicos (SJÖSTROM, 1993).

Ocorrem duas reações principais de degradação da celulose, nas condições de deslignificação com oxigênio. A primeira é a redução e rearranjo dos grupos terminais que provocam as reações de *peeling*. A segunda é a oxidação das ligações glicosídicas da molécula de celulose, que provocam o rompimento da cadeia e abrem mais sítios para reações de *peeling* (DE SOUZA *et al.*, 2002).

Se as regiões amorfas da celulose são atacadas, as reações de rompimento e *peeling* da cadeia reduzem a quantidade destas regiões e aumentam o grau relativo de cristalinidade. Ao mesmo tempo há, igualmente, a possibilidade que o rompimento aleatório da celulose ocorra nas cadeias acessíveis dentro das regiões cristalinas (DE SOUZA *et al.*, 2002). Estes autores, ao determinarem a cristalinidade da celulose através da difração com raios X, descreveram que na deslignificação com oxigênio, ocorre uma elevação inicial da cristalinidade nos primeiros 15 minutos, provavelmente devido a remoção de regiões amorfas pela reação de *peeling* alcalino. Na segunda etapa (30 min) ocorreu redução da cristalinidade provocada pela ação de radicais ao desordenar a superfície da celulose. Na terceira e última etapa, resultou em lento incremento da cristalinidade pela lenta remoção de regiões amorfas, sendo esta etapa independente do oxigênio.

Os extrativos contêm substâncias como terebentina, resinas e *tall-oil*. A maioria dos extrativos é retirada durante a polpação química, porém, alguma quantidade pode permanecer na polpa na forma de “*pitch*”, e provocar problemas no processo (REEVE, 1996).

Em relação aos efeitos de componentes resiníferos da madeira, na deslignificação com oxigênio, pouco se conhece. Em princípio, existem muitos componentes que são insaturados, com duplas ligações, que podem reagir com oxigênio e outros radicais livres formados durante a reação. Alguns estudos sugerem que o oxigênio não tem capacidade de penetrar na resina da madeira, e como resultado, a composição desses componentes permaneceria inalterada (BOUCHARD *et al.*, 2003). Os mesmos autores sugerem que na etapa de lavagem pós-oxigênio pode ocorrer retirada de resina, devido a dissolução e dispersão dos extrativos durante a deslignificação alcalina. Esse fenômeno foi observado na produção de polpas com certas espécies que contêm resinas que não são facilmente removidas no digestor e na lavagem da polpa marrom. A deslignificação com oxigênio reduziu em 30% os extrativos DCM (extraídos com diclorometano) contidos na polpa.

2.9. Peróxido de hidrogênio como agente de branqueamento

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem se tornado essencial nos sistemas de branqueamento da polpa kraft. O uso melhora a eficiência do branqueamento livre de cloro elementar e é especialmente importante nas plantas que tem limitação na capacidade de uso de dióxido de cloro. Além disso, pode ser usado no estágio de extração alcalina, peróxido pressurizado e a alta temperatura (VAN LIEROP *et al.*, 2000).

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 (RABELO, 2006).

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existem, sendo superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; através de catálise, H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxila ($\bullet OH$) com reatividade inferior apenas a do flúor. Listando-se os oxidantes mais poderosos e associando-os aos seus respectivos potenciais padrão (em V), tem-se: flúor (3,0), radical hidroxila (2,8), ozônio (2,1), peróxido de hidrogênio (1,77), permanganato de potássio (1,7), dióxido

de cloro (1,5) e cloro (1,4). Além de agente oxidante ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, 1,77 V) o peróxido de hidrogênio pode também ser empregado como agente redutor ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$, -0,15 V)^{1,2} (MATTOS *et al.*, 2003).

Durante o branqueamento, o peróxido de hidrogênio gera, em meio alcalino, o ânion hidroperóxido (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 13) (GIERER, 1982 b).

Segundo GELLERSTEDT *et al.* (1999), 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 C 1 do anel aromático degradado.

No branqueamento com peróxido, dois modos de reação podem ser previstos, a eliminação de cromóforos (estruturas carbonilas conjugadas) e a oxidação de grupos de álcool benzil. Ambas as reações resultarão em lignina com estrutura modificada, em que parte dos anéis aromáticos foi oxidada (LI *et al.*, 2000).

O peróxido de hidrogênio pode atuar no branqueamento químico de polpas de duas maneiras. Primeiro, como agente de branqueamento verdadeiro, pela ação específica e eficiente dos grupos carbonila e carbonila conjugados, o ânion hidroperóxido pode destruir muitos grupos cromóforos presentes na polpa, inclusive aqueles gerados em estágios prévios, pela aplicação de outros reagentes químicos. Cloro, dióxido de cloro e oxigênio formam grupos quinonas. Por eliminar esses grupos, o peróxido é, geralmente, aplicado na extração alcalina, ou no final da seqüência. A segunda maneira de ação do peróxido, é como agente de deslignificação. Em temperaturas acima de 80 °C, o peróxido de hidrogênio começa a ter ação efetiva em polpas não branqueadas ou deslignificadas com oxigênio. A adição simultânea de oxigênio e de peróxido é uma alternativa, embora menos eficiente em relação à alvura (LACHENAL, 1996).

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 sua estrutura e diminuindo suas propriedades físicas. As reações de decomposição são catalisadas por metais de transição tais como Mn, Cu e Fe (COLODETTE *et al.*, 1988).

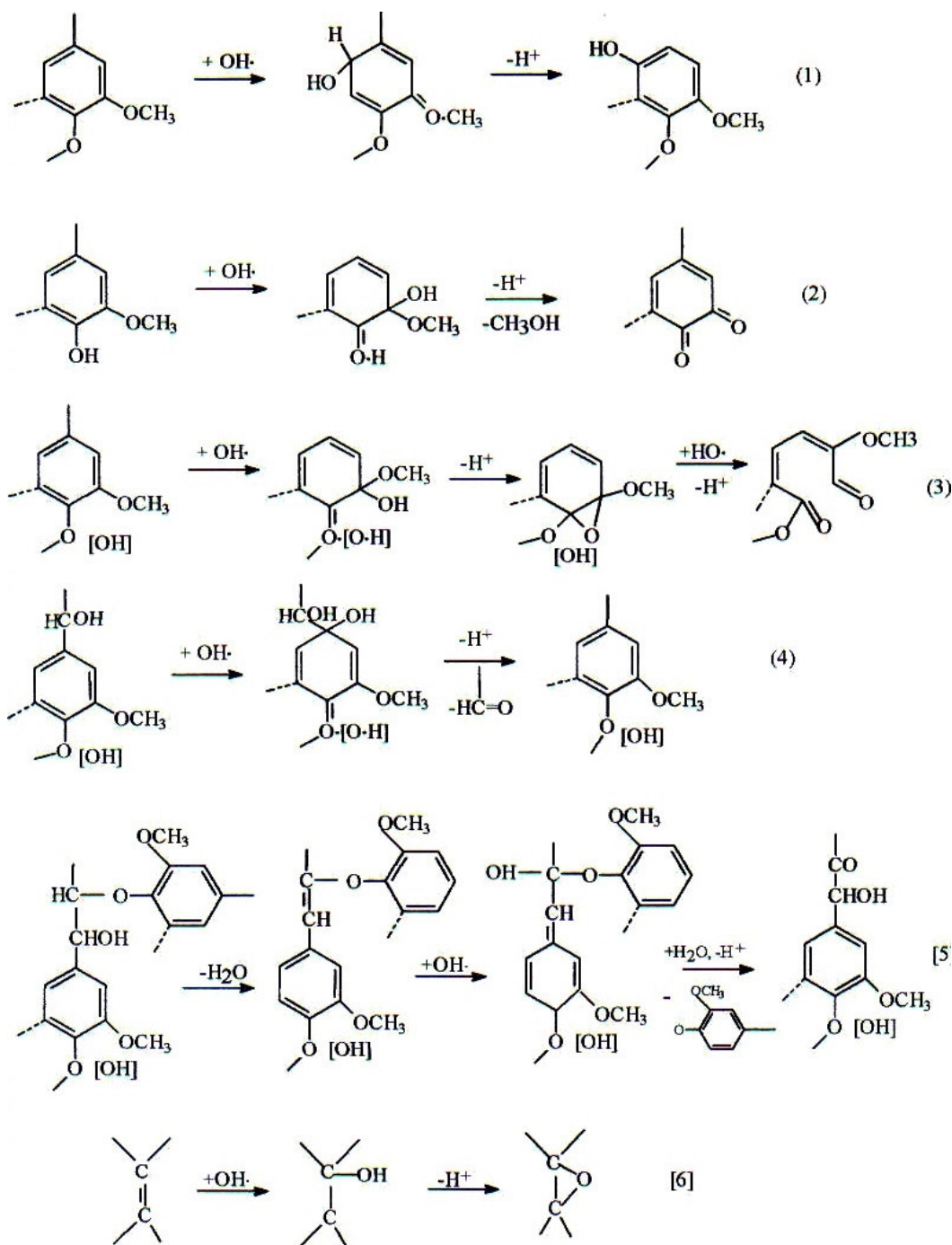
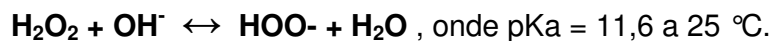


FIGURA 13 - REAÇÕES DO ÍON HIDROXILA, DERIVADO DE PEROXIÁCIDOS, COM A LIGNINA: (1) HIDROXILAÇÃO DO ANEL AROMÁTICO; (2) DESMETILAÇÃO OXIDATIVA; (3) ABERTURA OXIDATIVA DO ANEL; (4) DESLOCAMENTO DA CADEIA LATERAL; (5) CLIVAGEM DA LIGAÇÃO ÉTER β -O-4; (6) EPOXIDAÇÃO (GIERER, 1982 B)

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 de deslignificação com oxigênio, ou no último estágio da seqüência de branqueamento. Porém, eles têm sido também avaliados como um estágio de ativação entre os estágios de um processo de oxigênio em duplo estágio (RABELO, 2006).

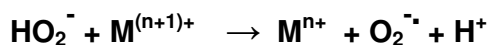
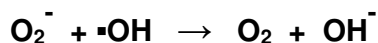
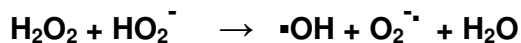
Os peroxiácidos reagem no branqueamento de forma eletrofílica, oxidando ligninas fenólicas e não fenólicas. Nesta reação eletrofílica, o anel aromático é hidroxilado através do deslocamento de prótons ou grupos alquilas. Outra reação eletrofílica leva à formação de *o*-quinonas, através da desmetoxilação e dealcoilação (GIERER, 1982 b).

A ação do peróxido alcalino, como agente de branqueamento, é explicada pelas reações do ânion hidroperóxido HOO^- , formado em meio alcalino, de acordo com a equação de equilíbrio (LACHENAL, 1996):



Este ânion é considerado como a principal espécie ativa envolvida na eliminação de cromóforos da estrutura da lignina, particularmente das estruturas carbonila conjugadas. A decomposição dos produtos de peróxido de hidrogênio em meio alcalino provoca a oxidação da lignina com a introdução de grupos hidrofílicos (carboxilas), clivagem das ligações entre as unidades e conseqüente dissolução da lignina (LACHENAL 1996).

A decomposição do peróxido de hidrogênio alcalino, para radicais hidroxila e ânions superóxido, ocorre na presença, bem como na ausência, de metais de transição (LACHENAL, 1996):



Comparando-se o peróxido com a deslignificação com oxigênio convencional, verifica-se que a alvura é maior e o valor da viscosidade menor com peróxido do que com oxigênio, em polpas com o mesmo conteúdo de lignina residual (LACHENAL, 1996).

2.10. Aditivos na deslignificação por oxigênio

COLODETTE *et al.* (1993) relataram que súbita diminuição da viscosidade em temperaturas acima de 100 °C, na ausência de aditivos, pode ser atribuída a presença de radicais livres oriundos da desproporcionabilidade dos hidroperóxidos, em temperaturas acima de 110 - 120 °C. Alcoóis, como o metanol e etanol, agem como sequestrantes de radicais livres, reduzindo a diminuição de viscosidade da polpa. O magnésio se mostra bastante efetivo na proteção da viscosidade durante a deslignificação com oxigênio de polpa kraft de fibra longa.

O sulfato de magnésio é um produto químico disponível na forma cristalina hidratada ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Este sal estabiliza soluções do peróxido, inibindo os efeitos catalíticos dos traços de metais, em particular ferro, cobre e manganês, que estão geralmente presentes na madeira e na água do processo. Em alguns casos onde a estabilidade adicional na operação é desejável, uma pequena quantidade de sulfato de magnésio pode ser adicionada diretamente ao estoque antes que esteja misturado com o licor de branqueamento (HOLLADAY e SOLARI, 1963).

Na produção de polpa de folhosas, em um digestor contínuo Kamy[®], foi instalado um estágio de deslignificação com oxigênio a média consistência, para reduzir o número kappa da polpa e tornar mais fácil de ser branqueada, e foi utilizado um inibidor de magnésio para impedir a degradação da polpa durante a reação do oxigênio. Após duas semanas da operação, o uso do inibidor de sulfato de magnésio foi interrompido, pois nenhuma mudança em propriedades físicas foi percebida (ENZ e EMMERLING, 1987).

CHEN e LUCIA (2003) investigaram o efeito do sulfato de magnésio e do fenol como aditivos da deslignificação com oxigênio. As conclusões foram que $MgSO_4$ e o fenol podem retardar a taxa da clivagem da cadeia da celulose, mas o efeito de $MgSO_4$ foi maior do que aquele do fenol. O fenol, sozinho, não pode

melhorar a seletividade do processo de deslignificação com oxigênio, visto que $MgSO_4$ pode diminuir a taxa da quebra da cadeia da celulose e aumentar a seletividade. Esta propriedade foi mais elevada quando uma mistura de $MgSO_4$ e fenol foi usada. O efeito protetor de vários aditivos foi sinérgico, mas seu efeito de retardamento na deslignificação não foi. De qualquer maneira, uma mistura dos aditivos parece ser melhor do que um agente individual.

2.11. Metais de transição presentes na polpa

O tipo e concentração de íons metálicos, presentes na madeira e na polpa, também contribuem para um comportamento diferenciado durante o processo de branqueamento, especialmente quando são utilizados reagentes derivados do oxigênio. Os metais também podem ser adsorvidos pela polpa, através da água de processo, dos reagentes e do contato com os equipamentos utilizados na sua produção. Os íons metálicos podem estar presentes na polpa, associados aos ácidos hexenurônicos, através de forças coulômbicas e químicas, principalmente, devido à presença da dupla ligação no anel desses ácidos, que favorece a sua capacidade quelante. A remoção desses grupos ácidos reduz a afinidade da polpa por íons metálicos, permitindo a redução do consumo de reagentes e da quantidade de agentes quelantes usados (BRASILEIRO *et al.*, 2001).

A decomposição do peróxido de hidrogênio, em condições alcalinas, é fortemente influenciada pela presença de substâncias inorgânicas específicas, que atuam como catalisadores ou estabilizadores. Entre os catalisadores, metais de transição como Fe, Cu e Mn tem sido estudados. Por outro lado, sais de magnésio e silicato de sódio são estabilizadores bem conhecidos. Alguns estudos afirmam que a chave da deslignificação ótima, com peróxido, é o controle de metais antes do tratamento da polpa com peróxido, de tal maneira que a concentração seja o mais baixa possível, mantendo-se os metais alcalino-terrosos (essencialmente o Mg). (LACHENAL, 1996).

Os íons magnésio, por sua vez, são benéficos para os estágios de peróxido de hidrogênio. Muitos mecanismos já foram postulados para explicar o seu efeito, mas o mais difundido é o de que os íons magnésio formam complexos estáveis com

os íons metálicos, prevenindo as reações entre os metais de transição e os reagentes de branqueamento. A baixa acidez dos estágios com peróxido pode levar, entretanto, à remoção de íons magnésio da polpa (BRASILEIRO *et al.*, 2001). O magnésio aplicado na polpa exerceu influência benéfica em relação a degradação de carboidratos, causado pela capacidade da polpa em seqüestrar íons metálicos, e essa função pode gerar radicais de peróxido de hidrogênio durante a deslignificação com oxigênio (LUCIA *et al.*, 2002).

YOKOYAMA *et al.* (1999) pesquisaram os mecanismos que fazem o magnésio inibir a degradação da celulose, os quais ainda não são totalmente entendidos. Em seus estudos, observaram que o ferro estimula a degradação do carboidrato utilizado como modelo, e que o efeito protetor pela adição do magnésio depende da relação entre Fe e Mg. Quando a relação (Mg/Fe) foi 2, mais carboidrato foi degradado em comparação à situação em que o magnésio não estava presente. Porém, quando a relação (Mg/Fe) foi 16, o carboidrato se degradou rapidamente.

LUCIA *et al.* (2002), apresentaram a presença de metais nas polpas em polpas de kappa baixo (KB) e kappa alto (KA), com os seguintes valores: ferro - 18 ppm (KA) e 70 (KB); manganês - 57 (KA) e 33 (KB) e magnésio - 727 (KA) e 315 (KB). Segundo os autores, apesar de elevados, são valores dentro de ranges comuns para *Pinus taeda*.

O manganês é o metal que causa a maior parte dos problemas no branqueamento com peróxido de hidrogênio alcalino. Ele pode ser parcialmente removido da polpa por quelação, habitualmente com DTPA (ácido dietileno-triamino-pentacético) ou EDTA (ácido etileno-diamino-tetracético) (TAMMINEM *et al.*, 2007). Os autores relatam que, quando o Mn está presente em excesso, ele decompõe o peróxido já na solução externa, sem efeitos nocivos para a fibra.

A efetiva dissolução de manganês, durante a deslignificação com oxigênio, pode prover grandes benefícios no final das seqüências de branqueamento que não usam cloro. As condições do processo devem ser escolhidas para se conseguir elevada seletividade e efetiva remoção dos compostos com manganês (GEVERT *et al.*, 1997).

Outros estudos apontam que, nem todos os metais de transição são prejudiciais, e que a adição de manganês pode ser efetiva no retardo da degradação dos carboidratos. Logo, o perfil ideal da presença de metais não é conhecido

completamente. Assim mesmo, é reconhecido o efeito benéfico com o uso de um pré-tratamento com algum agente de quelação (LACHENAL, 1996).

ABBOT (1991), estudando polpas mecânicas concluiu que, a fonte de manganês (50 – 100 ppm) é derivada, em grande parte, da própria madeira, e que o ferro é introduzido, principalmente, durante a refinação.

LI *et al.* (2000) relatam que o ferro é o íon mais difícil de ser removido da polpa, tanto pelo tratamento com DTPA ou por lavagem ácida, devido a afinidade desse metal com as fibras, por exemplo, os espécies férricas formam complexos estáveis com a estrutura da lignina, fato que não ocorre com o manganês.

A decomposição catalítica do peróxido em meio alcalino pelos íons de manganês foi estudada por ABBOT (1991), em polpas mecânicas e concluiu que para Mn II a tendência de formar dímeros ocorre em condições ácidas, formando estruturas do tipo Mn-O-Mn.

2.11.1. Agentes de controle de metais

O conteúdo de elementos inorgânicos apresenta baixo percentual na polpa. Porém, traços de metais de transição podem influenciar nos processos de deslignificação e branqueamento. Metais afetam a branqueabilidade das polpas, através da formação de complexos cromóforos com os constituintes orgânicos, particularmente com fenóis, tais como a lignina. Metais de transição também interferem na deslignificação com oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio, catalisando a decomposição desses agentes oxidantes, e pela formação de radicais livres como o radical hidroxila, que degrada a polpa. Os metais estão presentes na madeira mas, também, podem ser introduzidos na polpa pela água do processo e por equipamentos. O QUADRO 2 apresenta os teores de metais de algumas polpas, tratadas ou não com DTPA (agente de remoção) (MINOR, 1996).

Polpa	Metal (ppm)			
	Mn	Fe	Cu	Mg
Mecânica – <i>Pinus taeda</i>				
Tratada DTPA	16	28	3	111
Não tratada	46	29	5	96
Kraft – <i>Pinus taeda</i>				
Tratada DTPA	6	37	24	329
Não tratada	20	49	66	465
Kraft comercial – <i>Pinus</i>				
Não tratada	73	33	1	

QUADRO 2 – TEORES DE METAIS EM POLPAS TRATADAS COM DTPA E NÃO TRATADA (MINOR, 1996)

Segundo VAN LIEROP *et al.* (1997), os estágios de deslignificação e branqueamento, com o uso de peróxido, melhoraram significativamente com a remoção de íons metálicos das polpas, com alguma quelação direta. O estágio de peróxido após a deslignificação com oxigênio e quelação em polpa de conífera, elevou a alvura em 82%. Os autores reportam que a eficiência da seqüência OQPZP pode ser incrementada com um estágio P a 110 °C e pressão de 0,5 MPa – 1 MPa, pelo tempo de 1 a 2 horas. O efeito benéfico pode ser obtido através do tratamento com algum agente de quelação. Por exemplo, o ácido etileno diamina tetracético (EDTA) tem melhores resultados entre pH 5 e 7. Após o tratamento com EDTA, não só a deslignificação com peróxido de hidrogênio melhora, mas o branqueamento é realçado e a degradação da celulose é menor.

AGNEMO (2002), estudando a aplicação de oxigênio em polpas kraft de coníferas, tratada com EDTA (0,4%), obteve polpa com 17,7 de kappa e 33,4 %ISO de alvura. Os teores de metais após o tratamento com EDTA foram Fe = 12 ppm, Mn = 4 ppm e Cu = 1,4 ppm. O mesmo autor, ao aplicar 100 ppm de molibdato, junto ao estágio de deslignificação, obteve polpa de kappa 11,9 em um pH de 5. Porém, é necessário retirar o molibdato do efluente antes de se misturar ao sistema de recuperação.

Segundo VAN LIEROP *et al.* (1997), ao pesquisarem polpas kraft de coníferas (27,3 kappa; 26,2 mPa.s), relataram que a aplicação de EDTA apresenta melhores resultados quando aplicado em pH entre 4 e 5.

LI *et al.* (2000), compararam dois métodos de controle de metais: a lavagem ácida e o uso de DTPA e EDTA no sistema de deslocamento dos íons, em condições de laboratório. Os pesquisadores relatam que a quantidade de Mn presente na polpa, após a aplicação de 0,36% de DTPA, foi reduzido de 142 para 29 ppm, enquanto que para o Fe, a redução foi de 132 para 75, com a mesma quantidade de quelante. Em outro experimento, a redução de manganês foi de 55 para 33 ppm (DTPA, 0,36%) e de 55 para 1,3 ppm (lavagem ácida, pH = 1,5). As reduções nos valores de ferro foram de 21 para 19 ppm (DTPA, 0,36%), e de 21 para 13 ppm (lavagem ácida, pH = 1,5).

LARISCH e DUFF (2000) alertam que os quelantes DTPA e EDTA podem provocar efeitos nocivos nos tratamentos de efluentes das plantas de branqueamento. Segundo os autores, os íons metálicos tem papel importante no metabolismo microbológico, e que pelo fato dos quelantes encapsularem esses metais, podem prejudicar os sistemas de tratamento biológicos de efluentes. Este efeito aumentará progressivamente, devido aos ciclos de águas mais fechados, o que aumentará a concentração de quelantes circulando no sistema.

2.12. Relação da lignina residual com o número kappa

O número kappa é o parâmetro mais usual nas plantas industriais e em trabalhos de laboratório para a determinação do conteúdo de lignina residual de polpas. Na prática, o número kappa é o principal parâmetro de controle da deslignificação com oxigênio, e referência para as seqüências de branqueamento e lavagem. O conteúdo de lignina deve ser mensurado durante as etapas de branqueamento, porém, devido à estrutura complexa e à quantidade relativamente baixa, é difícil de medir diretamente. Assim, o conteúdo de lignina residual relativo é determinado por métodos padronizados, através da reação de permanganato de potássio com a polpa (REEVE, 1996).

Número kappa é o consumo específico de permanganato (número de mL de 20 mmol/L de solução de permanganato de potássio consumido por 1 g de polpa base seca), em condições estritamente controladas e após correções regulamentadas (REEVE, 1996).

Nas condições padronizadas da prova de determinação do número kappa, as reações químicas começam com a adição de permanganato, que em contato com os anéis aromáticos, resultam na redução do permanganato para MnO_2 . Por conta das características estruturais únicas da lignina guaiacil (coníferas) ou guaiacil-siringil (folhosas), em média, 11 – 12 equivalentes de $KMnO_4$ são consumidos por cada unidade de fenil-propano, dando forma a base para a determinação quantitativa de lignina em polpas químicas não branqueadas. Em tais polpas, o número kappa é obtido através da soma das contribuições da lignina, ácidos hexeurônicos e outros componentes “não-lignina” (LI *et al.*, 2000).

A presença de ácidos hexenurônicos (HexA's) é mais comumente associada a polpas de espécies de fibra curta, como o *Eucalyptus*. Porém, segundo GELLERSTEDT e LI (1996) estes compostos também podem ser formados na polpação de coníferas. Avaliando a presença de HexA's, através do método HPLC, os autores relatam que em polpas não branqueadas de *Pinus* a presença de 14, 22 e 24 $\mu\text{Mol/g}$ polpa de HexA's, o que é equivalente a 1,2; 1,9 e 2,1 pontos de número kappa, respectivamente. Isso pode influenciar na determinação do número kappa, pois esses ácidos reagem com o permanganato, e são contados como lignina residual, provocando um erro de até 2 pontos de kappa.

Resultados experimentais em laboratório mostraram que uma lavagem eficiente da polpa é especialmente importante antes da determinação do número kappa. Reforçando a importância da lavagem nas plantas industriais para obter o melhor desempenho do processo de deslignificação alcalina com oxigênio (ALAKAILA e REILAMA, 2001).

Outro parâmetro fundamental para avaliação das polpas é o índice de alvura (*brightness*), que é a medida da reflectância da luz visível azul (comprimento de onda de 457 nm). O comportamento da luz difusa, que retorna a superfície, é dependente da probabilidade que ela tem para se dispersar e mudar de direção, antes de ser absorvida. As probabilidades de absorção e mudança de direção são denominadas k e s , onde o coeficiente de absorção (k) é proporcional a concentração de cromóforos e o coeficiente de dispersão (s) é determinado pelas dimensões da fibra e pelo grau de entrelaçamento entre elas. O valor de alvura e a relação entre os coeficientes k/s se relacionam através da equação de Kubelka-Munk (MENDEZ e ÁREA, 2007).

2.13. Outros efeitos na deslignificação por oxigênio

CARTER *et al.* (1997), analisaram 78 diferentes linhas de branqueamento que utilizavam oxigênio em seus processos e observaram que os níveis de deslignificação variavam de 28 a 67% em coníferas, com 47% de média, e de 29 a 55% em folhosas. As plantas que produzem ou planejam produzir polpas TCF, seja com ou sem ozônio, necessitam de baixo kappa inicial, o que pode ser provido pela deslignificação com oxigênio, com a seleção de operações de branqueamento mais econômicas.

Em sistemas com elevado nível de fechamento de circuitos, substâncias orgânicas, que são dissolvidas nos diferentes estágios de deslignificação, ficarão acumuladas no sistema. Isso pode provocar um efeito negativo no consumo de agentes de branqueamento e na qualidade da polpa. As conseqüências são o carregamento desses orgânicos, conhecido como “*carry-over*”. Um dos efeitos provocados é o retardo da deslignificação com oxigênio através da perda de seletividade do licor. Em seqüência ECF [D (EOP) D D], o *carry-over* aumentou o consumo de reagentes químicos. Em uma seqüência TCF (AZQP), após o estágio de deslignificação com oxigênio, o *carry-over* observado também elevou o consumo de reagentes (NIVELON *et al.*, 1997).

A lavagem da massa marrom é, em quase todas as fábricas, um ponto de gargalo do pré-branqueamento que pode ser melhorado. Quando a polpa escura é mal lavada, consome mais reagentes e não alcança as alvuras especificadas, registrando-se maior consumo de químicos nas etapas seguintes de branqueamento para a obtenção da alvura requerida (MILANEZ *et al.*, 2008).

A lavagem eficiente é um ponto crítico, conforme observaram TAMMINEM *et al.* (2007) ao aplicarem uma lavagem incompleta, após a quelação em polpa kraft de Bétula, encontraram valores de Mn de 39 ppm após o estágio A e 34 ppm após o estágio Q. Enquanto que na lavagem completa, o teor de Mn foi reduzido para 6 ppm no estágio A e 13 ppm no estágio Q.

Durante ou após cada etapa de branqueamento, a lignina quimicamente modificada é lavada, e as fibras saem com outra lignina residual, que se altera em menor extensão. Conseqüentemente, diversos estágios de branqueamento têm que ser empregados para remover completamente a lignina. Com oxidação contínua, a lignina residual torna-se progressivamente menos reativa, pois as estruturas de

maior reatividade como, por exemplo, as hidroxilas fenólicas livres ou com anel guaiacil não substituído, são atacadas e eliminadas nos primeiros estágios do branqueamento (GELLERSTEDT, 1996).

DANIELEWICZ e SLUSARSKA (2006) investigando a deslignificação com oxigênio, em polpas kraft de *Pinus* de kappa 68, concluíram que o processo é recomendado apenas para polpas com número kappa acima de 20. Além disso, ressaltam que a aplicação de um segundo estágio de deslignificação pode levar o kappa até 14 e 16, um ponto a partir do qual a polpa poderá ser completamente branqueada em apenas um estágio. Além disso, o incremento da alvura obtido no processo não é elevado, o que indica que permanece uma grande quantidade de estruturas cromóforas resistentes a deslignificação na polpa.

Algumas propriedades de polpas kraft obtidas do bambu, antes e depois da deslignificação por oxigênio, foram avaliadas por VU *et al.* (2004). Observou-se que o grau de deslignificação com a mesma carga do álcali, depende do kappa inicial. Para polpas com número kappa inicial entre 11 a 22, o grau de deslignificação foi entre 44 e 48% e os números kappa finais ficaram entre 6 e 12. Estes resultados indicaram que polpas kraft com kappa baixo podem igualmente ser deslignificadas por oxigênio. Para polpas com número do kappa entre 23 a 30, o grau de deslignificação ficou entre 36 e 44% e os números finais do kappa entre 13 e 19. Os resultados sugerem que a quantidade de lignina retirada, com somente um estágio de oxigênio, poderia ser reduzida a níveis baixos (número kappa 11-12).

GELLERSTEDT e LINDFORS (1987) realizaram deslignificação com oxigênio em polpas kraft e observaram os valores de número kappa. Ao variarem a carga de álcali: para 2% NaOH o kappa passou de 35,6 para 17,2, enquanto que com 4% de NaOH obtiveram kappa 11,4. Ao realizarem um pré-tratamento ácido, antes da deslignificação (2% H₂SO₄; 70 °C; 120 min.) obtiveram kappa 14,5 para polpa com 2% de álcali, comparada com o valor de 17,2 da polpa com a mesma carga de álcali e sem pré-tratamento.

DANIELEWICZ e SLUSARSKA (2006) investigando deslignificação com oxigênio, em polpas kraft de *Pinus* de kappa 68, alcançaram números kappa de 33, 24, 18 e 16, ao aplicarem as cargas de álcali de 4%, 6%, 8% e 9%, respectivamente, correspondendo a um nível máximo de 77% de deslignificação.

YANG *et al.* (1994) avaliando polpa kraft industrial de *Pinus*, com aplicação de xilanase, partindo de um número kappa de 41, viscosidade de 50,5 e alvura de 23,4, alcançaram com deslignificação com oxigênio e aplicação da enzima: 12; 18,4 e 33,6 de número kappa.

Capítulo 1

VARIAÇÃO DE PARÂMETROS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO DE POLPA KRAFT DE *PINUS*

RESUMO

A deslignificação com oxigênio é a remoção de lignina da polpa através da aplicação de elevada pressão de oxigênio, em condições alcalinas e baixa demanda de produtos químicos de branqueamento. Neste estudo, foi investigado a possibilidade de produzir polpas branqueáveis, a partir de amostras com elevado número kappa inicial (48) de polpa kraft de *Pinus*, através de deslignificação com oxigênio. Os experimentos de deslignificação com oxigênio foram conduzidos em um reator pressurizado com temperatura controlada e sob agitação constante. A polpa foi deslignificada com variação dos níveis de temperatura e carga de álcali. A aplicação do segundo estágio de oxigênio foi avaliada, além da influência do tipo de lavagem entre os estágios de O₂. As características da polpa, após a seqüência de um e dois estágios, além da relação com a quantidade de metais de transição presentes, foram relacionadas através de parâmetros técnicos (número kappa, viscosidade, alvura). A

temperatura exerceu maior influência sobre a deslignificação do que a carga de álcali. A polpa obteve significativa redução de kappa, porém, também foi degradada na reação. O segundo estágio de oxigênio não apresenta a mesma redução de kappa que o primeiro, mas em conjunto, o duplo estágio apresenta elevação da alvura final. O teor de metais da polpa foi elevado e sofre influência do processo de lavagem. A lavagem ácida retirou maior quantidade de metálicos do que somente a água destilada. A conclusão mais importante deste estudo foi que a polpa deslignificada com oxigênio apresenta valores reduzidos de número kappa em relação as condições iniciais, mostrando a capacidade de remoção de lignina através do oxigênio.

ABSTRACT

Oxygen delignification is intended to remove lignin from kraft pulp through application of oxygen high-pressure under alkaline conditions and low demand of bleaching chemical requirements (O_2). In this study was studied the possibility of producing easy bleachable pine kraft pulp with high kappa number (48) through its oxygen delignification. The oxygen delignification experiments were carried out in a pressurized reactor with controlled temperature under constant mixing. The pulp was delignificated varying the temperature levels and alkali charge. The second oxygen stage was evaluated and as well as the kind of pulp washed between O_2 stages. The characteristics of the pulp after the first and second stages, beyond the relationship with the amount of transition metals have been related through technician parameters (i.e. kappa number, viscosity, brightness). The temperature had more influence on the delignification than the alkali charge. The pulp showed high levels of kappa reduction; however, it was degraded in the reaction. The second oxygen stage did not present the same kappa reduction that first stage, but the double stage presents increase in the final brightness. The pulp metals profile was high level and the washing processes influenced it. The acid washed removed more metals than the distilled water bi itself. The most important conclusion of this study was that the delignification of pulp with oxygen presented lower kappa number related with the initial conditions; showing the capacity of lignin removal through the oxygen.

1. INTRODUÇÃO

O principal objetivo do branqueamento é reduzir ou remover os constituintes da polpa que possam causar coloração ou amarelecimento. A simplicidade desta afirmativa esconde a complexidade das ações envolvidas, pois para que isto ocorra, além da obtenção de uma alvura estável, as características da polpa devem ser preservadas, por exemplo, resistência e opacidade

Ao contrário dos processos de polpação química da madeira, que até hoje utilizam ainda, basicamente, a mesma tecnologia do início do século passado, o branqueamento das polpas vem se modificando rapidamente nos últimos vinte anos. Grande parte da força dessa mudança é por questões ambientais, o que provocou o surgimento, nos últimos anos, de novas legislações reguladoras dos processos contaminantes em consequência da nova consciência ecológica da sociedade. Esta preocupação com o meio ambiente, apoiada em novas leis, está pressionando as indústrias para que realizem mudanças, adaptações e melhorias em seus processos, com o objetivo de contar com procedimentos com menor impacto ambiental.

Em particular, a indústria papelreira tem sido, muitas vezes, motivo de controvérsias e é constantemente alvo de muita pressão, pelo estigma que carrega de ser uma manufatura poluidora e que consome grandes quantidade de água. Esta pressão exercida também tem contribuído para a busca de mudanças nos processos.

Com respeito às inovações promovidas pelas indústrias, as seqüências de branqueamento têm sido modificadas ao longo dos anos, pois são etapas que provocam a maior contaminação. Nos últimos anos, foi verificado o efeito negativo do uso do cloro como agente de branqueamento, e foram feitos esforços na redução da quantidade de efluentes gerados ou na eliminação total, através da recuperação dos reagentes. A recuperação demonstrou-se inviável, devido aos efeitos corrosivos que o cloro apresenta sobre os equipamentos. Mesmo assim, a necessidade em diminuir ou eliminar a formação de compostos organoclorados, durante as etapas de branqueamento, conduziram para a substituição total ou parcial do cloro pelo dióxido de cloro, além do maior uso de oxigênio e peróxido de hidrogênio, resultando no aparecimento de novos produtos no mercado, como as polpas ECF (*Elemental Chlorine Free*) e TCF (*Total Chlorine Free*).

Além dos motivos apresentados, o fechamento dos circuitos nas plantas de produção de celulose é uma realidade, o que obrigará a reciclagem dos efluentes através de um ciclo de recuperação. A recirculação completa é extremamente difícil, em seqüências que utilizam o cloro ou derivados, como é o caso das polpas produzidas pelo processo ECF. As polpas advindas dos processos TCF não utilizam produtos químicos derivados do cloro, eliminando, por conseqüência, as clorodioxinas e compostos organoclorados de seus efluentes.

A eliminação do cloro e derivados requer a utilização de outros agentes de branqueamento, como o oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio, muitas vezes com a necessidade da combinação de mais de um agente oxidante.

Duas alternativas importantes que possibilitam produzir polpa branqueada com elevada alvura são, o cozimento da madeira até baixos números kappa e a eficiente deslignificação com oxigênio da polpa resultante deste cozimento. O cozimento até níveis baixos de número kappa não é uma alternativa interessante na produção de polpas de fibras longas, pois além do maior consumo de reagentes e energia, tempos mais longos na polpação provocam menor rendimento, enquanto que o que se busca é exatamente o contrário.

Pelo exposto, a utilização de oxigênio em etapas de deslignificação apresenta uma série de vantagens, sendo a primeira, e mais importante, o fato de ser um agente oxidante ambientalmente inofensivo.

O uso de oxigênio é atrativo, pois é fácil de transportar e manusear, não é sensível aos aumentos de custos de energia e, principalmente, não produz danos ao

meio ambiente. Uma desvantagem da aplicação de oxigênio é a limitada deslignificação e baixa seletividade, que pode elevar a degradação da polpa (GELLERSTEDT e LINDFORS, 1987).

A deslignificação com oxigênio foi introduzida em fábricas de celulose na década de 70, e pode reduzir a demanda química de oxigênio (DQO) e de efluentes de águas residuais em 50%, e a demanda biológica de oxigênio (DBO) de 25 a 50%.

A remoção da lignina é monitorada através da redução do número kappa. A redução de 40 a 60% do número kappa que ocorre na deslignificação com oxigênio se deve, principalmente, a retirada de lignina fenólica não condensada da polpa. Outros 50 a 60% do número kappa são constituídos de lignina fenólica condensada e lignina não fenólica (ALA-KAILA e REILAMA, 2001).

A eficiência da deslignificação por oxigênio pode ser melhorada pela adequada otimização das variáveis operacionais do processo, que incluem tempo e temperatura de reação, carga de álcali, carga de oxigênio, consistência e pressão de oxigênio (ARGYROPOULOS e LIU, 2000; ZOU *et al.* 2000). Os mesmos autores observaram que a taxa de deslignificação é diretamente proporcional ao aumento da carga de álcali. A eficiência de deslignificação cresce linearmente com o aumento da temperatura.

Neste estudo, foram avaliadas técnicas visando melhorar a eficiência da deslignificação com oxigênio, que foram: (1) variação da temperatura durante a reação da polpa com o oxigênio; (2) variação na carga de álcali aplicada durante a etapa de deslignificação, e; (3) aplicação de segundo estágio de deslignificação com oxigênio, com a avaliação de uma etapa de lavagem ácida entre os dois ciclos. A comprovação da influência destas técnicas foi estabelecida através da medição dos seguintes parâmetros: número kappa, viscosidade da polpa, alvura em folhas produzidas com a polpa, álcali residual e teor de sólidos dissolvidos nos filtrados, pH e teor de metais de transição presentes na polpa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

Os estudos foram desenvolvidos com polpas marrons industriais obtidas pelo processo de polpação química Kraft. A polpa amostrada foi obtida através de cozimento por batelada de cavacos da madeira do gênero *Pinus* spp, realizado em um digestor industrial. A polpação kraft dos cavacos foi realizada com uma mistura de cavacos de diferentes espécies de *Pinus*, que são apresentadas no QUADRO 1.1, bem como uma série de parâmetros envolvidos na etapa de cozimento. Os dados foram fornecidos pela empresa por ocasião da coleta do material.

As polpas foram coletadas diretamente da planta industrial da empresa Irani Celulose, localizada na localidade de Campina da Alegria, Região Oeste do Estado de Santa Catarina. As amostras foram recolhidas após as etapas de cozimento, lavagem e depuração (FIGURA 1.1). As principais características desta polpa foram analisadas em laboratório e são apresentadas no QUADRO 1.2.

Na ocasião da coleta do material, foram recolhidos aproximadamente 50 quilos de polpa base seca. O ponto de amostragem foi imediatamente após a lavagem e depuração. Antes do transporte, as polpas foram prensadas a fim de perderem o excesso de água (FIGURA 1.2 a). Após esta etapa de preparação, o material de estudo foi transportado até o Laboratório de Polpa e Papel, da Universidade Federal do Paraná, em Curitiba, local onde foram conduzidos os experimentos referentes aos estudos em deslignificação.

Espécies	Composição dos cavacos na mistura (%)	Parâmetros de cozimento	
<i>Pinus taeda</i>	71,8	Fator H	800
<i>Pinus elliottii</i>	18,14	Temperatura cozimento (°C)	170
<i>Pinus patula</i>	10,04	Sulfidez (%)	24,9
		Relação licor- madeira	4,57
Idade (anos)			
10 – 13	72,03		
14 – 20	27,57		
> 21	0,4		

QUADRO 1.1 - CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA PARA A OBTENÇÃO DE POLPA CELULÓSICA
 FONTE: IRANI CELULOSE (2008)



FIGURA 1.1 - (A) SÉRIE DE LAVADORES A VÁCUO PARA RETIRADA DO LICOR DE COZIMENTO
 (B) POLPA AO FINAL DO PROCESSO DE LAVAGEM, APÓS O COZIMENTO

As amostras recolhidas do processo industrial da Irani Celulose foram transportadas na forma de mantas de polpa (FIGURA 1.2 a). Antes do início das análises, o material foi desfragmentado e, novamente hidratado, a fim de obter a homogeneização necessária (FIGURA 1.2 b).

A polpa antes de ser submetida aos tratamentos foi analisada para a obtenção de parâmetros, os quais são apresentados no QUADRO 1.2.



FIGURA 1.2 - (A) POLPA KRAFT DESAGUADA E ACONDICIONADA EM MANTAS
(B) POLPA DESAGREGADA SENDO PREPARADA PARA AS ANÁLISES

Propriedades iniciais da polpa – após cozimento	
Número Kappa	48,5
Viscosidade (mPa.s)	52
Alvura inicial (% ISO)	22,6
Teor de metais (mg/kg - ppm)	
Fe	64,3
Cu	3,5
Mn	86,8
Mg	280

QUADRO 1.2 – CARACTERÍSTICAS DA POLPA MARROM
FONTE: O AUTOR (2008)

2.2. Métodos

As condições utilizadas na deslignificação com oxigênio estão descritas no QUADRO 1.3. Durante os estágios de deslignificação foram realizados estudos de otimização das variáveis de temperatura de reação e carga de álcali aplicada. Também foi avaliado o comportamento das polpas submetidas ao segundo estágio de deslignificação com oxigênio, ocasião em que foi analisada a influência da lavagem entre dois estágios de oxigênio.

Condições	Primeiro estágio O₂	Segundo estágio O₂
Consistência (%)	10	10
Tempo (min)	60	45
Pressão (kgf/cm ²)	4	4
MgSO ₄ .7H ₂ O (%) ¹	0,1	0,1
Temperatura reator (°C)	Variável	100

¹ Em relação ao peso base seca da polpa

QUADRO 1.3 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO
 FONTE: O AUTOR (2008)

2.2.1. Deslignificação com oxigênio

A deslignificação com oxigênio foi realizada em um reator de aço inoxidável rotativo, com amostras de 250 gramas de polpa base seca. A polpa foi depositada no reator, na consistência adequada, e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, foi injetada a carga preestabelecida de NaOH ao sistema e aplicada a pressão de reação com O₂. A reação ocorreu sob agitação constante, pelo tempo predeterminado (QUADRO 1.3). Terminada a reação, foram recolhidas amostras do licor residual para análise de pH, álcali residual e teor de sólidos dissolvidos.

A polpa foi transferida do reator e, então, lavada com o equivalente a 28 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca. As polpas submetidas à etapa de deslignificação com oxigênio foram lavadas com água destilada e, em seguida, centrifugadas até uma consistência próxima a 30%. Amostras de polpa deslignificada foram submetidas ao segundo estágio de oxigênio.

2.2.2. Variação da temperatura e carga de álcali

Os parâmetros avaliados na primeira etapa dos estudos de deslignificação com oxigênio investigaram o efeito da temperatura de reação e da carga de álcali.

Foi adotado um delineamento experimental 3^k , sendo k o número de variáveis avaliadas, apresentado no QUADRO 1.4. Todos os tratamentos foram realizados em duplicata.

Variáveis testadas	Níveis testados
Temperatura (°C)	90 – 100 – 115
Carga de NaOH (%)	2 – 4 – 6

QUADRO 1.4 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE DESLIGNIFICAÇÃO
 FONTE: O AUTOR (2008)

2.2.3. Aplicação do segundo estágio de oxigênio

Amostras de polpa deslignificadas foram submetidas a uma segunda etapa de reação com oxigênio. No segundo estágio foi avaliada a influência da lavagem ácida intermediária entre os dois ciclos de deslignificação, comparada com a polpa sem lavagem alguma e com aquela lavada de maneira convencional, somente com água destilada.

Para este estágio, foram utilizadas amostras de 100 gramas de polpa base seca, as condições são descritas no QUADRO 1.3.

O desenvolvimento do segundo estágio foi avaliado sob duas abordagens: com e sem lavagem intermediária da polpa. Além desses parâmetros, também foi avaliada a influência de uma lavagem ácida entre as duas etapas. A polpa tratada com a lavagem ácida recebeu uma carga de álcali de 4% durante a reação de deslignificação, enquanto que as polpas sem lavagem, e aquelas lavadas somente com água, receberam a aplicação de 2% de NaOH. Este procedimento foi adotado para manter a alcalinidade da reação em níveis elevados, durante o segundo ciclo de O_2 prevenindo, dessa forma, possível redução do pH da reação, devido a resíduos de ácido sulfúrico que poderiam ter permanecido na polpa após o tratamento ácido.

2.2.4. Lavagem intermediária entre os dois estágios

As polpas submetidas ao segundo estágio de deslignificação com oxigênio receberam três tratamentos em comparação com a lavagem intermediária, que foram: (1) sem lavagem; (2) lavagem intermediária convencional, com água destilada, e; (3) lavagem ácida. As condições do segundo estágio de deslignificação com oxigênio para cada situação de lavagem estão descritas no QUADRO 1.5.

As polpas sem lavagem passaram somente pelo processo de centrifugação, até uma consistência de, aproximadamente, 30%, e foram submetidas ao segundo estágio. A lavagem convencional seguiu os mesmos procedimentos já descritos, após a deslignificação, a polpa foi lavada com o equivalente a 28 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca, em seguida, centrifugada.

Condições	Sem lavagem intermediária	Lavagem convencional	Lavagem ácida
Carga de NaOH (%)	2		4
Consistência (%)	10		
Tempo (min)	45		
Pressão (kgf/cm ²)	4		
MgSO ₄ .7H ₂ O (%)	0,1		
Temperatura reator (°C)	100		

QUADRO 1.5 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO
FONTE: O AUTOR (2008)

A lavagem ácida foi realizada em um misturador (tipo Hobart). A polpa foi depositada, a consistência foi ajustada para 3% e tratada com ácido sulfúrico 0,1 N, até alcançar pH 3. A polpa foi agitada por 5 minutos para obtenção de uma boa mistura. Em seguida, a polpa foi transferida para bolsas de polietileno, seladas, misturadas manualmente e acondicionadas em um banho termostático, onde permaneceram sob agitação por 30 minutos e 50 °C (FIGURA 1.3). Depois de encerrado o tempo do tratamento, as polpas foram retiradas das bolsas e lavadas com água destilada, com o equivalente a 28 m³ por tonelada de polpa base seca.



(A) BOLSAS PREPARADAS PARA TRATAMENTO ÁCIDO SOB AQUECIMENTO
(B) POLPA EM BANHO TERMOSTÁTICO E SOB AGITAÇÃO

FIGURA 1.3 - (A) BOLSAS PREPARADAS PARA TRATAMENTO ÁCIDO SOB AQUECIMENTO
(B) POLPA EM BANHO TERMOSTÁTICO E SOB AGITAÇÃO

2.3. Procedimentos analíticos

O efeito das variáveis foi monitorado, após cada tratamento, por meio da medição dos índices: alvura das folhas, viscosidade e número kappa da polpa. Foram também verificados o pH inicial e final do licor aplicado à polpa, o residual de álcali no filtrado da etapa de deslignificação, além do teor de sólidos dissolvidos no licor residual.

No início e no final das etapas de deslignificação com oxigênio, foram determinadas as quantidades dos seguintes íons metálicos presente na polpa: ferro, cobre, manganês e magnésio. As análises da polpa e dos licores residuais foram realizadas conforme procedimentos e normas apresentados no QUADRO 1.6, todas as análises foram efetuadas em duplicata.

A determinação do número kappa e do índice de viscosidade foram realizadas no Laboratório de Polpa e Papel (Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal/UFPR), bem como a preparação da polpa para determinação de metais de transição, que consistiu na redução a cinzas e digestão ácida. A leitura dos valores da quantidade de metais presentes na polpa foi realizada no Laboratório de Biogeoquímica (Departamento de Solos/UFPR).

Parâmetro analisado	Metodologia empregada
Número Kappa	TAPPI T236 om-99
Viscosidade da polpa	TAPPI T230 om-99
Alvura	TAPPI T571 om-03 TAPPI T519 om-02 TAPPI T452 om-02 TAPPI T525 om-02
Determinação de metais na polpa por espectroscopia de absorção atômica	TAPPI T266 om-02
Formação de folhas para alvura	TAPPI T218 sp-02 TAPPI T272 sp-02
Conteúdo de umidade	TAPPI T412 om-02 TAPPI T258 om-02
Cinzas da polpa para determinação de metais na polpa	TAPPI T211 om-02
Álcali residual	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture. Vol. 1, McDonald, R. G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company. New York, 1967, p. 628-725

QUADRO 1.6 – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS
 FONTE: O AUTOR (2008)

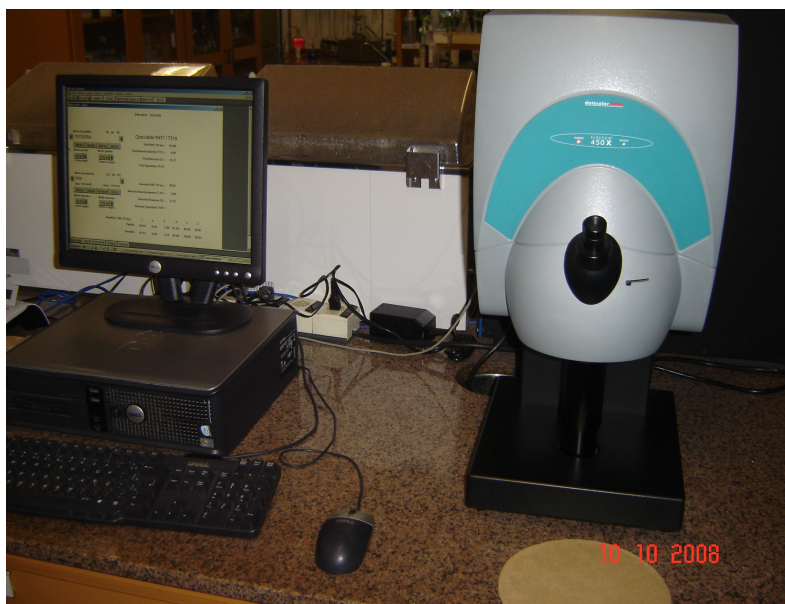


FIGURA 1.4 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ALVURA ISO NAS FOLHAS DE PAPEL

Para a obtenção da alvura % ISO foram confeccionadas folhas de papel no Laboratório de Polpa e Papel (DETF/UFPR) e a determinação do índice foi realizada no equipamento Zeiss-Elrepho pertencente à empresa Peróxidos do Brasil, e gentilmente cedido para este estudo (FIGURA 1.4).

O aparelho Zeiss Elrepho é o único instrumento que atende a Norma ISO 2469 (BRISTOW, 1999).

2.3.1. Presença de íons metálicos na polpa

A quantidade de quatro elementos metálicos foi determinada: ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn) e magnésio (Mg). A preparação das polpas para análise quantitativa de metais foi realizada através do método de digestão das cinzas em ácido clorídrico e a leitura em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimidzu modelo AA 6200.

As amostras de polpa foram carbonizadas em mufla a 525 °C, sendo em seguida tratadas com ácido clorídrico 6M aquecido. Após esta preparação, a solução foi filtrada em papel de filtração lenta com água deionizada, e o filtrado foi analisado no espectrofotômetro de absorção atômica.

2.4. Análise estatística

Para avaliar o grau de associação entre as variáveis, foram estimados e testados os coeficientes de correlação. O valor 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 a realização das análises estatísticas foi utilizado o software “*Statgraphics Centurium XV*”.

2.5. Parâmetros de eficiência da deslignificação

O comportamento das polpas frente aos tratamentos aplicados foi monitorado através de propriedades classificatórias da polpa. Os valores encontrados para o ganho de alvura (Equação 1.1); eficiência de deslignificação (Equação 1.2) queda de viscosidade (Equação 1.3), e seletividade (Equação 1.4)

das polpas após os estágios de deslignificação com oxigênio, foram determinados por meio das equações descritas a seguir:

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

Onde:

GA = ganho de alvura (%);

Ai = alvura inicial (%ISO); e

Af = alvura final (%ISO).

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

Onde:

E = eficiência de deslignificação (%);

Ki = número kappa inicial; e Kf = número kappa final.

$$QV(\%) = \frac{(Vi - Vf)}{(Vi)} \times 100 \quad \text{Equação 1.3}$$

Onde:

QV = queda de viscosidade (%);

Vi = viscosidade inicial (mPa.s); e

Vf = viscosidade final (mPa.s).

$$S = \frac{\Delta K}{\Delta V} \quad \text{Equação 1.4}$$

Onde:

S = seletividade;

ΔK = unidades removidas do número kappa; e

ΔV = unidades removidas da viscosidade (mPa.s).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados e discutidos os resultados médios da avaliação da variação de temperatura e carga de álcali durante a deslignificação de polpas marrons com oxigênio. Além disso, o comportamento das polpas, submetidas ao segundo estágio de reação com oxigênio, é avaliado a partir dos parâmetros de qualidade. Também, são apresentados os resultados da avaliação da presença de metais de transição presentes na polpa, e a variação destes durante as etapas de deslignificação e lavagem.

3.1. Efeito da temperatura e carga de álcali na deslignificação por oxigênio

Verificou-se que a deslignificação por oxigênio apresentou redução do número kappa, devido à elevação do nível da variável testada, seja a temperatura da reação ou a carga de álcali aplicada. Essa diminuição do número kappa ocorreu acompanhada também de redução de viscosidade da polpa e aumento da alvura nas folhas formadas a partir da polpa submetida aos tratamentos.

A temperatura exerceu maior influência na redução no número kappa que a variável carga de álcali. A deslignificação com oxigênio a 115 °C apresentou a maior

redução do número kappa e, por sua vez, também a maior redução do índice de viscosidade, além do mais alto valor de alvura (TABELA 1.1).

Expressiva redução da viscosidade foi verificada pela polpa na reação em 115 °C, o que mostra o forte efeito exercido pela temperatura na degradação dos carboidratos presentes na polpa. Nesta mesma temperatura, a alvura se elevou em 10 pontos %ISO, devido a redução da presença de lignina que ocorreu com a reação de deslignificação.

TABELA 1.1 - RESULTADOS DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

Temperatura (°C)	Kappa	Alvura (%ISO)	Viscosidade (mPa.s)
90	27,48 a ¹	26,65 a	33,87 a
100	23,18 ab	29,18 ab	27,83 a
115	17,25 b	33,09 b	15,52 b

¹ Indica a existência ou não de diferença estatística significativa (95% confiança) no teste de comparação entre médias, letras diferentes indicam diferença estatística significativa.

Em relação a carga de álcali, esta apresentou elevação da deslignificação a partir do aumento da quantidade de NaOH aplicado à polpa como licor da reação. A maior redução de número kappa ocorreu com a aplicação de 6% de NaOH (em relação a base seca de polpa), bem como a maior redução da viscosidade e aumento da alvura (TABELA 1.2).

TABELA 1.2 - VARIAÇÃO DA CARGA DE ÁLCALI NA DESLIGNIFICAÇÃO

Carga álcali (%)	Kappa	Alvura (%ISO)	Viscosidade (mPa.s)
2	29,42 a	24,81 a	34,16 a
4	21,91 ab	29,68 a	27,70 b
6	19,55 b	32,05 a	17,65 b

Os resultados experimentais obtidos com a variação dos parâmetros do estágio de deslignificação com oxigênio mostram que um aumento da temperatura de reação de 90 °C para 115 °C elevou a eficiência de deslignificação do estágio de 43 para 58%, respectivamente, e reduziu o número kappa em 10,23 unidades (TABELA 1.1). Esse ganho de eficiência independe da carga de álcali aplicada ao estágio, indicando que a temperatura é a variável mais importante para melhorar a

eficiência da deslignificação por oxigênio, em relação à carga de álcali. A maior eficiência do estágio com oxigênio, em temperatura mais elevada, se deve à remoção de estruturas fenólicas não condensadas e, possivelmente, algumas condensadas, tais como bifenilas, de baixa reatividade em relação ao oxigênio (ARGYROPOULOS e LIU, 2000), porém devida a elevada energia aplicada pela temperatura, a ativação da reação pode ter provocado rompimento de algumas estruturas menos reativas. Os resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados por DANIELEWICZ e SLUSARSKA (2006), que ao investigar a deslignificação com oxigênio em polpas kraft de *Pinus* de kappa 68, alcançaram números kappa de 33, 24, 18 e 16 ao aplicarem as cargas de álcali de 4, 6, 8 e 9%, respectivamente, correspondendo a um nível máximo de 77% de deslignificação.

Em relação às propriedades classificatórias da polpa, os resultados da variação da temperatura e da carga de álcali são apresentados na TABELA 1.3.

TABELA 1.3 - COMPORTAMENTO DA VARIAÇÃO DA CARGA DE ÁLCALI E DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES CLASSIFICATÓRIAS DAS POLPAS DESLIGNIFICADAS COM OXIGÊNIO

Parâmetros	Carga álcali (%)			Temperatura (°C)		
	2	4	6	90	100	115
Ganho de alvura (%)	9,79 a	31,3 b	41,8 b	17,9 a	29,1 a	35,8 a
Eficiência deslignificação (%)	39,3 a	54,8 ab	59,7 b	43,3 a	52,2 a	58,3 a
Queda viscosidade (%)	34,3 a	46,7 a	66,0 a	34,8 a	46,4 a	65,7 a
Seletividade	1,32 a	1,19 a	0,84 a	1,45 a	1,08 a	0,82 a

O ganho de alvura com o aumento da temperatura para 115 °C foi de 35,8%, enquanto que a carga de álcali de 6% NaOH obteve o rendimento máximo para esta propriedade (41,8%).

A carga de álcali apresentou seletividade semelhante a do fator temperatura, porém, foi levemente superior em valores médios. O tratamento mais seletivo foi a deslignificação a temperatura de 90 °C, por se tratar de um tratamento mais

conservador, evitou maior degradação dos carboidratos. Mesmo com a seletividade mais alta, a carga de álcali apresentou redução da viscosidade para 17,65 mPa.s, com 6% de NaOH.

Apesar do aumento da eficiência do estágio com o aumento da temperatura acima de 100 °C, também ocorre substancial perda de seletividade, assim como a elevação da carga de álcali também compromete a viscosidade da polpa, ativando maior velocidade de reações, também, entre o oxigênio e os carboidratos.

A polpa de *Pinus* contém elevada quantidade de lignina fenólica não condensada, que é retirada pela deslignificação com oxigênio na primeira etapa da deslignificação a temperaturas abaixo de 100 °C. Assim, significativa redução do kappa (aproximadamente 50%) foi alcançada no estudo, que se atribui a remoção de ligninas fenólicas não condensadas que permaneceram presentes na polpa após a polpação, após as quebras das ligações β -O-4 entre as unidades de lignina.

Analisando a seletividade (TABELA 1.3), verifica-se uma queda deste valor quando se aumenta a temperatura de 100 para 115 °C, bem como quando se aumenta a carga de NaOH de 4 para 6%. Esse efeito pode ser explicado pela maior degradação dos carboidratos em condições extremas, atestado pela taxa de redução da viscosidade da polpa, comprovando a baixa seletividade do oxigênio.

Em relação ao ganho de alvura, combinando-se o estágio com oxigênio a 115 °C e 6% de NaOH apresentou ganho de alvura de 51,7%, correspondendo em um aumento de 12 pontos %ISO. Este ganho está relacionado à maior fragmentação e remoção de lignina na temperatura de 115 °C. Em relação à variação da carga de álcali, observa-se um ganho menor da alvura, refletindo menor efeito na eficiência de deslignificação, pois além da lignina, ocorrem cromóforos também nos carboidratos.

3.2. Análise do licor residual da deslignificação com oxigênio

A maior parte da soda foi consumida durante a reação com a lignina da polpa e oxigênio, o que foi comprovado pelo baixo teor de álcali residual presente no filtrado da polpa. Na condição de maior carga de álcali aplicada (6% NaOH) uma pequena parte não foi solubilizada, indicado pelo teor de álcali residual e pelo pH mais elevado do licor da polpa, como é apresentado na TABELA 1.4.

As medições de álcali residual no licor filtrado da polpa após a etapa de deslignificação por oxigênio, demonstraram que a quantidade de NaOH na polpa é maior quanto mais alta for a relação inicial aplicada, e nem todo o álcali é consumido, ficando uma parte presente na polpa (TABELA 1.4).

A maior carga de NaOH aplicada ao início resultou na manutenção mais elevada do pH final, maior teor de sólidos dissolvidos no licor e quantidade de álcali residual no licor da polpa. A deslignificação em condições fortemente alcalinas é necessária, segundo GRATZL (1990)² citado por RABELO (2006), parte significativa da reação com oxigênio ocorre em pH acima de 12.

TABELA 1.4 - RESIDUAL PRESENTE NA POLPA APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO – CARGA DE ÁLCALI

Carga álcali (%)	Álcali residual (g/L NaOH)	pH inicial	pH final	Teor sólidos (%)
2	0,88	13,6	10,3	0,79
4	1,60	13,8	11,2	1,31
6	3,65	13,8	12	1,81

A TABELA 1.5 mostra que na temperatura de 90 °C o consumo de NaOH não foi completo durante a reação, ocorreu manutenção do nível de pH e do residual de álcali no licor. Isso sugere que a temperatura tem influência na taxa de deslignificação, que não basta a presença de soda sem um elemento ativador. Neste sentido, a uma temperatura de 115 °C, foi obtida a maior utilização do álcali, logo, o mais baixo pH final e menor quantidade de álcali residual de todos os parâmetros avaliados.

TABELA 1.5 - RESIDUAL PRESENTE NA POLPA APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO - TEMPERATURA

Temperatura (°C)	Álcali residual (g/L NaOH)	pH inicial	pH final	Teor sólidos (%)
90	2,63	13,6	12	1,03
100	2,51	13,7	11,4	1,34
115	1,18	13,8	10,2	1,77

² 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.

3.3. Efeito da aplicação do segundo estágio de deslignificação por oxigênio

As polpas submetidas ao duplo estágio de deslignificação com oxigênio apresentaram redução do número kappa e elevação da alvura. Comparando-se os dois estágios, o segundo ciclo apresentou menor diminuição de kappa em relação ao primeiro, uma das razões é a menor quantidade de lignina fenólica livre não condensada presente na polpa, que é solubilizada pelo ataque do oxigênio molecular aos sítios fenólicos livres, pois grande parte, provavelmente, já foi extraída no primeiro estágio (TABELAS 1.6 e 1.7).

TABELA 1.6 - PARÂMETROS DO SEGUNDO ESTÁGIO DE O₂ EM RELAÇÃO AO PRIMEIRO (100 °C / 2 % NaOH)

Parâmetros	O ₂	Estágio O ₂ + O ₂	Variação
Kappa	30,2	18,91	(↓) 11,3
Viscosidade (mPa.s)	36,2	20,23	(↓) 15,9
Alvura (%ISO)	24,66	33,04	(↑) 8,38

TABELA 1.7 - PARÂMETROS DO SEGUNDO ESTÁGIO DE O₂ EM RELAÇÃO AO PRIMEIRO (100 °C / 4 % NaOH)

Parâmetros	O ₂	Estágio O ₂ + O ₂	Variação
Kappa	20,85	18,13	(↓) 2,7
Viscosidade (mPa.s)	28,80	19,22	(↓) 9,6
Alvura (%ISO)	30,13	33,44	(↑) 3,3

O segundo estágio de deslignificação com oxigênio reduziu o número kappa e a viscosidade da polpa, e elevou a alvura. Comparando o segundo estágio em relação às condições das polpas após o primeiro estágio de O₂, o ganho de alvura foi 19,4% e a queda da viscosidade de 21,5% (TABELA 1.8). Os resultados mostram que, no segundo estágio ainda é possível retirar grande quantidade de lignina que ainda se encontra presente, e elevar a alvura da polpa, pois junto com a retirada de fragmentos de lignina podem ter sido retirados grupos cromóforos como resíduos de carboidratos, extrativos e ácidos hexenurônicos. Logo, a degradação também

ocorre, por ser um tratamento pouco seletivo em relação aos carboidratos. Por isso, o segundo estágio de deslignificação pode ser uma alternativa para polpas com número kappa elevado, cujo objetivo seja retirar a maior parte da lignina residual. Os valores completos das propriedades classificatórias são apresentados na TABELA 1.8.

Por outro lado, se for considerado o duplo estágio de oxigênio em conjunto com o primeiro, ou seja, como uma etapa única (O_2O_2) da seqüência de branqueamento, esta deslignificação em duas etapas apresenta resultados promissores. O incremento em ganho de alvura próximo a 50% e a eficiência de deslignificação de 61,5%, o que mostra que a combinação da deslignificação em duas seqüências apresenta melhor combinação de redução de lignina e ganho de alvura.

TABELA 1.8 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS CLASSIFICATÓRIOS DA POLPA DO SEGUNDO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO, ANALISADOS EM RELAÇÃO ÀS CONDIÇÕES DO PRIMEIRO CICLO ($O_2 + O_2$) E EM RELAÇÃO ÀS CONDIÇÕES INICIAIS DA POLPA, ANTES DA PRIMEIRA DESLIGNIFICAÇÃO (O_2O_2)

Propriedade polpa	$O_2 + O_2$	(O_2O_2)
Ganho de alvura (%)	19,4	46,8
Eficiência deslignificação (%)	25,5	61,5
Queda viscosidade (%)	21,5	58,5
Seletividade	1,35	0,99

O comportamento de polpas com número kappa inicial elevado (acima de 30), que é objetivo deste estudo, mostra que é necessário uma maior investigação em relação a vantagens e desvantagens com um ou dois ciclos de oxigênio, em situações diversas, pois os resultados mostram condições positivas de ganhos em deslignificação. A retirada de lignina pode ter seu efeito complementado se, na seqüência das etapas de deslignificação com oxigênio, for incluído um tratamento que melhore a alvura da polpa, como por exemplo, a aplicação de dióxido de cloro (branqueamento ECF) e peróxido de hidrogênio (branqueamento TCF).

3.4. Análise do licor residual no segundo estágio de deslignificação

A polpa apresentou um residual com menor teor de sólidos que o primeiro estágio (TABELA 1.9). O álcali residual e o pH final da reação foram maiores em comparação as mesmas condições do primeiro ciclo de O₂, mostrando uma limitação da retirada de lignina no segundo ciclo, que apresentou um residual de álcali mais elevado. Esses resultados indicam que, somente a elevação da carga de álcali não é suficiente para a remoção de grupos fenólicos condensados, como as bifenilas e difenilmetano (DPM). O tempo mais curto do segundo ciclo pode ter influenciado em uma menor taxa de reação, bem como a menor quantidade de lignina fenólica livre que restou na polpa após o primeiro ciclo.

TABELA 1.9 - TEOR DE SÓLIDOS E ÁLCALI RESIDUAL AO FINAL DO PRIMEIRO E DO SEGUNDO ESTÁGIO DE OXIGÊNIO

Parâmetro	Álcali residual (g/L NaOH)	Teor de sólidos (%)	pH inicial	pH final
100 °C / 2 % NaOH				
Estágio O ₂	0,8	0,77	13,6	10,2
Estágio O ₂ + O ₂	1,49	0,58	13,5	12,3
100 °C / 4 % NaOH				
Estágio O ₂	1,92	1,5	13,8	11,6
Estágio O ₂ + O ₂	2,17	0,68	13,5	12,6

O segundo ciclo se encerrou sob condições fortemente alcalinas, mesmo quando as polpas foram tratadas com quantidade mais baixa de NaOH, mostrando que, neste caso, a elevação da carga de álcali não acarretará grande ganho de deslignificação. Porém, deverá ser investigado o papel da temperatura na reação, se um possível incremento desta variável poderá adicionar mais energia ao sistema, e resultar em melhor aproveitamento do reagente.

3.5. Efeito da lavagem intermediária entre os dois estágios de deslignificação com oxigênio

Em relação à lavagem da polpa entre os dois estágios de deslignificação, esta não apresentou correlação significativa com redução do número kappa. As polpas submetidas a lavagem ácida intermediária, apresentaram valores de número kappa e alvura muito próximos aos dos outros dois tratamentos. Por outro lado, a lavagem ácida contribuiu para maior degradação dos carboidratos da polpa do que a lavagem convencional.

A comparação entre diferentes maneiras de lavagem, entre os dois estágios de deslignificação, não apresentou diferenças significativas, como apresentado na TABELA 1.10. Entretanto, a polpa que não foi lavada resultou em, aproximadamente, um ponto de kappa mais alto que as polpas lavadas, além de levemente mais escura. Isso demonstra que uma lavagem eficiente da polpa pode acarretar ganhos nestes parâmetros, pela retirada de fragmentos de lignina dissolvidos no licor e na polpa, que são retirados por lavagem.

A lavagem não interferiu nos valores de viscosidade tendo, inclusive, melhor resultado na polpa lavada, ou seja, maior viscosidade. A lavagem ácida, por sua vez, apresentou elevação da alvura e pequena degradação da polpa, mostrando que o tratamento melhora a seletividade. Neste caso, também pode ter influenciado na alta eficiência de deslignificação o fato das polpas lavadas com ácido sulfúrico terem recebido maior carga de NaOH (4%) em relação as outras polpas (2%), o que pode ter favorecido nas reações de retirada de lignina.

De maneira geral, os parâmetros e propriedades classificatórias, encontrados para as diferentes situações de lavagem são apresentados na TABELA 1.10.

TABELA 1.10 - EFEITO DAS DIFERENTES LAVAGENS ENTRE OS ESTÁGIOS DE O₂

Parâmetros	Tratamento		
	Sem lavagem	Lavagem convencional	Lavagem ácida
Kappa	19,0 a	18,8 a	18,1 a
Viscosidade (mPa.s)	22,3 a	23,1 a	19,2 a
Alvura (%ISO)	32,6 a	33,4 a	33,4 a
Ganho de alvura (%)	19,2 ab	17,6 a	21,4 b
Eficiência deslignificação (%)	25,3 a	23,0 a	28,3 a
Queda viscosidade (%)	31,1 a	14,2 ab	10,2 b
Seletividade	0,99 a	1,04 a	0,93 a

^{a, b} Representam diferença estatística significativa (95%)

3.6. Presença de metais de transição na polpa

Ao longo da deslignificação com oxigênio, os teores de metais de transição presentes na polpa foram se alterando, em função dos tratamentos aplicados. Com as sucessivas lavagens e tratamentos, o elemento manganês apresentou redução dos valores. Por outro lado, a presença de ferro aumentou e os valores de cobre e magnésio também diminuíram. Os teores de metais são apresentados na TABELA 1.11.

TABELA 1.11 - TEOR DE METAIS DE TRANSIÇÃO ANTES E APÓS O PRIMEIRO E SEGUNDO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

mg/kg - (ppm)	Antes O ₂	Após O ₂	Após O ₂ + O ₂
Fe	64,3	66,7	46,9
Mn	86,8	68,7	59,2
Cu	3,5	5,1	1,9
Mg	288,9	618,6	439,8

O aumento em termos absolutos nos teores do elemento ferro, presente na polpa após a deslignificação, pode ser atribuído a contaminação pelo próprio reator onde foi realizada a reação. O reator é constituído por um cilindro de aço inoxidável, uma liga metálica ferro-carbono que contém, aproximadamente, 90% de sua composição de Fe na forma de ferrita ($Fe \alpha$) e cementita (Fe_3C). Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão (oxidação superficial) em uma variedade de ambientes, especialmente a atmosfera ambiente, seu elemento de liga predominante é o cromo. Também são usados em meio a ambientes severos, uma vez que resistem à oxidação e mantêm sua integridade mecânica (CALLISTER, 2005). No entanto, apesar destas características, o aço apresenta ligações metálicas e abundância de elétrons livres, que se submetidos constantemente a elevada temperatura e condições extremamente alcalinas, podem vir a se desprender e serem carregados com a polpa.

Outra fonte de contaminação é a água utilizada no ajuste de consistência, diluição dos elementos adicionados à polpa e na lavagem da mesma, pois o processo de destilação da água não consegue retirar íons metálicos.

Um indício de que a adição de ferro para a polpa foi causada pela água destilada utilizada na lavagem, foi a análise das polpas após o segundo estágio de O_2 . As polpas que foram lavadas entre as duas etapas apresentaram valor de 49,9 mg/kg do elemento ferro, enquanto que as polpas que não foram lavadas entre os dois estágios continham 40,4 mg/kg de Fe. MALLETT (1992) chama a atenção que íons metálicos livres podem existir em água destilada preparada e acondicionada em recipiente metálico ou transportada por tubulações metálicas.

Em outros trabalhos também foi relatado a contaminação da polpa, principalmente pelo ferro ao longo do processamento, pelos equipamentos e pela água utilizada. TORRES *et al.* (2005) ao investigar o branqueamento da polpa de *Pinus tecunumanii*, encontraram valores de 76,9 mg/kg para Fe e 23,76 mg/kg para Cu. Segundo o autor, os valores eram devidos ao suprimento de água, corrosão do digestor ou a grande quantidade destes metais no solo da região onde as árvores foram plantadas. TORRES *et al.* (2005) relataram a quantidade de metais em polpas kraft produzidas com mistura de cavacos de *Pinus elliottii* e *Pinus taeda*, que continham 23 mg/kg de Fe e 3,3 mg/kg de Cu. O efeito negativo do ferro na viscosidade da polpa, durante a deslignificação por oxigênio, foi observada por RABELO (2006) e atribuído à decomposição de peróxidos pelos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

A redução de manganês é benéfica para a polpa, principalmente na deslignificação por oxigênio e na utilização de peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes. Porém, o efeito indesejado é a também redução do magnésio, que promove a proteção dos carboidratos, a falta deste elemento contribui para a redução da viscosidade. O magnésio apresentou elevação após o estágio de deslignificação no reator, devido, provavelmente, a adição de 0,1% de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durante a reação (0,25 gramas em uma amostra de 200 g de polpa base seca).

YOKOYAMA *et al.* (1999) relatam que os mecanismos que fazem o magnésio inibir a degradação da celulose ainda não são totalmente entendidos. Em seus estudos, observaram que o ferro estimula a degradação do carboidrato utilizado como modelo, e que o efeito protetor, pela adição do magnésio, depende da relação entre os níveis de Fe e Mg. Quando a relação (Mg/Fe) foi 2, mais carboidrato foi degradado, comparativamente a situação em que o magnésio não estava presente. Porém, quando a relação (Mg/Fe) foi 16, o carboidrato se degradou rapidamente.

Em relação ao segundo estágio de deslignificação com oxigênio, a tendência do primeiro ciclo se inverteu. A quantidade de metais de transição diminuiu entre o primeiro e o segundo estágio, os teores de ferro, cobre, manganês e magnésio foram reduzidos, sendo extraídos da polpa junto aos fragmentos de lignina, carboidratos e extrativos, retirados pela ação dos agentes oxidantes, bem como durante a lavagem da polpa, que pode ter carregado grande parte dos elementos presentes na polpa.

3.7. Efeito da lavagem na retirada de metais de transição

A lavagem intermediária das polpas, entre os dois estágios de deslignificação com oxigênio, foi realizada de duas maneiras: somente água destilada e lavagem ácida (água destilada + H_2SO_4 , pH=3); e as duas situações foram comparadas com amostras sem lavagem alguma. De maneira geral, a lavagem contribuiu para retirar parte dos íons metálicos presentes, quando comparada com a polpa sem lavagem, a qual mesmo sendo submetida aos dois estágios de O_2 , permaneceu com níveis elevados. A TABELA 1.12 apresenta a redução do primeiro para o segundo estágio, em diferentes condições de lavagem.

TABELA 1.12 - REDUÇÃO DOS TEORES DE METAIS DO PRIMEIRO PARA O SEGUNDO ESTÁGIO, SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE LAVAGEM INTERMEDIÁRIA

Elemento (mg/kg – ppm)	Tratamento		
	Sem lavagem	Lavagem água	Lavagem ácida
Fe	78,1	46,9	57,5
Mn	68,9	59,2	17,08
Cu	3,8	1,9	1,9
Mg	242,2	439,7	309,8

As polpas que foram duplamente deslignificadas e sem lavagem, mantiveram níveis elevados de ferro e manganês, comparadas com as polpas lavadas que lograram reduzir a quantidade dos dois elementos. A lavagem ácida apresentou melhor controle de manganês do que a lavagem convencional. O elemento ferro apresenta maior afinidade de ligação com as fibras, sendo mais difícil retirá-lo somente com os sistemas de lavagem.

Para averiguar o efeito do tratamento ácido nas polpas, foi monitorada a presença dos metais ao longo de uma seqüência de dupla deslignificação com oxigênio, em que o tratamento de lavagem ácida foi realizado ao início, antes do primeiro estágio de O₂ pressurizado. Os resultados são apresentados na TABELA 1.13.

TABELA 1.13 - COMPORTAMENTO DOS METAIS AO LONGO DAS ETAPAS DE LAVAGEM ÁCIDA, E DUPLO ESTÁGIO DE O₂

Seqüência das etapas	Elementos (mg/kg – ppm)			
	Fe	Mn	Cu	Mg
Antes lavagem ácida	64,3	86,8	3,5	288,9
Após lavagem ácida	62,07	37,04	6,9	173,8
Após primeiro estágio (O ₂)	87,07	38,7	8,3	281,9
Após segundo estágio (O ₂ + O ₂)	68,05	21,8	1,6	149,6

A eficiência do tratamento ácido é maior no controle de manganês, o qual apresentou redução de 57,3% deste elemento. A redução de ferro foi inexpressiva

na lavagem, e o mesmo se elevou após o primeiro estágio de O_2 , mostrando o efeito de contaminação da polpa com este elemento durante a reação. O elemento cobre aumentou o seu teor após a lavagem com ácido, devido à provável adição deste íon pela água utilizada no ajuste da consistência da polpa. Já o magnésio, foi carregado para fora da polpa após o estágio ácido, o que é um efeito indesejado, mas seu nível se elevou ao final da etapa de oxigênio, devido à adição de sulfato de magnésio junto ao licor de deslignificação. O comportamento dos elementos é melhor visualizado no GRÁFICO 1.1.

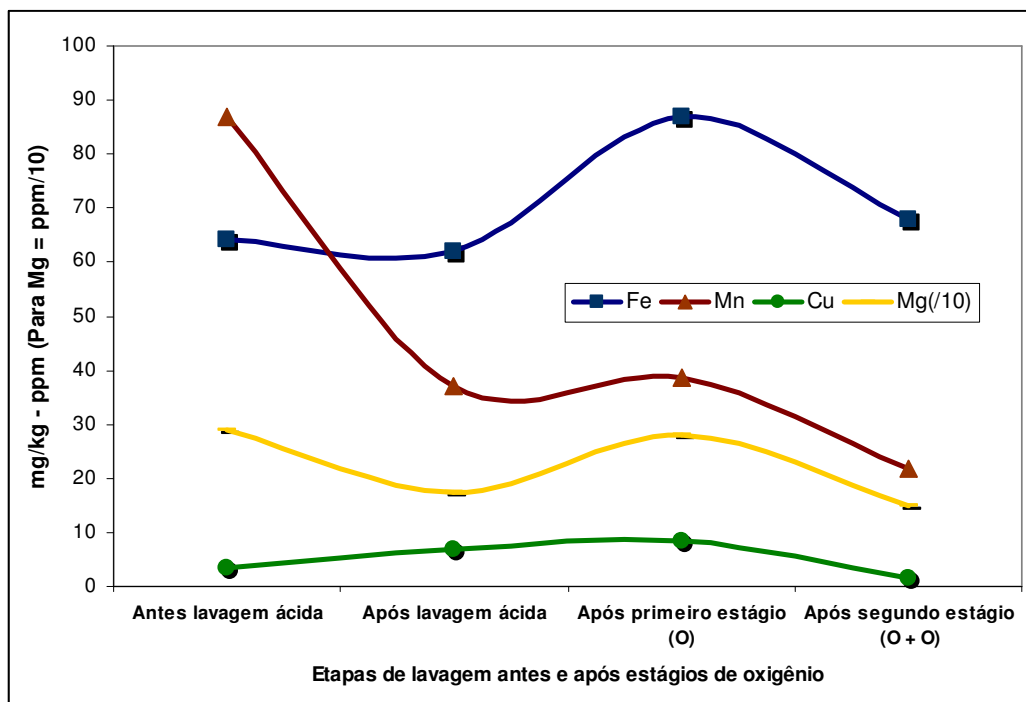


GRÁFICO 1.1 – PRESENÇA DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA POLPA ANTES E APÓS O TRATAMENTO ÁCIDO INICIAL, E APÓS O PRIMEIRO E O SEGUNDO ESTÁGIO DE OXIGÊNIO

4. CONCLUSÕES

A deslignificação com oxigênio apresenta redução expressiva do número kappa em polpas com elevados níveis de lignina residual, como foi o caso do material avaliado. Por outro lado, a reação é pouco seletiva, ocorrendo também degradação dos carboidratos, porém, ainda dentro dos valores aceitos pela indústria. A alvura apresenta uma elevação proporcional à retirada de fragmentos de lignina da polpa, porém, não alcança o *status* de polpa semi-branqueada com apenas um ciclo de oxigênio.

A temperatura apresenta maior influência na deslignificação com oxigênio do que a carga de álcali. O aumento da carga de álcali não resulta em ganhos expressivos sem a combinação com outras variáveis que colaborem na ativação da reação. Um aumento na temperatura, de 100 para 115 °C, apresentou eficiência de deslignificação com redução expressiva do número kappa.

É possível obter níveis elevados de deslignificação com oxigênio em polpas de *Pinus* com temperaturas abaixo de 100 °C, evitando problemas causados pelo elevado custo em sistemas de vapor superaquecido para a elevação da temperatura acima desse patamar.

A elevação da carga de NaOH, no estágio de deslignificação com oxigênio, apresentou efeitos menos acentuados na taxa de deslignificação em relação ao aumento da temperatura. De qualquer forma, apresentou redução expressiva do número kappa. Além disso, elevou os níveis de alvura em, aproximadamente, 10 pontos %ISO.

O segundo estágio de deslignificação com oxigênio não tem o mesmo impacto que o primeiro sobre o número kappa, porque a quantidade de lignina remanescente é menor e bem distribuída pela parede celular. Contudo, o segundo estágio aprimora a alvura, o que constitui uma vantagem, no sentido de um avanço na seqüência e branqueamento.

Uma lavagem intermediária eficiente entre os dois estágios de O₂ contribui na melhoria das condições da polpa. Porém, é possível alcançar níveis similares de kappa e alvura mesmo sem lavagem entre os dois ciclos.

A lavagem ácida entre os dois estágios foi eficiente no controle do manganês presente na polpa, e apresentou eficiência de deslignificação e seletividade.

A polpa de *Pinus* apresentou níveis elevados de metais de transição, notadamente ferro e manganês. O manganês foi retirado com a lavagem da polpa enquanto que o ferro, por sua vez, foi adicionado às polpas por contaminação.

Uma lavagem eficiente contribui para o controle de metais de transição, especialmente o ferro, enquanto que o tratamento ácido colabora na retirada mais expressiva de manganês.

Em termos gerais, a deslignificação com oxigênio apresenta melhorias nas propriedades da polpa, mesmo com algumas limitações. Apresenta-se como alternativa na redução de compostos clorados e, dependendo da utilização final da polpa, pode resultar em níveis elevados de alvura, se combinada com outras etapas posteriores.

O processo de estágio duplo é, de fato, muito apropriado para polpas de coníferas, uma vez que o número kappa após o primeiro estágio de oxigênio é ainda alto, constituído, em sua maior parte, em lignina residual.

Capítulo 2

APLICAÇÃO DE ADITIVOS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

RESUMO

Atualmente, a deslignificação por oxigênio está estabelecida como parte das seqüências de branqueamento ECF e TCF. O oxigênio é um reagente que não apresenta riscos de contaminação, além de ser barato, renovável e disponível em grande quantidade. É uma excelente alternativa em relação aos atuais branqueadores inorgânicos que apresentam elevado potencial de poluição. Os efeitos da deslignificação por oxigênio foram estudados com a utilização de polpas kraft provinda da empresa Irani Celulose. As polpas foram deslignificadas por oxigênio e tratadas com três aditivos (sulfato de magnésio, etanol e metanol) os quais tiveram sua ação avaliada em relação aos parâmetros de controle (número kappa, viscosidade e alvura). O sulfato de magnésio apresentou ação protetora dos carboidratos, mas sem ganho de deslignificação. Etanol e metanol apresentaram alvura alta e kappa mais baixo. Os três aditivos atuaram positivamente na extração de metais de transição da polpa.

ABSTRACT

Nowadays, oxygen delignification is established as bleaching stages for both ECF and TCF. Oxygen is a cheap, nontoxic, renewable and widely available reagent, which presents an excellent alternative related to polluting inorganic chemicals. The oxygen delignification effects were studied using softwood kraft pulp from Irani Cellulose. Oxygen delignification pulps were treated with three additives (Magnesium sulphate, ethanol and methanol), the action of those additives were evaluated by parameters controls (kappa number, viscosity and brightness). The magnesium sulphate showed more carbohydrate protection, but without delignification increase. Ethanol and methanol showed high brightness and low kappa number. The three additives acted positively in the extraction of transition metals in the pulp.

1. INTRODUÇÃO

A deslignificação com oxigênio até números kappa baixos normalmente é chamada “deslignificação estendida”. Para se alcançar essa deslignificação, acima do “limite” de 50% de redução de número kappa, que normalmente é obtido através do uso de oxigênio, é preciso incluir algum pré-tratamento da polpa antes da deslignificação. Outra opção é a aplicação de dois estágios de oxigênio, com ou sem uma etapa de ativação entre as duas reações (MOE e RAGAUSKAS, 1999).

A principal ênfase de estudos de deslignificação com oxigênio tem sido no sentido de melhorar a seletividade do processo, visando uma deslignificação mais extensiva da polpa. Um dos desenvolvimentos foi o processo de média consistência em dois estágios, o qual permite uma redução do número kappa acima de 65%.

A minimização da lignina residual na polpa pode ser conseguida pela (1) redução do número kappa no digestor, (2) entre o digestor e as fases de branqueamento, incluindo um aumento de eficiência da lavagem marrom e da deslignificação com oxigênio, (3) e/ou pela alteração 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 entre o digestor e as etapas de branqueamento, através de tratamentos específicos e melhoria da deslignificação com oxigênio, pode permitir ganhos e necessita maiores estudos.

O principal objetivo deste estudo foi investigar alternativas que permitissem reduzir o número kappa da polpa, preparando-a para seguir para as fases seguintes de branqueamento. Para se alcançar estes objetivos, foram aplicadas técnicas que incluíram: aumento da eficiência da deslignificação com oxigênio pelo uso de aditivos, e análise do comportamento destes produtos no controle de metais de transição presentes na polpa.

2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

Os estudos foram desenvolvidos com polpas marrons industriais, obtidas pelo processo de polpação química kraft com madeira de *Pinus* spp. A polpa avaliada foi obtida da polpação química de uma mistura de cavacos de diferentes espécies do gênero *Pinus*, cuja composição é apresentada no QUADRO 2.1, bem como as características da etapa de cozimento. Os dados foram fornecidos pela empresa Irani Celulose na ocasião da coleta.

As polpas foram coletadas diretamente da planta industrial da empresa, após as etapas de cozimento, lavagem e depuração. As principais características foram analisadas em laboratório e são apresentadas no QUADRO 2.2.

Espécies	Composição dos cavacos na mistura (%)	Parâmetros de cozimento	
<i>Pinus taeda</i>	71,8	Fator H	800
<i>Pinus elliottii</i>	18,14	Temperatura cozimento (°C)	170
<i>Pinus patula</i>	10,04	Sulfidez (%)	24,9
		Relação licor- madeira	4,57

QUADRO 2.1 - CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA PARA A OBTENÇÃO DE POLPA CELULÓSICA

FONTE: IRANI CELULOSE (2008)

Propriedades iniciais da polpa – após cozimento	
Número Kappa	48,5
Viscosidade (mPa.s)	52
Alvura inicial (% ISO)	22,6
Teor de metais (mg/kg - ppm)	
Fe	64,3
Cu	3,49
Mn	86,82
Mg	280

QUADRO 2.2 – CARACTERÍSTICAS DA POLPA MARROM
 FONTE: O AUTOR (2008)

Os aditivos aplicados na deslignificação por oxigênio estão descritos no QUADRO 2.3, todos foram utilizados na forma em que foram recebidos.

Aditivos	Especificações
MgSO ₄ .7H ₂ O Sulfato de magnésio heptahidratado	Marca Vetec [®] , P.A.
H ₃ C – H ₂ C – OH Álcool etílico (etanol)	Marca Synth [®] , P.A.
H ₃ C – OH Álcool metílico (metanol)	Marca Synth [®] , P.A.

QUADRO 2.3 - ADITIVOS UTILIZADOS NA DESLIGNIFICAÇÃO POR OXIGÊNIO

2.2. Métodos

As condições utilizadas na deslignificação com oxigênio estão descritas no QUADRO 2.4. Neste estudo, foram avaliadas amostras de 200 g base seca de polpa, e foram seguidos os mesmos procedimentos descritos no Capítulo 1. Alcançada a temperatura de reação, foi adicionado licor de NaOH diluído e a quantidade pré-estabelecida de aditivo. Após a mistura inicial da polpa com o licor,

foi injetada a carga de oxigênio até ser atingida a pressão de reação determinada, dando início à reação (FIGURA 2.1).



FIGURA 2.1 – REATOR SENDO PRESSURIZADO COM OXIGÊNIO NO INÍCIO DA ETAPA

2.2.1. Avaliação de aplicação de aditivos na deslignificação

Esta etapa da investigação avaliou a utilização de aditivos durante a deslignificação com oxigênio. Foram utilizados três agentes químicos juntamente à polpa durante o primeiro estágio de oxigênio, cujas concentrações são apresentados no QUADRO 2.4. Cada carga de aditivo predeterminada foi aplicada em duplicata.

Aditivos	Concentrações aplicadas
Sulfato de magnésio heptaidratado (%) ¹	2 – 4 – 6
Álcool metílico (metanol) (%)	10 – 20
Álcool etílico (etanol) (%)	10 – 20

¹Em relação a base peso seco da polpa

QUADRO 2.4 - ADITIVOS APLICADOS NA REAÇÃO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

A etapa de deslignificação com oxigênio, reforçada com o uso de aditivos, seguiu os mesmos procedimentos aplicados no estágio com O₂ convencional,

realizado em um reator giratório de aço inoxidável, que foi detalhado no Capítulo 1 (FIGURA 2.1). Foram utilizadas amostras de 200 gramas de polpa base seca, sendo as condições gerais apresentadas no QUADRO 2.5. Terminada a reação, o reator foi despressurizado e a polpa transferida para uma peneira de 120 mesh. Antes da lavagem da polpa, uma amostra do licor residual foi coletada, para análise de pH final, álcali residual e teor de sólidos dissolvidos no filtrado. Em seguida, a polpa deslignificada foi lavada com o equivalente a 28 m³ por tonelada de água destilada, por um período de 30 minutos. Por fim, a polpa foi centrifugada até, aproximadamente, 30 % de consistência.

Condições	Oxigênio + aditivos
Consistência (%)	10
Temperatura (°C)	100
Tempo (min)	60
Pressão O ₂ (kgf/m ²)	4
NaOH (%)	2
Aditivos	
Sulfato de magnésio (%)	2 – 4 – 6
Etanol (%)	10 – 20
Metanol (%)	10 – 20

QUADRO 2.5 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO E ADITIVOS

2.3. Procedimentos analíticos

O efeito das variáveis foi monitorado, após cada tratamento, por meio da medição dos índices de alvura das folhas, viscosidade e número kappa da polpa. Foram também verificados o pH inicial e final do licor da polpa, e o residual de álcali no filtrado da deslignificação, além do teor de sólidos dissolvidos no licor residual.

No início e no final das etapas de deslignificação por oxigênio, foi determinada a quantidade de íons metálicos presente na polpa (ferro, cobre, manganês e magnésio).

As análises da polpa e dos licores residuais foram realizadas conforme procedimentos e normas descritos no QUADRO 2.6, e todas as análises foram efetuadas em duplicata.

A determinação do número kappa e do índice de viscosidade foram realizadas no Laboratório de Polpa e Papel (DETF/UFPR), bem como a preparação da polpa para determinação de metais de transição, que consistiu na redução a cinzas e digestão ácida. A leitura dos valores da quantidade de metais presentes na polpa foi realizada no Laboratório de Biogeoquímica (Departamento de Solos/UFPR). Para a obtenção da alvura %ISO foram confeccionadas folhas de papel no Laboratório de Polpa e Papel (DETF/UFPR) e a determinação do índice foi feita através de leitura no equipamento Zeiss-Elrepho, pertencente à empresa Peróxidos do Brasil.

Parâmetro analisado	Metodologia empregada
Número Kappa	TAPPI T236 om-99
Viscosidade da polpa	TAPPI T230 om-99
Alvura	TAPPI T571 om-03 TAPPI T519 om-02 TAPPI T452 om-02 TAPPI T525 om-02
Determinação de metais na polpa por espectroscopia de absorção atômica	TAPPI T266 om-02
Formação de folhas para alvura	TAPPI T218 sp-02 TAPPI T272 sp-02
Conteúdo de umidade	TAPPI T412 om-02 TAPPI T258 om-02
Cinzas da polpa para determinação de metais na polpa	TAPPI T211 om-02
Álcali residual	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture. Vol. 1, McDonald, R. G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company. New York, 1967, p. 628-725

QUADRO 2.6 – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS

2.3.1. Presença de íons metálicos na polpa

A quantidade de quatro elementos metálicos foi determinada: ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn) e magnésio (Mg). A preparação das polpas, para análise quantitativa da presença destes metais, foi realizada através do método de digestão das cinzas em ácido clorídrico, e a leitura feita no equipamento espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimidzu modelo AA 6200.

As amostras de polpa foram carbonizadas, em mufla a 525 °C, sendo em seguida tratadas com ácido clorídrico. Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtração lenta com água deionizada, e o filtrado analisado no espectrofotômetro de absorção atômica.

2.4. Análise estatística

Para avaliar o grau de associação entre as variáveis, foram estimados e testados os coeficientes de correlação. O valor 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 "*Statigraphics Centurium XV*".

2.5. Parâmetros de eficiência da deslignificação

O comportamento das polpas, frente aos tratamentos aplicados, foi monitorado através de propriedades classificatórias da polpa. Os valores encontrados para o ganho de alvura (Equação 1.1); eficiência de deslignificação (Equação 1.2) queda de viscosidade (Equação 1.3), e seletividade (Equação 1.4), foram determinados por meio das equações descritas a seguir:

$$GA(\%) = \frac{(A_f - A_i)}{(A_i)} \times 100$$

Equação 1.1

Onde:

GA = ganho de alvura (%);

Ai = alvura inicial (%ISO); e

Af = alvura final (%ISO).

$$E(\%) = \frac{(K_i - K_f)}{(K_i)} \times 100$$

Equação 1.2

Onde:

E = eficiência de deslignificação (%);

Ki = número kappa inicial;

Kf = número kappa final.

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

Equação 1.3

Onde:

QV = queda de viscosidade (%);

Vi = viscosidade inicial (mPa.s); e

Vf = viscosidade final (mPa.s).

$$S = \frac{\Delta K}{\Delta V}$$

Equação 1.4

Onde:

S = seletividade;

ΔK = unidades removidas do número kappa; e

ΔV = unidades removidas da viscosidade (mPa.s).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados médios da aplicação de aditivos junto à carga de álcali, durante a deslignificação de polpas kraft de *Pinus* com uso de oxigênio, são apresentados e discutidos. Assim como aspectos sobre a influência dos aditivos nos parâmetros de caracterização da polpa (número kappa, viscosidade e alvura) são analisados, além da ação dos mesmos no controle de metais de transição presentes no processo.

3.1. Utilização de aditivos na deslignificação com oxigênio

Os resultados experimentais para a aplicação de sulfato de magnésio, etanol e metanol, estão apresentados na TABELA 2.1. Verificou-se que aplicação de sulfato de magnésio não apresentou alteração significativa do número kappa, assim como nos níveis de alvura, apresentando uma baixa seletividade devido a redução da viscosidade da polpa.

A seletividade se elevou com a adição de metanol e etanol, sendo muito semelhante para os dois produtos. O efeito positivo do metanol foi na manutenção da viscosidade da polpa em níveis mais elevados e a redução do número kappa, apresentando alta eficiência de deslignificação.

Os ganhos da alvura com a adição de etanol e metanol foram de 12,9% e 14,4%, respectivamente. Em relação ao sulfato de magnésio, este aditivo não apresentou significativa melhoria da alvura.

O efeito positivo dos alcoóis na seletividade da designificação com oxigênio foi relatado por COLODETTE *et al.* (1993). Os autores atribuem a ação positiva do metanol ao expurgo de radicais livres derivados da decomposição de peróxidos, catalisados por metais de transição.

TABELA 2.1 - PARÂMETROS DA POLPA EM RELAÇÃO AOS ADITIVOS

Aditivos	Kappa	Alvura (%ISO)	Viscosidade (mPa.s)
MgSO ₄ .7H ₂ O	39,9 a ¹	21,9 a	40,6 a
Etanol	28,7 b	25,5 b	39,6 a
Metanol	29,8 b	25,8 b	40,9 a

¹ Indica diferença estatística significativa no teste de comparação de médias entre os tratamentos. Mesma letra indica que não há diferença significativa, letras diferentes indicam diferença significativa.

A aplicação de magnésio apresentou ganhos significativos na preservação dos carboidratos, que foi medido indiretamente através da queda da redução da viscosidade, em comparação ao tratamento sem aditivo. A redução da viscosidade mostra declínio à medida que se aumentou a carga de magnésio (GRÁFICO 2.1).

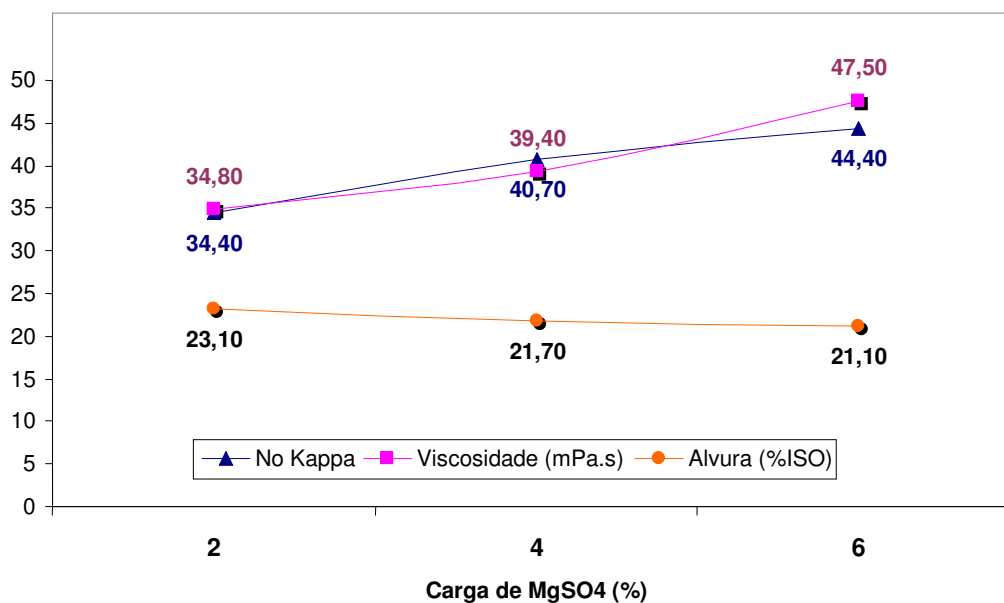


GRÁFICO 2.1 - COMPORTAMENTO DA POLPA COM A APLICAÇÃO DE TRÊS CARGAS DE SULFATO DE MAGNÉSIO NA DESIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

A aplicação de sulfato de magnésio não apresentou ganho de alvura da polpa, ao contrário, resultou em perda da mesma (TABELA 2.2). Portanto, ocorreu o escurecimento da polpa, apesar da pequena redução do kappa observada. Uma das razões para este fenômeno foi a baixa alcalinidade da reação, pois a elevação da carga de aditivo deveria ter sido acompanhada por um aumento de álcali também. Observa-se, na TABELA 2.3, que o nível mais elevado de sulfato (6%) resultou em pH 9 ao final da reação, o que não permitiu as condições ideais para as reações de deslignificação com efetiva ação do aditivo. As reações com etanol e metanol mantiveram-se em pH elevado, o que garantiu uma deslignificação mais eficiente.

O aumento da viscosidade da polpa, após a deslignificação, não apresentou efeito positivo na seletividade do estágio (TABELA 2.2), pois a manutenção elevada da viscosidade não foi acompanhada por queda expressiva do número kappa. O aumento de seletividade, propiciado pelo sulfato de magnésio em meio alcalino, previne a ação de radicais livres, através da inativação dos metais de transição (COLODETTE *et al.*, 1989). Segundo os autores, o único modo desta prevenção acontecer está relacionado à inativação dos metais que, teoricamente, geram esses radicais. A ação do magnésio formaria compostos estáveis com os íons metálicos, inibindo sua ação catalisadora. O teor de metais muito elevado da polpa pode explicar o baixo desempenho do magnésio neste estudo.

TABELA 2.2 - COMPORTAMENTO DA POLPA COM O USO DE ADITIVOS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

Parâmetros	Aditivos		
	MgSO ₄ .7H ₂ O	Etanol	Metanol
Ganho de alvura (%)	-2,72 a	12,9 b	14,4 b
Eficiência deslignificação (%)	17,7 a	40,7 b	38,5 b
Queda viscosidade (%)	21,9 a	23,8 a	21,3 a
Seletividade	0,78 a	1,59 b	1,70 b

A adição de etanol e metanol mostrou comportamento bastante semelhante. Comparando-se com a deslignificação sem o uso de aditivos, a aplicação resultou em um número kappa mais baixo e pequena elevação da alvura (GRÁFICO 2.2).

Porém, o melhor resultado foi na viscosidade da polpa, que se manteve entre 3 e 4 unidades de mPa.s superior à polpa sem os aditivos. Entre os dois alcoóis, o metanol apresentou resultado levemente superior na manutenção da viscosidade.

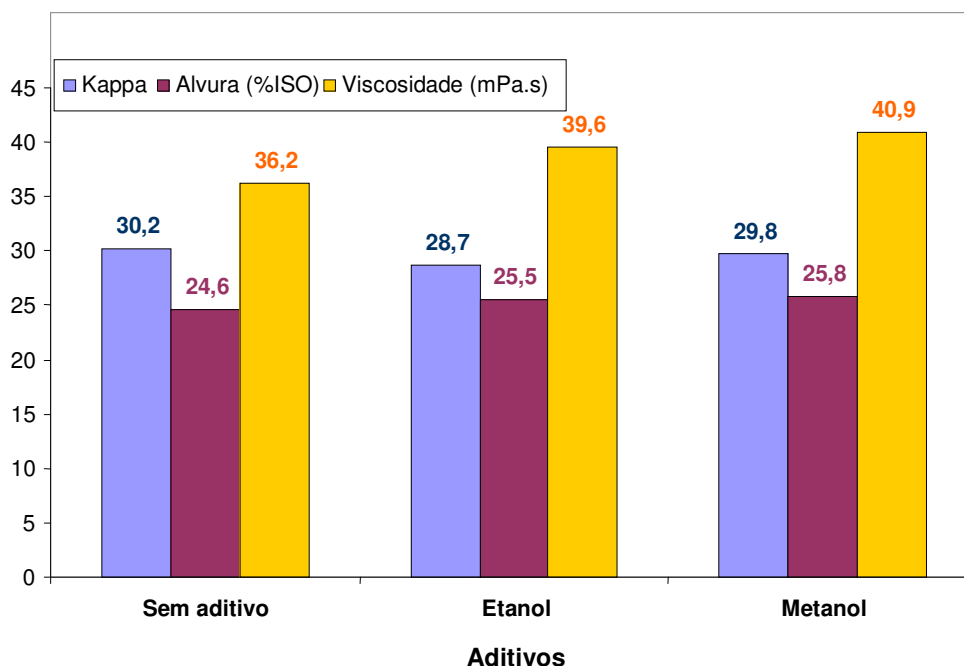


GRÁFICO 2.2 - COMPARAÇÃO ENTRE O TRATAMENTO SEM ADITIVO COM AQUELES ONDE FOI APLICADO ETANOL E METANOL, SEGUNDO OS VALORES DE N° KAPPA, VISCOSIDADE E ALVURA

A aplicação de sulfato de magnésio no estágio de deslignificação com oxigênio não apresentou ganho significativo na eficiência de deslignificação. O efeito foi apenas na preservação dos carboidratos, que foi determinado através da queda de viscosidade, tendo o nível de redução apresentado declínio à medida que se aumentou a carga de magnésio.

A aplicação de maior carga de etanol e metanol junto à polpa não apresentou ganho em nenhum dos parâmetros classificatórios da polpa, é um ponto que pode ser otimizado.

3.2. Análise do licor residual na deslignificação com oxigênio reforçada com aditivos

A polpa apresentou um residual com menor teor de sólidos que o estágio sem aditivo (TABELA 2.3). O álcali residual e o pH final da reação foram menores, em comparação as mesmas condições do ciclo sem aditivo.

TABELA 2.3 - TEOR DE SÓLIDOS E ÁLCALI RESIDUAL AO FINAL DA DESLIGNIFICAÇÃO COM O₂ + ADITIVOS

Aditivos	Álcali residual (g/L NaOH)	Teor de sólidos (%)	pH inicial	pH final
Sem aditivo ¹	0,8	0,77	13,6	10,2
Sulfato de magnésio	0,64	0,66	13,2	9,8
Etanol	0,66	0,49	13,3	9,5
Metanol	0,72	0,72	(2)	9,9
Concentrações de MgSO₄.7H₂O				
2 %	0,68	0,68	13,5	10
4 %	0,75	0,67	13,1	9,8
6 %	0,47	0,62	13	9,8

¹ Neste tratamento foi aplicado 0,1 % de MgSO₄.7H₂O

² Esta análise não foi realizada devido a periculosidade do produto e evitar a exposição.

3.3. Presença de metais na polpa

A polpa de *Pinus* apresentou valores elevados de metais de transição presentes. A deslignificação com oxigênio, reforçada com aditivos, contribui para retirar parte dos íons, assim como as lavagens efetuadas. Os valores dos teores de metais são apresentados na TABELA 2.4.

O aumento nos teores do elemento ferro, presente na polpa após a deslignificação, pode ser atribuída à contaminação pelo próprio reator, onde foi

realizada a reação, além da água destilada, como foi discutido anteriormente (Capítulo 1) e cujos resultados podem ser visualizados no GRÁFICO 2.3.

TABELA 2.4 - TEOR DE METAIS DE TRANSIÇÃO PRESENTE APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO REFORÇADA COM OS TRÊS ADITIVOS

mg/kg - (ppm)	Sem aditivo	Sulfato de magnésio	Etanol	Metanol
Fe	79,6	40,2	35,6	52,8
Mn	77,0	59,8	61,4	66,5
Cu	7,8	2,6	2,1	3,6
Mg	873,5	574,0	464,4	514,2

A redução do elemento manganês é benéfica para a polpa, principalmente durante deslignificação por oxigênio, na prevenção da decomposição catalítica dos carboidratos.

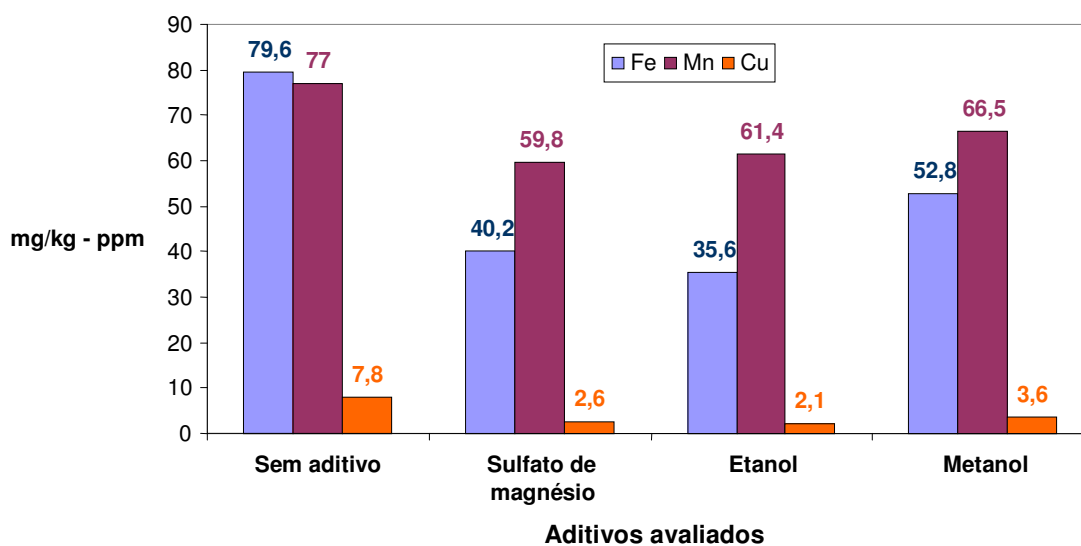


GRÁFICO 2.3 - PRESENÇA DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA POLPA APÓS O ESTÁGIO O₂ REFORÇADO COM ADITIVOS

3.3.1. Efeito dos aditivos no controle de metais de transição

Em relação às condições iniciais da polpa, os aditivos foram importantes na retirada de íons metálicos presentes na polpa. Como podem ser observados no GRÁFICO 2.3, os três produtos tiveram ação de remoção nos elementos metálicos.

Quando comparados os resultados com a designificação sem a aplicação de aditivos, os resultados obtidos com a aplicação foram semelhantes, mostrando que os mesmos contribuem positivamente na melhoria das condições gerais das reações.

4. CONCLUSÕES

A utilização de produtos químicos como aditivos (sulfato de magnésio) ou lixiviantes (etanol e metanol) não apresentou ação significativa em relação à eficiência de deslignificação com oxigênio.

A utilização de metanol e etanol apresentou maior seletividade, devido à preservação dos carboidratos, mas sem ganhos expressivos em unidade de número kappa. A aplicação de diferentes cargas de etanol e metanol (10% e 20%) não apresentou diferença nos resultados, apresentando valores semelhantes nas propriedades avaliadas.

O sulfato de magnésio aplicado resultou na manutenção dos níveis de viscosidade da polpa, exercendo ação benéfica na preservação de carboidratos. Porém, não foram observadas melhorias na remoção de lignina residual, provavelmente devido à grande quantidade de íons metálicos presentes na polpa. A ação do sulfato em seqüestrar metais e promover a geração de radicais de peróxido de hidrogênio, durante a deslignificação, não teve o efeito desejado.

Por outro lado, o sulfato de magnésio mostrou ação positiva na remoção de metais de transição da polpa. Mesmo efeito foi demonstrado pela ação do metanol e etanol na remoção de íons metálicos, confirmando a atuação de lixiviantes de metais presentes na polpa e liberando estes sítios para reações com os oxidantes.

É importante realizar mais investigações no sentido de combinar os melhores resultados de cada reagente como, por exemplo, avaliar a utilização de sulfato de magnésio e etanol juntos, em condições de temperatura mais elevada.

Outra alternativa a ser avaliada, buscando adicionar magnésio ao sistema, e ao mesmo tempo elevar a alcalinidade das reações, é avaliar a substituição do NaOH pelo $Mg(OH)_2$, total ou parcialmente, que poderá combinar o efeito protetor do magnésio com condições ideais alcalinas para reações do oxigênio.

Outra abordagem que deverá ser investigada é a ação de aditivos no segundo estágio de deslignificação com O_2 , bem como durante a lavagem intermediária, na busca por um estágio de ativação das reações com a aplicação de aditivos.

Capítulo 3

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COMO REFORÇO NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

RESUMO

A nova consciência ambiental e a mudança das demandas do mercado geraram o interesse na produção de polpa kraft com elevada alvura e sem o uso de compostos clorados. Utilizado tradicionalmente no branqueamento de polpas mecânicas e termomecânicas de alto rendimento, o peróxido de hidrogênio alcalino se tornou, rapidamente, o reagente preferido nos processos de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF) e livres de cloro elementar (ECF) em polpas químicas. Os processos comerciais de branqueamento TCF utilizam oxigênio, ozônio ou peróxido de hidrogênio, mas estes produtos químicos não são tão seletivos para a lignina quanto o cloro e o dióxido de cloro, e exigem a aplicação cuidadosa para minimizar a perda de resistência da polpa. A aplicação do peróxido de hidrogênio foi investigada, como reforço da ação do oxigênio, de duas maneiras: como agente alvejante, após o estágio com O_2 , e aplicado durante a reação de deslignificação com oxigênio. Os resultados mostraram que o peróxido apresenta melhor efeito quando aplicado como etapa posterior à deslignificação com oxigênio, pois dessa forma, eleva a alvura da polpa. A aplicação

durante a reação não se justifica, por não apresentar ação deslignificante, e a elevação da alvura foi baixa. A polpa apresentou níveis elevados de metais de transição, os quais foram retirados, em grande parte, com o uso de EDTA como agente quelante.

ABSTRACT

Environmental considerations and shifting market demands have generated interest in the production of a high-brightness kraft pulp without the use of chlorine compounds. Traditionally, chlorine compounds are utilized in the bleaching of high yield mechanical and thermomechanical pulps but the alkaline hydrogen peroxide rapidly starting to be preferred as reagent in totally chlorine free (TCF) and elemental chlorine free (ECF) bleaching of chemical pulps. Commercial TCF bleaching plants use oxygen, ozone or hydrogen peroxide, but these chemicals are not as selective towards lignin as chlorine and chlorine dioxide, and require careful application to minimize pulp strength loss. The hydrogen peroxide application was investigated as reinforcement of oxygen action in two ways: as brightness agent, after the O₂ stage, and used as reactant during the oxygen delignification. The results showed that the peroxide presents better effect when is used in the stage after to oxygen delignification and therefore this form increases pulp brightness. The application during the reaction is not justified for non-delignificate action, also brightness increment was low. The pulp presented high transition metals level, which were removed with EDTA, which was used as chelating agent.

1. INTRODUÇÃO

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um líquido transparente, disponível comercialmente em soluções aquosas que variam entre 30% a 70% de concentração. É completamente miscível em água e pode ser transportado com segurança até a concentração de 70%, sendo mais comum a comercialização a 50%. O efeito branqueador do peróxido de hidrogênio é atribuído a sua capacidade de reagir com várias estruturas cromóforas que contêm carbonilas, principalmente na lignina.

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.

O efeito branqueador do H_2O_2 tem sido atribuído a ação oxidante do ânion perhidroxila (HOO^-), que reage com os grupos carbonilas conjugados (cromóforos) para produzir aldeídos e ácidos carboxílicos incolores. No entanto, sua eficácia é muitas vezes reduzida por reações concorrentes.

Uma destas reações corresponde à decomposição do H_2O_2 catalisada pela presença de alguns íons metálicos – principalmente Mn, Fe, Cu– que reduzem a concentração de íons perhidroxila. Para que isso não aconteça, devem ser adicionados agentes quelantes (EDTA, DTPA) que atuam capturando os íons metálicos do meio, aumentando o ganho de alvura.

A dificuldade principal da aplicação do peróxido, como agente oxidante, é a determinação das condições ótimas que possibilitam o máximo de alvura com o menor consumo de H_2O_2 . As principais variáveis são, a consistência da polpa, concentração inicial de peróxido, alcalinidade, temperatura e tempo de reação.

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 ação de decomposição é catalisada pela presença de metais de transição presentes na polpa.

Neste estudo, foram avaliadas algumas técnicas para elevar os parâmetros de qualidade da polpa deslignificada por oxigênio, com a aplicação de peróxido de hidrogênio como reforço. Para atingir este objetivo, foram traçadas duas abordagens: (1) aplicação do peróxido de hidrogênio durante a reação da polpa com o oxigênio; (2) aplicação do peróxido como tratamento posterior à deslignificação com oxigênio, em uma etapa a parte, em condições atmosféricas. A validação dos resultados foi observada através de parâmetros que comprovam as propriedades da polpa: número kappa, viscosidade, alvura em folhas de papel. Outros parâmetros avaliados, que influenciam diretamente nos resultados: o álcali e peróxido residuais, teor de sólidos dissolvidos nos filtrados, pH e presença de metais de transição na polpa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

Os estudos foram desenvolvidos com polpas marrons industriais obtidas pelo processo de polpação química kraft da madeira de *Pinus* spp. A polpa avaliada foi obtida de mistura de cavacos de diferentes espécies do gênero *Pinus* (*Pinus taeda*, *P. patula* e *P. elliottii*).

As polpas foram coletadas diretamente do processo industrial da empresa Irani Celulose, após as etapas de cozimento, lavagem e depuração. As principais características da polpa utilizada foram analisadas em laboratório e são apresentadas no QUADRO 3.1.

Propriedades iniciais da polpa – após cozimento	
Número Kappa	48,5
Viscosidade (mPa.s)	52
Alvura inicial (% ISO)	22,6
Teor de metais (mg/kg – ppm)	
Fe	64,31
Cu	3,49
Mn	86,82
Mg	280

QUADRO 3.1 – CARACTERÍSTICAS DA POLPA MARROM

2.2. Métodos

As deslignificações com oxigênio, reforçadas com peróxido de hidrogênio, seguiram os procedimentos descritos nos Capítulos 1 e 2 deste estudo.

O peróxido de hidrogênio foi aplicado juntamente à carga de álcali e de oxigênio, no momento em que a polpa encontrava-se na temperatura estabelecida, e seguiram as condições apresentadas no QUADRO 3.2. Este estágio foi denominado **OP** ou **Q + OP**.

O outro método de aplicação foi no estágio de H_2O_2 após a deslignificação, que foi realizado em condições atmosféricas, em bolsas de polietileno aquecidas em um banho termostático. Este estágio foi denominado **OQP** ou **O + Q + P**.

2.2.1. Aplicação de peróxido de hidrogênio no estágio de deslignificação com oxigênio

A avaliação do estágio de deslignificação com oxigênio, reforçado com peróxido de hidrogênio, foi realizada em um reator giratório, com amostras de 100 gramas de polpa base seca. As cargas de oxigênio, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, foram adicionadas ao reator após este ter atingido a temperatura pré-estabelecida.

A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, em agitação intermitente. Depois de completado o tempo de reação, a pressão foi aliviada e a polpa descarregada em uma caixa com malha de 120 mesh, momento em que foram extraídas alíquotas do licor residual para análise de pH, titulação do álcali residual e teor de sólidos dissolvidos.

Em seguida, a amostra foi lavada com o equivalente a 28 m^3 de água destilada por tonelada de polpa base seca, em temperatura ambiente.

Esta etapa foi realizada no mesmo reator utilizado para as deslignificações anteriores. A diferença que o peróxido de hidrogênio é sensível à presença de íons metálicos na polpa. Por isso, foi realizada uma etapa anterior à deslignificação com oxigênio (quelação), com o objetivo de remover parte destes metais.

2.2.2. Tratamento de controle de metais da polpa

Esta etapa foi realizada através de uma lavagem ácida e a aplicação de EDTA (ácido etilendiamino tetraacético) como agente quelante, aplicados em condições apropriadas de pH e temperatura (FIGURA 3.1).



FIGURA 3.1 - (A) APLICAÇÃO DE EDTA EM CONDIÇÕES ÁCIDAS
(B) DETALHE DA POLPA (3% CONSISTÊNCIA)

A polpa foi acondicionada em um homogeneizador (tipo Hobart) e ajustada a uma consistência de 3%, com água destilada e a aplicação de ácido sulfúrico 0,1 N até um pH de 4,5. A mistura foi agitada por 5 minutos e, então, aplicada uma carga de 1% de EDTA, em seguida, foi mesclada por mais 5 minutos, para garantir uma boa mistura dos componentes. Na seqüência, a polpa foi transferida para bolsas de polietileno, seladas, massageadas vigorosamente para uma boa impregnação dos reagentes com a polpa, e então levada a um banho termostático, em condições de 60 °C e 60 minutos de reação. Terminada a reação, a polpa foi exaustivamente lavada com água destilada, para completa eliminação do ácido, juntamente com a

maior quantidade possível de íons metálicos. Finalmente, a polpa foi centrifugada, até a consistência de 30%.

2.2.3. Oxigênio reforçado com peróxido (OP)

Após o tratamento de quelação, a polpa foi acondicionada no reator rotatório onde foi realizada a deslignificação com oxigênio, com a carga de H_2O_2 . As condições do estágio OP estão listadas no QUADRO 3.2.

Condições	Estágio OP
Consistência (%)	10
Temperatura (°C)	90
Tempo (min)	90
Pressão O_2 (kgf/m ²)	4
NaOH (%)	1
pH	11
Cargas de H_2O_2 (%) ¹	2 – 3 – 4

¹ Em relação ao peso base seca da polpa

QUADRO 3.2 - CONDIÇÕES DO ESTÁGIO Q + OP

Após a reação de deslignificação, foram filtradas alíquotas do licor da polpa, antes da lavagem da mesma, das quais foram analisadas as quantidades de peróxido e de álcali residuais.

2.2.4. Aplicação de peróxido de hidrogênio após a deslignificação com oxigênio (O + Q + P)

A aplicação de peróxido de hidrogênio, em polpas já deslignificadas com oxigênio, foi processada através de bolsas de polietileno acondicionadas em banho termostático, que promoveu a temperatura adequada para a reação.

Da mesma forma que o estágio OP, as polpas receberam um tratamento preliminar para controle de metais de transição, o mesmo descrito no item 2.2.2, com

uso de EDTA em condições ácidas. Para esta prova, foram avaliadas amostras de 30 gramas base seca.

Após a acomodação das amostras nas bolsas, as mesmas receberam o licor de branqueamento contendo H_2O , NaOH e H_2O_2 . As bolsas de polietileno foram seladas, misturadas vigorosamente e acondicionadas no banho, a fim da manutenção da temperatura para reação. As condições aplicadas nesta etapa estão descritas no QUADRO 3.3. Após o término do tempo estabelecido, as polpas foram retiradas das bolsas, ao mesmo tempo em que foram coletadas alíquotas do licor para análise do peróxido e álcali residuais. Feito isso, a polpa foi lavada em água destilada e centrifugada até 30% de consistência.

Parâmetros de controle	Condições
Consistência (%)	10
Temperatura (°C)	80
Tempo (min)	90
NaOH (%)	1
pH	11
H_2O_2 (%)	2

QUADRO 3.3 - CONDIÇÕES DO ESTÁGIO O + Q + P

2.3. Procedimentos analíticos

Após cada etapa de deslignificação com oxigênio reforçada com peróxido, e depois do estágio posterior de peróxido, foram determinados os índices do número kappa, viscosidade, alvura das folhas, além da quantidade de íons metálicos. Além disso, do licor filtrado da polpa foi determinado o teor de álcali e de peróxido de hidrogênio residual e o teor de sólidos presentes.

As análises da polpa e dos licores residuais foram realizadas conforme procedimentos e normas descritos no QUADRO 3.4, e todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Parâmetro analisado	Metodologia
Número Kappa	TAPPI T236 om-99
Viscosidade da polpa	TAPPI T230 om-99
Alvura	TAPPI T571 om-03 TAPPI T519 om-02 TAPPI T452 om-02 TAPPI T525 om-02
Determinação de metais na polpa por espectroscopia de absorção atômica	TAPPI T266 om-02
Formação de folhas para alvura	TAPPI T218 sp-02 TAPPI T272 sp-02
Conteúdo de umidade	TAPPI T412 om-02 TAPPI T258 om-02
Cinzas da polpa para determinação de metais na polpa	TAPPI T211 om-02
Titulações para determinação de Álcali residual e Peróxido de hidrogênio residual	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture. Vol. 1, McDonald, R. G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company. New York, 1967, p. 628-725

QUADRO 3.4 – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS SEGUIDOS DURANTE OS ENSAIOS

2.3.1. Presença de íons metálicos na polpa

A análise quantitativa da presença de íons metálicos na polpa (Fe, Cu, Mn e Mg) foi realizada através do método de digestão em ácido clorídrico, e a determinação dos teores no aparelho espectrofotômetro de absorção atômica.

2.4. Análise estatística

Para avaliar o grau de associação entre as variáveis foram estimados e testados os coeficientes de correlação. O valor 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 “*Statgraphics Centurium XV*”.

2.5. Parâmetros de eficiência da deslignificação

Os valores encontrados para o ganho de alvura (Equação 1.1); eficiência de deslignificação (Equação 1.2), queda de viscosidade (Equação 3.3), e seletividade (Equação 1.4) foram determinados por meio das equações descritas a seguir:

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

Onde:

GA = ganho de alvura (%);
Ai = alvura inicial (%ISO); e
Af = alvura final (%ISO).

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

Onde:

E = eficiência de deslignificação (%);
Ki = número kappa inicial; e
Kf = número kappa final.

$$QV(\%) = \frac{(Vi - Vf)}{(Vi)} \times 100 \quad \text{Equação 1.3}$$

Onde:

QV = queda de viscosidade (%);
Vi = viscosidade inicial (mPa.s); e
Vf = viscosidade final (mPa.s).

$$S = \frac{\Delta K}{\Delta V} \quad \text{Equação 1.4}$$

Onde:

S = seletividade;
 ΔK = unidades removidas do número kappa; e
 ΔV = unidades removidas da viscosidade (mPa.s).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados e discutidos os resultados médios e as observações da utilização do peróxido de hidrogênio, como agente no reforço da deslignificação com oxigênio de polpas kraft de *Pinus* de elevado kappa inicial.

3.1. Deslignificação por oxigênio reforçada com peróxido de hidrogênio

O estágio de deslignificação com oxigênio reforçado com peróxido de hidrogênio não apresentou ganho na taxa de deslignificação. A adição de 1% a 3% de H₂O₂ junto ao estágio convencional de O (denominado OP), além de não apresentar eficiência de deslignificação, resultou em queda de viscosidade, indicando que a adição de peróxido, na deslignificação por oxigênio, não é justificável, sob o aspecto de redução do número kappa. Entretanto, este resultado comprova a ação descolorante do peróxido, e não deslignificante.

TABELA 3.1 - RESULTADOS DA VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

H ₂ O ₂ (%) ^a	Kappa	Alvura (%ISO)	Viscosidade (mPa.s)
2	39,06	27,6	37,7
3	38,23	29,5	43,7
4	36,65	30,9	43,7
0 ^b	31,88	23,8	43,9

^a Em relação ao peso base seca da polpa

^b Polpa deslignificada em condições de 90 °C / 2% NaOH / 60 minutos / 0,1 MgSO₄

Na TABELA 3.1 observa-se que o processo OP aumentou a alvura da polpa, a níveis próximos aos do estágio O convencional, mostrando a ação alvejante do peróxido de hidrogênio. O peróxido oxida estruturas cromóforas, modificando-as para estruturas incolores sem, provavelmente, removê-las da polpa, indicado pela baixa redução do número kappa.

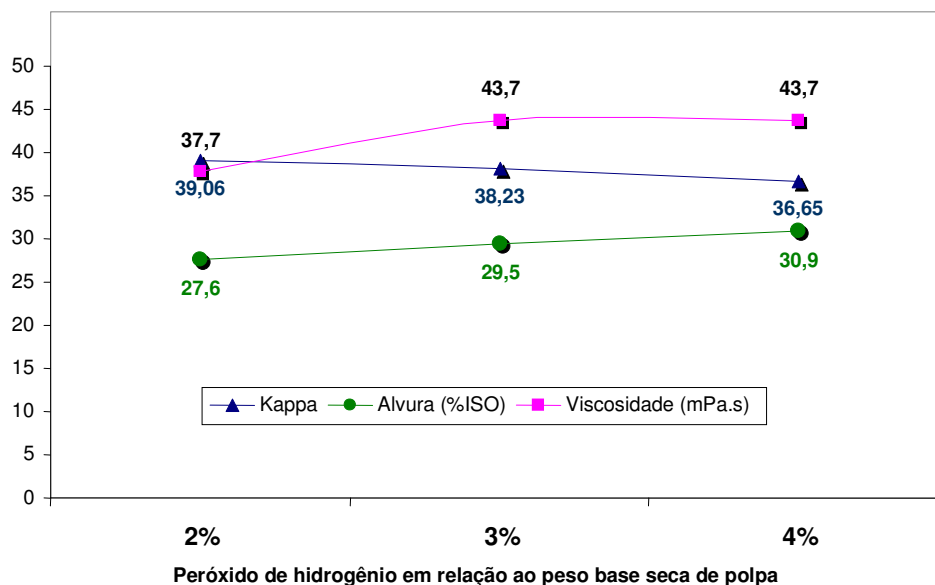


GRÁFICO 3.1 - EFEITO DA APLICAÇÃO DE TRÊS CARGAS DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO JUNTO AO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

A mais baixa redução do kappa pode ser atribuída a menor carga de álcali aplicada (1%). Esta carga mais baixa foi necessária para manter o pH da reação próximo a 11, pois um valor mais elevado promove a decomposição catalítica do peróxido. O aumento do tempo de reação (90 minutos) não resultou em maior ganho em deslignificação.

Outro fator que pode ter contribuído para a baixa eficiência do estágio pressurizado OP, foi o elevado teor de elementos de transição presentes na polpa durante a reação, principalmente Fe e Cu (GRÁFICO 3.2), mesmo com um tratamento de retirada destes elementos feita antes do ciclo. A presença de metais pode ter provocado a decomposição catalítica do peróxido, inibindo sua ação e eficiência na elevação da alvura.

TABELA 3.2 - COMPORTAMENTO DA APLICAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO (OP)

Parâmetros	Carga H ₂ O ₂ (%) - (OP)			Estágio O 90 °C ^(a)
	2	3	4	
Ganho de alvura (%)	21,9	25,0	22,6	5,4
Eficiência deslignificação (%)	19,4	21,2	24,4	34,2
Queda viscosidade (%)	27,4	15,8	16,2	15,5
Seletividade	0,66	1,24	1,40	2,0

^(a) Deslignificação sem H₂O₂

O ganho de alvura elevado mostra a ação do H₂O₂ de inibição de elementos cromóforos e não de deslignificação, elevando a alvura da polpa, porém sem redução do número kappa.

A TABELA 3.3 apresenta os resultados da análise dos licores recolhidos das polpas após a deslignificação. Os valores de peróxido de hidrogênio residual mostram que o mesmo foi, praticamente, todo consumido, seja participando de reações com os cromóforos, ou decomposto por outras reações. A quantidade de álcali presente no filtrado foi muito pequena, devido a pequena quantidade aplicada inicialmente, e também pelo tempo maior da reação, todo NaOH foi consumido nas reações de deslignificação.

TABELA 3.3 - PERÓXIDO E ÁLCALI RESIDUAL PRESENTE APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO OP

Carga H ₂ O ₂ (%)	Álcali residual (g/L NaOH)	Peróxido de hidrogênio residual (g/L H ₂ O ₂)	Kappa
2	0,176	0,02108	39,08
3	0,096	0,1156	38,23
4	0,088	0,24208	36,65

A elevação da carga de peróxido de 2 para 4% resultou no ganho de 2,4 unidades de kappa, devido, provavelmente, a retirada de outros contaminantes como resinas, *pitches* e extrativos presentes na polpa, que podem participar da reação com permanganato de potássio e influenciar no valor do número kappa.

3.2. Efeito da aplicação de peróxido de hidrogênio após a deslignificação com oxigênio

A aplicação de peróxido de hidrogênio, como uma etapa após a deslignificação pressurizada da polpa, apresentou redução do número kappa para valores de 22 e elevação para 35,5 %ISO de índice de alvura.

Se for considerada apenas a redução em relação ao estágio O, a redução de kappa e elevação da alvura ficam em 17% e 36,7%, respectivamente. Por outro lado, se for considerado que as etapas **OQP** como uma seqüência única de deslignificação, a reação com oxigênio seguida da aplicação de peróxido de hidrogênio, resultou em polpas com 58% de ganho de alvura, 52% em redução de número kappa, e seletividade elevada, em torno de 10%. Os dados são apresentados nas TABELAS 3.4 e 3.5.

TABELA 3.4 - APLICAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO APÓS O ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO (O + Q + P)

Parâmetros	Em relação ao estágio O anterior	Em relação às condições iniciais da polpa
Ganho de alvura (%)	36,7	52,8
Eficiência deslignificação (%)	17,2	52,6
Queda viscosidade (%)	17,7	40,5
Seletividade	0,93	1,16

A TABELA 3.5 compara os valores de número kappa, alvura e viscosidade para as duas situações em que o peróxido de hidrogênio foi empregado neste estudo, junto e após a etapa de deslignificação com oxigênio.

Os resultados mostram que o peróxido não apresentou diferenças como agente de reforço durante a deslignificação pressurizada, a não ser que o objetivo seja somente a elevação da alvura. Quando foi aplicado como etapa complementar, mostrou bons resultados em elevar a alvura, ao que se somou aos efeitos da deslignificação anterior na redução do kappa. Dessa forma, é possível aumentar a carga de álcali no primeiro estágio e, em seguida, tratar a polpa com peróxido para elevar a alvura. A viscosidade apresentou redução em torno de 40%, sendo os

valores mais elevados do que na deslignificação sem o uso de H_2O_2 posterior, o que mostra que o tratamento com peróxido provocou pequena degradação dos carboidratos. Logo, é preciso investigar métodos de inibição dessa degradação, com aplicação de agentes de lixiviação (etanol, por exemplo), a fim de obter a otimização de todos os parâmetros.

TABELA 3.5 - PERÓXIDO E ÁLCALI RESIDUAL PRESENTE APÓS A DESLIGNIFICAÇÃO OP

Seqüência	Kappa	Alvura (%ISO)	Viscosidade (mPa.s)
Q + OP	37,98	29,36	41,27
O + Q + P	22,96	35,71	28,50

3.3. Efeito do tratamento ácido com EDTA no controle de metais de transição

Como foi apresentado no Capítulo 1, a deslignificação com oxigênio apresenta o inconveniente da contaminação das amostras por íons metálicos advindos do reator e da água destilada usada no ajuste da consistência e na lavagem.

No caso do uso de peróxido de hidrogênio, este efeito é ainda mais indesejado, devido à grande sensibilidade do H_2O_2 em presença de metais de transição, que em grande quantidade provocam a decomposição do agente. O elemento manganês é especialmente maléfico à ação do peróxido.

Nas duas situações, em que o peróxido foi empregado, a polpa recebeu um tratamento prévio para a retirada de parte dos elementos. A ação do tratamento quelante foi monitorada em relação à presença de metais, os resultados são apresentados no GRÁFICO 3.2 e na TABELA 3.6.

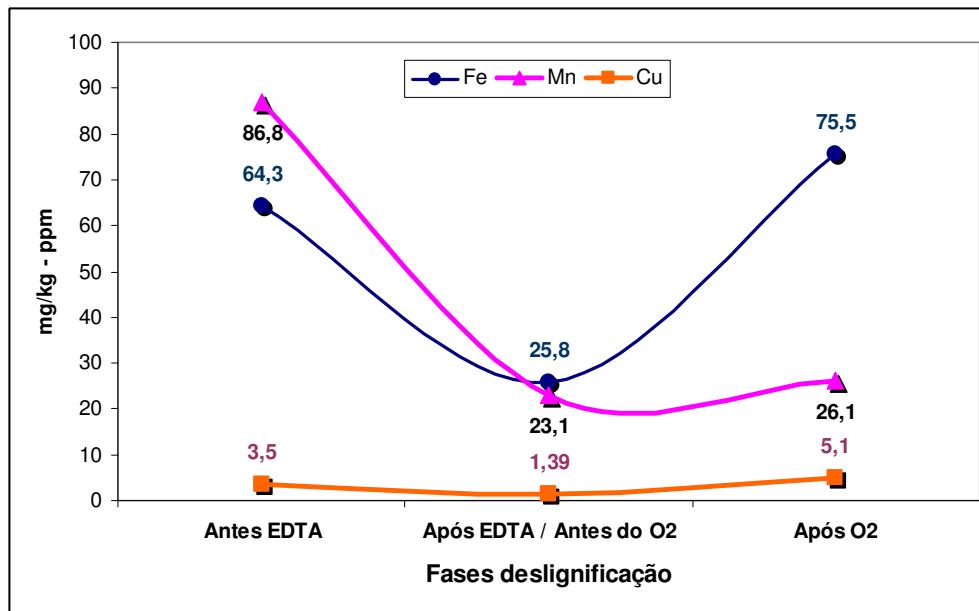


GRÁFICO 3.2 - VARIAÇÃO DO TEOR DE METAIS DURANTE A QUELAÇÃO COM EDTA E A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

TABELA 3.6 - PRESENÇA DE METAIS NA POLPA – ESTÁGIO O + Q + P

Seqüência das etapas	Elementos (mg/kg – ppm)			
	Fe	Mn	Cu	Mg
Antes O ₂	64,3	86,8	3,5	288,9
Após O ₂ / Antes EDTA	95,6	84,5	6,1	848
Após EDTA / Antes H ₂ O ₂	32,8	29,6	1,8	193,8
Após H ₂ O ₂	42,2	21,7	3,9	177,1

O tratamento preliminar da polpa, com EDTA em ambiente ácido, conseguiu reduzir as quantidades de metais de transição presentes na polpa. O bom efeito foi obtido em relação ao manganês que apresentou redução significativa (65%).

Em relação ao ferro e ao cobre a ação quelante reduziu os teores em 65% e 70%, respectivamente. Porém, em relação a estes elementos, ocorre o problema da contaminação durante a deslignificação, mostrado pelos GRÁFICOS 3.2 e 3.3, os níveis de metais voltam a se elevar após o ciclo dentro do reator. O quanto esta contaminação pode ter influenciado na ação do peróxido sobre as polpas, não é possível prever somente com as informações geradas neste estudo.

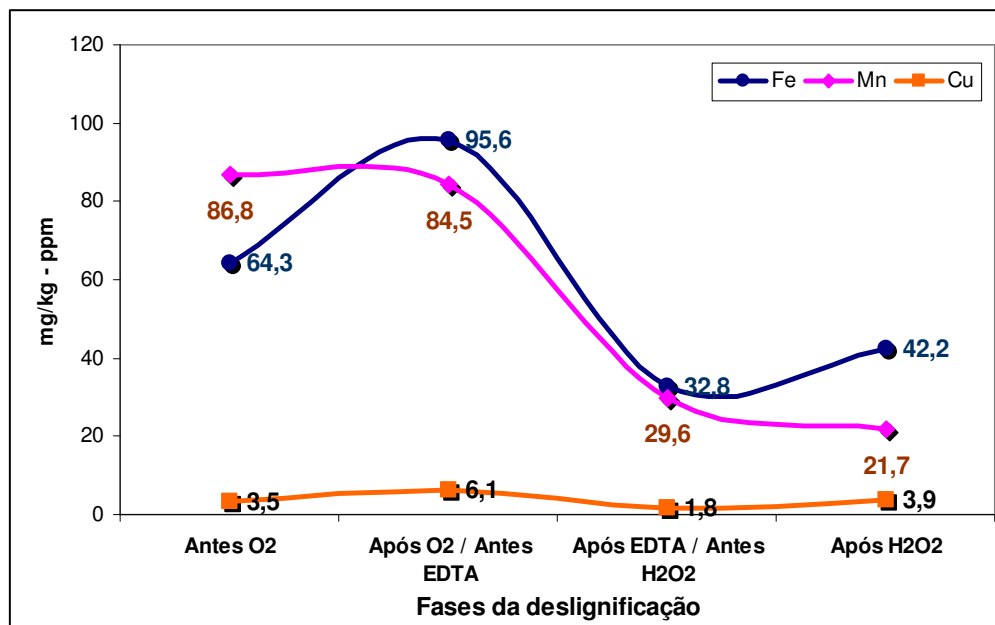


GRÁFICO 3.3 - VARIAÇÃO DO TEOR DE METAIS DURANTE O ESTÁGIO O + Q + P

A influência da deposição de íons metálicos durante a deslignificação no reator pressurizado fica evidente através da análise dos gráficos (GRÁFICOS 3.2 e 3.3). Os teores de metais se elevam sempre após a reação dentro do reator (Após O₂). A elevação durante o tratamento com peróxido em bolsas de polietileno ocorreu em menores proporções para ferro e cobre, devido à contaminação somente pela água de diluição, utilizada no ajuste da consistência.

Segundo SPRINGER (1994), ao estudar o desfibramento mecânico como pré-tratamento para obtenção de polpas semi-químicas de *Aspen*, relata que a madeira contém pequenas quantidades de cobre e ferro. Porém, durante o desfibramento dos cavacos, consideráveis quantidades de cobre e ferro eram introduzidas pelo refinador e pela água usada no desfibramento e na lavagem.

4. CONCLUSÕES

A aplicação de peróxido de hidrogênio, como reforço na deslignificação com oxigênio, demonstrou que várias características da polpa podem ser incrementadas com a ação combinada de outros reagentes químicos.

A carga de peróxido aplicada junto ao licor de reação, ao início da deslignificação por oxigênio, não resultou em ganhos nas propriedades, apenas com leve elevação do valor alvura, o que confirma a ação descolorante do peróxido e não deslignificante. A elevação da carga de H_2O_2 favoreceu o incremento do branqueamento da polpa.

A maior quantidade de metais de transição presentes na polpa, notadamente ferro e manganês, também contribuíram para a inibição da ação mais efetiva do peróxido de hidrogênio.

Por outro lado, ao ser aplicada uma etapa com peróxido nas polpas, após o estágio de oxigênio, este resultou em maior ganho de alvura, o que mostra que os efeitos dos agentes oxidantes devem ser combinados em uma seqüência sinérgica, a fim de serem obtidos os melhores resultados, combinando-se as ações deslignificante e descolorante.

O teor de metais em grande quantidade nas polpas pode prejudicar a ação do peróxido. O tratamento com EDTA se mostrou eficaz na quelação dos íons. A aplicação de peróxido, em bolsas de polietileno, manteve os metais em níveis mais baixos, em relação ao estágio pressurizado, quando ocorreu a contaminação por ferro e cobre.

A aplicação de peróxido de hidrogênio após um primeiro estágio de deslignificação com oxigênio alcançou níveis baixos de número kappa, permitindo ainda a retirada de grande parte de lignina presente na polpa.

O peróxido de hidrogênio apresenta ação seletiva para a alvura sem redução do número kappa, pois não retira unidades de lignina presente na polpa.

Para o conhecimento mais amplo da ação do peróxido, em conjunto com o oxigênio, devem ser investigadas novas abordagens do tema como, por exemplo, a aplicação de peróxido no segundo estágio de O_2 , ou a combinação com algum aditivo protetor dos carboidratos, para obter maior seletividade nas reações.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na busca de substitutos para os reagentes clorados empregados no branqueamento de polpas celulósicas, o uso de oxigênio, especialmente em função do seu forte caráter oxidante e da sua seletividade nas reações com a lignina, é uma alternativa que a cada dia se torna mais atrativa. A possibilidade da utilização em seqüências de branqueamento não convencionais, como as ECF e TCF, constitui uma importante contribuição para a redução das concentrações de compostos organoclorados gerados em fábricas de celulose e papel. Além dos benefícios ambientais, o uso do oxigênio apresenta vantagens sobre outros reagentes não clorados, como peróxido de hidrogênio, já que permite elevados índices de deslignificação, promovendo assim menores reversões de alvura após o branqueamento e possibilitando menor degradação da celulose e a produção de polpas de maior resistência. E em relação ao ozônio pela facilidade de instalação do sistema, sem a necessidade de equipamentos de grande complexidade, podendo o estágio O_2 ser incluído na seqüência já existente. O que recorda outro ponto vantajoso do oxigênio, que vem do fato de que os efluentes e filtrados podem ser misturados ao sistema de recuperação que já opera para a polpação.

No entanto, esta aplicação apresenta inconvenientes, tais como a baixa seletividade da deslignificação com oxigênio, que é a grande desvantagem que impede sua implementação em larga escala, em comparação com os altamente seletivos, cloro e dióxido de cloro. Devem ser feitos mais estudos que melhorem a seletividade, combinando características do oxigênio com os parâmetros envolvidos. A deslignificação e branqueamento de polpas ainda é uma área que necessita ser

mais explorada, pois há carência em estudos. Polpas químicas com o mesmo conteúdo de lignina podem necessitar cargas de reagentes consideravelmente diferentes para se alcançar a mesma alvura final. O que faz as polpas mais ou menos branqueáveis ainda não é completamente entendido.

O desenvolvimento de novas e poderosas técnicas analíticas que possam desvendar a estrutura química da lignina nativa e residual estão sendo descobertas e se tornam acessíveis a cada dia. Assim, como a sua distribuição e a estrutura através da parede celular precisa ser mais bem conhecida e relacionada com as inúmeras reações que ocorrem desde a polpação. A compreensão da interferência dos metais de transição presentes nas polpas, e como interagem com os reagentes químicos, é absolutamente necessário.

A utilização de novas técnicas para o branqueamento tornou-se essencial em função das exigências ambientais e, principalmente, de mercado, pois a produção de polpas e papéis ambientalmente ajustados deixará de ser um diferencial para se tornar um item obrigatório. Essas novas técnicas visam obter polpas com qualidade semelhante às atuais, com menor agressão ao meio ambiente e, principalmente, que atendam ao mercado em relação ao custo de produção.

Por outro lado, os benefícios ambientais decorrentes dessas mudanças serão elevados, o que se tornará uma tecnologia estratégica em um mercado altamente competitivo, e cada vez mais pressionado por questões como, controle da contaminação e uso racional de recursos. Agrega-se a isso o fato das regulamentações governamentais que se tornarão ainda mais rígidas. Neste contexto, a adoção de tecnologias ambientalmente eficientes será imprescindível para a sobrevivência das empresas.

E essa sobrevivência é posta a prova, continuamente, e para isso é necessário que as indústrias sejam eficientes em todas as etapas. Mesmo as polpas que, atualmente, não passam por seqüência de branqueamento, são pressionadas para elevar seus padrões de qualidade, em itens como cor, imprimibilidade, superfície e acabamento, além das tradicionais propriedades de resistência. Um bom exemplo são as embalagens de papel, que atualmente cumprem um papel muito mais amplo que, apenas, a proteção do produto, pois elas já fazem parte do produto que é adquirido. Para isso, o papel, e conseqüentemente, as polpas precisam ter ótimas qualidades em impressão. Para essa demanda, o oxigênio poderá ocupar importante espaço.

O papel que historicamente sempre foi um dos principais fatores de desenvolvimento da humanidade, atualmente corre o risco de extinção pela competição com outros materiais. A maneira que o papel, e toda indústria em torno dele, não desapareçam, é também seguir evoluindo, melhorar a qualidade e adaptar-se aos novos modos de produção, através do uso eficiente de recursos e controles severos de contaminação.

REFERÊNCIAS

ABBOT, J. Catalytic decomposition of alkaline hydrogen peroxide in the presence of metal ions: binuclear complex formation. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 17, n. 1. p. J10-J17. 1991.

ADLER, E. Lignin chemistry: past, present and future. **Wood and Science Technology**, v. 11 (). p. 169-218, 1977.

AGARWAL, S.B.; GENCO, J.M.; COLE, B.J.W.; MILLER, W. Kinetics of oxygen delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 10, p. 361-366, 1999.

AGNEMO, R. Reinforcement of oxygen-containing chemicals with molybdates. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, n. 1, p. 23-25, 2002.

ALA-KAILA, K.; REILAMA, I. Step-wise delignification response in an industrial two-stage oxygen-alkali delignification process. **Pulp & 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 of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 3, p. 107-113, 2000.

ARGYROPOULOS, D.S. Salient reactions in lignin during pulping and oxygen bleaching: an overview. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 29, n. 9, p. 308-313, 2003.

BERRY, R. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 4: (Oxidative) Alkaline extraction. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 291-320.

BOUCHARD, J.; ALLEN, L.H.; LAPOINTE, C.; PITZ, M. Improved deresination during oxygen delignification. **Pulp & Paper Canada**, v. 104, n. 2, p. 39-43, 2003.

BRASILEIRO, L.B.; COLODETTE, J.L.; PIRÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 819-829, 2001.

BRISTOW, J. A., ISO brightness: a more complete definition. **Tappi Journal**, v. 82, n. 10, p. 54-56, 1999.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2005. p. 247, 250-252.

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

CHEN, S.-L.; LUCIA, L.A. Improved method for evaluation of cellulose degradation. **Journal of Wood Science**, v. 49, n. 3, p. 285-288, 2003.

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

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.; 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.

DANIELEWICZ, D.; SLUSARSKA, B.S-. Oxygen delignification of high-kappa number pine kraft pulp. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 14, n. 2, p. 89-93, 2006.

DE SOUZA, I.J.; BOUCHARD, J.; MÉTHOT, M.; BERRY, R.; ARGYROPOULOS, D.M. Carbohydrates in oxygen delignification. Part I: Changes in cellulose crystallinity. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, n. 5, p. 167-170, 2002.

DENCE, C.W. Section III: The chemistry of bleaching and brightness reversion. Chapter 3: Chemistry of chemical pulp bleaching. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 125-159.

ENZ, M.S.; EMMERLING, F.A. North America's first fully integrated medium-consistency oxygen delignification stage. **Tappi Journal**. v. 70, n. 6, p. 105-112, 1987.

EVTUGUIN, D.V.; ROBERT, D. The detection of muconic acid type structures in oxidized lignins by ¹³C NMR spectroscopy. **Wood Science and Technology**, v. 31, p. 423-431, 1997.

GELLERSTEDT, G. Section III: The chemistry of bleaching and brightness reversion. Chapter 1: Chemical structure of pulp components. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 91-111.

GELLERSTEDT, G.; 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.; 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. 3, p. 111-117, 1999.

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

GEVERT, B.S.; LOHMANDER, S.F.; SAMUELSON, O.H. Interactions between metal compounds during oxygen bleaching of kraft pulp in virtually closed recovery systems. **Tappi Journal**, v. 80, n. 7, p. 177-186, 1997.

GIERER, J. Reactions of lignin during pulping: a description and comparison of conventional pulping processes. **Svensk Papperstidning**, v. 73, p. 73, 1970.

GIERER, J. The chemistry of delignification. Part I: A general concept. **Holzforschung**, v. 36, n. 1, p. 43-51, 1982 (a).

GIERER, J. The chemistry of delignification. Part II: A general concept. **Holzforschung**, v. 36, n. 2, p. 55-64, 1982 (b).

GUAY, D.F.; COLE, B.J.W.; FORT, R.C.; HAUSMAN, M.C.; GENCO, J.M.; ELDER, T.J. Mechanisms of oxidative degradation of carbohydrates during oxygen delignification. Part III: Reactions of photochemically generated hydroxyl radicals with 1,5-Anhydrocellobitol and Cellulose. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, n. 7, p. 217-221, 2002.

HOLLADAY, P.C.; SOLARI, R.J. Chapter 9: Peroxides in pulp bleaching processes. In: RAPSON, W.H. (editor) **The bleaching of pulp**. Atlanta: Tappi Monograph, 1963. p. 180-198.

KRAFT, F. Chapter 11: Bleaching of wood pulps. In: MACDONALD, R.G (editor) **Pulp and Paper Manufacture: Volume 1 The pulping of wood**. 2. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967, p. 628-725.

LACHENAL, D. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 6: Hydrogen peroxide as a delignification agent. In: DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 347-361.

LAI, Y.-Z.; FUNAOKA, M.; CHEN, H.-T. Oxygen bleaching of kraft pulp. **Holzforschung**, v. 48, n. 4, p. 355-359, 1994.

LARISCH, B.; DUFF, S.J.B. Effect of DTPA and EDTA on activated sludge reactors treating bleached kraft mill effluent. **Tappi Journal**, v. 83, n. 6, p. 54, 2000.

LI, Z.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A.R.P. Acid washing and chelation in a displacement system: a comparative study. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 10, p. 341-345, 2000.

LUCIA, L.A.; RAGAUSKAS, J.; CHAKAR, F.S. Comparative evaluation of oxygen delignification processes for low- and high-lignin-content softwood kraft pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 21, p. 5171-5180, 2002.

MALLET, S.M.S. Aspectos da reversão de alvura em pastas branqueadas de celulose kraft. **O Papel**, v 53, n. 11, p. 135, 1992.

MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MCDONOUGH, T.J. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 1: Oxygen delignification. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 213-239.

MENDEZ, C.M.; ÁREA, M.C. Influência das variáveis de processo na etapa Ep do branqueamento ECF. **O Papel – suplemento técnico**, p. 3-10, 2007.

MILANEZ, A.; AZEVEDO, M.A.B.; COLODETTE, J.L. Impacto da implementação de um segundo estágio no desempenho da deslignificação com oxigênio. **O Papel**, v. 69, n. 6, p. 47-68, 2008.

MINOR, J.L. Section II: Raw materials. Chapter 1: Production of unbleached pulp. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 25-57.

MOE, S.T.; RAGAUSKAS, A.J. Oxygen delignification of high-yield kraft pulp. **Holzforschung**, v. 53, n. 4, p. 416-421, 1999.

NIVELON, S.; VALTILLA, O.; ULMGREN, P.; JONSSON, T.; MILETZSKY, F.; ERHARD, F. Closed cycle mill for high quality bleached chemicals pulp. In: EUROPEAN CONFERENCE ON PULP AND PAPER RESEARCH, 1997, Stockholm. **Proceedings...** European Commission. Stockholm, Sweden, 1997.

RABELO, M.S. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 242 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2006.

RAPSON, W.H. The general principles of pulp bleaching. In: RAPSON, W.H. (editor) **The bleaching of pulp**. Atlanta: Tappi Monograph, 1963. p. 8-16.

REEVE, D.W. Section I: Introduction. Chapter 1: Introduction to the principles and practice of pulp bleaching. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 3-24.

SJÖSTROM, E. **Wood chemistry – Fundamentals and applications**. 2. ed. 1993.

SPRINGER, E.L. Effect of defibration prior to peroxymonosulfate pulping and transition metal content of fiberized wood on pulp strength. In: PULPING CONFERENCE – TAPPI, 1994. **Proceedings...** Tappi Press. p. 543-551.

TAMMINEM, T.; RANUAL, M.; DUFOUR, B.; KOKKONEN, R.; KAULIOMAKI, S. Análise do filtrado como ferramenta para avaliação do desempenho do branqueamento com peróxido. **O Papel**, v. 68, n. 2, p. 82-91, 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T266 om-02**: Determination of sodium, calcium, copper, iron and manganese in pulp and paper by atomic absorption spectroscopy. 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T211 om-02**: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T218 sp-02**: Forming handsheets for reflectance testing of pulp (Büchner funnel procedure). 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T236 om-99**: Kappa number of pulp. 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T230 om-99**: Viscosity of pulp (capillary viscometer method). 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T525 om-02**: Diffuse brightness of pulp ($d/0$). 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T272 sp-02**: Forming handsheets for reflectance testing of pulp (sheet machine procedure). 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T258 om-02**: Basic density and moisture content of pulpwood. 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T412 om-02**: Moisture in pulp, paper and paperboard. 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T452 om-02**: Brightness of pulp, paper and paperboard (directional reflectance at 457 nm). 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T519 om-02**: Diffuse opacity of paper ($d/0$ paper backing). 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T571 om-03**: Diffuse brightness of paper and paperboard ($d/0$). 2003.

TORRES, L.F.; MELO, R.; COLODETTE, J.L. Bleached kraft pulp production from *Pinus tecunumanii* (Eguiluz e Perry). **Árvore**, v. 29, n. 3, p. 489-494, 2005.

VAN LIEROP, B.; BERRY, R. M.; ROY, B.P. High-brightness bleaching of softwood kraft pulps with oxygen, ozone and peroxide. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 23, n. 9, p. J428-J432, 1997.

VAN LIEROP, B.; JIANG, Z. H.; CHEN, J.; ARGYROPOULOS, D. S.; BERRY, R. M. On the efficiency of hydrogen peroxide use in ECF bleaching. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 7, p. 255-259, 2000.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J.L. Efeito dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da ozonólise, em diferentes pHs da reação. **Química Nova**, v. 29, n 5, p. 922-925, 2006.

YANG, J. L.; CATES, D. H.; LAW, S. E.; ERIKSSON, K-E. L. Bleaching of softwood kraft pulps with the Enzone process. **Tappi Journal**, v. 7, n. 3, p. 243-259, 1994.

YOKOYAMA, T.; MATSUMOTO, Y.; MESHITSUKA, G., The role of peroxide species in carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Part III: effect of metal ions on the reaction selectivity between lignin and carbohydrate model compounds. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 2, p. 42-46, 1999.

VU, T.H.M.; PAKKANEN, H.; ALÉN, R. Delignification of bamboo (*Bambusa procera acher*) Part 1. Kraft pulping and the subsequent oxygen delignification to pulp with a low kappa number. **Industrial Crops and Products**, v. 19, p. 49-57, 2004.

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.

OBRAS CONSULTADAS

BYRD, M. V.; GRATZL, S.; SINGH, R. P. Branqueamento com ozônio: deslignificação e branqueamento de polpas químicas com ozônio: um retrospecto. **O Papel**, v. 54, n. 2, p. 40-48, 1993.

CHIRAT, C.; MATEO, C.; FURSTOSS, H.; JEUNET, A.; LACHENAL, D. Formation of chromophores from carbohydrates during pulping and their impact on bleaching. **Pulp & Paper Canada**, v. 103, n. 2, p. T36-T38, 2002.

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.; GOMES, C.M.; RABELO, M.S.; EIRAS, K.M.M.; GOMES, A.F.; OLIVEIRA, K. Branqueamento de polpa kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos. **O Papel**, v. 67, n. 9, p. 88-111, 2006.

DENCE, C.W.; REEVE, D.W. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 1: Oxygen Delignification. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 213-239.

EVTUGUIN, D.V.; PASCOAL NETO, C.; PEDROSA DE JESUS, J.D. Bleaching of kraft pulp by oxygen in the presence of polyoxometalates. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 24, n. 4, p. 133-139, 1998.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood – Chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter De Gruyter, 1989.

FORSBERG, P.M.; GENCO, J.M. Bleaching mixed office waste to high brightness. **Tappi Journal**, v. 77, n. 3, p. 253-259, 1994.

FUHRMANN, A.; LI, X. L.; RAUTONEN, R. Effects of ECF and TCF bleaching sequences on the properties of softwood kraft pulp. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 23, n. 10, p. J487-J492, 1997.

GÄRTNER, A.; GELLERSTEDT, G. Oxidation of residual lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part I: Changes in hydrophilic groups. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 12, p. 448-453, 2000.

GÄRTNER, A.; GELLERSTEDT, G. Oxidation of residual lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part II: Elimination of chromophoric groups. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 27, n. 7, p. 244-248, 2001.

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

JIANG, Z.-H.; ARGYROPOULOS, D.S. Isolation and characterization of residual lignins in kraft pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 1, p. 25-29, 1999.

KADLA, J.F.; CHANG, H.; JAMEEL, H. The reactions of lignins with high temperature hydrogen peroxide. Part 2. The oxidation of kraft lignin. **Holzforschung**, v. 53, n. 3, p. 277-284, 1999.

KISHIMOTO, T.; NAKATSUBO, F. Non-chlorine bleaching of kraft pulp. IV. Oxidation of methyl 4-O-ethyl- β -D-glucopyranoside with Fenton's reagent: effects of pH and oxygen. **Holzforschung**, v. 52, n. 2, p. 180-184, 1998.

KISHIMOTO, T.; NAKATSUBO, F. Non-chlorine bleaching of kraft pulp. V. Participation of radical species in ozonation of methyl 4-O-ethyl- β -D-glucopyranoside. **Holzforschung**, v. 52, n. 2, p. 185-190, 1998.

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

LEPORINI FILHO, C.; SUESS, H.U. Hydrogen peroxide in chemical pulp bleaching – an overview. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL – CIADICYP, 2002. **Proceedings...** CIADICYP.

LI, J.; SEVASTYANOVA, O.; GELLERSTEDT, G. The relationship between kappa number and oxidizable structures in bleached kraft pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, n. 8, p. 262-266, 2002.

LIDÉN, J.; OHMAN, L.-O. On the prevention of Fe- and Mn- catalyzed H₂O₂ decomposition under bleaching conditions. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 24, n. 9, p. 269-275, 1998.

LJUNGGREN, S. The significance of aryl ether cleavage in kraft delignification of softwood. **Svensk papperstidning**, n. 13, p. 363-369, 1980.

MACDONALD, R.G (editor) **Pulp and Paper Manufacture: Volume 2 Control secondary fiber structural board coating**. 2. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967.

MARCOCCIA, B.; GORING, D.A.I.; REEVE, D.W. Photo-enhanced oxygen delignification of softwood kraft pulp. Part I: The effects of some process variables. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 17, n. 2, p. J34-J38, 1991.

NI, Y.; VAN HEININGEN, A.R.P.; KANG, G.J.; HUMPHREY, A.; THRING, R.W.; SKOTHOS, A. Improved oxygen delignification for magnesium-based sulfite pulps. **Tappi Journal**, v. 81, n. 10, p. 165-169, 1998.

RÄMÖ, J.; SILLANPÄÄ, M.; ORAMA, M.; VICKACKAITE, V.; NIINISTÖ, L. Chelating ability and solubility of DTPA, EDTA and β -ADA in alkaline hydrogen peroxide environment. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 4, p. 125-131, 2000.

THOMSON, S.L.; GUSTAFSON, R.R. Effects of kappa number variability on pulp properties. **Tappi Journal**, v. 83, n. 1, p. 157-163, 2000.

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

VANCHINATHAN, S.; KRISHNAGOPALAN, G. Kraft delignification kinetics based on liquor analysis. **Tappi Journal**, v. 78, n. 3, p. 127-132, 1995.

VENTORIM, G. **Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio**. 187 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2004.

VILLAR, J.C.; CAPEROS, A.; GARCÍA-OCHOA, F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. **Wood Science and Technology**, v. 35, p. 245-255, 2001.

VIVEROS, M.B.R. **Obtención de una secuencia “TCF” con la aplicación de ozono y enzimas, para el blanqueo de pastas madereras y de origen agrícola. Optimización de la etapa Z. Análisis de los efectos en la fibra celulósica y sus componentes**. Tese (Doutorado). Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Universidad Politécnica de Cataluña. Terrassa, 2001.

XU, E.C. H₂O₂ bleaching of mechanical pulps. Part II: pH and temperature. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 11, p. 407-413, 2000.

WANG, H.H.; HUNT, K.; WEARING, J.T. Residual lignin distribution in bleached kraft pulp fibres. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 2, p. 42-46, 2000.