

**MARILÉA PINTO DA SILVA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DA ANTRAQUINONA NA PRÉ-DESLIGNIFICAÇÃO  
COM OXIGÊNIO NO BRANQUEAMENTO E NA QUALIDADE DA POLPA  
KRAFT DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação do  
Mestrado Profissional em Tecnologia  
de Celulose e Papel, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2010**

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

T

S586e  
2010

Silva, Mariléa Pinto da, 1973-

Efeito da adição da antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio no branqueamento e na qualidade da polpa kraft de eucalipto / Mariléa Pinto da Silva. – Viçosa, MG, 2010.

xv, 69f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 57-60.

1. Branqueamento. 2. Celulose. 3. Papel. 4. Antraquinonas.  
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986117

**MARILÉA PINTO DA SILVA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DA ANTRAQUINONA NA PRÉ-DESLIGNIFICAÇÃO  
COM OXIGÊNIO NO BRANQUEAMENTO E NA QUALIDADE DA POLPA  
KRAFT DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação do  
Mestrado Profissional em Tecnologia  
de Celulose e Papel, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 02 de Julho 2010.

---

Prof. José Lívio Gomide

---

Dra Danyella Oliveira Perissotto

---

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Léa e Francisco pelo amor incondicional, aos meus irmãos Amarildo e Amauri (eternamente amado). À minha linda família, meus queridos filhos: Gabriel e Isabel e ao Marcelo pelo seu amor, compreensão e paciência durante essa fase da minha vida.

Agradeço a Cristina (Tina), Cleuza (Baixinha) e a Dona Neusa pelo carinho com meus filhos no período que me dediquei a este trabalho.

Agradeço a empresa Conpacel ao Sr. Fábio Sérgio de Almeida pela oportunidade de desenvolver o trabalho no laboratório de tecnologia e qualidade, em especial à Dra Danyella Perissotto (Dany) que foi minha co-orientadora e acima de tudo amiga e conselheira. Aos amigos Jerusa e Waldir pelo apoio e carinho. Aos amigos Hubemar e Rosângela pela hospitalidade em Americana.

Um obrigado em especial para o técnico João Roberto Vicente (Boja) pelo valioso auxílio prestado sendo meu fiel escudeiro durante todo o desenvolvimento do projeto. Agradeço aos analistas e técnicos do laboratório que me ajudaram Marcos Rogério, Renato Genghini, Alex Sandro, Bolívar Freitas e Fernando Jerônimo e também ao Renato Rosalen e o Reami pelas análises ambientais, Nilson, Keller Neto, Valdeci, Edinilson e Marcos Aguinaldo pelo apoio técnico e divertidas conversas. Obrigada aos operadores do SDCD e da área, e aos colegas Donizete e Rossi pela amizade e orientações.

Aos professores José Lívio Gomide, Rubens Chaves de Oliveira, Cláudio Mudado Silva pela dedicação e compromisso com os alunos. A professora Ana Márcia pela amizade e carinho. Ao meu orientador e professor Jorge Luiz Colodette pelos ensinamentos acadêmicos, conselhos e orientações durante o curso. Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel da UFV: Ricardo, Paulo Henrique e Marcão, pelos ensinamentos nas aulas práticas. Oldair (Bola), Cláudio Bittencourt, Dora, D. Conceição, Sandra, José Maurício, Luiz, Carla, Jesus, Carlos (Carlinho), Ciro, Edinho, Sebastião e Cássio pelo auxílio e pela convivência.

A minha irmã de coração e amiga Cláudia Marcia Gomes pela amizade, carinho e pelos ensinamentos acadêmicos. A amiga e confidente Valéria Juste obrigada pelos dias agradáveis na casa da dona Marilene em Ubá e pelas boas risadas. Aos amigos, Isabel, Juliana Cristina, Vanessa Rodrigues, Marcelinha e Mauro Manfredi pelos momentos divertidos que passamos juntos. Ao Fernando Gomes pela ajuda nas análises estatísticas.

## ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS .....	VI
LISTA DE QUADROS.....	VII
RESUMO .....	XI
ABSTRACT .....	XIII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1. Pré-deslignificação com Oxigênio .....	3
2.2. Antraquinona .....	8
2.2.1. Síntese da Antraquinona .....	9
2.2.2. Ação da Antraquinona na lignina e nos carboidratos .....	10
3. METODOLOGIA.....	14
3.1. Material.....	14
3.2. Plano Experimental .....	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
4.1. Efeito da lavagem da polpa .....	23
4.2. Efeito da dosagem de AQ na pré-deslignificação com oxigênio .....	24
4.2.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO) da polpa .....	24
4.2.2. Número kappa e eficiência.....	25
4.2.3. Ácidos Hexenurônicos .....	27
4.2.4. Rendimento .....	28
4.2.5. Viscosidade com e sem sulfato de magnésio .....	30
4.2.6. Alvura.....	31
4.2.7. Seletividade .....	32
4.3. Branqueamento .....	33
4.3.1. Número Kappa.....	34
4.3.2. Ácidos Hexenurônicos do estágio DualD .....	35
4.3.3. Viscosidade .....	36
4.3.4. Pentosanas.....	38

4.3.5. Alvura.....	39
4.4. Análise de residual de antraquinona na polpa .....	42
4.5. Consumo e custos de reagentes de branqueamento .....	43
4.6. Características do efluente gerado no branqueamento da seqüência DualD(EP)D. ....	45
4.7. Propriedades físicas da polpa branqueada pela seqüência DualD(EP)D. ....	48
4.7.1. Refinabilidade.....	49
4.7.2. Índice de tração.....	50
4.7.3. Índice de arrebetamento.....	52
4.7.4. Volume específico aparente (VEA) .....	53
5. CONCLUSÕES.....	56
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	57
APÊNDICE A.....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>D</b>	Estágio de branqueamento com dióxido de cloro convencional
<b>DualD</b>	Estágio de branqueamento com dióxido de cloro à quente
<b>DQO</b>	Demanda química de oxigênio
<b>DBO</b>	Demanda bioquímica de oxigênio
<b>ECF</b>	Elementary chlorine free (Livre de Cloro Elementar)
<b>Pré-O<sub>2</sub></b>	Pré-deslignificação com oxigênio
<b>EP</b>	Estágio do branqueamento com extração alcalina e peróxido de hidrogênio
<b>D<sub>1</sub></b>	Estágio do branqueamento com dióxido de cloro
<b>AQ</b>	Antraquinona
<b>AHQ</b>	Antraquinona
<b>SCAN</b>	“Scandinavian pulp, paper and board testing committee”
<b>TAPPI</b>	“Technical Association of the Pulp and Paper Industry”
<b>HC</b>	Alta consistência
<b>MC</b>	Média consistência
<b>TAS</b>	Tonelada absolutamente seca
<b>°SR</b>	Grau schopper riegler



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Características iniciais da polpa marrom lavada e sem lavar. ....	14
Quadro 2. Normas utilizadas para avaliação das características da polpa da pré-deslignificação com oxigênio do branqueamento e dos licores do branqueamento.....	18
Quadro 3. Preços médios dos reagentes do branqueamento.....	20
Quadro 4. Norma TAPPI para testes de propriedades do papel.....	21
Quadro 5. Carga de reagentes químicos aplicada no branqueamento da das polpas pela ODualD(EP)D.....	43
Quadro 6. Custos de reagentes com 0g e 40 de antraquinona pela seqüência DualD(EP)D.....	45
Quadro 7. Análises ambientais dos efluentes gerados nos estágios de branqueamento pela seqüência DualD(EP)D da polpa lavada.....	46
Quadro 8. Análises ambientais dos efluentes gerados nos estágios de branqueamento pela seqüência dualD(EP)D da polpa sem lavar. ....	46

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do mecanismo de dissolução da lignina, durante o branqueamento com oxigênio.....	6
Figura 2. Estrutura química 9, 10 antraquinona.....	9
Figura 3. Síntese da antraquinona a partir da oxidação do antraceno.....	9
Figura 4. Síntese da antraquinona através do anidrido ftálico e benzeno. ....	10
Figura 5. Conversão da antraquinona para antrahidroquinona.....	10
Figura 6. Clivagem da estrutura $\beta$ -aryl éter fenólica pela ação redutiva da antraquinona.....	11
Figura 7. Mecanismo de reação da estrutura $\alpha$ -aryl éter não fenólica da lignina com a antraquinona. ....	12
Figura 8. Estabilização dos grupos terminais dos carboidratos pela antraquinona.....	13
Figura 9. Esquema de corte da folha para testes de propriedades físicas do papel conforme norma ISO 5269/2.....	22
Figura 10. Características iniciais da polpa marrom lavada e sem lavar. ....	23
Figura 11. Dqo da polpa lavada e sem lavar, após a pré-deslignificação com oxigênio com diferentes dosagens de antraquinona.....	25
Figura 12. Efeito da AQ no número kappa após a pré-O <sub>2</sub> das polpas, lavada e sem lavar. ....	26
Figura 13. Eficiência da pré-O <sub>2</sub> com diferentes dosagens de aq nas polpas, lavada e sem lavar.....	27
Figura 14. Ácidos hexenurônicos, após a pré-O <sub>2</sub> , das polpas, lavada e sem lavar.....	28
Figura 15. Rendimento da pré-deslignificação com oxigênio com diferentes dosagens de antraquinona. ....	29
Figura 16. Viscosidade das polpas lavada e sem lavar após a pré-deslignificação com oxigênio com adição de sulfato de magnésio. ....	31
Figura 17. Viscosidade das polpas lavada e sem lavar após a pré-deslignificação com oxigênio sem adição do sulfato de magnésio. ....	31
Figura 18. Alvura da pré-deslignificação com oxigênio com diferentes dosagens de antraquinona. ....	32

Figura 19. Seletividade da pré-deslignificação com oxigênio das polpas, lavada e sem lavar. ....	33
Figura 20. Número kappa da pré-O <sub>2</sub> e do branqueamento da polpa lavada.....	34
Figura 21. Número kappa da pré-O <sub>2</sub> e do branqueamento da polpa sem lavar. ....	35
Figura 22. Ácidos hexenurônicos nas polpas, lavada e sem lavar após o estágio DualD .....	36
Figura 23. Efeito da adição de antraquinona na viscosidade da polpa lavada..	37
Figura 24. Efeito da adição de antraquinona na viscosidade da polpa sem lavar.....	37
Figura 25. Teor de pentosanas, da polpa lavada com diferentes dosagens de antraquinona após a pré-O <sub>2</sub> .....	39
Figura 26. Teor de pentosanas, da polpa sem lavar com diferentes dosagens de antraquinona após a pré-O <sub>2</sub> .....	39
Figura 27. Efeito da adição de antraquinona na alvura da polpa lavada. ....	40
Figura 28. Efeito da adição de antraquinona na alvura da polpa sem lavar.....	40
Figura 29. Consumo de dióxido de cloro para alvura final (89,5% ISO) na polpa lavada. ....	41
Figura 30. Consumo de dióxido de cloro para alvura final (89,5% ISO) na polpa sem lavar. ....	41
Figura 31. Residual de antraquinona na polpa marrom e pré-o <sub>2</sub> lavada e sem lavar.....	42
Figura 32. Residual de antraquinona nas polpas lavada e sem lavar nos estágios de branqueamento da seqüência DualD(EP)D.....	42
Figura 33. Drenabilidade <i>versus</i> intensidade de refino da polpa lavada, branqueada pela seqüência DualD(EP)D.....	49
Figura 34. Drenabilidade <i>versus</i> intensidade de refino da polpa sem lavar, branqueada pela seqüência DualD(EP)D.....	50
Figura 35. Índice de tração <i>versus</i> drenabilidade da polpa lavada, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D.....	51
Figura 36. Índice de tração <i>versus</i> drenabilidade da polpa sem lavar, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D. ....	51
Figura 37. Índice de arrebatamento <i>versus</i> índice de tração da polpa lavada, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D. ....	53

Figura 38. Índice de arrebentamento <i>versus</i> índice de tração da polpa sem lavar, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D. ....	53
Figura 39. Volume específico aparente (VEA <sub>hu</sub> ) <i>versus</i> índice de tração da polpa lavada, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D	
Figura 40. Energia de deformação <i>versus</i> índice de tração da polpa sem lavar, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D. ....	55

## RESUMO

SILVA, Mariléa Pinto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010. **Efeito da adição da antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio no branqueamento e na qualidade da polpa kraft de eucalipto.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Co-Orientadores: Ann Honor Mounteer e Rubens Chaves de Oliveira.

A produção de polpa kraft vem se destacando mundialmente devido às grandes vantagens do processo. Alguns estudos têm mostrado que a adição da antraquinona em licores de cozimento kraft traz efeitos positivos ao processo como aumento do rendimento, redução do número kappa e ganhos nas propriedades físicas da polpa. O objetivo principal deste trabalho é avaliar o efeito das diferentes dosagens de antraquinona da pré-deslignificação com oxigênio no branqueamento pela seqüência ODualD(EP)D, na qualidade dos licores gerados, no consumo de energia e nas características físico-químicas da polpa. A amostra foi coletada na entrada da pré-deslignificação com oxigênio após a lavagem com licor diluído e foi dividida em duas partes. Uma parte foi lavada exaustivamente com água limpa e denominada “polpa lavada” a outra parte foi denominada “polpa sem lavar”. As polpas foram caracterizadas e depois seguiram para a pré-O<sub>2</sub> com diferentes dosagens de antraquinona (0, 20, 30, 40, 50 e 60g/t). As polpas, lavada e sem lavar, sem antraquinona (0g de AQ) foi utilizada como referência. As polpas pré-deslignificadas com oxigênio com 0, 40 e 60g/t de AQ foram branqueadas pela seqüência DualD(EP)D até 89,5% ISO de alvura. Foi avaliada a qualidade do efluente gerado no branqueamento. Após o branqueamento as polpas foram refinadas e avaliadas quanto as suas propriedades físicas e mecânicas. Concluiu-se que a lavagem da polpa afeta suas características. A antraquinona não influencia na eficiência, kappa, rendimento, Hex-A e na taxa de deslignificação da pré-O<sub>2</sub>. A DQO da polpa foi reduzida com a adição da antraquinona e esse efeito foi mais pronunciado na polpa sem lavar. As viscosidades das polpas, lavada e sem lavar mostraram um aumento indicando que a AQ contribuiu para uma maior retenção dos carboidratos. A alvura dos estágios de branqueamento da polpa lavada foi reduzida quando comparada com a polpa referência mostrando que a AQ influencia na branqueabilidade da polpa. A polpa sem lavar mostrou efeito positivo nas alvuras durante o branqueamento. Houve uma redução de

consumo de dióxido de cloro para polpa sem lavar que pode ter sido pela redução da DQO da polpa após a pré-O<sub>2</sub>. A polpa lavada com e sem antraquinona não mostrou efeito no consumo de energia durante o refino enquanto que a polpa sem lavar com antraquinona mostrou maior consumo de energia durante o refino quando comparada com a polpa referência. A polpa sem lavar tratada com antraquinona resultou em maiores níveis de VEA quando comparada com a polpa referência, mostrando ser uma polpa indicada para a produção de papel Tissue.

## ABSTRACT

SILVA, Mariléa Pinto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2010. **The anthraquinone effect on oxygen delignification, bleaching process and bleached eucalyptus kraft pulp quality.** Advisor: Jorge Luiz Colodette. Co-advisors: Ann Honor Munteer and Rubens Chaves de Oliveira.

The Kraft pulp production has been highlighting in the world due to the great advantages that the process allows. Some studies have been showing that anthraquinone addition in cooking liquors results positive effects on process like yield increase, reduction of the number kappa and some gains in the physical properties of the pulp. The main objective of this work is to evaluate the effect of the addition of different amounts of anthraquinone in the oxygen delignification stage of pulp eucalyptus kraft. The impact on the bleachability and quality of the bleached pulp were evaluated too. The sample was collected in the outlet of washer before of oxygen delignification stage. The sample was divided in two fractions, the first one was washed with demineralized water and denominated "washed pulp" and the second one without washing was denominated "unwashed pulp". The pulps were characterized and treated on traditional conditions of the oxygen delignification, but with different anthraquinone dosages (0, 20, 30, 40, 50 and 60 g/t). The pulps "washed" and "unwashed", without anthraquinone (0g of AQ) it was used as reference. The pulps treated with oxygen with 0, 40 and 60g/t of AQ were bleached by the DualD(EP)D bleaching sequence until 89,5% ISO of brightness. The effluent quality was evaluated generated in the bleaching. The bleached pulps were refined and evaluated as your physical and mechanical properties. The results show us that the washing of the pulp affects its strength characteristics. The anthraquinone doesn't influence in the efficiency, kappa, yield, hexenuronic acid of oxygen delignification stage. The COD of the pulp was reduced with the anthraquinone addition, mainly in the pulp unwashed. The viscosities of pulps washed and unwashed, showed an increase indicating that anthraquinone contributed to a larger retention of the carbohydrates. The final brightness of the washed pulp was reduced when compared with the pulp reference showing that anthraquinone influences in the pulp bleachability. The pulp unwashed showed positive effect in the brightnes during the bleaching. The use of anthraquinone in the oxygen delignification stage shows a reduction of chlorine dioxide

consumption for pulp unwashed. The pulp washed it didn't show effect in the consumption of energy during the refining, while the pulp without washing increased the refining energy consumption when compared with the reference. The pulp unwashed treated with anthraquinone it resulted in larger levels of bulk when compared with the pulp reference, showing to be a suitable pulp for the Tissue paper production.



# 1. INTRODUÇÃO

A polpação kraft é o processo químico de produção de celulose mais utilizado do mundo. As principais características desse processo são o alto rendimento e a produção de fibras celulósicas de grande resistência além de um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia.

Sabe-se que a madeira é a principal matéria-prima para a produção de polpa kraft branqueada de eucalipto e representa o maior custo da produção por isso o rendimento é um parâmetro importante na avaliação do processo.

Segundo Gomide (1980) as condições de polpação e a qualidade da madeira afetam substancialmente o rendimento, a qualidade e a branqueabilidade da polpa. Vários estudos são desenvolvidos com a finalidade de aperfeiçoar cada vez mais as condições do processo kraft, porém o processo é complexo por depender de uma série de variáveis como a heterogeneidade da madeira em relação as características físico químicas.

Durante o cozimento kraft ocorre a degradação dos carboidratos e com isso o rendimento tende a diminuir à medida que a deslignificação prossegue. Isso torna o processo menos seletivo a partir de um determinado número kappa o que obriga a utilização de outros processos para remoção da lignina residual. Algumas indústrias fazem uso de aditivos durante o cozimento para auxiliar na preservação dos carboidratos.

Estudos têm mostrado que a adição da antraquinona em licores de cozimento traz efeitos positivos ao processo em relação ao ganho de rendimento, redução de número kappa além de possibilitar a redução de sulfidez no processo minimizando a geração de compostos mal cheirosos como, mercaptanas (OLIVEIRA et al, 1996). Apesar da adição da antraquinona mostrar diversos fatores positivos o seu uso ainda é restrito principalmente pelo alto custo do aditivo no mercado.

A deslignificação com oxigênio é uma tecnologia que foi desenvolvida na década de 70 e visa minimizar a carga orgânica enviada para a estação de tratamento e o consumo de químicos nos estágios de branqueamento. Estudos são desenvolvidos com intuito de melhorar essa tecnologia uma vez que o aumento da eficiência deste estágio significa ganhos como: redução da matéria orgânica enviada para caldeira de recuperação; redução de químicos utilizados no branqueamento e conseqüentemente redução de compostos halogenados enviados à estação de tratamento de efluentes.

Nos últimos anos as plantas de branqueamento vêm passando por inúmeras modificações para se adequar às severas legislações ambientais que visam, principalmente, a redução de agentes clorados no branqueamento, porém a eliminação completa de reagentes clorados da planta de branqueamento traz consigo alguns desafios para as indústrias principalmente: aumento do custo operacional e redução da estabilidade de alvura das polpas branqueadas.

Embora a utilização de antraquinona no cozimento para produção de polpa kraft tenha crescido, não há na literatura estudos aprofundados da utilização deste aditivo na pré-deslignificação com oxigênio. Desta forma este trabalho teve o objetivo de avaliar o efeito da adição de antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio no branqueamento pela seqüência ODualD(EP)D, na qualidade dos licores gerados, no consumo de energia e nas características físico-químicas da polpa.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Pré-deslignificação com Oxigênio

Também chamado de “Pré-O<sub>2</sub>”, o uso de oxigênio, para uma posterior deslignificação da polpa após o cozimento, é um processo industrial já estabelecido. Desde o início dos anos 70, o oxigênio tem sido utilizado no processo de pré-branqueamento de polpa celulósica antes do primeiro estágio de branqueamento.

A primeira planta industrial de branqueamento que utilizou oxigênio foi instalada pela Sappi's Enstra, na África do Sul, sendo que em 1987 já existiam, só na Suécia, 34 plantas de branqueamento utilizando oxigênio, correspondendo a mais de 50% da produção anual de polpa kraft branqueada (2,3 milhões de toneladas). Em 1992, mais de 32 plantas passaram a utilizar o oxigênio, elevando o número total de instalações no mundo para 155 (IDNER, 1988; JOHNSON et al., 1993).

Aproximadamente 11% da capacidade mundial instalada estão operando com sistemas de deslignificação com oxigênio em duplo estágio, sendo que o primeiro foi instalado na Oji Paper Co.'s, Tomakomai, no Japão, em 1985. O sistema em duplo estágio pode ser benéfico quando altas taxas de deslignificação são objetivadas, no intuito de melhorar a transferência de massa e minimizar as chances de criação de canais preferenciais. No entanto, não tem efeito sobre a seletividade do processo (JOHNSON et al., 1993).

A deslignificação com oxigênio pode remover cerca de 50% da lignina sem afetar significativamente os carboidratos. Um estágio de cloração, por outro lado, realizado com cloro ou dióxido de cloro, ou pela combinação de ambos, pode remover mais de 90% da lignina. Mas, mesmo possuindo uma baixa capacidade de remoção de lignina, o uso da deslignificação com oxigênio tem crescido muito nos últimos anos, motivado principalmente por restrições ambientais. A redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), da demanda química de oxigênio (DQO) e da cor do efluente tornou-

se uma necessidade no final dos anos 60, e o uso do oxigênio foi a principal alternativa para se atingir tal objetivo.

Existem obstáculos para a utilização do branqueamento com oxigênio, que incluem a baixa seletividade do processo, a dificuldade de transferência de massa durante a reação, o alto custo de instalação e a necessidade do aumento da capacidade do sistema de recuperação.

A degradação dos carboidratos causada, principalmente, por radicais livres formados durante o processo contribui para a baixa seletividade da deslignificação com oxigênio. O problema com a transferência de massa é causado pelo sistema heterogêneo de reação (gás-líquido-sólido) e pela baixa solubilidade do oxigênio em meio aquoso (HSU e HSIEH, 1987; LIEROP, 1995). No entanto, existem muitas vantagens para o branqueamento com oxigênio, principalmente quando utilizado em sistemas não-convencionais de branqueamento (JOHNSON et al., 1993; LIEROP, 1995). Essas vantagens incluem: 1) Substituição parcial dos reagentes de branqueamento à base de cloro (principalmente cloro molecular, em seqüências ECF); 2) Importante papel, quase indispensável, nos processos de branqueamento TCF; 3) Melhora da eficiência do branqueamento, permitindo o uso de seqüências curtas; 4) Redução do consumo de reagentes de branqueamento utilizados nos estágios subseqüentes da seqüência; 5) Permissão da reciclagem do material orgânico gerado e dos reagentes aplicados no processo; 6) Energia gerada a partir do material orgânico reciclado; 7) Único reagente não-recuperado no branqueamento com oxigênio é o próprio oxigênio, que é de baixo custo comparado a outros reagentes, tais como dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio (a necessidade de energia para gerar 1kg de oxigênio é cerca de 13% inferior à necessária para gerar 1kg de cloro ativo).

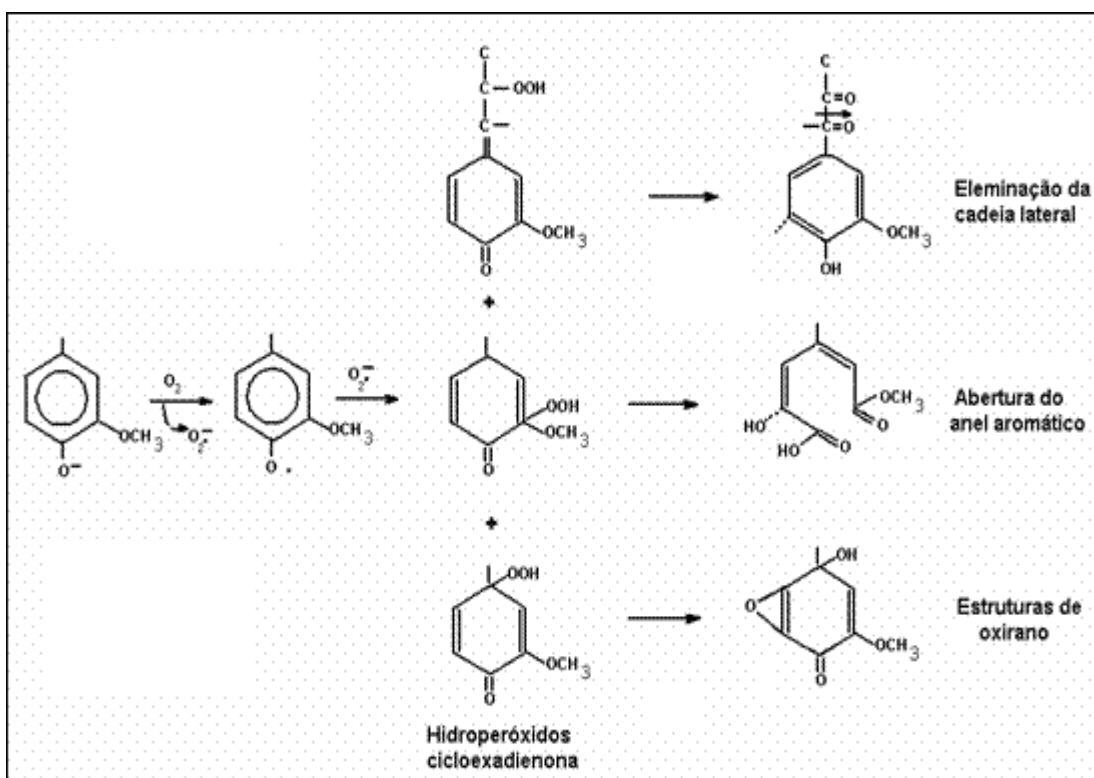
As primeiras plantas de branqueamento com oxigênio foram instaladas em alta consistência, especialmente por não existirem, na época, misturadores adequados para efetuar uma mistura eficiente do oxigênio com a polpa em média consistência. Os sistemas em alta consistência têm a

característica de permitir a criação de uma atmosfera rica em oxigênio no interior da polpa, com excelentes taxas de transferência de massa.

Atualmente, os sistemas em média consistência correspondem a 82% da capacidade instalada de branqueamento com oxigênio. Os processos em média consistência se tornaram dominantes em razão do desenvolvimento de misturadores de alto cisalhamento, que empregam o princípio da fluidização, levando a polpa a ter um comportamento mais homogêneo. Outro motivo relatado é a maior seletividade dos sistemas em média consistência (MC), quando se compara aos em alta consistência (HC), apesar de serem estes menos eficientes na remoção de lignina (IDNER, 1988).

Por resultar em maior taxa de remoção de lignina, alguns projetos recentes optaram pelo processo em HC em vez de MC. Um exemplo típico é a fábrica da SCA, em Ostrand, Suécia. O processo em HC da Union Camp, em Franklin, U.S.A., que utiliza um sistema modificado de deslignificação com oxigênio, tem resultado em taxas de deslignificação acima de 65%, sem afetar as propriedades de resistência da polpa final (Lindstrom, citado por JOHNSON et al., 1993).

Durante o cozimento kraft, o processo de deslignificação resulta em fragmentos de lignina que são solúveis em álcali. Essa solubilidade é causada pela presença de grupos fenólicos livres na lignina, os quais são gerados pelas reações de clivagem das ligações éter-alquil-arila (GELLERSTEDT, 1995). A degradação e dissolução da lignina durante o branqueamento com oxigênio ocorrem através de reações dessa estrutura fenólica com os radicais perhidroxila ( $\text{HOO}\cdot$ ) e superóxidos ( $\text{O}_2\cdot$ ) derivados do oxigênio. A reação do oxigênio com estruturas fenólicas (Figura 1) gera um intermediário chamado de hidroperóxido ciclohexadienona, o qual pode sofrer ataque nucleofílico intramolecular pelo ânion peróxido, anteriormente inserido na molécula de lignina. Dependendo da posição do anel onde ocorrer esse ataque, pode também ocorrer abertura do anel aromático, formação de estruturas de oxirano ou, então, eliminação da cadeia lateral (Ljundggren citado por LIEROP, 1995; GIERER, 1982).



**Figura 1.** Ilustração do mecanismo de dissolução da lignina, durante o branqueamento com oxigênio (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1987).

Miller et al. (1991) reportaram que o processo de deslignificação com oxigênio é mais seletivo quando a polpa entra no reator com um teor de sólidos dissolvidos da ordem de 195 kg/t. Este valor inclui os sólidos oxidados e não oxidados, sólidos oxidados são aqueles que já passaram pelo estágio de oxigênio e retornam no licor, a soma dos sólidos não-oxidados com os sólidos dissolvidos na deslignificação com oxigênio.

A dissolução da lignina no cozimento kraft é realizada em três fases, que compreendem a deslignificação inicial, principal e residual, sendo que a inicial e residual apresentam baixa seletividade. A deslignificação residual é pouco seletiva, podendo comprometer a resistência da polpa e a sua branqueabilidade (GELLERSTEDT e LINDFORS, 1991). Por isso, tem sido sugerida a paralisação do cozimento em níveis mais elevados de número kappa e a complementação da deslignificação, utilizando-se o processo com oxigênio, que é mais seletivo, especialmente, no que diz respeito ao rendimento do processo. A aplicação dessa técnica tem como vantagens

principais o aumento do rendimento da linha de fibra e a diminuição da carga de sólidos para o processo de recuperação.

Polpas de número kappa 12 e 19, obtidas de cozimentos ITC e deslignificadas com oxigênio até número kappa 10, apresentaram rendimento global, incluindo polpação e a pré-deslignificação com oxigênio, 3%, superior para a polpa de kappa 19. Adicionalmente, a polpa de kappa 19 consumiu 23% menos cloro ativo para ser branqueada a 90% ISO resultando em 10% menos sólidos para a recuperação em relação à polpa de kappa 12 (KIVIAHO, 1995).

Pasard et al. (1994) realizaram simulações em computador, de uma suposta linha de fibra industrial, produzindo polpa com números kappa 30, 40 e 50, seguida de deslignificação com oxigênio, em um ou dois estágios, e de branqueamento ECF. Os autores concluíram que a paralisação do cozimento em número kappa 50 resulta em redução de 17% da carga de sólidos para a recuperação, em relação à paralisação em kappa 30, considerando-se uma mesma taxa de produção e deslignificação com oxigênio em único estágio após o cozimento. Essa diminuição na geração de sólidos tem repercussão negativa na geração de energia da fábrica. Por outro lado, foi demonstrado que o custo de produção da celulose branqueada é significativamente mais baixo quando o cozimento é paralisado em número kappa mais alto, entre 40-50.

Apesar de ser eficiente, a deslignificação com oxigênio pode ser melhorada em sua seletividade, pela utilização de aditivos protetores dos carboidratos durante o processo. Colodette et al. (1989) avaliaram vários aditivos, tais como metais de transição (Fe, Mn, Cu, Sn, Mo e W), agentes seqüestrantes (Albristab, TEA, EDTA, DTPA e NTA) e outros aditivos ( $H_2O_2$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $MgSO_4$  e  $KNO_3$ ), na deslignificação com oxigênio de polpa kraft de eucalipto. Dentre os metais de transição, o estanho e o manganês apresentaram melhores resultados, com aumento da viscosidade da polpa da ordem de 52 e 19%, respectivamente. O polifosfonado, Albristab, foi o mais eficiente, dentre os agentes quelantes, aumentando a viscosidade de 23,5 cP para 32,3 cP, com uma dosagem de 0,5% base polpa a.s. O

peróxido de hidrogênio, quando aplicado juntamente com sais de manganês, resultou em leve melhoria da viscosidade (6%). A utilização de 0,1% do sal de magnésio resultou em significativa melhoria da seletividade, com incremento, de cerca, de 75%. O sal de magnésio é o aditivo mais utilizado nos sistemas de deslignificação com oxigênio, com mecanismo de ação com base na prevenção da geração de radicais livres ou na minimização de seus efeitos sobre os carboidratos (COLODETTE et al., 1989).

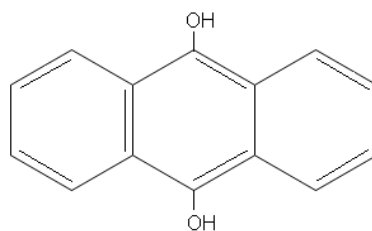
O licor branco oxidado tem sido utilizado como fonte de álcali na deslignificação com oxigênio. Esse licor não afeta a eficiência de deslignificação nem a branqueabilidade da polpa em estágios subseqüentes, podendo, também, ser útil para o controle do balanço de Na e S da fábrica (LIEROP, 1995; GLEADOW et al., 1994). Ayala et al. (1990), apresentando resultados obtidos para a pré-deslignificação com oxigênio, realizada em laboratório, reportaram que o uso de licor branco oxidado na deslignificação com oxigênio de polpa sulfato de madeira de fibra curta, com rejeito, apresentou rendimento de 89,0% contra 84,5%, para licor branco não-oxidado. Avaliando-se o número kappa obtido após o tratamento, observa-se que o licor branco oxidado resultou em decréscimo de cerca de 10%, em relação ao licor branco não-oxidado.

## **2.2. Antraquinona**

Antraquinona é uma substância orgânica sólida que tem como característica uma coloração amarela cristalina, sendo pouco solúvel em água, mas solúvel em solventes e orgânicos à quente. Possui massa molecular 208,2 (g.mol<sup>-1</sup>) e ocorrem naturalmente em certas plantas, fungos e insetos contribuindo para a cor dos pigmentos de tais organismos, sendo por isso, utilizada comercialmente na produção de corantes.

A antraquinona é muito utilizada nas indústrias de celulose como aditivo agindo como redutor durante o cozimento e causando, principalmente, a quebra das ligações  $\beta$ -O-4 da lignina e a oxidação dos carboidratos evitando, assim, as reações de despolimerização terminal, (GOMIDE 1980). Sua forma estrutural é apresentada na Figura 2.





**Figura 2.** Estrutura química 9, 10 Antraquinona (JERÔNIMO, 1997).

### 2.2.1. Síntese da Antraquinona

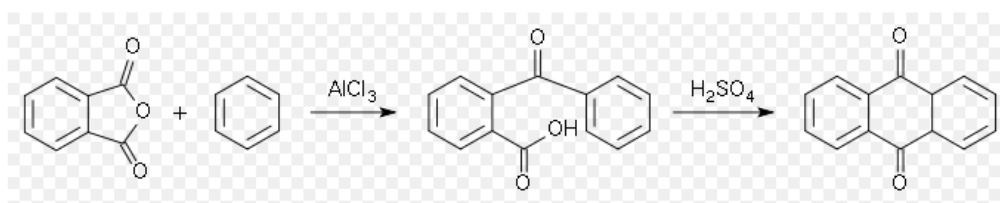
A antraquinona pode ser obtida industrialmente pela oxidação do antraceno, através do seu anel central (Figura 3). O ácido crômico é o oxidante mais comumente utilizado.

O antraceno utilizado para a produção de antraquinona deve ter elevada pureza, ou então para que a reação ocorra é necessária uma elevada quantidade de ácido crômico. O antraceno obtido a partir da destilação do alcatrão possui uma pureza entre 80-92%, cristalizado a partir da piridina.



**Figura 3.** Síntese da antraquinona a partir da oxidação do antraceno.

Ainda que o antraceno seja um produto completamente aromático, o anel central mostra também reatividade do dieno sendo susceptível de reações de Diels-Alder. O anel central também é mais facilmente oxidado ou reduzido, devido à ação dos dois átomos centrais que conservam dois anéis fenílicos com seu sistema aromático intacto, tornando esta situação energeticamente mais favorável. Outro método de obtenção é a reação do tipo Friedel-Crafts a partir do benzeno e anidrido ftálico, na presença de cloreto de alumínio (Figura 4).



**Figura 4.** Síntese da antraquinona através do anidrido ftálico e benzeno.

A reação Friedel-Crafts do anidrido ftálico com excesso do solvente benzeno e dois equivalentes de cloreto de alumínio ocorre rapidamente, gerando o ácido 2-benzylbenzóico.

A adição de ácido sulfúrico gera a ciclohidratação do ácido 2-benzylbenzóico para antraquinona (WILLIAMSON, 1994).

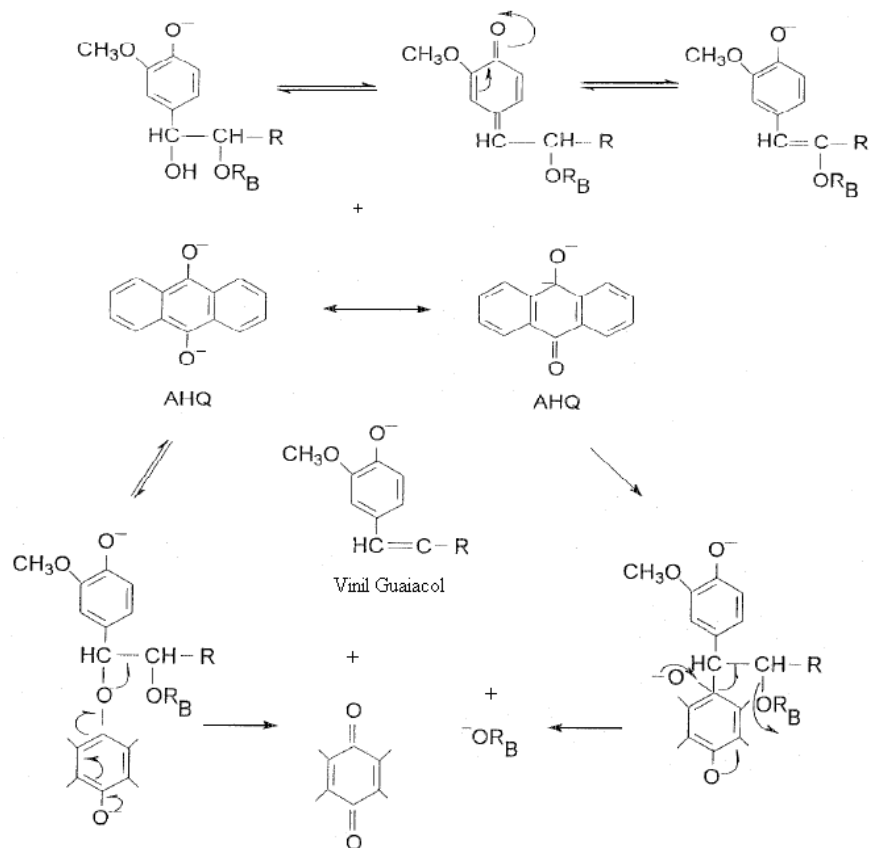
### 2.2.2. Ação da Antraquinona na lignina e nos carboidratos

Um dos mecanismos mais aceitos para a explicação da atuação da antraquinona, mesmo em pequenas quantidades, durante a polpação kraft envolve reações de redução e oxidação. A redução da antraquinona (Figura 5) ocorre pela influência dos grupos aldeídos no final da cadeia dos polissacarídeos resultando na estabilização dos grupos terminais dos carboidratos evitando, assim, reações de descascamento (“peeling”) transformando a antraquinona em antrahidroquinona (AHQ). Essa por sua vez volta a ser oxidada à antraquinona pelos fragmentos ativos da lignina devido à ação térmica e alcalina do meio. Neste processo os elétrons são transferidos para a estrutura da lignina causando uma aceleração na deslignificação (LIMA et al, 1993).



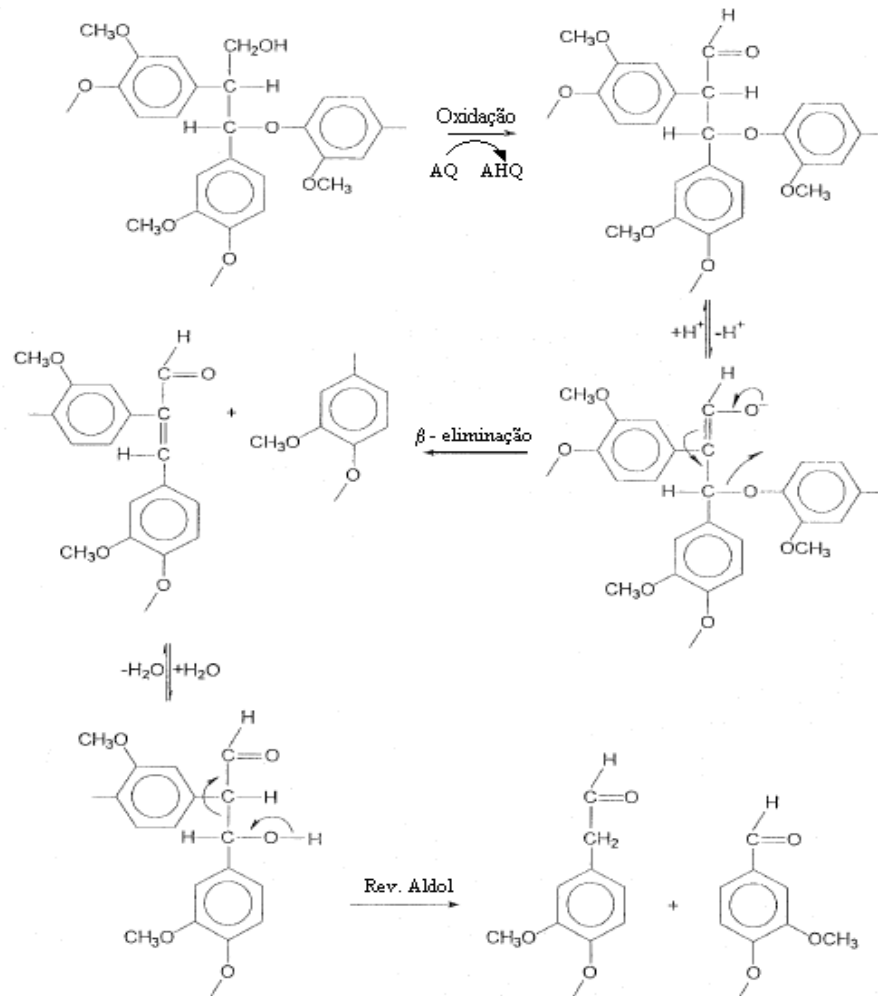
**Figura 5.** Conversão da antraquinona para antrahidroquinona (SILVA, 2001).

Gratzl e Chen, (1993), citados por SILVA, (2001), descrevem que o sistema redox AQ/AHQ pode ocorrer durante todas as fases do cozimento e, conseqüentemente, a oxidação dos grupos terminais redutores pode ser estendida aos gerados pela hidrólise das ligações glicosídicas ao longo da cadeia dos polissacarídeos, que ocorre em temperaturas acima 130 e 140 °C. A Figura 6 mostra a fragmentação das unidades β-aril éter pela antrahidroquinona (AHQ) durante o cozimento kraft (GRATZL, 1980).



**Figura 6.** Clivagem da estrutura β-aril éter fenólica pela ação redutiva da antraquinona (GRATZL, 1980).

Gratzl e Chen (1993) mostram também a fragmentação de estruturas não fenólicas como α-aril-éter pela clivagem das ligações carbono-carbono entre α e β da cadeia lateral pela antraquinona como podemos observar na Figura 7. Neste estudo os autores esquematizam um exemplo dos mecanismos de reação da degradação da lignina na presença de antraquinona e mostram a formação de carbonila na cadeia lateral, por oxidação, tornando a molécula propensa à fragmentação alcalina, e reação de β-eliminação, seguida de uma reação de aldolização reversa, em que ocorre a fragmentação da ligação entre os carbonos α e β. As reações de fragmentação da lignina com a antraquinona podem ocorrer tanto nas estruturas éter fenólicas quanto não-fenólicas. Isso indica que a deslignificação ocorre não apenas pela quebra das ligações β-aril éter fenólica, pela antrahidroquinona, mas também pela quebra de estruturas α-aril éter não fenólica e pela clivagem das ligações carbono-carbono entre α e β da cadeia lateral pela antraquinona (GRATZL e CHEN, 1993).



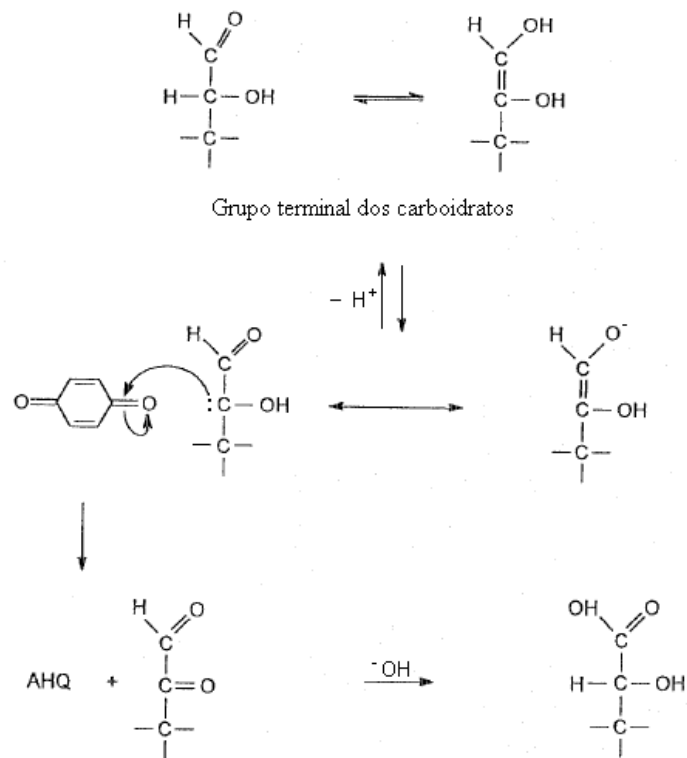
**Figura 7.** Mecanismo de reação da estrutura  $\alpha$ -aril éter não fenólica da lignina com a antraquinona (GRATZL e CHEN, 1993).

Quando a antraquinona é reduzida a antrahidroquinona ocorre redução eletroquímica da antraquinona pela influência dos grupos aldeídos existentes no fim das cadeias dos polissacarídeos das fibras os quais são chamados de grupos terminais redutores (GTR). Esses grupos podem ocorrer naturalmente na celulose e/ou hemiceluloses da madeira ou podem ser formados durante o cozimento através da hidrólise alcalina dos polissacarídeos.

Estudos mostram cozimentos de polpas kraft com e sem antraquinona resultam no aumento da estabilização da glicomanana e da xilana. Silva (2001) em seus estudos mostra uma perda de aproximadamente 14% na viscosidade, devido estabilização de carboidratos de cadeia curta (hemiceluloses).

Os grupos terminais de ácidos carboxílicos ocasionam aumento no teor de ácidos aldônicos, na presença de antraquinona esse aumento é maior que os denominados “ácidos de bloqueio”, tais como os ácidos 3-desoxiriboexanóico e 2-C-metil glicérico, formados durante o cozimento kraft convencional.

A Figura 8 mostra a estabilização dos grupos terminais de carboidratos em relação às reações de despolimerização, promovendo uma menor degradação e solubilização dos carboidratos da madeira.



**Figura 8.** Estabilização dos grupos terminais dos carboidratos pela antraquinona (GRATZL, 1993).

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Material

Foi utilizada polpa kraft marrom de eucalipto industrial proveniente do Conpacel, localizada em Americana. A polpa kraft marrom foi coletada na segunda prensa de lavagem, antes da entrada da pré-deslignificação com oxigênio e em seguida dividida em duas partes iguais. Uma parte da polpa foi lavada em laboratório exaustivamente com água filtrada e denominada polpa lavada. A outra parte da polpa foi denominada polpa sem lavar. As características iniciais das polpas lavada e sem lavar estão apresentadas no Quadro 1.

**Quadro 1.** Características iniciais da polpa marrom lavada e sem lavar.

<b>Parâmetros</b>	<b>Polpa Lavada</b>	<b>Polpa Sem Lavar</b>
Kappa	16,5	17,5
Viscosidade Intrínseca, dm <sup>3</sup> /kg	1283	1201
Alvura, % ISO	41,7	34,9
DQO (polpa), kg/Ton	12,7	65,9
Pentosanas, %	13,8	15,6
Hexa's, mmol/kg polpa	72,3	78,7

Além da polpa marrom, na fábrica foram coletados licor negro diluído, sulfato de magnésio, licor branco oxidado (LBO) e antraquinona que foram utilizados na simulação em laboratório da pré-O<sub>2</sub>.

#### 3.2. Plano Experimental

Para avaliar o efeito das diferentes dosagens de antraquinona da pré-deslignificação com oxigênio no branqueamento pela seqüência ODualD(EP)D, na qualidade dos licores gerados, no consumo de energia e nas características físico-químicas da polpa, a polpa foi branqueada até

89,5% ISO de alvura com dosagem de antraquinona variando entre 0, 20, 30, 40, 50 e 60 g/ta.s. de polpa, 24kg/t de hidróxido de sódio para polpa lavada e 24kg/t de licor branco oxidado para polpa sem lavar.

Para avaliar o efeito da antraquinona na viscosidade da polpa após a Pré-O<sub>2</sub> foi realizado um teste com 0, 40 e 60g de AQ/t sem adição de sulfato de magnésio nas polpas lavada e sem lavar.

O plano experimental seguiu as seguintes etapas: (I) Preparo das amostras; (II) Pré-deslignificação com oxigênio; (III) Branqueamento pela seqüência DualD(EP)D; (IV) Avaliação do branqueamento; (V) Avaliação da qualidade dos licores gerados no branqueamento; (IV) Avaliação do consumo de energia de refino e das características físico-mecânicas da polpa (VII) Análise estatísticas dos resultados.

#### **Etapa I: Preparo das polpas antes da pré-deslignificação com oxigênio**

Uma parte da polpa foi lavada exaustivamente com água limpa, em seguida centrifugada, desagregada e colocada em saco de polietileno. A outra parte da polpa foi desagregada e colocada em saco de polietileno.

A utilização de duas polpas, lavada e sem lavar, neste estudo teve objetivo de avaliar como seria o comportamento das mesmas simulando uma polpa de laboratório (lavada) e uma polpa de planta industrial (sem lavar).

#### **Etapa II: Pré-deslignificação com oxigênio**

As condições utilizadas no estágio de pré-deslignificação com oxigênio das polpas lavada e sem lavar, estão apresentadas no Quadro 1, do apêndice.

Foram pesadas 9 amostras de 360 g a.s. para cada tipo de polpa, totalizando 18 amostras. Este estágio foi realizado em reator REGMED de 4 células e cada célula possui capacidade máxima de 90g de polpa a.s. A amostra com 360g a.s. foi dividida em 4 amostras de 90g a.s. para serem acondicionadas nas 4 células do reator. Para a polpa lavada, a consistência

da polpa foi ajustada com água desmineralizada contendo sulfato de magnésio, hidróxido de sódio e a dosagem específica de antraquinona (20, 30, 40, 50 e 60g de AQ) ou contendo hidróxido de sódio e a dosagem específica de antraquinona (40, 60g de AQ). A polpa sem antraquinona foi utilizada como referência.

Para a polpa sem lavar, a consistência foi ajustada com licor diluído do processo contendo sulfato de magnésio, licor branco oxidado (LBO) e a dosagem específica de antraquinona (20, 30, 40, 50 e 60g de AQ) ou contendo licor branco oxidado e a dosagem específica de antraquinona (40, 60 g de AQ). A polpa sem antraquinona foi utilizada como referência.

Após a mistura manual a polpa foi pré-aquecida em forno de microondas por 2 minutos e transferida para as células do REGMED a temperatura de aproximadamente 105 °C pelo tempo pré estabelecido. Terminado o tempo de reação, o filtrado foi extraído por centrifugação e coletado para análise de pH, uma parte do filtrado foi armazenado à temperatura 5 °C para posterior análises. Em seguida a polpa foi lavada com 3,8 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca e centrifugada até atingir consistência de aproximadamente 26%.

### **Etapa III: Branqueamento pela seqüência DualD(EP)D**

As polpas Pré-O<sub>2</sub> com 0, 40 e 60g de AQ/ton foram selecionadas para seguirem o branqueamento. As polpas foram branqueadas pela seqüência DualD(EP)D com objetivo final de alvura 89,5 % ISO. Ao final de cada estágio a polpa foi lavada com quantidade de água equivalente ao fator de lavagem do estágio do processo industrial, com intuito de simular a lavagem na fábrica. As condições e o fator de lavagem utilizados nos estágios de branqueamento estão apresentados no Quadro 3, do Apêndice.

- **Branqueamento com Dióxido de Cloro à quente (DualD)**

Este estágio foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 300 g a.s. de polpa. O pH inicial e a consistência foram previamente ajustados com ácido sulfúrico e água desmineralizada e o dióxido de cloro



foi adicionado à polpa. Após mistura manual a polpa foi pré-aquecida em forno de microondas por 2 minutos e transferida para um banho de vapor termostaticado à temperatura de aproximadamente 95 °C pelo tempo pré-estabelecido. Terminado o tempo de reação, o filtrado foi extraído por centrifugação e coletado para análise de pH e cloro residual, uma parte do filtrado foi armazenado à temperatura 5 °C para posterior análises. Em seguida a polpa foi lavada com 4,5 m<sup>3</sup> de água limpa por tonelada de polpa seca e desaguada por centrifugação até consistência de aproximadamente 26%.

- **Extração Alcalina com Peróxido de Hidrogênio (EP)**

Este estágio foi realizado em sacos de polietileno com amostras de 400 g a.s. de polpa. O licor de branqueamento, contendo peróxido de hidrogênio, água e hidróxido de sódio, foi adicionado à polpa. Após mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostaticado. Terminado o tempo de reação, o filtrado foi extraído por centrifugação e coletado para posterior análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio, uma parte do filtrado foi armazenado para posterior análises. Em seguida a polpa foi lavada com 4,4 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa absolutamente seca e desaguada por centrifugação até consistência de aproximadamente 26%.

- **Branqueamento com Dióxido de Cloro (D<sub>1</sub>)**

Este estágio foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 400g a.s. de polpa. Após a adição de água, para ajuste da consistência, e de suficiente ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para ajuste do pH, foi adicionada uma carga de dióxido de cloro pré-estabelecida. A necessidade de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para controle de pH foi determinada em estudo prévio com mini-amostras de polpa. Após mistura manual, a amostra foi pré-aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostaticado. Terminado o tempo de reação, o filtrado foi extraído por centrifugação e coletado para posterior análises de pH e cloro residual, uma parte do filtrado foi armazenado para posterior análises. Em seguida a polpa foi lavada com 5,0

m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa absolutamente seca e desaguada por centrifugação até consistência de aproximadamente 26%.

#### **Etapa IV: Avaliações do branqueamento**

As análises das polpas, lavada e sem lavar, seguiram procedimentos analíticos conforme descritos no Quadro 2. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

**Quadro 2.** Normas utilizadas para avaliação das características da polpa da pré-deslignificação com oxigênio do branqueamento e dos licores do branqueamento.

<b>Análise</b>	<b>Norma</b>
Consistência da Polpa, %	ISO 638 – SCAN 3:78
Formação de folhas manuais	T218 om 91
Número Kappa	TAPPI T236 cm85
Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	SCAN cm11:58
Alvura, % ISO	ISO 3688
Rendimento, %	Gravimetria
Pentosanas, %	TAPPI T223 cm01
DQO (licor e polpa), g/L	Standar Methods 5220D
Titulação de residuais de branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725

- **Cálculo do ganho de alvura, eficiência e seletividade**

Os valores encontrados no ganho de alvura [eq. 1], a eficiência da deslignificação [eq. 2] e a seletividade [eq. 3] nas etapas de pré O<sub>2</sub> e branqueamento foram determinados por meio das equações descritas a seguir:

[eq. 1]

$$GA(\%) = \frac{(A_2) - (A_1)}{(A_2)} \times 100$$

Em que:

GA = ganho de alvura, %

A<sub>1</sub> = alvura inicial, % ISO e

A<sub>2</sub> = alvura final, % ISO

[eq. 2]

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

Em que:

E = Eficiência de deslignificação, %

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

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

[eq. 3]

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

Em que:

S = Seletividade

ΔK = unidade removida do número kappa

ΔV = unidades removidas da viscosidade

- **Análise de Ácidos Hexenurônicos**

As análises de ácidos hexenurônicos foram determinadas de acordo com metodologia desenvolvida por Chai et al (2001) onde uma amostra de polpa seca é hidrolisada em uma solução de cloreto de mercúrio e acetato de sódio. A hidrólise completa dos ácidos hexenurônicos é atingida em 30 minutos de reação à temperatura de 60 °C. A amostra previamente preparada foi analisada no espectrofotômetro Ultra Violeta (UV) no comprimento de onda 245nm. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

- **Análise de Residual de Antraquinona na Polpa**

As análises de residual de antraquinona na polpa foram realizadas pelo laboratório de celulose e papel da Universidade Federal de Viçosa por metodologia interna.

- **Custos dos Reagentes Químicos de Branqueamento**

Os custos dos reagentes químicos foram calculados levando-se em consideração as dosagens de reagentes de cada estágio e o preço de cada reagente. Foi realizada uma estimativa de preço de cada reagente para os cálculos dos custos dos reagentes químicos o Quadro 3 mostra a média de preços desses reagentes.

**Quadro 3.** Preços médios dos reagentes do branqueamento.

Reagente Químico	R\$/kg
Antraquinona	3,59
Hidróxido de Sódio	0,57
Oxigênio	0,26
Sulfato de Magnésio	0,17
Peróxido de Hidrogênio	0,62
Dióxido de Cloro	3,55
Ácido Sulfúrico	0,27

### **Etapa V: Avaliação dos licores gerados nos estágios de branqueamento**

As análises de parâmetros ambientais como: DQO (Demanda Química de Oxigênio), DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e cor dos efluentes provenientes de cada estágio do branqueamento foram realizadas seguindo os procedimentos analíticos Standard Methods 2000. A biodegradabilidade dos efluentes foi determinada pela relação entre DBO/DQO.

### **Etapa VI: Refino e avaliação das características físico-mecânica da polpa**

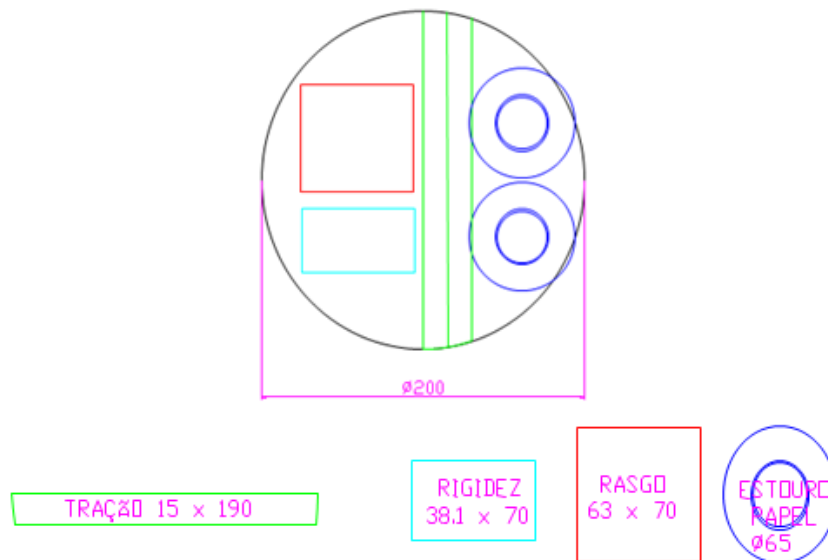
As polpas foram hidratadas por quatro horas e desagregadas a 1,5% de consistência por 30.000 rotações, em um desagregador laboratorial Regmed. Em seguida a polpa foi desaguada duas vezes para retenção de finos e formação de uma manta, a qual teve sua consistência elevada para 10% (peso da manta 300g = 30g a.s. + 270g de água). As polpas foram

refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI wd-97, utilizando diferentes níveis de revoluções (500, 1500 e 3000 rpm). A intensidade do refino foi expressa em grau Schopper Riegler (°SR) e drenabilidade seguindo as normas ISO 5267-1 e ISO 5267-2 respectivamente.

As folhas foram formadas em formadora do tipo TAPPI, com aproximadamente 60g/m<sup>2</sup> de gramatura, e acondicionadas em ambiente climatizado com temperatura de 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 2%. Após o refino, foram avaliadas as propriedades físico-mecânicas das polpas, de acordo com as normas TAPPI apresentadas no Quadro 4. A Figura 9 mostra o esquema de preparo das amostras para as referidas análises.

**Quadro 4.** Norma TAPPI para testes de propriedades do papel.

<b>Teste</b>	<b>Norma</b>
Índice de Retenção de Água (WRV)	T UM-256 [1981]
Gramatura	T410 om-98
Espessura	T411 om-97
IT, MOE, AL e TEA	T494 om-96
Índice de rasgo	T414 om-87
Índice de estouro	T403 om-97
Permeância ao ar (Gurley)	T460 om-96
Scott Bond	T833 pm-94
Rigidez	T489 om-86
Cor CIE	T527
Opacidade	T425 om-96
Volume Específico Aparente	T220 om-88



**Figura 9.** Esquema de Corte da folha para testes de propriedades físicas do papel conforme Norma ISO 5269/2.

### **Etapa VII: Análise Estatística**

Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado disposto em esquema fatorial com um fator (polpa) e quatro repetições (duas repetições por tratamento e cada tratamento com duas repetições de cada análise). Os dados obtidos foram analisados estatisticamente por meio de análise de variância e Teste Tukey ao nível de 95% de confiança.

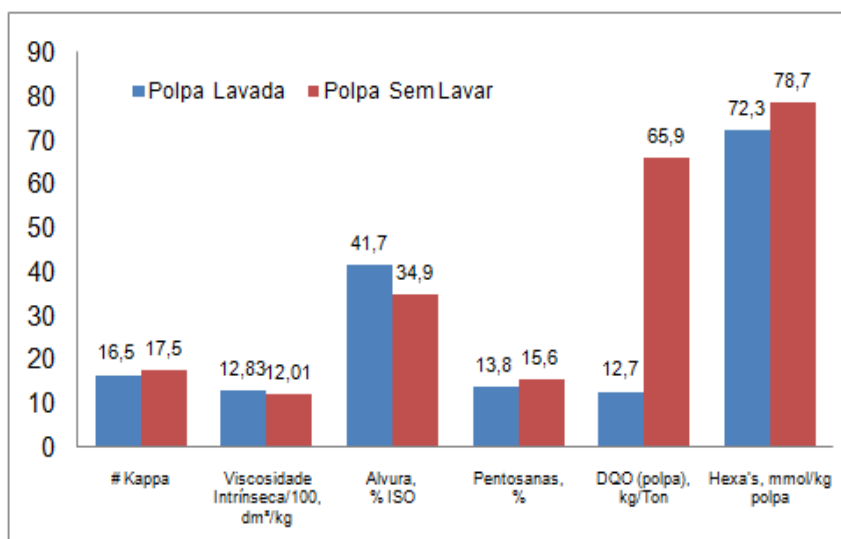
Para analisar os resultados das propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas, foi realizada a comparação de equações de regressão não-linear nos parâmetros, utilizou-se o teste F para identidade de modelos, conforme metodologia apresentada por Regazzi e Silva (2004).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A polpa marrom, coletada antes da entrada da pré-O<sub>2</sub>, foi dividida em duas partes. Uma parte foi lavada exaustivamente em laboratório e denominada polpa lavada, a outra parte foi denominada polpa sem lavar. A lavagem da polpa em laboratório teve como objetivo avaliar o desempenho no branqueamento de uma polpa de laboratório (lavada) e uma polpa de planta industrial (sem lavar).

### 4.1. Efeito da lavagem da polpa

As características iniciais das polpas, lavada e sem lavar estão apresentadas no Quadro 3 e na Figura 10.



**Figura 10.** Características iniciais da polpa marrom lavada e sem lavar.

A lavagem resultou em redução de 80% na DQO, aumento de 19,5% na alvura e 6,83% da viscosidade da polpa, devido à remoção de substâncias orgânicas solúveis. O aumento na viscosidade indica que houve remoção de subestruturas de baixo peso molecular, o que foi confirmado pela redução do 8,13% de Hex-A e 11,5 % no teor de pentosanas.

Após a lavagem, o número kappa da polpa reduziu em 5,7%. Levando-se em consideração que número kappa quantifica lignina e Hex-A, pode-se concluir que a lavagem remove lignina e Hex-A solúveis da polpa.

A matéria orgânica existente junto com a polpa proveniente do cozimento resulta em aumento do consumo de oxigênio e reduz a seletividade do processo. Para maior eficiência e seletividade, deve-se melhorar o sistema de lavagem da polpa, preferencialmente utilizando um sistema de lavagem a quente (Hi-Heat), seguido de um único difusor (KIVIAHO, 1995). Considera-se como polpa bem lavada aquela que possui valores de DQO menores ou igual a 100 kg/t na entrada do reator de deslignificação com oxigênio (HAAPAMÄKI et al., 1994).

## **4.2. Efeito da dosagem de AQ na pré-deslignificação com oxigênio**

Os resultados das análises do efeito da dosagem da antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio das polpas, lavada e sem lavar estão apresentados no Quadro 2 do Apêndice.

### **4.2.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO) da polpa**

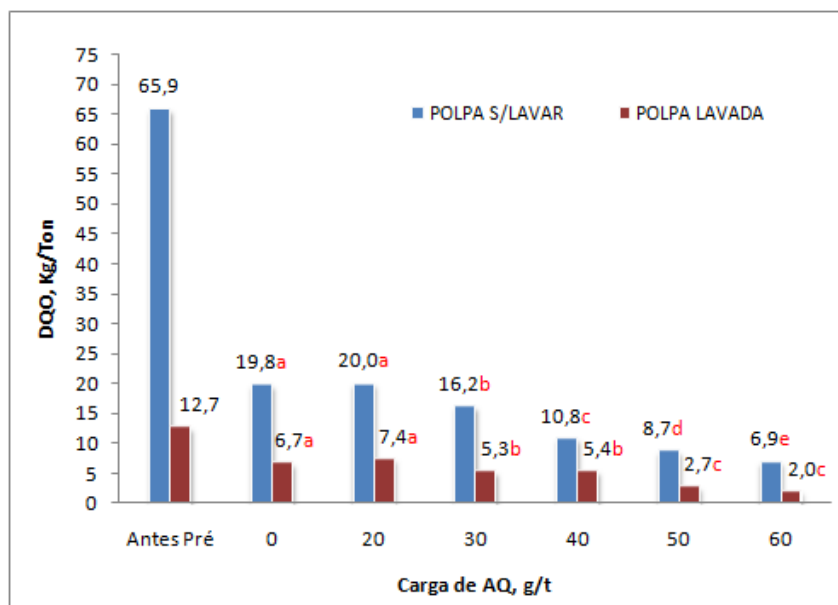
A Demanda Química de Oxigênio (DQO) nas polpas foi realizada após o estágio de pré-deslignificação com oxigênio. A Figura 11 mostra os valores médios obtidos da DQO das polpas lavada e sem lavar com diferentes dosagens de antraquinona.

A polpa lavada apresentou DQO menor que a sem lavar e esta tendência não foi alterada com o uso de AQ. A explicação para este comportamento é a maior quantidade de DQO removida pela lavagem.

Para as polpas, lavada e sem lavar, o uso de AQ reduziu a DQO da polpa. O aumento da carga de AQ de 20 para 60 g de AQ/t.a.s de polpa reduziu sistematicamente a DQO da polpa em 70% e 65%, respectivamente.

Estes resultados podem ser provenientes de duas fontes: (1) uma menor geração de DQO no estágio ou (2) uma alteração nas propriedades de fluidez do licor gerado. É provável que a redução de material solúvel e oxidável gerado durante a reação com oxigênio tenha levado à redução da DQO da polpa após a pré-deslignificação.





**Figura 11.** DQO da polpa lavada e sem lavar, após a pré-deslignificação com oxigênio com diferentes dosagens de antraquinona.

As letras diferentes nas colunas das mesmas amostras significam que as mesmas são estatisticamente diferentes.

Sabe-se que a antraquinona é pouco solúvel em meio aquoso, e isso pode ter melhorado a eficiência da lavagem da polpa ocasionando uma melhor drenagem e com isso uma redução significativa de DQO na polpa. A análise de residual de antraquinona na polpa confirma essa teoria.

#### 4.2.2. Número kappa e eficiência

As Figuras, 12 e 13 mostram os valores médios de número kappa e eficiência, respectivamente, obtidos após a pré-deslignificação com oxigênio com diferentes dosagens de antraquinona.

A polpa lavada obteve eficiência maior (AQ=20, 30 e 50 g/t), igual (AQ= 0 e 60 g/t) e menor (AQ=40 g/t), quando comparada com a polpa sem lavar.

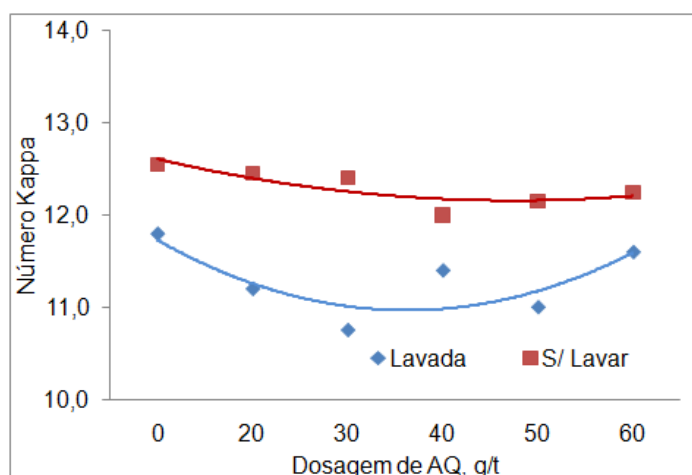
A eficiência da polpa lavada e sem lavar sem AQ=0 g/t foi igual a 28,0 %. O uso de AQ resultou em pequeno aumento da eficiência da pré-O<sub>2</sub>, independentemente da polpa.

Para a polpa lavada, a maior eficiência de deslignificação foi de 34,8%, encontrada na pré-O<sub>2</sub> com 30 g/t de AQ. Para a polpa sem lavar, a maior eficiência de deslignificação foi de 31,4%, encontrada na pré-O<sub>2</sub> com 40 g/t de AQ. Portanto, além da polpa lavada ter menor kappa inicial, necessitou de menor carga de AQ para alcançar a maior eficiência, quando comparado com a polpa sem lavar.

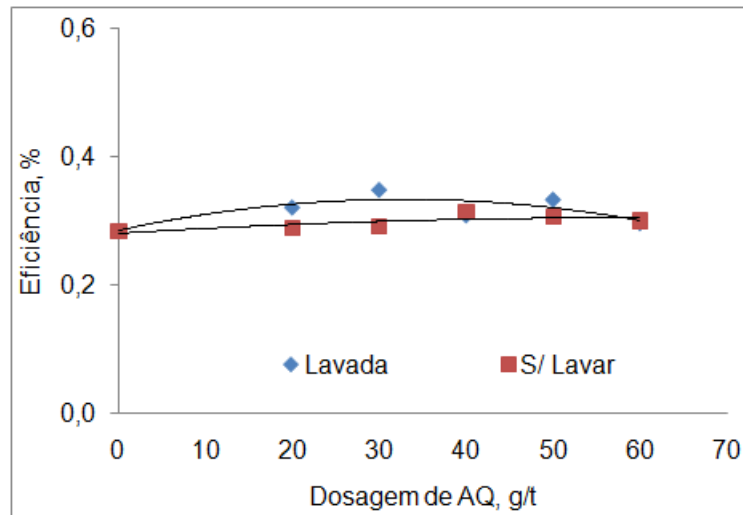
Apesar de o uso de AQ na Pré-O<sub>2</sub> apresentar um leve aumento na eficiência, estes valores não foram significativos. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores de Tran (1999), que avaliou a taxa de deslignificação com oxigênio com uso de antraquinona neste estágio e não obteve impacto significativo.

Um dos fatores que afetam a eficiência da pré-O<sub>2</sub> é a química da polpa, especialmente no que se refere à composição do seu número kappa. Polpas com alto teor de ácidos hexenurônicos apresentam baixa eficiência na pré-O<sub>2</sub>, já que esses ácidos não reagem com o oxigênio (EIRAS, 2003). Por outro lado, polpa com maior o kappa da polpa marrom, apresenta maior a eficiência da Pré-O<sub>2</sub> (SILVA, 2001 e COLODETTE, 2006).

Portanto, a eficiência é resultado do teor de lignina e de Hex-A representados pelo número kappa da polpa. Para a polpa sem lavar, o uso de 40g/t e AQ foi suficiente para anular o efeito negativo do menor kappa na eficiência da pré-O<sub>2</sub>.



**Figura 12.** Efeito da AQ no número kappa após a pré-O<sub>2</sub> das polpas, lavada e sem lavar.



**Figura 13.** Eficiência da pré-O<sub>2</sub> com diferentes dosagens de AQ nas polpas, lavada e sem lavar.

#### 4.2.3. Ácidos Hexenurônicos

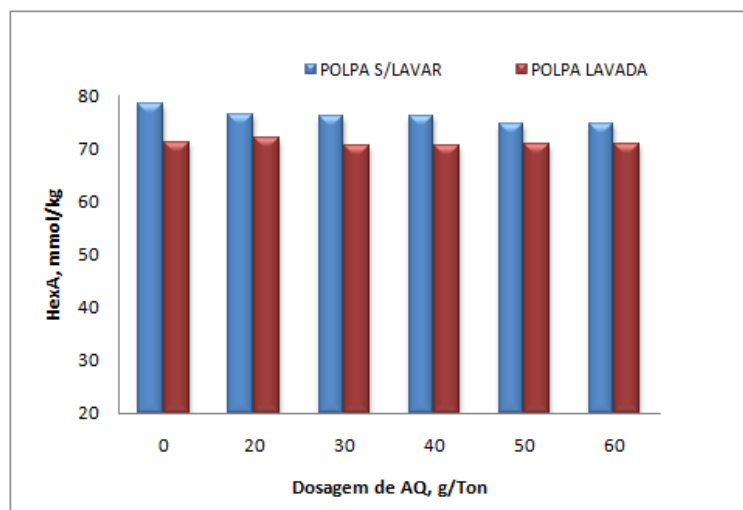
Os ácidos hexenurônicos são formados durante o cozimento kraft, principalmente em folhosas, pela conversão parcial dos grupos de ácido 4-O-metil-D-glicourônico em grupos de ácido 4-deoxihex-4-enurônico (HexA's) através da  $\beta$ -eliminação de metanol (Buchert et al., 1997, citado por GOMES, 2006). A Figura 14 mostra os valores de ácidos hexenurônicos encontrados após a pré-deslignificação com oxigênio das polpas lavada e sem lavar.

A polpa lavada apresentou teor de ácidos hexenurônicos menor que a sem lavar, e esta tendência não foi alterada com o uso de AQ na pré-O<sub>2</sub>. Para a polpa, a lavagem exaustiva, com água desmineralizada antes do estágio de pré-deslignificação com oxigênio causou a remoção de materiais dissolvidos, o que explica a diferença de valores Hexa entre as duas polpas.

Tanto a polpa lavada como a sem lavar não mostrou alterações estatisticamente significativa no teor de ácidos hexenurônicos com as diferentes dosagens de antraquinona.

Os ácidos hexenurônicos contêm grupos funcionais de enol-éter ou de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados que influenciam sua estabilidade e reatividade onde sofrem hidrólise rápida em condições fortemente ácidas. Isto explica os valores relativamente iguais nos resultados das análises de

ácidos hexenurônicos em qualquer dosagem de antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio (Jiang; Lierop; Berry, 2000 citados por GOMES, 2006).



**Figura 14.** Ácidos Hexenurônicos, após a pré-O<sub>2</sub>, das polpas, lavada e sem lavar.

A polpa lavada mostrou uma tendência no aumento da eficiência com a adição da antraquinona quando a eficiência está correlacionada aos ácidos hexenurônicos.

A polpa sem lavar obteve uma baixa correlação de ácidos hexenurônicos com a eficiência da pré-deslignificação com oxigênio que pode ter sido causado pelo maior teor desses ácidos na polpa.

Um dos fatores que afetam a eficiência da pré-O<sub>2</sub> é a química da polpa, especialmente no que se refere à composição do seu número kappa. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores que relatam que polpas com alto teor de ácidos hexenurônicos apresentam baixa eficiência na pré-O<sub>2</sub>, já que esses ácidos não reagem com o oxigênio (EIRAS, 2003).

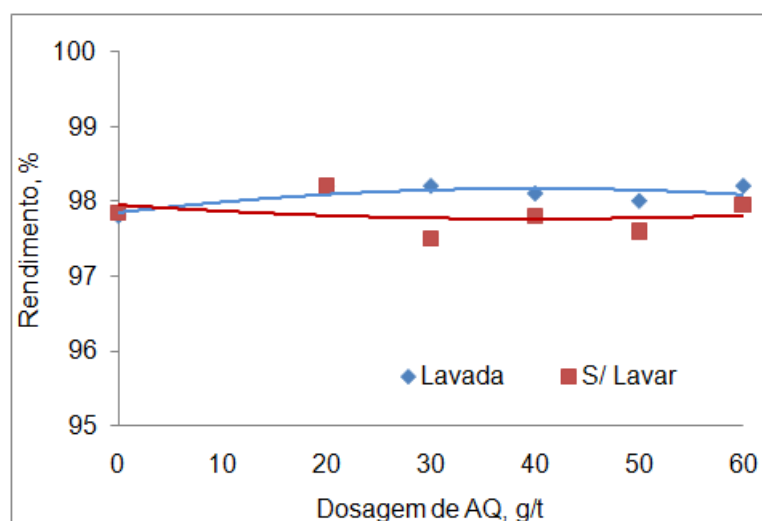
#### 4.2.4. Rendimento

Os resultados do efeito da antraquinona no rendimento da pré-deslignificação com oxigênio com diferentes dosagens de antraquinona estão apresentados na Figura 15.

A polpa lavada obteve rendimento igual (AQ=0, 20 e 30 g/t) ou maior (AQ=40, 50 e 60 g/t), quando comparada com a polpa sem lavar.

Para a polpa lavada o uso de 20g/t de antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio resultou em aumento de 0,4% de rendimento, quando comparado com a referência (97,8%) e esta tendência não foi alterada com o aumento da carga de AQ até 60g/t.

Para a polpa sem lavar o uso de 20g/t de antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio resultou em aumento de 0,4% de rendimento, quando comparado com a referência (97,9%). O aumento da carga de AQ de 20g/t para 30g/t resultou em redução de 0,7% no rendimento, com um subsequente aumento quando a carga de antraquinona foi elevada para 60g/t (98%). Tanto na polpa lavada como na sem lavar, estatisticamente, não houve efeito significativo no rendimento com diferentes dosagens de antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio.



**Figura 15.** Rendimento da pré-deslignificação com oxigênio com diferentes dosagens de antraquinona.

As análises de viscosidade não mostram coerência com os resultados da análise de rendimento, acredita-se que isto tenha ocorrido pelo fato do método gravimétrico ser uma análise grosseira, neste caso, e que pode ter interferido nos resultados de rendimento. Recomenda-se uma análise mais precisa para esta avaliação como Carbono Orgânico Total (TOC).

#### **4.2.5. Viscosidade com e sem sulfato de magnésio**

As Figuras, 16 e 17 mostram os valores médios de viscosidade obtidos após a pré-deslignificação com oxigênio, com e sem adição de sulfato de magnésio, com diferentes dosagens de antraquinona.

Na Figura 16, para a polpa lavada, o uso de AQ e sulfato de magnésio resultaram em polpa com viscosidade maior ou menor que referência (1018). A viscosidade da polpa reduziu de 1014 para 993 com o aumento da dosagem de antraquinona de 20g para 30g/t, com um subsequente aumento da viscosidade para 1060, quando a carga de AQ foi elevada para 60g de AQ/t.a.s.

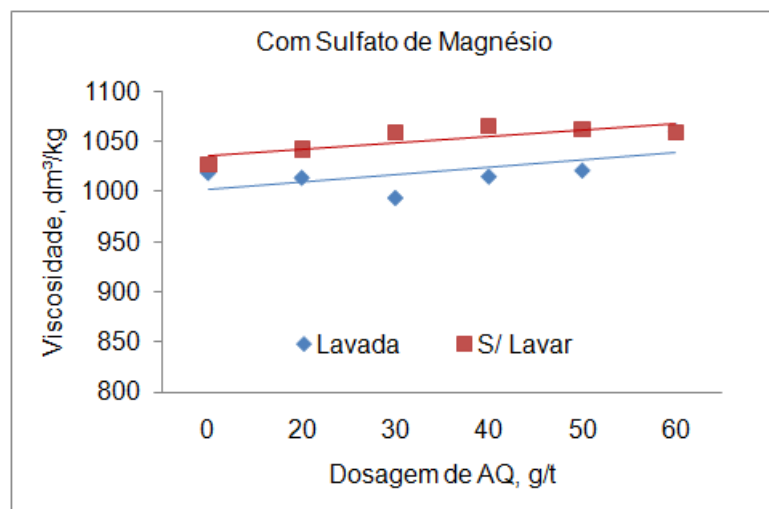
Ainda na Figura 16 observa-se que na polpa sem lavar, o uso de AQ e sulfato de magnésio resultou em polpa com viscosidade maior que a referência (1027). A viscosidade da polpa sem lavar aumentou de 1042 para 1065 quando a carga de AQ aumentou de 20g para 40g de AQ, com um subsequente decréscimo para 1059 quando a carga de AQ foi elevada para 60g de AQ/t.a.s.

Portanto o uso de AQ é capaz de anular o efeito negativo da lavagem na viscosidade da polpa.

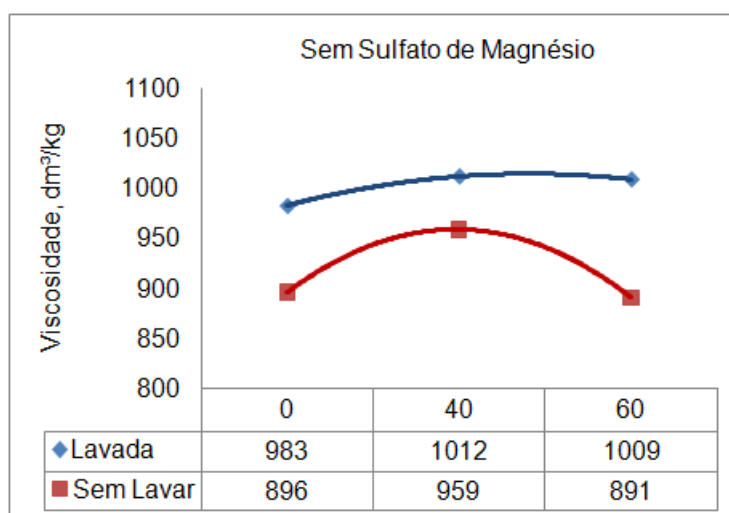
Na Figura 17 observa-se que na polpa lavada, o uso de AQ sem sulfato de magnésio resultou em polpa com viscosidade maior que a referência (983). A viscosidade da polpa lavada aumentou de 983 para 1012 e 1009 para dosagem de 40g e 60g de AQ, respectivamente. E para polpa sem lavar o uso de AQ sem sulfato de magnésio aumentou a viscosidade de 896 para 958 quando a dosagem foi de 40g de AQ, com uma redução para 870 quando essa dosagem foi elevada para 60g de AQ.

Este comportamento evidencia que a antraquinona estabiliza os carboidratos durante as reações que ocorrem na deslignificação com oxigênio, mostrando que o comportamento dos carboidratos neste estágio é semelhante ao comportamento dos mesmos no cozimento onde estudos de Gomide e Oliveira (1979), mostraram que as reações da antraquinona

durante o processo kraft consistem basicamente na oxidação e estabilização dos carboidratos da madeira.



**Figura 16.** Viscosidade das polpas lavada e sem lavar após a pré-deslignificação com oxigênio com adição de sulfato de magnésio.



**Figura 17.** Viscosidade das polpas lavada e sem lavar após a pré-deslignificação com oxigênio sem adição do sulfato de magnésio.

#### 4.2.6. Alvura

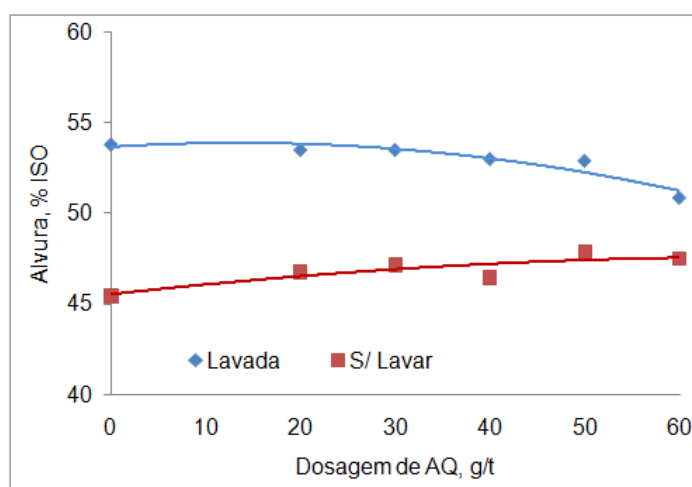
A Figura 18 mostra os valores médios das alvuras nas polpas, lavada e sem lavar após a pré-deslignificação com oxigênio.

A diferença inicial de alvura entre as polpas, lavada e sem lavar está associada com lavagem exaustiva da polpa lavada antes da pré-

deslignificação com oxigênio, onde houve remoção de materiais orgânicos com alto teor de lignina.

Para a polpa lavada, o uso de antraquinona resultou em redução de alvura de 2,9% e 3,6% quando a carga de antraquinona aumentou para 20 e 30g de AQ/t.a.s. respectivamente. Quando a carga foi elevada para 40g/ta.s. houve uma redução de 2,2% de alvura seguidos de perda de 5,0 e 4,5% de alvura quando a carga de antraquinona foi elevada para 50g e 60g/t.a.s., respectivamente.

Para a polpa sem lavar, o uso de AQ resultou em aumento da alvura de 0,6% quando a carga de AQ aumentou até 30g de AQ/t.a.s.. Quando a carga de antraquinona foi elevada para 40g/ta.s. houve um aumento de 1,5% seguido de 1,7% e 5,5% quando a carga de AQ foi elevada para 50 e 60g/t.a.s respectivamente. O aumento de alvura da polpa sem lavar pode ser pelo leve aumento na taxa de deslignificação desta polpa na pré-deslignificação com oxigênio.



**Figura 18.** Alvura da pré-deslignificação com oxigênio com diferentes dosagens de antraquinona.

#### 4.2.7. Seletividade

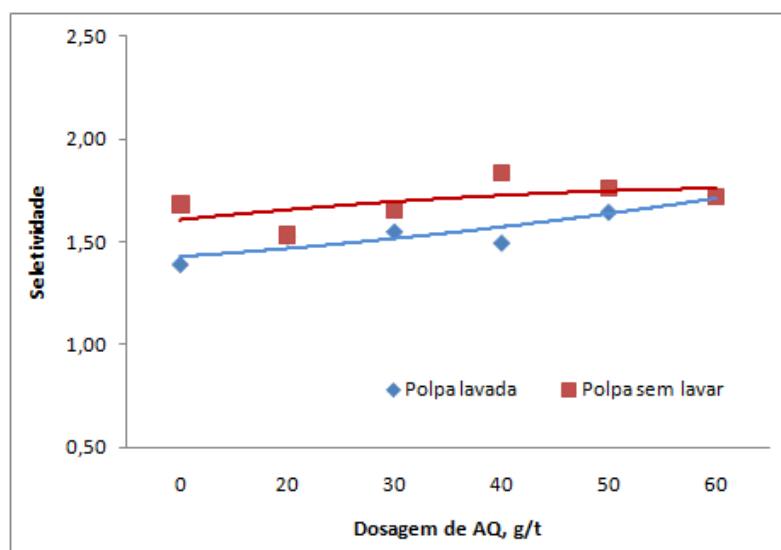
A relação kappa/viscosidade ou seletividade nos indica a redução do número kappa por redução de unidade de viscosidade. A Figura 19 mostra a seletividade das polpas lavada e sem lavar com diferentes dosagens de antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio.



A polpa lavada apresentou seletividade maior que a polpa sem lavar, porém com o uso de 60 de AQ as polpas apresentaram valores de seletividade iguais a 1,73. Portanto o uso de AQ na Pré-O<sub>2</sub> eliminou o efeito negativo da lavagem na viscosidade da polpa.

A polpa lavada, a seletividade da pré-O<sub>2</sub> reduziu de 1,53 para 1,49 quando a carga de AQ aumentou de 20 para 40 g de AQ/t.a.s., com um subsequente acréscimo da seletividade para 1,73 quando a carga de AQ foi elevada para 60 g de AQ/t.a.s.

Para a polpa sem lavar, a seletividade da pré-O<sub>2</sub> aumentou de 1,53 para 1,84 quando a carga de AQ aumentou de 20 para 40 g de AQ/t.a.s., com um subsequente decréscimo da seletividade para 1,72 quando a carga de AQ foi elevada para 60 g de AQ/t.a.s.



**Figura 19.** Seletividade da pré-deslignificação com oxigênio das polpas, lavada e sem lavar.

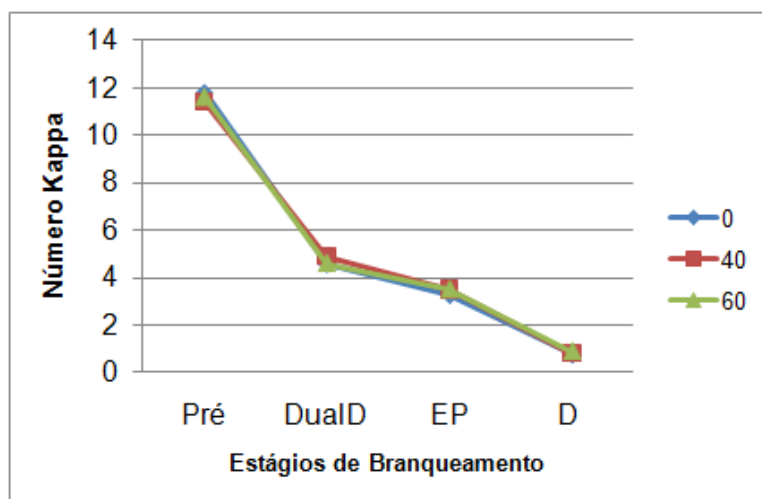
Com base nos resultados discutidos anteriormente foi selecionada a amostra que apresentou resultados relevantes (40g AQ) e (60g AQ) no desempenho na pré-deslignificação com oxigênio e a referência (0g AQ) para seguirem para etapa de branqueamento pela seqüência DualD(EP)D.

### 4.3. Branqueamento

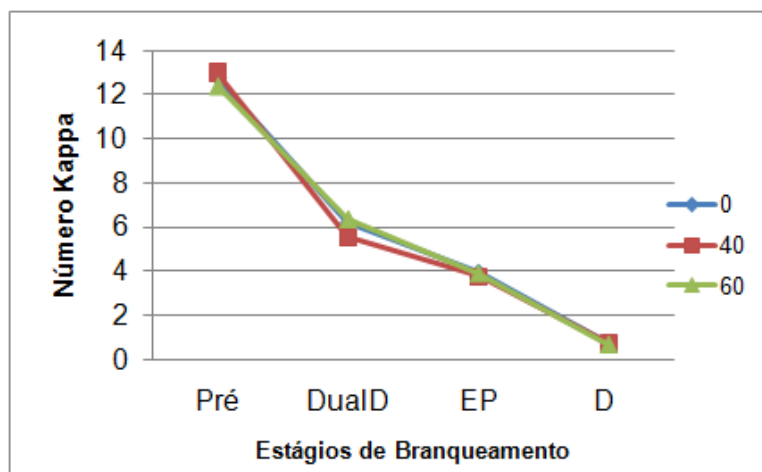
As amostras de polpa pré-O<sub>2</sub> com 0, 40 e 60g de AQ/ton de polpa foram selecionadas para seguirem o branqueamento pela seqüência DualD(EP)D até a alvura de 89,5% ISO, simulando o processo industrial. Os resultados obtidos, estágio por estágio de branqueamento estão apresentados nos Quadros 5 e 6, do Apêndice.

#### 4.3.1. Número Kappa

A análise de número kappa nos fornece uma indicação do grau de deslignificação da polpa e serve de orientação para o branqueamento. As Figuras, 20 e 21 mostram os resultados do número kappa em diferentes dosagens de antraquinona, estágio por estágio de branqueamento das polpas, lavada e sem lavar.



**Figura 20.** Número kappa da Pré-O<sub>2</sub> e do branqueamento da polpa lavada.



**Figura 21.** Número kappa da Pré-O<sub>2</sub> e do branqueamento da polpa sem lavar.

Observa-se que após os estágios DualD e EP a polpa lavada obteve número kappa menor que o da polpa sem lavar, independentemente da carga de antraquinona na Pré-O<sub>2</sub>. Portanto, o efeito da lavagem na redução do número kappa também impactou os dois primeiros estágios de branqueamento. No entanto, ao final do branqueamento a polpa sem lavar apresentou número kappa ligeiramente menor que da polpa lavada, devido maior demanda de cloro ativo da polpa sem lavar para atingir a alvura objetivo.

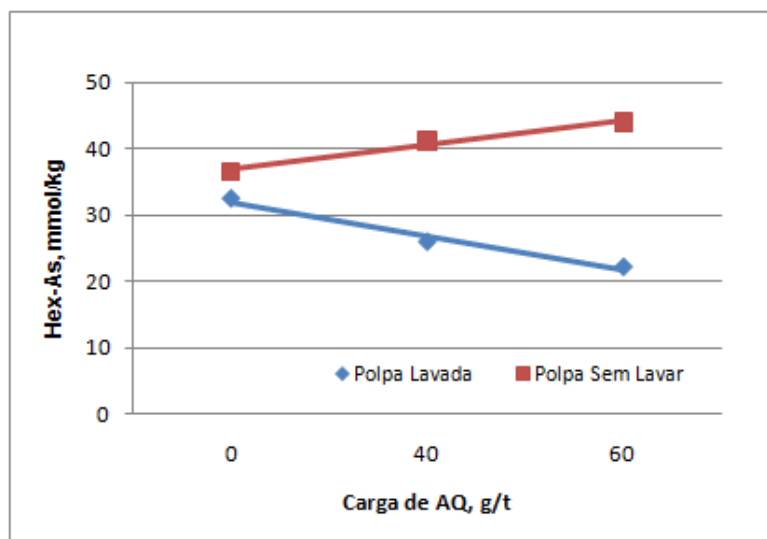
Para a polpa lavada, após cada estágio de branqueamento as polpas apresentaram número kappa estatisticamente iguais. O valor médio do número kappa após os estágios de branqueamento foram: DualD=4,7; EP=3,4 e D=0,8.

Para a polpa sem lavar, após cada estágio de branqueamento as polpas apresentaram número kappa estatisticamente iguais. O valor médio do número kappa após os estágios de branqueamento foram: DualD=6,0; EP=4,1 e D=0,7.

Portanto, para a polpa lavada e sem lavar, o uso de AQ não teve efeito substancial no kappa final da polpa.

#### **4.3.2. Ácidos Hexenurônicos do estágio DualD**

A Figura 22 mostra os valores ácidos hexenurônicos encontrados na polpa após o estágio DualD das polpas lavada e sem lavar.



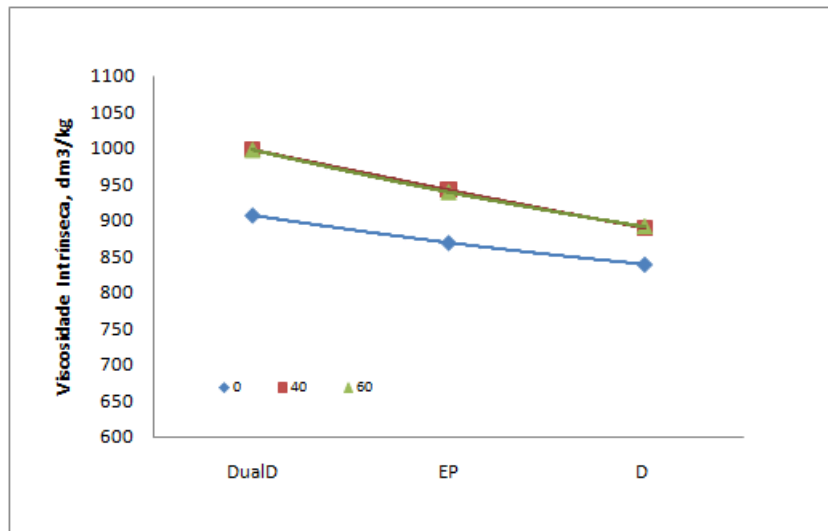
**Figura 22.** Ácidos Hexenurônicos nas polpas, lavada e sem lavar após o estágio DualD.

A polpa lavada apresentou menor teor de Hex-A após o estágio Dual, quando comparada com a sem lavar. E o uso de AQ não alterou esta tendência. A diferença entre o teor de Hex-A das polpas lavada e sem lavar foi de 11,2 (0g/t), 37,1 (40g/t) e 49,4 (60g/t), portanto o uso de AQ acentuou a diferença entre os teores de Hex-A das polpas lavadas e sem lavar.

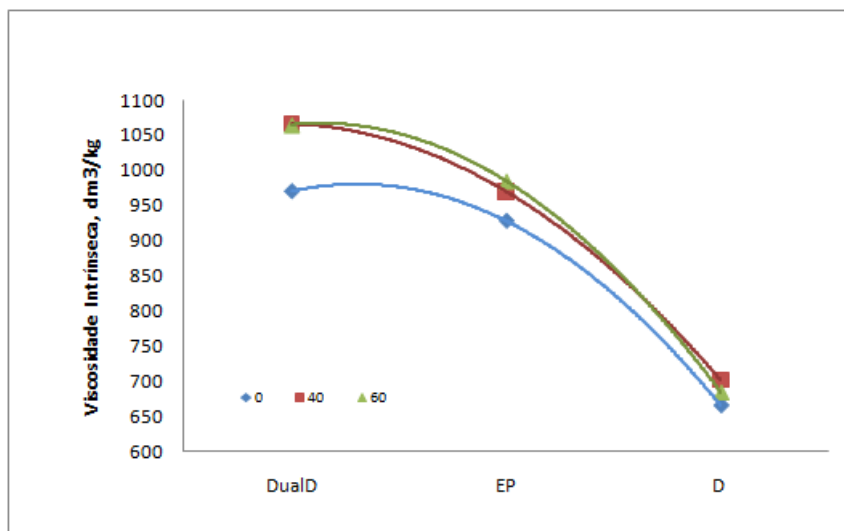
O uso de AQ teve um efeito contraditório no conteúdo de Hex-A da polpa após DualD. Para polpa lavada, o uso de AQ reduziu os Hex-A enquanto que na polpa sem lavar aumentou teor de Hex-A. Esses resultados se mostraram contraditórios.

#### 4.3.3. Viscosidade

As Figuras 23 e 24 mostram os resultados das viscosidades, estágio por estágio, do branqueamento da seqüência DualD(EP)D com diferentes dosagens de antraquinona.



**Figura 23.** Efeito da adição de antraquinona na viscosidade da polpa lavada.



**Figura 24.** Efeito da adição de antraquinona na viscosidade da polpa sem lavar.

Comparando-se as Figuras 23 e 24, verifica-se que após o estágio DualD e EP, a polpa lavada apresentou viscosidade maior que a sem lavar. No entanto ao final do branqueamento a polpa sem lavar apresentou viscosidade menor que a lavada. Este resultado mostra que o efeito negativo da lavagem desaparece ao final do branqueamento devido a menor carga de cloro necessário no branqueamento, quando comparada com a polpa sem lavar.

Para as polpas, lavada e sem lavar o uso de AQ teve efeito positivo na viscosidade da polpa, no entanto, o aumento da carga de AQ de 40 para 60 kg/t não teve efeito significativo na viscosidade para todos os estágios.

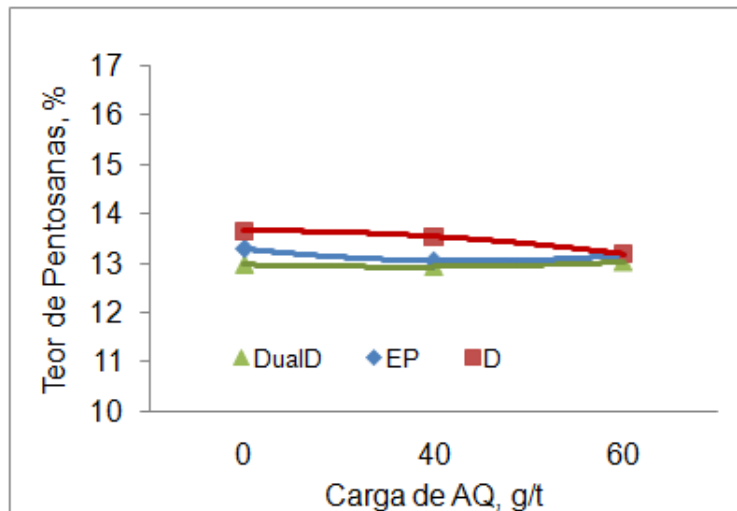
O uso de antraquinona resultou na preservação dos carboidratos da polpa em todos os estágios de branqueamento. Este efeito positivo do uso de AQ na Pré-O<sub>2</sub> na viscosidade da polpa sem lavar no estágio D final é menor pronunciado devido à elevada carga de Cloro necessária para se atingir a alvura objetivo. A queda drástica da viscosidade no estágio D da polpa sem lavar ocorre pela necessidade de uma alta dosagem de dióxido de cloro para atingir alvura objetivo do trabalho, o que causou degradação das fibras.

A preservação dos carboidratos também foi comprovada pela análise de pentosanas que não mostrou alterações significativas em nenhum dos estágios de branqueamento quando comparadas com a polpa referência.

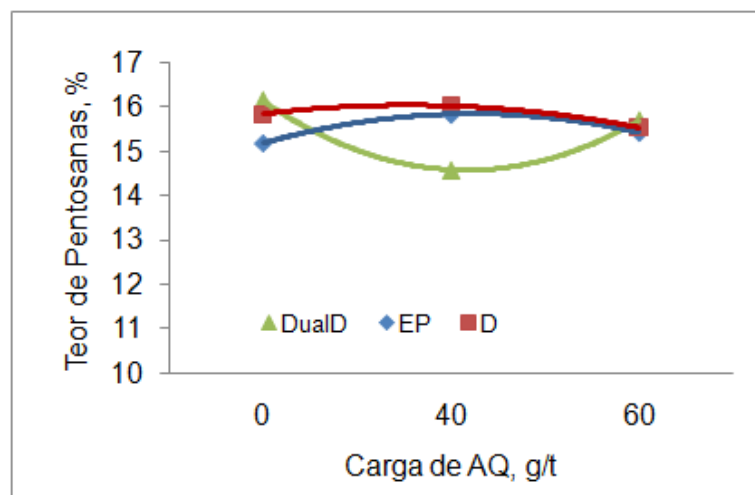
#### **4.3.4. Pentosanas**

As pentosanas são substâncias que pertencem ao grupo das hemiceluloses, são extremamente benéficas na polpa, pois contribuem para a formação de pontes de hidrogênio dando maior facilidade de hidratação às fibras. Quanto maior o teor de pentosanas na polpa maior capacidade de hidratação da mesma e melhor resposta ao refino que traz ganhos nas propriedades de resistência do papel e ligações entre fibras (Backhaus, s.d. citado por FERREIRA, 1996). Observando as Figuras, 25 e 26, verifica-se que o teor de pentosanas na polpa sem lavar foi maior que na polpa lavada, independentemente do estágio e da carga de AQ.

Para as polpas lavadas e sem lavar, em cada estágio, o uso de AQ não teve efeito no teor de pentosanas, o que fortalece a idéia de que o ganho de viscosidade ocorreu devido à preservação da integridade e qualidade da fibra.



**Figura 25.** Teor de pentosanas, da polpa lavada com diferentes dosagens de antraquinona após a Pré-O<sub>2</sub>.



**Figura 26.** Teor de pentosanas, da polpa sem lavar com diferentes dosagens de antraquinona após a Pré-O<sub>2</sub>.

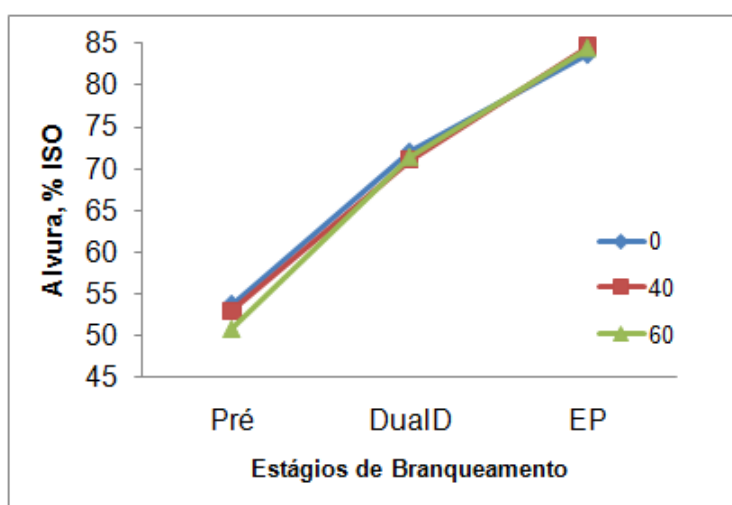
#### 4.3.5. Alvura

A análise de alvura é utilizada para avaliar, em cada estágio, qual a eficiência da remoção dos grupos cromóforos da polpa. As Figuras 27 e 28 mostram os resultados de alvura das polpas lavada e sem lavar nos estágios DualD(EP).

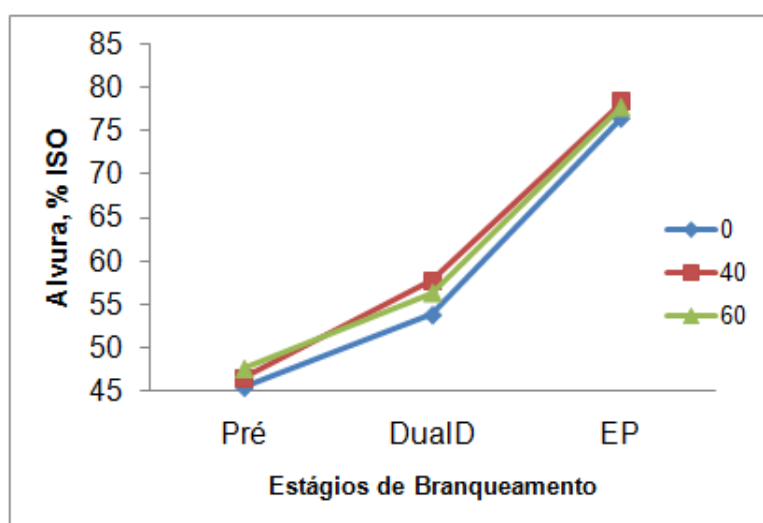
A polpa lavada apresentou alvura levemente superior nos estágios DualD e EP quando comparada com a polpa sem lavar, mostrando que o efeito da lavagem da polpa antes da pré-deslignificação com oxigênio na alvura permanece no início do branqueamento.

A polpa lavada mostrou alvura 1,4% maior na polpa referência (0g/t) quando comparada com as outras dosagens no estágio DualD. No estágio EP com as dosagens de 40 e 60g/t de AQ a alvura ficou 0,8% e 1,2% maior, respectivamente, quando comparado com a polpa referência (0g/t AQ).

As polpas sem lavar com 40 e 60g de antraquinona mostraram um aumento de aproximadamente 7,2% e 4,6% respectivamente nas alvuras do estágio DualD. No estágio EP as polpas sem lavar com 40 e 60g/t de antraquinona também mostraram um aumento de 2,5% e 1,7%, respectivamente, quando comparada com a polpa referência (0g de AQ).



**Figura 27.** Efeito da adição de antraquinona na alvura da polpa lavada.

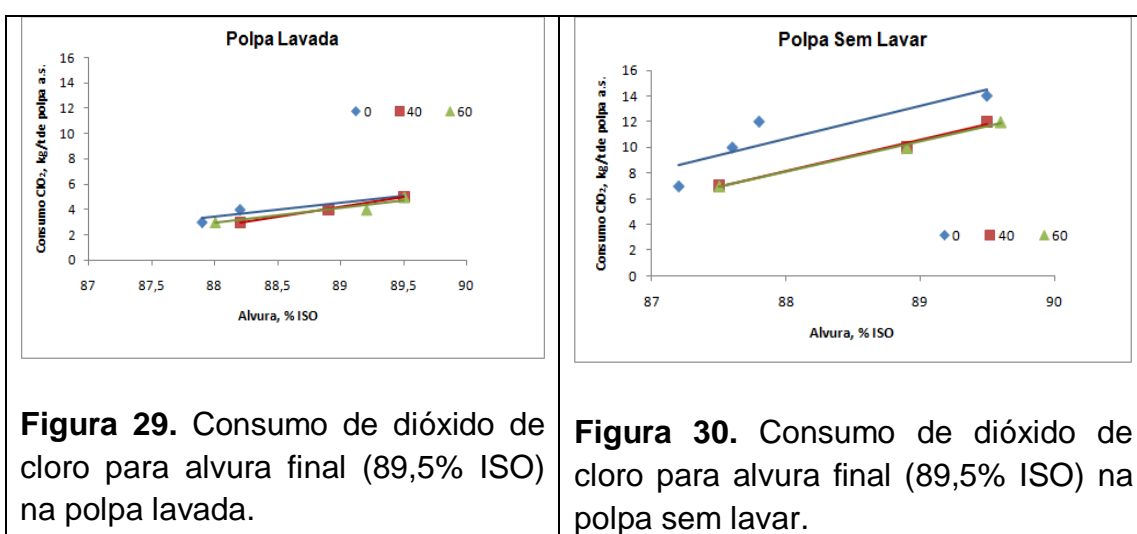


**Figura 28.** Efeito da adição de antraquinona na alvura da polpa sem lavar.



As Figuras, 29 e 30 mostram o consumo de dióxido de cloro no último estágio de branqueamento (D), para atingir alvura objetivo 89,5 % ISO para as polpas, lavada e sem lavar.

Observa-se que na polpa lavada houve um menor consumo de dióxido de cloro quando comparada com a polpa sem lavar. A polpa sem lavar obteve uma média de alvura 8% inferior quando comparada com a alvura da polpa lavada no estágio anterior (EP). Isto pode explicar o maior consumo de dióxido na polpa sem lavar (11 e 14kg/t) quando comparado com a polpa lavada (5kg/t).



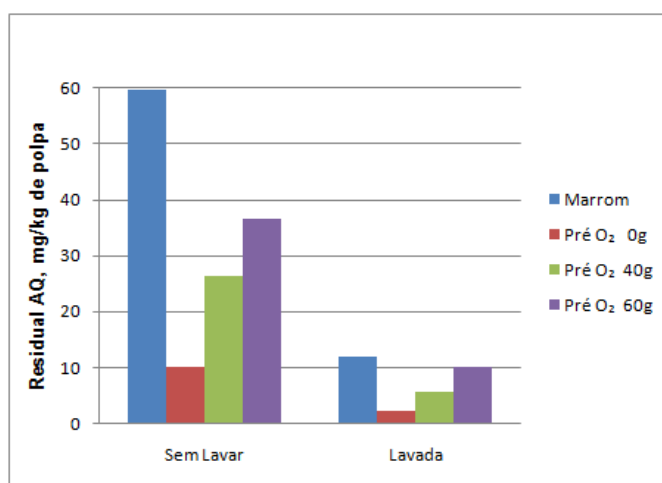
Na polpa lavada o consumo de dióxido de cloro foi de 5kg/t em qualquer dosagem de antraquinona e na polpa referência. A polpa referência terminou o estágio EP com uma alvura levemente superior em relação às polpas com antraquinona, porém, o consumo de dióxido de cloro foi o mesmo para alcançar a alvura objetivo mostrando que a eficiência do branqueamento nas polpas com antraquinona foi relativamente maior.

A polpa sem lavar com 0g de AQ consumiu 14kg/t de ClO<sub>2</sub> para atingir a alvura objetivo (89,5% ISO) enquanto que as polpas com 40g e 60g de AQ consumiram 12kg/t de ClO<sub>2</sub> para atingir a mesma alvura. Como a alvura das polpas com 40 e 60g/t de AQ estavam relativamente maior no estágio antecedente era de se esperar um maior consumo na polpa referência no último estágio. Esta redução no consumo de dióxido de cloro nas polpas

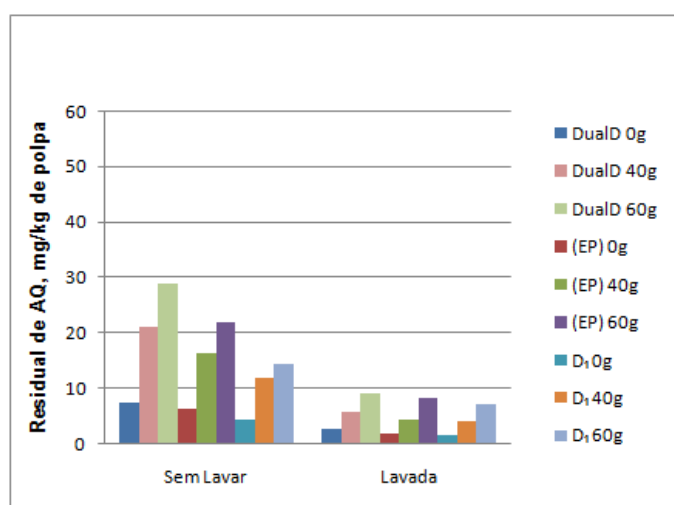
com antraquinona pode ser explicado pela redução da DQO da polpa após a pré-deslignificação com oxigênio.

#### 4.4. Análise de residual de antraquinona na polpa

O residual de antraquinona na polpa deve ser controlado para evitar incrustações nas tubulações. Os resultados obtidos de residual de antraquinona na polpa estão no Quadro 7 do Apêndice. As Figuras 31 e 32 mostram o residual de antraquinona encontrado nas polpas marrom e pré-O<sub>2</sub> e nas polpas do branqueamento pela seqüência DualD(EP)D, respectivamente.



**Figura 31.** Residual de antraquinona na polpa marrom e pré-O<sub>2</sub> lavada e sem lavar.



**Figura 32.** Residual de antraquinona nas polpas lavada e sem lavar nos estágios de branqueamento da seqüência DualD(EP)D.

O residual encontrado na polpa marrom é proveniente da antraquinona utilizada no cozimento. Observa-se que a lavagem da polpa antes da pré-O<sub>2</sub> removeu parte desse residual.

No último estágio de branqueamento sem antraquinona o residual foi de 1,6 e 4,4 para as polpas, lavada e sem lavar respectivamente, enquanto que a dosagem de 60g de AQ obteve um residual de 7,1 e 14,4 3,5% maior quando comparado com a polpa sem antraquinona.

Por não haver trabalho realizado com antraquinona na pré-O<sub>2</sub>, não é possível estimar se o residual encontrado no último estágio de branqueamento com 60g de AQ acarretará em problemas de incrustações nas máquinas de papel e nas máquinas secadoras.

#### **4.5. Consumo e custos de reagentes de branqueamento**

No Quadro 5 estão apresentados o consumo e o custo total dos reagentes químicos, respectivamente para o branqueamento das polpas pela seqüência DualD(EP)D. No Quadro 4, do Apêndice estão apresentadas as cargas de reagentes utilizadas na seqüência ODualD(EP)D para as polpas lavada e sem lavar para obtenção de alvura 89,5 % ISO. Essa alvura foi alcançada pela otimização da carga de dióxido de cloro utilizada no último estágio de dioxidação das duas polpas.

**Quadro 5.** Carga de Reagentes Químicos aplicada no branqueamento da das polpas pela ODualD(EP)D.

	LAVADA			SEM LAVAR		
	0g AQ	40g AQ	60g AQ	0g AQ	40g AQ	60g AQ
DQO, kg/ton a.s (polpa)	6,7	5,4	2,0	19,8	10,8	6,9
Antraquinona (kg/Adt)	0	0,04	0,06	0	0,04	0,06
NaOH, kg/t.a.s. polpa	36	36	36	45	42	42
Oxigênio (m <sup>3</sup> /Adtb)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t.a.s. polpa	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
ClO <sub>2</sub> , kg/t.a.s. polpa	14,8	14,5	14,6	25,5	21,0	21,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t.a.s. polpa	5,0	4,0	4,0	31	25	24
CAT, kg/t a.s. polpa	28,4	28,1	28,2	39,1	34,6	34,8
Custo Total, R\$/t.a.s. polpa	80,3	79,1	79,5	130,4	111,2	111,8
<sup>1</sup> CAT, kg/t.a.s. polpa (Cloro Ativo Total)=ClO <sub>2</sub> c/ Cl <sub>2</sub> + (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * 2,09)						
<sup>2</sup> Custo Total, R\$/t.a.s. polpa = kg /t.a.s. de reagente * custo de reagente (R\$/kg).						

A polpa lavada apresentou CAT menor que a sem lavar, independentemente da carga de AQ utilizada na Pré-O<sub>2</sub>.

Para a polpa lavada, o uso de 40g/t de AQ resultou em redução de 1,1% no CAT em relação à referência (CAT=28,4) e esta tendência não foi alterada com a elevação da carga de AQ na pré-O<sub>2</sub> para 60 g/t.

Para a polpa sem lavar, o uso de 40g/t de AQ resultou em redução de 13% no CAT em relação à referência (CAT=39,1) e esta tendência não foi alterada com a elevação da carga de AQ na pré-O<sub>2</sub> para 60 g/t.

Portanto, para as polpas lavadas e sem lavar, o uso de 40g de AQ/t é suficiente para a redução do CAT no branqueamento pela seqüência ODualDEPD.

O efeito do AQ na redução do CAT foi mais pronunciado na polpa sem lavar, devido à elevada redução do cloro no estágio D final para se alcançar 89,5% de alvura, quando comparada com a referência.

No estágio DualD houve uma redução de 19% e 23% no consumo de ácido sulfúrico das polpas sem lavar com 40 e 60g de antraquinona, respectivamente, quando comparadas com a referência. Com a redução da

DQO da polpa houve uma maior remoção de álcali que pode ter reduzido a alcalinidade, conseqüentemente a polpa consumiu menos ácido no estágio subsequente (DualD).

A polpa lavada mostrou redução de 1,6 e 1,4% no custo total dos reagentes químicos para as polpas com 40g e 60g de antraquinona respectivamente, essa redução foi devido redução no consumo de ácido sulfúrico para essas polpas em relação a polpa referência.

A polpa sem lavar mostrou uma redução de 11,6% e 13,6%, com as dosagens de 40g e 60g/t de AQ respectivamente, no custo total com reagentes químicos quando comparada com a referência.

No Quadro 6 foram comparados os gastos de reagentes e energia de refino com 0g e 40g de antraquinona com intuito de verificar os benefícios adquiridos com a dosagem de antraquinona na polpa.

Parâmetro	0g/t AQ	R\$/T.a.s.	40g/t AQ	R\$/T.a.s.
Antraquinona	0	0,0	0,004	0,014
Dióxido de Cloro	25,5	90,5	21	74,6
Ácido Sulfúrico	31,0	8,4	25	6,8
Sulfato de Magnésio	1,6	0,3	0,6	0,1
Energia de Refino	120	21,6	133,2	24,0
Custo Total		120,8		105,4

**Quadro 6.** Custos de reagentes com 0g e 40 de antraquinona pela seqüência DualD(EP)D.

Observa-se que mesmo com aumento na energia de refino de 11% em relação a polpa referência, ou seja, com 0g de antraquinona houve uma redução de 13% no custo total de reagentes utilizados para o branqueamento pela sequencia DualD(EP)D com 40g de AQ.

#### **4.6. Características do efluente gerado no branqueamento da seqüência DualD(EP)D.**

Os efluentes de branqueamento são responsáveis pela maior fração da carga orgânica enviada à estação de tratamento das indústrias de celulose e o controle dessas cargas é essencial para o meio ambiente. As principais análises para controle das estações de tratamento são: determinação do teor de matéria orgânica (DQO e DBO), pH e cor. Essas características são importantes tanto para o dimensionamento das estações de tratamento, como para o controle ambiental das fábricas.

O efluente gerado nos branqueamentos das polpas lavada e sem lavar foram analisados quanto ao teor de matéria orgânica (DQO e DBO), pH e cor. Os resultados experimentais e médios estão nos Quadros 8 e 9 do Apêndice. Nos Quadros 6 e 7 estão apresentados os resultados médios da caracterização do efluente gerado pela seqüência DualD(EP)D das polpas lavada e sem lavar respectivamente.

**Quadro 7.** Análises ambientais dos efluentes gerados nos estágios de branqueamento pela seqüência DualD(EP)D da polpa lavada.

Análise	Polpa Lavada								
	DualD			EP			D		
	0g AQ	40g AQ	60g AQ	0g AQ	40g AQ	60g AQ	0g AQ	40g AQ	60g AQ
DQO, mg/L	1558	1893	1586	1883	1222	1774	664	864	864
DBO <sub>5</sub> , mg/L	618	597	600	618	597	600	365	423	448
Biodegradabilidade	0,40	0,32	0,38	0,33	0,32	0,34	0,40	0,40	0,34
Cor, Pt/L	788	982	1051	985	435	152	272	256	254
pH	3,2	3,1	3,0	10,5	10,7	10,8	4,5	4,8	5,0

**Quadro 8.** Análises ambientais dos efluentes gerados nos estágios de branqueamento pela seqüência DualD(EP)D da polpa sem lavar.

Análise	Polpa Sem Lavar								
	DualD			EP			D		
	0g AQ	40g AQ	60g AQ	0g AQ	40g AQ	60g AQ	0g AQ	40g AQ	60g AQ
DQO, mg/L	3714	2732	4920	1978	1435	1753	984	777	747
DBO <sub>5</sub> , mg/L	1525	1200	1950	402	323	376	504	405	410
Biodegradabilidade	0,42	0,41	0,38	0,19	0,23	0,19	0,49	0,52	0,55
Cor, Pt/L	1552	1418	2788	725	665	771	540	337	332
pH	3,1	3,2	3,0	10,5	10,5	10,6	4,9	4,4	4,5

O efluente dos estágios de branqueamento apresentou DQO maior, quando comparada com a polpa sem lavar. A exceção foi para o efluente do estágio D da polpa sem lavar, onde o uso de AQ foi capaz de reduzir a DQO da polpa a níveis mais baixos que os da polpa lavada.

Para a polpa lavada a DQO dos efluentes de branqueamento da polpa com AQ foi menor do que a referência (sem AQ)

A DBO dos efluentes dos estágios com dióxido de cloro foi menor para a polpa lavada, quando comparadas com a sem lavar. Para o efluente do estágio EP esta tendência foi invertida, ou seja, o efluente do estágio EP obteve maior DBO para polpa lavada do que para a sem lavar.

Para a polpa lavada, a biodegradabilidade do efluente proveniente do estágio DualD foi maior que a sem lavar, o que indica que a lavagem remove elevada quantidade de matéria orgânica biodegradável e de menores tamanhos. Portanto, o efeito da lavagem na redução da matéria orgânica da polpa desaparece após o tratamento biológico.

Observa-se que a polpa lavada mostrou um aumento na carga orgânica com 40g de AQ em todos os estágios de branqueamento sendo que a polpa com 0 e 60g de antraquinona mostraram decréscimo no decorrer dos estágios. Os níveis de concentração de matéria orgânica indicados pela DQO nos filtrados da polpa lavada e sem lavar estão dentro dos parâmetros aceitáveis uma vez que esses efluentes ainda passarão pela estação de tratamento de efluentes (ETE). Já a DBO<sub>5</sub> do filtrado da polpa lavada nos estágios DualD e EP mostrou-se menor quando comparada com a amostra sem antraquinona (0g AQ), exceto no estágio D onde as amostras com antraquinona ficaram com a DBO maior que a polpa sem antraquinona.

O tratamento do efluente industrial é freqüentemente estimado pela biodegradabilidade da matéria orgânica (DBO<sub>5</sub>/DQO) presente (METCALF & EDDY, 2003). É importante observar que o filtrado da polpa lavada apresentou uma média de relação (DBO/DQO = 0,49), ou seja, 49% desse efluente é passível de remoção durante o tratamento biológico. A biodegradabilidade ou tratabilidade biológica de um efluente pode ser

indicada em termos da relação  $DBO_5/DQO$ . Quando esta relação se aproxima de um, mais fácil é a tratabilidade biológica do efluente em questão. Normalmente, quando a relação  $DBO_5/DQO$  de um efluente é menor que 0,3, a eficiência do tratamento biológico pode ser comprometida (METCALF & EDDY, 2003).

O tratamento biológico não é eficiente na remoção de cor do efluente industrial. A cor do efluente é causada pela presença de material polimerizado e refratário à biodegradação, principalmente da lignina (SPRINGER, 1993). Yousefian e Reeve (2000), citados por COSTA et al (2006) mencionaram que a lignina residual contém tais compostos e que eles são de alto peso molecular, o que representa baixa biodegradabilidade diante do tratamento biológico, além disso a cor pode ser prejudicial à biota do corpo receptor pela redução da transmissão de luz na coluna d'água (McKAGUE; CARLBERG, 1996).

#### **4.7. Propriedades físicas da polpa branqueada pela seqüência DualD(EP)D.**

Foram avaliadas as propriedades físicas das polpas lavada e sem lavar branqueadas pela seqüência DualD(EP)D. Dos parâmetros analisados o índice de tração foi plotado em relação ao grau de refino e os índices de rasgo, arremontamento e bulk estão plotados em função dos correspondentes índices de tração.

O índice de tração foi escolhido para se relacionar graficamente com as demais propriedades, com intuito de facilitar comparações das propriedades entre as polpas e também pelo fato desta propriedade ser uma das mais exigida para produção de papéis com polpa de eucalipto. É fato que o índice de tração sofre influências das variáveis dos processos utilizados para produção de celulose que podem alterar o número e a resistência de ligações entre fibras.

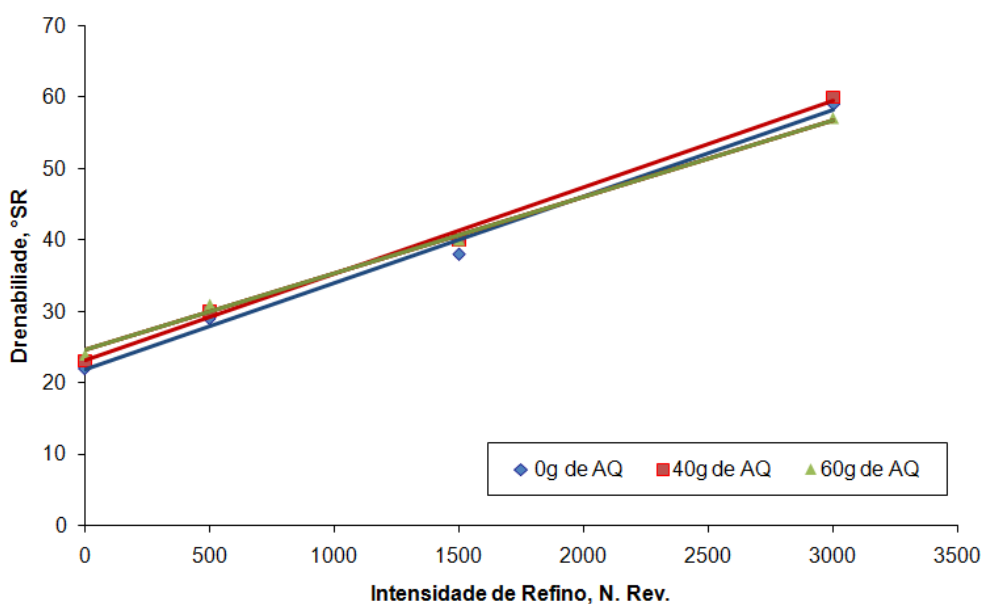
Os resultados das análises de propriedade física com diferente grau de refino das polpas, lavada e sem lavar, estão apresentados nos Quadros 9 e 10 do Apêndice.



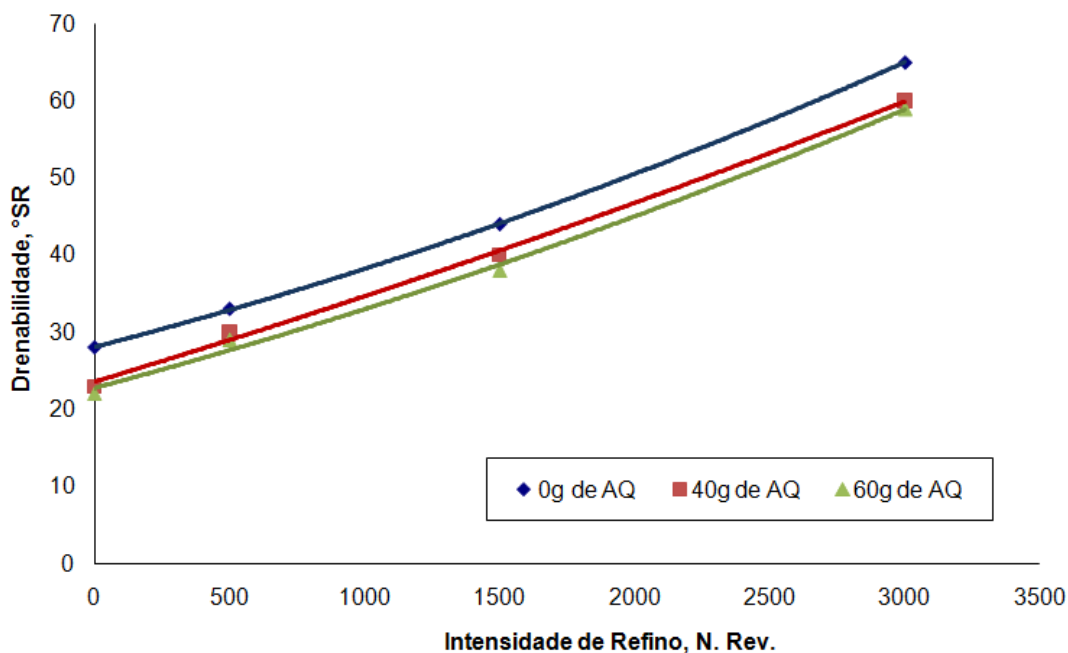
#### 4.7.1. Refinabilidade

O parâmetro refinabilidade é considerado neste trabalho como intensidade de refino (N. Rev.) necessário para se alcançar um determinado grau de drenabilidade ( $^{\circ}$ SR).

A refinabilidade é um parâmetro de grande importância quando se leva em consideração o consumo de energia elétrica na indústria. O uso desta utilidade deve ser cada vez mais otimizada tanto por uma questão econômica como sócio ambiental. As Figuras, 33 e 34 mostram a refinabilidade das polpas branqueadas (lavada e sem lavar).



**Figura 33.** Drenabilidade *versus* Intensidade de Refino da polpa lavada, branqueada pela seqüência DualD(EP)D.



**Figura 34.** Drenabilidade *versus* Intensidade de Refino da polpa sem lavar, branqueada pela seqüência DualD(EP)D.

A polpa lavada não mostrou diferença significativa entre as dosagens de antraquinona quando comparada com a polpa referência, enquanto que para polpa sem lavar observa-se que o uso da antraquinona independente da dosagem reduziu a refinabilidade em média 11%.

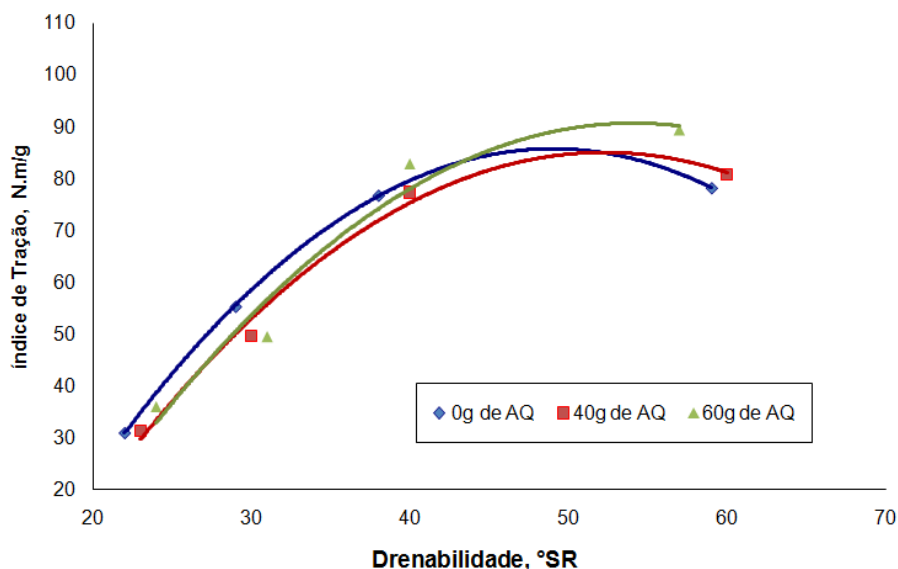
Pode-se dizer que o uso de antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio deverá aumentar o consumo de energia elétrica no processo de refino da polpa branqueada.

#### 4.7.2. Índice de tração

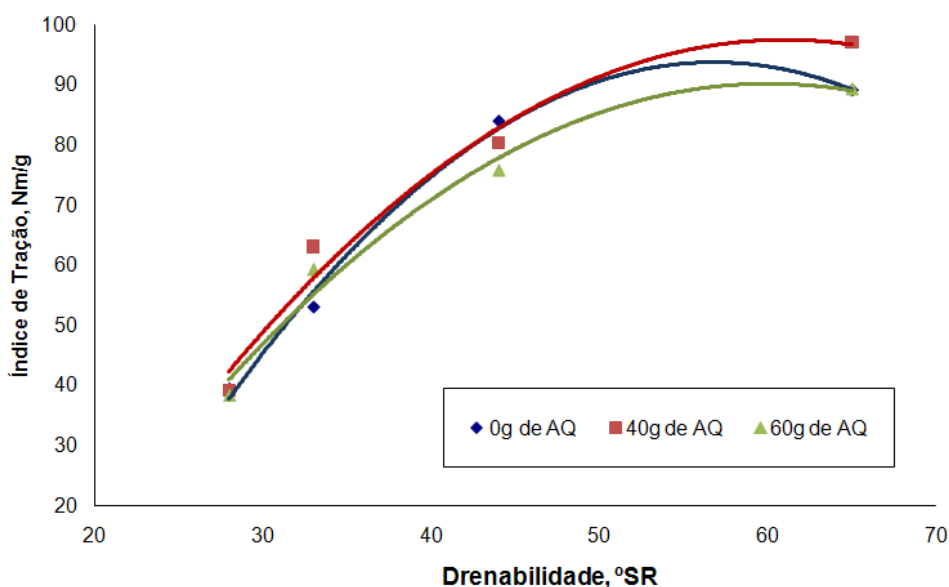
O índice de tração expressa a resistência de papéis à tração. Este índice deriva da força de tração responsável pela ruptura do corpo-de-prova, em relação a gramatura. O número de ligações interfibrilares durante a formação do papel, pela fibrilação externa e pelo colapso da fibra, é o parâmetro que mais influencia essa propriedade (D'ALMEIDA, 1988).

As Figuras, 35 e 36 mostram o índice de tração em função da drenabilidade das polpas, lavada e sem lavar respectivamente.

Os dados obtidos mostram haver diferença significativa estatisticamente para o índice de tração em qualquer dosagem de antraquinona quando analisados em função da drenabilidade ( $^{\circ}\text{SR}$ ).



**Figura 35.** Índice de Tração *versus* Drenabilidade da polpa lavada, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D.



**Figura 36.** Índice de tração *versus* Drenabilidade da polpa sem lavar, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D.

Considerando que para uma polpa destinada ao segmento de mercado de papel de imprimir e escrever, onde um grau de refino de  $35^{\circ}\text{SR}$

é adequado, temos que para a polpa lavada antes da Pré-O<sub>2</sub>, o uso da AQ reduziu o índice de tração em média 10%, independente da dosagem de antraquinona realizada. O mesmo não ocorreu para o processo sem lavagem, onde não se observou diferença significativa entre a polpa referência e as alternativas com antraquinona.

A provável explicação para estes resultados é que a maior intensidade de refino empregada nas polpas com AQ e sem lavar, proporcionou um maior número de ligações interfibrilares, elevando o índice de tração, igualando-a com a polpa referência. Para a polpa com AQ e com lavagem, o refino empregado não foi suficiente para gerar uma fibrilação externa adequada, o que impactou diretamente no índice de tração obtido.

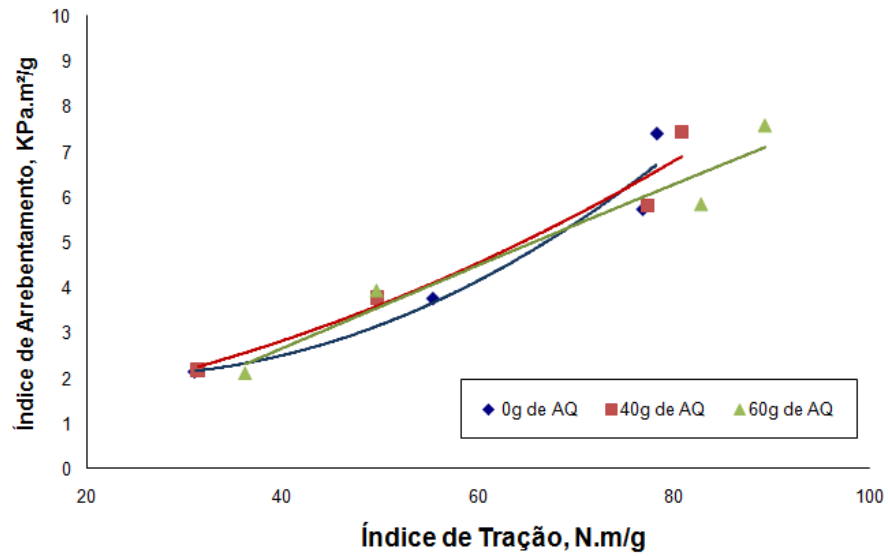
#### **4.7.3. Índice de arrebentamento**

O índice de arrebentamento ou estouro é definido como a pressão necessária para produzir o arrebentamento do material, ao aplicar uma pressão uniformemente crescente. Esta propriedade da folha representa a intensidade das ligações interfibrilares, as quais são as grandes responsáveis pela resistência da folha à ruptura.

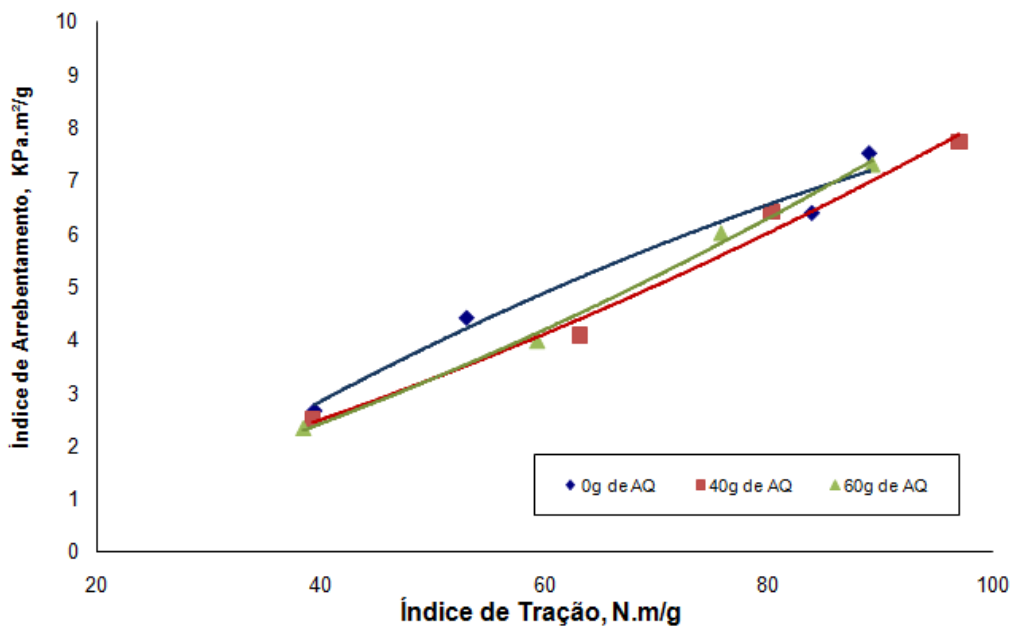
As Figuras, 37 e 38 mostram os resultados do índice de arrebentamento em função do índice de tração das polpas lavada e sem lavar respectivamente.

A análise estatística evidenciou que o índice de arrebentamento foi diferente entre todas as amostras analisadas em função do índice de tração.

As observações para esta propriedade seguem praticamente aquelas realizadas para o índice de tração, ou seja, para a polpa lavada não se observa diferença significativa entre os tratamentos, enquanto que para a polpa sem lavar, os tratamentos com AQ resultaram em níveis de resistência inferior à referência.



**Figura 37.** Índice de Arrebetamento *versus* Índice de Tração da polpa lavada, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D.



**Figura 38.** Índice de Arrebetamento *versus* Índice de Tração da polpa sem lavar, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D.

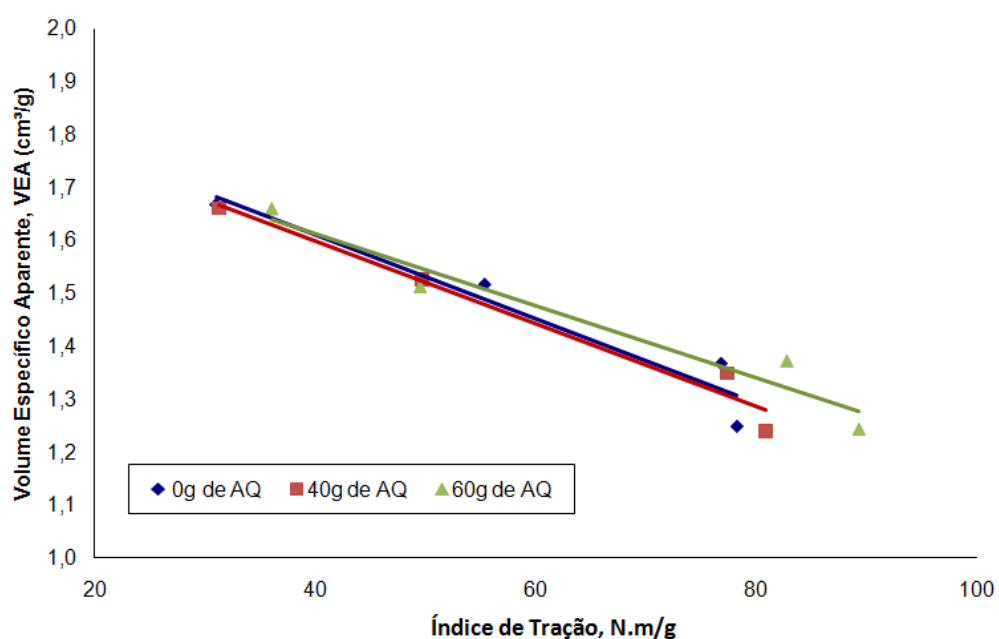
A resistência ao arrebetamento aumenta com crescente refinação, para decrescer com excesso desta. A baixa resistência ao arrebetamento pode ser atribuída em partes ao corte das fibras (ALMEIDA 1988).

#### 4.7.4. Volume específico aparente (VEA)

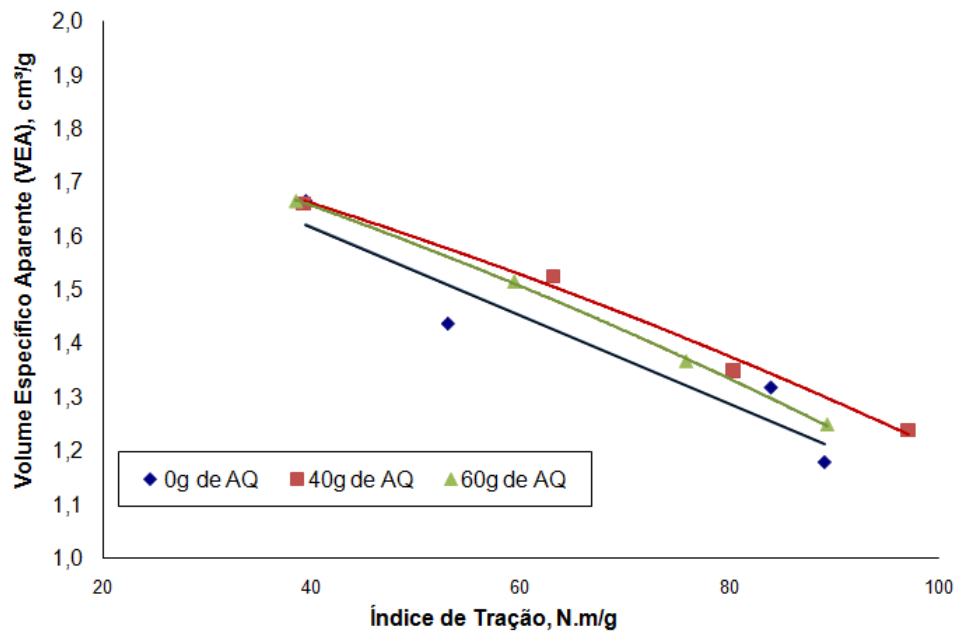
O volume específico aparente é considerado uma propriedade de grande importância para a produção de papel Tissue, pois impacta diretamente na maciez e absorção de água, propriedades relevantes para este tipo de papel.

O VEA é influenciado pela espessura da parede celular e da integridade do lúmen. Por isto, o refino reduz o VEA, pois o espaço vazio no lúmen desaparece, fazendo com que a fibra fique mais fina.

As Figuras, 39 e 40 mostram os resultados do volume específico aparente (VEA) em função do índice de tração das polpas lavada e sem lavar respectivamente.



**Figura 39.** Volume Específico Aparente (VEA) versus Índice de Tração da polpa lavada, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D.



**Figura 40.** Energia de deformação *versus* índice de tração da polpa sem lavar, branqueadas pela seqüência DualD(EP)D.

Como o Volume Específico Aparente (VEA) reduz com o refino, justamente o contrário do que ocorre com as propriedades de tração e arrebetamento, as observações para esta propriedade também são opostas aquelas para as outras propriedades. Para a polpa lavada a similaridade entre os tratamentos permanece, enquanto que para polpa não lavada, os tratamentos com AQ elevaram o VEA.

Normalmente, na produção de papel Tissue, não há o processo de refino, já que o mesmo, como discutido anteriormente, prejudica as propriedades funcionais do papel. No entanto, máquinas modernas de papel Tissue, devido às suas elevadas velocidades, necessitam de uma polpa que também resista à tração. Por isto, alguns fabricantes de papel Tissue estão refinando de forma branda, no intuito de se ganhar produtividade em seus processos de produção, mas sem perda significativa das propriedades.

Com base nesta informação, observamos também que a polpa sem lavar e tratada com AQ, resulta em maiores níveis de VEA, onde que para uma tração de 50 N.m/g, o VEA resultante é 6,3 % superior em média para as polpas tratadas com AQ, em relação à referência.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir que:

- A adição da antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio não influenciou a eficiência, a seletividade e o rendimento desta etapa tanto para polpa lavada como sem lavar; porém, aumentou a viscosidade e a eficiência de lavagem da polpa e diminuiu o consumo de  $\text{ClO}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no branqueamento;
- A ausência de lavagem influenciou negativamente a eficiência, a seletividade, a alvura da polpa na deslignificação com oxigênio.
- A adição de AQ na pré- $\text{O}_2$  influenciou positivamente o branqueamento da polpa pela seqüência DualD(EP)D. A ausência de lavagem teve impacto negativo na eficiência do branqueamento pela seqüência DualD(EP)D.
- A viscosidade das polpas tratadas com AQ, lavada e sem lavar foram superiores em todos os estágios de branqueamento quando comparadas com a polpa referência, sendo o efeito da AQ mais pronunciado na polpa sem lavar.
- O custo de produção da polpa com antraquinona foi 13% menor em relação a polpa referência (0g AQ).
- A polpa sem lavar apresentou melhor refinabilidade que a polpa lavada, sendo que a adição de AQ na pré- $\text{O}_2$  prejudicou a refinabilidade da polpa não lavada. A adição de AQ na pré- $\text{O}_2$  aumentou o VEA da polpa.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-DAJANI W. W. **“On the bleachability of alkaline pulps the influence of residual lignin structure”**. Doctoral Dissertation, KTH - Royal Institute of Technology Department of Fibre and Polymer Technology, Division of Wood Chemistry and Pulp Technology, Stockholm 2001.
- AYALA, V.; MAGNOTTA, V.; O’CZERNY, A. et all. **Evaluation of Oxidized White Liquor as an Alkali Source**. In: Oxygen Delignification Symposium, 1990, Toronto. Anais... Toronto: Tappi, p. 153-161, 1990.
- CARVALHO, H. G. **Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto**. Viçosa: UFV, 1997. 104p. (Dissertação de Mestrado em Ciência Flores, Universidade Federal de Viçosa).
- COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., BATISTA, J. C. **Efeito de aditivos na deslignificação com oxigênio de polpa kraft de eucalipto**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 22, 1989, São Paulo. Anais..., São Paulo: ABTCP, 1989, p. 217-236.
- COSTA, M. M. **Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade de polpa kraft O<sub>2</sub> de eucalipto**. Viçosa/MG: UFV, 2001. 182p. (Dissertação de Doutorado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa).
- COSTA, M. M; COLODETTE, J. L; LANDIM, A; SILVA, C. M; CARVALHO, A. M. M. L. **Nova Tecnologia de Branqueamento de Celulose Adaptada ao Fechamento do Circuito de Água**. Revista Árvore, Viçosa-MG, v. 30, n.1, p. 129-139, 2006.
- DENCE, C.; REEVE, D. **Introduction to the principles and practice of pulp bleaching**. In: DENCE, C.; REEVE, D. Pulp bleaching – principles and practice. 1996, Atlanta. Proceedings...Atlanta: Tappi Press, 1996. p.1-24.

- FERREIRA, G. W. **Qualidade da Celulose Kraft-Antraquinona de Eucalyptus Dunnii Maiden plantado em cinco espaçamentos em relação ao Eucalyptus Grandis Hill ex Maiden e Eucalyptus Saligna Smith.** Santa Maria/RS: UFSM, 1996. 147p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria).
- GELLERSTEDT, G. **Impact of Residual Lignin on Bleachability.** In: EMERGENCY PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. Anais... Durham: Tappi, 1995. n.p.
- GELLERSTEDT, G.; LINFORS, E. L. **On the Structure and Reactivity of Residual Lignin in Kraft Pulp Fibers.** In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1991, Stockholm. Anais... Stockholm: SPCI. p. 73-88, 1991.
- GEORG, I. C. **Modelagem e Simulação da Polpação Kraft Antraquinona.** Florianópolis: UFSC, 2000 108p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina).
- GLEADOW, P.; HASTING, C; LOWNERTZ, P; **Towards the Closed-Cycle Bleached Kraft Mill, Metals Management for Closed-Cycle Bleached Hardwood Kraft Mills.** In: PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. Anais... San Diego: Tappi, Book 2, p. 1169-1182, 1994.
- GOMES, C. M. **Impacto das Tecnologias de Branqueamento D, D\*, A/D\* e AD nas Características e Tratabilidades dos Efluentes.** Viçosa: UFV, 2006. 171p. (Dissertação de Mestrado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa).
- HAAPAMÄKI, P.; REEVES, R.; STEFFES, F.; STEIGER, G.; SUNDIN, M. **Extending Oxygen Delignification.** In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, Amelia Island, 1994. Anais... Amelia Island, s.n. 1994. n.p.
- HSU, C. L. & HSIEH, J. S. **Oxygen Bleaching Kinetics at Ultra-Low Consistency.** Tappi Journal, 70(12): p. 107-111, 1987.

- IDNER, K. **Oxygen Bleaching of Kraft Pulps: High Consistency vs. Medium Consistency.** Tappi Journal, 71(2): p. 47-50, 1998.
- JOHNSON, D. C.; CONKLE, J.; HASHIMOTO, S., MINDAY, M. **Simpson Tacoma kraft operates dioxin-free with high-percentage ClO<sub>2</sub> substitution.** Tappi Journal, 76(3): p. 89-98, 1993.
- KIVIAHO, I. **Optimizing Oxygen Delignification.** In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, Amelia Island, 1995. Anais... Amelia Island, Tappi, 1995. n.p.
- LIEROP, B. V. **Oxygen Delignification: Basics and New Developments.** In: EMERGENCY PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, Durham, 1995. Anais... Durham, Tappi, 1995. n.p.
- 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.
- MAGATON, A. S. **Comportamento e Caracterização de Xilanas em Polpação Kraft de Eucalipto.** Belo Horizonte: UFMG, 2008. 285 p. (Dissertação de Doutorado em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais).
- McKAGUE, A. B.; CARLBERG, G. **Effluent Characteristics and Composition.** In: DENCE, C., REEVE, D.W. PULP BLEACHING PRINCIPLES AND PRACTICE. **Anais...**Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 749-766.
- MILLER, W. J.; SHACKFORD, L. D.; JIANG, H.; GENCO, J. **Effect of entrained black liquor carry-over on medium consistency oxygen delignification.** Tappi Journal, 74(2): p. 117-122, 1991.
- OLIVEIRA, F. A. C., LIMA, E. R., SILVA, F. G. **Controle das Emissões Atmosféricas uma Preocupação Permanente do Setor.** Revista O Papel, São Paulo, n. 09 p. 84, Setembro 1996.

- PARSAD, B.; GRATZL, J.; KIRKMAN, A.; JAMEEL, H.; ROST, T. **High-Kappa Pulping and Extended Oxygen Delignification Decreases Recovery Cycle Load.** Tappi Journal, 77(11): p. 135-147, 1994.
- RABELO, M. S. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto.** Viçosa: UFV, 2006. 277 p. (Dissertação de Mestrado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa).
- REGAZZI, A. J.; SILVA, C. H. O. **Teste para Verificar a Igualdade de Parâmetros e a Identidade de Modelos de Regressão Não-Linear. I – Dados no Delineamento Inteiramente Casualizado.** Rev. Mat. Estat., 22: 33-45, 2004.
- SALOMÃO, K. G. **Características e Branqueabilidade de Polpas Kraft/Polissulfeto de *Eucalyptus* e de *Pinus*.** Viçosa: UFV, 2001. 112p. (Dissertação de Mestrado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa).
- SILVA, F. J. **Impactos da Sulfidez e Adição de Antraquinona nas Emissões de Metilmercaptana, nas Características e na Branqueabilidade de Polpas Kraft de *Eucalyptus*.** Viçosa: UFV, 2001. 81 p. (Dissertação de Mestrado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa).
- SPRINGER, A. M. **Industrial Environmental Control – Pulp and Paper Industry.** 2 ed. Atlanta: Tappi Press, 1993. 699 p.
- TAPPI. **Standard Methods of Technical Association of the Pulp and Paper Industry.** Atlanta, 2002.
- TRAN, V. A. **Utilisation of Additives in Oxygen Deslignification of Hardwood Kraft Pulp.** Appita Journal, Vol. 53 No 4, p. 300-304, 2000.

## APÊNDICE A

**Quadro 1.** Condições da pré-deslignificação com oxigênio utilizadas nas polpas, lavada e sem lavar.

<b>Polpa</b>	<b>Lavada</b>	<b>Sem Lavar</b>
Consistência, %	12	12
Temperatura, °C	100-105	100-105
Tempo, min.	50	50
Carga de O <sub>2</sub> , kgf/cm <sup>2</sup>	6	6
Carga MgSO <sub>4</sub> , kg/ton	1,0	1,0
NaOH, kg/t.a.s. polpa	24	
LBO, kg/t.a.s. polpa		24
AQ, kg/t.a.s. polpa	0 à 0,06	0 à 0,06
Fator de lavagem, m <sup>3</sup> /ton	3,8	3,8

**Quadro 2.** Resultados experimentais e médios do efeito da dosagem de antraquinona na pré-O<sub>2</sub>, das polpas lavada e sem lavar.

Resultados	Rep.	Polpa Lavada						Polpa Sem Lavar					
		0	20	30	40	50	60	0	20	30	40	50	60
Número Kappa	A	11,9	11,4	11,0	11,2	11,2	11,8	12,6	12,5	12,4	12,2	12,2	12,5
	B	11,7	11,0	10,5	11,6	10,8	11,4	12,5	12,4	12,4	11,8	12,1	12,0
	<b>Média</b>	<b>11,8</b>	<b>11,2</b>	<b>10,8</b>	<b>11,4</b>	<b>11,0</b>	<b>11,6</b>	<b>12,6</b>	<b>12,5</b>	<b>12,4</b>	<b>12,0</b>	<b>12,2</b>	<b>12,3</b>
Rendimento, %	A	97,7	98,4	98,4	98,2	98,2	98,4	97,7	98,4	98,0	98,0	97,8	98,0
	B	97,9	98,0	98,0	98,0	97,8	98,0	98,0	98,0	97,0	97,6	97,4	97,9
	<b>Média</b>	<b>97,8</b>	<b>98,2</b>	<b>98,2</b>	<b>98,1</b>	<b>98,0</b>	<b>98,2</b>	<b>97,9</b>	<b>98,2</b>	<b>97,5</b>	<b>97,8</b>	<b>97,6</b>	<b>98,0</b>
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	A	1015	1015	992	1009	1017	1056	1025	1044	1061	1069	1066	1057
	B	1022	1012	995	1020	1025	1064	1029	1041	1056	1061	1059	1060
	<b>Média</b>	<b>1018</b>	<b>1014</b>	<b>993</b>	<b>1015</b>	<b>1021</b>	<b>1060</b>	<b>1027</b>	<b>1042</b>	<b>1059</b>	<b>1065</b>	<b>1062</b>	<b>1059</b>
Alvura, % ISO	A	54,0	53,2	53,2	53,4	53,8	51,2	45,2	46,8	47,3	46,4	48,0	47,7
	B	53,6	53,8	53,8	52,6	52,0	50,5	45,6	46,7	47,0	46,5	47,7	47,3
	<b>Média</b>	<b>53,8</b>	<b>53,5</b>	<b>53,5</b>	<b>53,0</b>	<b>52,9</b>	<b>50,9</b>	<b>45,4</b>	<b>46,8</b>	<b>47,2</b>	<b>46,4</b>	<b>47,9</b>	<b>47,5</b>
HexA, mmol/kg	A	71,0	72,2	70,9	71,0	70,9	71,6	78,3	77,0	76,2	76,4	75,2	75,0
	B	71,4	71,8	70,5	70,1	71,1	72,1	78,5	76,0	76,0	76,2	74,8	76,2
	<b>Média</b>	<b>71,2</b>	<b>72,0</b>	<b>70,7</b>	<b>70,6</b>	<b>71,0</b>	<b>71,9</b>	<b>78,4</b>	<b>76,5</b>	<b>76,1</b>	<b>76,3</b>	<b>75,0</b>	<b>75,6</b>
DQO, kg/ton a.s (polpa)	A	6,5	7,6	5,6	5,6	2,9	1,9	20,0	20,1	16,0	11,0	8,8	7,0
	B	6,8	7,2	5,0	5,1	2,5	2,1	19,6	19,8	16,4	10,6	8,5	6,8
	<b>Média</b>	<b>6,7</b>	<b>7,4</b>	<b>5,3</b>	<b>5,4</b>	<b>2,7</b>	<b>2,0</b>	<b>19,8</b>	<b>20,0</b>	<b>16,2</b>	<b>10,8</b>	<b>8,7</b>	<b>6,9</b>
Eficiência, %	A	0,28	0,31	0,33	0,32	0,32	0,28	0,28	0,29	0,29	0,30	0,30	0,29
	B	0,29	0,33	0,36	0,30	0,35	0,31	0,29	0,29	0,29	0,33	0,31	0,31
		<b>0,28</b>	<b>0,32</b>	<b>0,35</b>	<b>0,31</b>	<b>0,33</b>	<b>0,30</b>	<b>0,28</b>	<b>0,29</b>	<b>0,29</b>	<b>0,31</b>	<b>0,31</b>	<b>0,30</b>
Δ Kappa	A	4,6	5,1	5,5	5,3	5,3	4,7	4,9	5,0	5,1	5,3	5,3	5,0
	B	4,8	5,5	6,0	4,9	5,7	5,1	5,0	5,1	5,1	5,7	5,4	5,5
		<b>4,7</b>	<b>5,3</b>	<b>5,8</b>	<b>5,1</b>	<b>5,5</b>	<b>4,9</b>	<b>5,0</b>	<b>5,1</b>	<b>5,1</b>	<b>5,5</b>	<b>5,4</b>	<b>5,3</b>
Δ Viscosidade	A	268	268	291	274	266	227	176	157	140	132	135	144
	B	179	189	206	181	176	137	172	160	145	140	142	141
		<b>224</b>	<b>228</b>	<b>249</b>	<b>227</b>	<b>221</b>	<b>182</b>	<b>174</b>	<b>159</b>	<b>142</b>	<b>136</b>	<b>139</b>	<b>142</b>
Seletividade	A	0,017	0,019	0,019	0,019	0,020	0,021	0,028	0,032	0,037	0,040	0,039	0,035
	B	0,027	0,029	0,029	0,027	0,032	0,037	0,029	0,032	0,035	0,041	0,038	0,039
		<b>0,022</b>	<b>0,024</b>	<b>0,024</b>	<b>0,023</b>	<b>0,026</b>	<b>0,029</b>	<b>0,028</b>	<b>0,032</b>	<b>0,036</b>	<b>0,040</b>	<b>0,039</b>	<b>0,037</b>

**Quadro 3.** Condições do branqueamento pela seqüência DualD(EP)D com diferentes dosagens de antraquinona nas polpas, lavada e sem lavar.

Condições	DualD	EP	D <sub>2</sub>
Consistência, %	11	11	11
Temperatura, °C	90	93	75-77
Tempo, min.	95	45	150
Fator Kappa	0,83		
ClO <sub>2</sub> , kg/t.a.s.como Cl <sub>2</sub>	*		**
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t.a.s. polpa		6,5	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t.a.s. polpa	***		
Carga MgSO <sub>4</sub> , kg/ton		0,6	
NaOH, kg/t.a.s. polpa		10	****
Fator de lavagem, m <sup>3</sup> /ton	4,5	4,4	5,0
pH Final	3,0	10,4	4,5-5,0

\* Calculado de acordo com fator kappa; \*\* Quantidade necessária para atingir alvura objetivo (89,5% ISO); \*\*\* adição de ácido para pH final 3,0; \*\*\*\* adição de hidróxido de sódio para pH final entre 4,5-5,0;

**Quadro 4.** Cargas aplicadas nos estágios de branqueamento pela seqüência DualD(EP)D nas polpas, lavada e sem lavar.

Cargas Aplicadas	LAVADA			S/LAVAR		
Antraquinona (kg/Adt)	0	0,04	0,06	0	0,04	0,06
NaOH, kg/t.a.s. polpa	36	36	36	21	28	28
LBO, kg/t.a.s. polpa				24	24	24
Oxigênio (m <sup>3</sup> /Adtb)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O kg/t.a.s. polpa	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t.a.s. polpa	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
ClO <sub>2</sub> , kg/t.a.s. polpa	14,8	14,5	14,6	25,5	21,0	21,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t.a.s. polpa	5,0	4,0	4,0	31	25	24

**Quadro 5.** Resultados experimentais da seqüência de branqueamento DualD(EP)D com diferentes dosagens de antraquinona na polpa lavada.

Resultados	Repetição	Polpa Lavada								
		DualD			EP			D		
		0	40	60	0	40	60	0	40	60
Número Kappa	A	4,60	5,00	4,60	3,26	3,70	3,40	0,79	0,81	0,87
	B	4,50	4,80	4,50	3,30	3,27	3,55	0,80	0,84	0,9
	<b>Média</b>	<b>4,6</b>	<b>4,9</b>	<b>4,6</b>	<b>3,3</b>	<b>3,5</b>	<b>3,5</b>	<b>0,80</b>	<b>0,83</b>	<b>0,89</b>
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	A	908	990	1003	870	941	940	840	889	892
	B	905	1006	993	868	943	937	838	888	890
	<b>Média</b>	<b>907</b>	<b>998</b>	<b>998</b>	<b>869</b>	<b>942</b>	<b>939</b>	<b>839</b>	<b>889</b>	<b>891</b>
Alvura, % ISO	A	72,30	70,80	71,00	83,55	84,65	84,27	89,40	89,50	89,60
	B	71,95	71,45	71,75	83,90	84,70	84,52	89,50	89,40	89,50
	<b>Média</b>	<b>72,1</b>	<b>71,1</b>	<b>71,4</b>	<b>83,7</b>	<b>84,7</b>	<b>84,4</b>	<b>89,5</b>	<b>89,5</b>	<b>89,6</b>
HexA's, mmol/kg	A	31,9	25,7	22,2						
	B	32,9	26,1	22,2						
	<b>Média</b>	<b>32,4</b>	<b>25,9</b>	<b>22,2</b>						
Pentosanas	A	13,0	12,9	13,1	13,3	13,0	13,0	13,7	13,6	13,2
	B	13,0	13,0	13,0	13,3	13,1	13,3	13,6	13,5	13,2
	<b>Média</b>	<b>13,0</b>	<b>12,9</b>	<b>13,0</b>	<b>13,3</b>	<b>13,1</b>	<b>13,2</b>	<b>13,7</b>	<b>13,5</b>	<b>13,2</b>
Eficiência, %	A	0,61	0,57	0,61	0,63	0,58	0,62	0,76	0,78	0,74
	B	0,62	0,58	0,61	0,64	0,60	0,63	0,76	0,74	0,75
	<b>Média</b>	<b>0,61</b>	<b>0,57</b>	<b>0,61</b>	<b>0,64</b>	<b>0,59</b>	<b>0,63</b>	<b>0,76</b>	<b>0,76</b>	<b>0,75</b>
Δ Kappa	A	7,2	6,8	7,2	1,3	1,3	1,2	2,5	2,9	2,5
	B	7,3	7,0	7,3	1,2	1,5	1,0	2,5	2,4	2,7
	<b>Média</b>	<b>7,3</b>	<b>6,9</b>	<b>7,3</b>	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>	<b>1,1</b>	<b>2,5</b>	<b>2,7</b>	<b>2,6</b>
Δ Viscosidade	A	110	25	57	38	49	63	30	52	48
	B	113	12	25	37	63	56	30	55	47
	<b>Média</b>	<b>112</b>	<b>19</b>	<b>41</b>	<b>38</b>	<b>56</b>	<b>60</b>	<b>30</b>	<b>54</b>	<b>48</b>
Seletividade	A	0,07	0,27	0,13	0,04	0,03	0,02	0,08	0,06	0,05
	B	0,06	0,56	0,29	0,03	0,02	0,02	0,08	0,04	0,06
	<b>Média</b>	<b>0,065</b>	<b>0,419</b>	<b>0,206</b>	<b>0,034</b>	<b>0,025</b>	<b>0,018</b>	<b>0,083</b>	<b>0,050</b>	<b>0,055</b>



**Quadro 6.** Resultados experimentais da seqüência de branqueamento DualD(EP)D com diferentes dosagens de antraquinona na polpa sem lavar.

Resultados	Repetição	Polpa Sem Lavar								
		DualD			EP			D		
		0	40	60	0	40	60	0	40	60
Número Kappa	A	6,12	5,58	6,28	4,0	4,0	3,8	0,70	0,69	0,65
	B	6,28	5,48	6,45	4,5	4,1	4,0	0,71	0,71	0,69
	<b>Média</b>	<b>6,2</b>	<b>5,5</b>	<b>6,4</b>	<b>4,3</b>	<b>4,0</b>	<b>3,9</b>	<b>0,71</b>	<b>0,70</b>	<b>0,67</b>
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	A	971	1062	1070	933	972	988	664	699	683
	B	968	1070	1060	923	967	982	667	704	687
	<b>Média</b>	<b>970</b>	<b>1066</b>	<b>1065</b>	<b>928</b>	<b>970</b>	<b>985</b>	<b>666</b>	<b>702</b>	<b>685</b>
Alvura, % ISO	A	53,88	57,67	56,25	76,52	78,50	77,79	89,40	89,30	89,61
	B	53,80	57,80	56,30	76,43	78,30	77,73	89,60	89,60	89,54
	<b>Média</b>	<b>53,8</b>	<b>57,7</b>	<b>56,3</b>	<b>76,5</b>	<b>78,4</b>	<b>77,8</b>	<b>89,5</b>	<b>89,5</b>	<b>89,6</b>
HexA's, mmol/kg	A	36,6	41,4	43,9						
	B	36,5	41,0	44,0						
	<b>Média</b>	<b>36,5</b>	<b>41,2</b>	<b>43,9</b>						
Pentosanas	A	16,2	14,4	15,4	15,1	16,0	15,3	16,0	16,0	15,7
	B	16,0	14,8	16,0	15,3	15,7	15,6	15,7	16,1	15,4
	<b>Média</b>	<b>16,1</b>	<b>14,6</b>	<b>15,7</b>	<b>15,2</b>	<b>15,8</b>	<b>15,4</b>	<b>15,8</b>	<b>16,0</b>	<b>15,5</b>
Eficiência, %	A	0,51	0,56	0,50	0,35	0,35	0,38	0,83	0,83	0,84
	B	0,50	0,56	0,49	0,28	0,35	0,36	0,83	0,83	0,83
	<b>Média</b>	<b>0,51</b>	<b>0,56</b>	<b>0,49</b>	<b>0,31</b>	<b>0,35</b>	<b>0,37</b>	<b>0,83</b>	<b>0,83</b>	<b>0,83</b>
Δ Kappa	A	6,4	7,0	6,3	2,1	1,6	2,5	3,3	3,3	3,2
	B	6,3	7,1	6,1	1,8	1,4	2,5	3,8	3,4	3,3
	<b>Média</b>	<b>6,4</b>	<b>7,0</b>	<b>6,2</b>	<b>2,0</b>	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>3,5</b>	<b>3,3</b>	<b>3,2</b>
Δ Viscosidade	A	56	3,0	-12	38	90	82	269	273	305
	B	59	-5	-2	45	103	78	256	263	295
	<b>Média</b>	<b>58</b>	<b>-1</b>	<b>-7</b>	<b>42</b>	<b>97</b>	<b>80</b>	<b>263</b>	<b>268</b>	<b>300</b>
Seletividade	A	0,11	2,32	-0,52	0,06	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01
	B	0,11	-1,41	-3,05	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01
	<b>Média</b>	<b>0,111</b>	<b>0,455</b>	<b>-1,786</b>	<b>0,048</b>	<b>0,016</b>	<b>0,031</b>	<b>0,014</b>	<b>0,012</b>	<b>0,011</b>

**Quadro 7.** Resultados experimentais de residual de antraquinona na polpa da seqüência ODual(EP)D das polpas lavada e sem lavar.

<b>Amostra</b>	<b>Polpa Sem Lavar Antraquinona (mg/kg)</b>	<b>Polpa Lavada Antraquinona (mg/kg)</b>
Marron	60	12
	59,5	12,1
<b>Média</b>	<b>59,8</b>	<b>12,1</b>
Pré O <sub>2</sub> 0g	10,2	2,4
	9,9	2,3
<b>Média</b>	<b>10,05</b>	<b>2,4</b>
Pré O <sub>2</sub> 40g	26,5	5,9
	26,0	5,4
<b>Média</b>	<b>26,3</b>	<b>5,7</b>
Pré O <sub>2</sub> 60g	37,2	9,8
	36,1	10,3
<b>Média</b>	<b>36,7</b>	<b>10,1</b>
Dual D 0g	7,8	2,4
	6,9	2,7
<b>Média</b>	<b>7,4</b>	<b>2,6</b>
Dual D 40g	21,3	5,3
	20,6	5,9
<b>Média</b>	<b>21,0</b>	<b>5,6</b>
Dual D 60g	27,9	9,5
	29,9	8,5
<b>Média</b>	<b>28,9</b>	<b>9,0</b>
(EP) 0g	6,6	1,9
	6,1	1,6
<b>Média</b>	<b>6,3</b>	<b>1,8</b>
(EP) 40g	16,2	4,8
	16,2	4,1
<b>Média</b>	<b>16,2</b>	<b>4,4</b>
(EP) 60g	21,4	8,1
	22,4	8,4
<b>Média</b>	<b>21,9</b>	<b>8,3</b>
D <sub>1</sub> 0g	4,7	1,5
	4,1	1,6
<b>Média</b>	<b>4,4</b>	<b>1,6</b>
D <sub>1</sub> 40g	11,9	3,9
	11,8	4,1
<b>Média</b>	<b>11,8</b>	<b>4,0</b>
D <sub>1</sub> 60g	13,9	6,7
	14,8	7,5
<b>Média</b>	<b>14,4</b>	<b>7,1</b>

**Quadro 8.** Resultados experimentais do efluente gerado na seqüência de branqueamento DualD(EP)D com diferentes dosagens de antraquinona na polpa lavada.

Análise	Rep.	Polpa Lavada								
		DualD			EP			D		
		0g AQ	40g AQ	60g AQ	0g AQ	40g AQ	60g AQ	0g AQ	40g AQ	60g AQ
DQO, mg/L	A	1594	1764	1610	1842	1238	1738	672	888	876
	B	1522	2022	1562	1924	1205	1810	656	840	852
	<b>Média</b>	<b>1558</b>	<b>1893</b>	<b>1586</b>	<b>1883</b>	<b>1222</b>	<b>1774</b>	<b>664</b>	<b>864</b>	<b>864</b>
DBO <sub>5</sub> , mg/L	A	586	600	650	586	375	650	225	367	300
	B	650	594	550	650	400	550	280	337	262
	C					400		292	330	330
	<b>Média</b>	<b>618</b>	<b>597</b>	<b>600</b>	<b>618</b>	<b>392</b>	<b>600</b>	<b>266</b>	<b>345</b>	<b>297</b>
Cor	A	774	977	1082	980	454	160	280	253	250
	B	803	989	1050	985	440	142	270	260	255
	C	786	981	1020	991	412	155	265	255	256
	<b>Média</b>	<b>788</b>	<b>982</b>	<b>1051</b>	<b>985</b>	<b>435</b>	<b>152</b>	<b>272</b>	<b>256</b>	<b>254</b>
pH		3,2	3,1	3,0	10,5	10,7	10,8	4,5	4,8	5,0
Biodegradabilidade		<b>0,40</b>	<b>0,32</b>	<b>0,38</b>	<b>0,33</b>	<b>0,32</b>	<b>0,34</b>	<b>0,40</b>	<b>0,40</b>	<b>0,34</b>

**Quadro 9.** Resultados experimentais do efluente gerado na seqüência de branqueamento DualD(EP)D com diferentes dosagens de antraquinona na polpa sem lavar.

Análise	Rep.	Polpa Sem Lavar								
		DualD			EP			D		
		0g AQ	40g AQ	60g AQ	0g AQ	40g AQ	60g AQ	0g AQ	40g AQ	60g AQ
DQO, mg/L	A	3788	2632	4744	1970	1445	1750	989	786	757
	B	3640	2832	5096	1986	1424	1756	979	767	737
	<b>Média</b>	<b>3714</b>	<b>2732</b>	<b>4920</b>	<b>1978</b>	<b>1435</b>	<b>1753</b>	<b>984</b>	<b>777</b>	<b>747</b>
DBO <sub>5</sub> , mg/L	A	1800	1300	2200	375	300	325	525	400	420
	B	1600	1000	1767	383	317	350	483	410	400
	C	1250	1100	1700	350	375	300	450		
	<b>Média</b>	<b>1550</b>	<b>1133</b>	<b>1889</b>	<b>369</b>	<b>331</b>	<b>325</b>	<b>486</b>	<b>405</b>	<b>410</b>
Cor	A	1520	1428	2760	730	670	759	530	330	325
	B	1577	1406	2814	719	660	787	525	334	322
	C	1560	1420	2790	725	666	768	566	346	348
	<b>Média</b>	<b>1552</b>	<b>1418</b>	<b>2788</b>	<b>725</b>	<b>665</b>	<b>771</b>	<b>540</b>	<b>337</b>	<b>332</b>
pH		3,1	3,2	3,0	10,5	10,5	10,6	4,9	4,4	4,5
Biodegradabilidade		<b>0,42</b>	<b>0,41</b>	<b>0,38</b>	<b>0,19</b>	<b>0,23</b>	<b>0,19</b>	<b>0,49</b>	<b>0,52</b>	<b>0,55</b>

**Quadro 10.** Resultados experimentais médios das análises de teses físicos nas folhas formadas após o refino das amostras com 0, 40 e 60g de antraquinona da polpa lavada.

Parâmetros	0g de AQ				40g de AQ				60g de AQ			
	Revoluções PFI - rpm											
	0	500	1500	3000	0	500	1500	3000	0	500	1500	3000
DCM, %	0,1569				0,1719				0,1757			
Scott Bond, kgf/cm <sup>2</sup>	67,4	125	187,6	273,8	70,6	108	163,6	284,8	68,6	92,8	146,6	250,6
Índice de Retenção de Água, %	184	197	222	254	182	198	232	255	187	206	224	257
Drenabilidade, °SR	22	29	38	59	23	30	40	60	24	31	40	57
Freeness (CSF)	420	350	230	110	410	330	210	120	400	315	215	140
Bulk, cm <sup>3</sup> /g	1,67	1,52	1,37	1,25	1,66	1,53	1,35	1,24	1,66	1,51	1,37	1,24
Índice de Tração, Nm/g	31,0	55,4	76,8	78,2	31,3	49,7	77,4	80,8	36,1	49,5	82,8	89,3
Índice de Arrebatamento, KPam <sup>2</sup> /g	2,14	3,75	5,72	7,39	2,18	3,78	5,82	7,44	2,10	3,93	5,85	7,60
Índice de Rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	5,90	9,42	9,77	7,62	6,35	9,01	9,20	8,32	6,29	8,70	10,27	9,76
Energia de Deformação (TEA), J/m <sup>2</sup>	21,1	69,1	111,2	106,5	22,9	60,2	123,9	122,4	32,5	58,3	122,0	149,1
Alongamento, %	1,53	2,83	3,63	3,34	1,62	2,74	3,79	3,54	2,11	2,86	3,65	4,38
Resist. À Passagem de Ar, s/100mL	3,3	7,7	34,4	199,6	3,6	8,8	38,1	250,8	3,7	9,6	31,6	216,4
Índ. Stiffinnes (N.m/Kg)	4,83	6,76	7,63	6,85	5,01	6,17	7,86	8,02	5,68	6,57	8,15	8,51
Rigidez(gf.cm)	1,45	1,33	1,16	0,95	1,26	1,17	1,13	1,03	1,45	1,33	1,16	0,95
Opacidade Elrepho, %	76,5	70,7	69,4	64,3	75,2	72,6	68,3	64,3	76,5	70,7	69,4	64,3

**Quadro 11.** Resultados experimentais médios das análises de teses físicos nas folhas formadas após o refino das amostras com 0, 40 e 60g de antraquinona da polpa sem lavar.

Parâmetros	0g de AQ				40g de AQ				60g de AQ			
	0	500	1500	3000	0	500	1500	3000	0	500	1500	3000
DCM, %	0,1569				0,1712				0,1733			
	Revoluções PFI - rpm				Revoluções PFI - rpm				Revoluções PFI - rpm			
	0	500	1500	3000	0	500	1500	3000	0	500	1500	3000
Scott Bond, kgf/cm <sup>2</sup>	68	119	170	292	68	98	171	278	70	102	176	285
Índice de Retenção de Água, %	205	210	241	299	182	198	232	255	184	197	222	254
Drenabilidade, °SR	28	33	44	65	23	30	40	60	22	29	38	59
Freeness (CSF)	360	270	190	90	410	330	210	120	420	350	230	110
Bulk, cm <sup>3</sup> /g	1,67	1,44	1,32	1,18	1,66	1,53	1,35	1,24	1,67	1,52	1,37	1,25
Índice de Tração, Nm/g	39,3	52,9	83,9	89,0	39,2	63,1	80,3	97,0	38,4	59,3	72,5	89,3
Índice de Arrebatamento, KPam <sup>2</sup> /g	2,7	4,4	6,4	7,5	2,5	4,1	6,4	7,7	2,3	4,0	6,0	7,3
Índice de Rasgo, mNm <sup>2</sup> /g	7,83	8,39	8,57	7,45	7,52	9,17	9,57	7,75	6,58	8,67	8,11	6,83
Energia de Deformação (TEA), J/m <sup>2</sup>	27,9	60,1	123,5	132,9	40,8	86,0	128,4	147,2	39,6	68,2	91,8	125,1
Alongamento, %	1,85	2,61	3,74	3,26	1,62	2,74	3,79	3,54	1,53	2,83	3,63	3,34
Resist. À Passagem de Ar, s/100mL	5,6	13,8	66,9	579,8	3,6	8,8	38,1	250,8	3,3	7,7	34,4	20,0
Índ. Stiffinnes (N.m/Kg)	5,46	6,83	8,61	7,62	5,01	6,17	7,86	8,02	4,83	6,76	7,63	6,85
Rigidez(gf.cm)	1,31	1,15	1,02	0,80	1,26	1,17	1,13	1,03	1,45	1,33	1,16	0,95
Opacidade Elrepho, %	74,1	72,1	67,4	62,0	75,2	72,6	68,3	64,3	76,5	70,7	69,4	64,3