

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS EXPERIMENTAL DE ITAPEVA

JAQUELINE SILVEIRA COMELATO

**INFLUÊNCIA DA LIGNINA RESIDUAL NO ESTÁGIO FINAL DE
BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Itapeva - SP
2009

JAQUELINE SILVEIRA COMELATO

**INFLUÊNCIA DA LIGNINA RESIDUAL NO ESTÁGIO FINAL
DE BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de Graduação apresentado no Campus Experimental de Itapeva - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como requisito para a conclusão do curso de Engenharia Industrial Madeireira.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrini

Itapeva - SP
2009

Comelato, Jaqueline Silveira

C732i Influência da lignina residual no estágio final de branqueamento
com peróxido de hidrogênio / Jaqueline Silveira Comelato. – –
Itapeva, 2009
53 f.; 30 cm

Trabalho de Graduação do Curso Engenharia Industrial
Madeireira apresentado ao Campus Experimental de Itapeva –
UNESP, 2009

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrone

Banca examinadora: Prof. Dr. Ricardo Marques Barreiros; Prof.
Dr. José Cláudio Caraschi.

Inclui bibliografia

1. Celulose. 2. Branqueamento. 3. Lignina. I. Título. II. Itapeva -
Curso de Engenharia Industrial Madeireira.

CDD 676.122

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UNESP – Campus Experimental de Itapeva.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus Experimental de Itapeva

TERMO DE APROVAÇÃO


A acadêmica, JAQUELINE SILVEIRA COMELATO regularmente matriculada na disciplina de Trabalho de Graduação do Curso de Engenharia Industrial Madeireira, apresentou e defendeu a presente Monografia, obtendo da Banca Examinadora a média final de 9,5 (nove e cinco) tendo sido considerada APROVADA.

Itapeva, 18/06/2009.


Prof. Dr. Gustavo Ventorim


Prof. Dr. José Cláudio Caraschi


Prof. Dr. Ricardo Marques Barreiros


Prof. Responsável pela disciplina

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS EXPERIMENTAL DE ITAPEVA

**INFLUÊNCIA DA LIGNINA RESIDUAL NO ESTÁGIO FINAL
DE BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

JAQUELINE SILVEIRA COMELATO

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO
COMO PARTE REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
GRADUADA EM ENGENHARIA INDUSTRIAL MADEIREIRA

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL MADEIREIRA

Prof. Dr. José Cláudio Caraschi
Coordenador de Curso

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Gustavo Ventrini
Orientador – Campus Experimental de Itapeva/UNESP

Prof. Dr. José Cláudio Caraschi
Campus Experimental de Itapeva/UNESP

Prof. Dr. Ricardo Marques Barreiros
Campus Experimental de Itapeva/UNESP

À minha mãe.
Aos meus irmãos.
Aos meus amigos.
Àqueles que acreditam
no Campus Experimental de Itapeva
e que merecem esta Universidade.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus Experimental de Itapeva pela oportunidade de realização do curso.

À empresa Votorantim Celulose e Papel, pelo fornecimento de material para o estudo.

Ao professor Dr. Gustavo Ventorim, pela orientação, amizade e credibilidade.

Aos funcionários relacionados ao Laboratório de Celulose e Papel do Câmpus Experimental de Itapeva, pelas prestações de serviço.

A todos meus amigos que me apoiaram e estiveram ao meu lado para a realização deste trabalho.

Ao professor Waldemar Gehring Junior, pelos conselhos e incentivos incondicionais.

Aos meus irmãos, Adonis, Caroline, Raquel e Cíntia, pelo amor e carinho.

Ao meu namorado e melhor amigo, Lawrence, pelo auxílio, pela companhia, compreensão, pelo grande apoio, paciência e carinho em todos os momentos.

Em especial à minha mãe, Magda, pelo amor, amizade, educação e incentivo.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

Albert Einstein

RESUMO

Dentre os reagentes alternativos, têm-se destacado o peróxido de hidrogênio, visando atender às demandas de produção de celulose ECF. Reagentes como cloro e dióxido de cloro reagem com a lignina residual, levando à formação de compostos organoclorados, fator negativo para as questões relacionadas ao meio ambiente. O fator kappa (FK) é determinante para a dosagem de dióxido de cloro em seqüências de branqueamento que determinarão a alvura requerida e reduzirão a formação de compostos organoclorados no licor residual. O presente estudo avaliará o efeito da lignina residual através do número de permanganato, após o estágio D₁, no branqueamento com peróxido de hidrogênio. Foram realizados cinco branqueamentos de polpas iguais por seqüências ECF em ensaios laboratoriais, variando-se o fator kappa entre eles. O branqueamento foi realizado com uma polpa kraft de eucalipto, pré-deslignificada com oxigênio, utilizando a quantidade de reagentes requeridas para cada estágio, em sacos de polietileno e mantidas em banho de vapor com controle de temperatura pelo tempo requerido. A seqüência D(E+P)DP proposta foi comparada com a seqüência D(E+P)DD. Os métodos utilizados para realizar este estudo são os de procedimento padrão conforme as normas TAPPI e CPPA para branqueamento em laboratório de polpa celulósica. Foram avaliados os parâmetros de qualidade da polpa branqueada com os valores de alvura, viscosidade, número kappa, número de permanganato, reversão de alvura e custo do processo de branqueamento e a influência do fator kappa sobre cada uma das condições propostas. Os resultados foram interpretados com base para as polpas que atingiram a alvura objetivo de 90 %ISO. Verificou-se que o FK ideal obtido foi de 0,20 para as seqüências avaliadas. A lignina residual afetou negativamente o branqueamento de todas as seqüências, sendo a seqüência D(E+P)DP com FK de 0,20 e carga de 2 kg/t no P final a que apresentou os melhores valores de alvura, estabilidade de alvura e viscosidade. Valores acima de 3,3 unidades de número de permanganato após o estágio D₁ afetaram significativamente a obtenção da alvura 90% ISO das polpas.

Palavras-chave: peróxido de hidrogênio, lignina residual, fator kappa, número de permanganato.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Valores de número kappa em relação ao FK no estágio (E+P).	28
Figura 2 - Correlação entre a seletividade (Δ Kappa/ Δ Viscosidade) da polpa D_0 (EP) e o incremento do FK do estágio D_0	29
Figura 3 – Reversão de alvura em função do FK no estágio (E+P).	29
Figura 4 – Valores de número kappa e número de permanganato em função do FK após estágio D(E+P).	30
Figura 5 – Alvura A.D, %ISO em função do FK no estágio (E+P).	31
Figura 6 – Variação de alvura (Δ alvura) em função do FK no estágio (E+P).....	32
Figura 7 – Efeito da carga de peróxido de hidrogênio na alvura da polpa branqueada pela sequência D(E+P)DP.	33
Figura 8 - Efeito da carga de dióxido de cloro na alvura da polpa branqueada pela sequência D(E+P)DD.....	34
Figura 9 – Viscosidade em função do FK no estágio (E+P).	35
Figura 10 – Viscosidade da sequência D(E+P)DP de acordo com o FK em relação à carga de H_2O_2 em kg por tonelada de polpa branqueada.	35
Figura 11 - Viscosidade da sequência D(E+P)DD de acordo com o FK em relação à carga de ClO_2 em kg por tonelada de polpa branqueada.	36
Figura 12 – Dosagem de reagentes como Cl_2 nas sequências D(E+P)DP em função do FK. .	37
Figura 13 – Número de permanganato em relação ao FK no estágio D_1	39
Figura 14 – Efeito da carga de H_2O_2 na reversão de alvura da polpa no estágio P final em função do FK.	40
Figura 15 - Efeito da carga de ClO_2 na reversão de alvura da polpa no estágio D_2 em função do FK.....	41
Figura 16 – Valor de alvura após a reversão para as amostras que atingiram a alvura objetivo em função do FK.....	42
Figura 17 – Custo de reagentes em US\$ por tonelada de polpa branqueada em função do FK.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características da amostra de polpa kraft industrial após Pré-O ₂	23
Tabela 2 - Condições operacionais das seqüências de branqueamento.	23
Tabela 3 - Métodos de análise da polpa.	25
Tabela 4 – Custos de reagentes utilizados nas seqüências de branqueamento em US\$/kg.	26
Tabela 1A – Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,14.....	49
Tabela 2A – Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,16.....	50
Tabela 3A – Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,18.....	51
Tabela 4A – Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,20.....	52
Tabela 5A – Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,22.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS

AHex	Ácido hexenurônico
Alvura A.D.	Alvura de folhas secas ao ar (<i>Air Dry</i>)
Alvura O.D.	Alvura de folhas secas em estufa (<i>Over Dry</i>)
D₀	Branqueamento com dióxido de cloro no primeiro estágio
D₁	Branqueamento com dióxido de cloro no segundo estágio
D₂	Branqueamento com dióxido de cloro no estágio final
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ECF	Livre de cloro elementar (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
(E+P)	Estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio
FK	Fator kappa
ISO	International Standart Organization
P	Estágio com peróxido de hidrogênio
TCF	Totalmente livre de cloro (<i>Totally Chlorine Free</i>)
t_{sa}	Toneladas de polpa seca ao ar
Δ alvura	Incremento de alvura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1. Aspectos gerais do branqueamento.....	14
2.2. Pré- deslignificação com oxigênio (Pré- O ₂).....	15
2.3. Branqueamento com dióxido de cloro	15
2.4. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio	17
2.5. Branqueamento com peróxido de hidrogênio no estágio final.....	19
2.6. Alvura (%ISO).....	20
2.7. Reversão de alvura	20
2.8. Viscosidade.....	21
2.9. Número Kappa.....	22
2.10. Número de Permanganato	22
3. MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1. Material	23
3.2. Métodos de branqueamento.....	23
3.2.1. Deslignificação com dióxido de cloro (D ₀).....	24
3.2.2. Branqueamento com dióxido de cloro (D ₁ e D ₂).....	24
3.2.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)	24
3.2.4. Branqueamento peróxido de hidrogênio (P)	25
3.3. Métodos de análise da polpa.....	25
3.4. Custos do branqueamento.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1. Caracterização da polpa celulósica	27
4.2. Alvura da polpa branqueada	30
4.3. Viscosidade da polpa branqueada	34
4.4. Dosagem de dióxido de cloro	37
4.5. Influência da lignina residual no estágio D ₁	38
4.6. Reversão de Alvura.....	40
4.7. Custos de reagentes dos processos.....	42
5. CONCLUSÕES.....	44

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
APÊNDICE A.....	49

1. INTRODUÇÃO

As pressões de mercado e ambientais na indústria de celulose têm ainda foco na redução no uso de reagentes químicos com compostos clorados, com maiores tendências direcionados para processos de branqueamento ECF, em relação ao convencional.

O branqueamento de polpa celulósica tem por objetivo obter uma polpa de alvura adequada para as exigências de mercado, através da remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada. Dentre estes componentes, os principais são a lignina e os seus produtos degradados, os ácidos hexenurônicos, os extrativos e íons metálicos (NAVARRO, 2004 e COSTA et al., 2003).

Uma das etapas mais significativas no processo de produção de celulose branqueada para as indústrias que visam à redução de custos é o rendimento de branqueamento. O branqueamento deve ser realizado, preferencialmente, com um mínimo de degradação da polpa por perda de viscosidade e/ou rendimento, de consumo de produtos químicos, de formação de grupos carbonilas e carboxilas, bem como de baixo impacto ao meio ambiente. Portanto, um processo de branqueamento, seja ele convencional, ECF (*Elemental Chlorine Free*) ou TCF (*Totally Chlorine Free*), requer um conjunto de características, mas precisa produzir polpas de alvura aceitável no mercado.

Legislações ambientais mais severas e pressões dos mercados consumidores de celulose, especialmente do mercado internacional, têm incentivado a busca de alternativas para a solução desse problema. Muitas pesquisas têm sido feitas no sentido de utilizar reagentes alternativos para o branqueamento, como peróxido de hidrogênio no estágio final (SANTOS et al., 2000).

A utilização de quantidades adequadas de dióxido de cloro na sequência de branqueamento industrial minimiza gastos com a remoção da lignina residual em estágios posteriores como também a formação de compostos organoclorados. Neste sentido, o presente estudo aborda a relação da lignina residual no estágio final de peróxido de hidrogênio com a qualidade da polpa branqueada, através do número de permanganato, após o segundo estágio com dióxido de cloro (D_1), variando-se a quantidade de dióxido de cloro no primeiro estágio do branqueamento de polpa celulósica, através de diferentes fatores kappa, objetivando polpas com alvura de 90% ISO.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Aspectos gerais do branqueamento

O processo de branqueamento de polpa kraft busca reduzir o consumo de reagentes químicos, sem que ocorram mudanças na sua qualidade e resistência. Devido isto, o branqueamento é realizado em seqüências de múltiplos estágios.

Os estágios podem variar em número e tipo, pois dependem de diversos fatores relativos ao meio ambiente, qualidade da polpa branqueada, alvura requerida, tipo de material utilizado e do número kappa inicial da seqüência. Nas indústrias de celulose, cada um dos estágios é realizado em torres de branqueamento, nos quais a polpa é misturada com reagentes químicos e vapor, e após a reação desta mistura, ela é lavada e segue para o próximo estágio (MIELI, 2007).

Nos primeiros estágios das seqüências de branqueamento os reagentes químicos tem a função de atacar quimicamente a lignina residual e outros compostos indesejáveis, a fim de dissolvê-los e eliminá-los do processo através da lavagem. Entretanto, os estágios finais têm a principal função de promover o alveamento da polpa até os desejados níveis de alvura, conforme descrito por Dence e Reeve (1998).

Segundo Navarro (2004), a introdução de estágios isentos de cloro elementar deu-se devido a diversos fatores ambientais, mas também teve o propósito inicial de reduzir as perdas de resistência da polpa causada pelo cloro, bem como proporcionar aumento da seletividade do processo de branqueamento. Outra vantagem desta modificação é vista pela diminuição de compostos organoclorados no efluente de branqueamento.

Os investimentos necessários para a implantação do primeiro estágio de branqueamento com apenas dióxido de cloro requer grande quantidade de capital para a geração do reagente, materiais e equipamentos específicos para esta finalidade. No caso das seqüências de branqueamento ECF, a combinação de peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro tem mostrado ser uma maneira bastante eficiente para a redução destes custos (PINHEIRO, 2005).

De acordo com Dence e Reeve (1998), o processo de branqueamento busca atingir os parâmetros usuais de medida de sua eficiência, como as propriedades ópticas que

estão relacionadas com a absorção ou reflexão de luz (alvura, reversão de alvura, opacidade e brancura).

2.2. Pré- deslignificação com oxigênio (Pré- O₂)

Devido a razões ambientais e pressões de mercado, as indústrias de celulose têm reduzido o uso de reagentes químicos à base de cloro. O branqueamento ECF predomina nas indústrias, pois neste tipo, o gás cloro é substituído pelo dióxido de cloro. No processo TCF, utiliza-se reagentes que não possuem cloro em sua composição, tais como oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio (SANTOS e MANFREDI, 2000). Este estágio é comumente utilizado em plantas de branqueamento ECF.

O estágio de Pré-O₂ é definido por DENCE et al. (1996) como o estágio no qual utiliza-se oxigênio em uma solução aquosa de álcali para remover frações de lignina na polpa não branqueada. Este processo é comumente conduzido sob pressão de 4 a 7 atmosferas, sob temperatura de 85 a 115 °C, durante um tempo de 60min. Sob estas condições, ocorre uma diminuição em média de 37% da lignina na polpa.

Piotto (2005) constata que cerca de 50% da lignina residual após a depuração da polpa marrom pode ser removida pela adição de oxigênio em uma suspensão alcalina. Os maiores benefícios obtidos com a Pré- O₂ são as reduções do consumo de produtos químicos no branqueamento e da carga orgânica nas águas residuárias geradas na indústria (DQO (demanda química de oxigênio) e compostos orgânicos clorados no caso de branqueamento ECF).

Se em uma sequência de branqueamento existe uma pré-deslignificação com oxigênio eficiente, a quantidade de reagentes nos estágios posteriores pode sofrer significativa diminuição, para alcançar a mesma alvura desejada. As quantidades de reagente utilizadas são proporcionais à deslignificação com oxigênio obtida (DENCE e REEVE, 1996).

2.3. Branqueamento com dióxido de cloro

O uso industrial do dióxido de cloro (ClO₂) iniciou-se em substituição ao cloro

para reduzir a formação de organoclorados no efluente de branqueamento, aumentar a resistência da polpa e aumentar a seletividade do processo, ou seja, efetuar um branqueamento eficaz, mas sem que os carboidratos fossem degradados. É muito eficaz na deslignificação e no ganho de alvura. Este agente oxidante deve assegurar que a reversão de alvura seja a menor possível e seu processo de obtenção deve ser simples e econômico (VENTORIM, 2009).

O dióxido de cloro é o reagente mais utilizado no mundo nas plantas de branqueamento e em consequência disto, possui uma tecnologia bem estabelecida no comércio. Caracteriza-se por ser uma substância eletrofílica que ataca predominantemente os anéis aromáticos com grupos hidroxílicos fenólicos livres, presentes na polpa celulósica (VENTORIM, 2009).

Suas reações químicas são muito complexas, sendo que a formação de produtos dependem do pH e da temperatura de reação. Em meio ácido o dióxido de cloro é reduzido a íon cloreto (Cl⁻). O dióxido de cloro reage com a lignina por oxidação, tendo como resultado a formação de ácidos carboxílicos que são altamente hidrofílicos, sendo removidos na etapa posterior de extração (SPENGEL et. al., 1994).

Quando o dióxido de cloro reage com a polpa, ele pode ser convertido em vários intermediários, como cloro, ácido hipocloroso, íons clorito (ClO₂⁻) e clorato (ClO₃⁻). Os íons clorito são formados pela transferência de um elétron do substrato para a molécula de dióxido de cloro. Estes íons não reagem diretamente com a polpa. No entanto, sob condições ácidas, os íons clorito se decompõem em dióxido de cloro e íons cloreto (PESSOTI, 1997).

Segundo Candranupap citado por Ventorim (2004), o pH é uma das variáveis mais importantes durante o processo de deslignificação com dióxido de cloro, pois parte do dióxido de cloro é convertido em íons clorato e clorito e acarreta grande perda do poder de oxidação do dióxido de cloro. O pH ideal para este estágio é de 2,5 a 3,0. A taxa de deslignificação pode ser influenciada pelo aumento da concentração de dióxido de cloro, pelo aumento da concentração de íons cloreto e pela diminuição da concentração de íons de hidrogênio. Polpas pré-branqueadas com o oxigênio reagem mais lentamente com dióxido de cloro, por conterem menor quantidade de lignina (GERMGÄRD, 1982).

De acordo com Kutney et al. (1984), o estágio de dioxidação deve ser dividido em dois estágios com uma extração alcalina intermediária, para que se obtenha alvuras altas e estáveis. Já a estabilidade da alvura, melhora com o aumento da quantidade de

dióxido aplicada no estágio antes da extração alcalina, já que se obtêm melhores resultados quando a maior parte do dióxido de cloro é consumida rapidamente no primeiro estágio e apenas uma quantidade mínima é aplicada no estágio final.

Apenas o uso de dióxido de cloro como principal agente de branqueamento para obtenção de altas alvuras pode ser dificultado se não houver capacidade adicional de produção de dióxido de cloro. A forma mais rápida de superar esta necessidade tem sido o uso de peróxido de hidrogênio ou ozônio em substituição ao dióxido adicional que seria necessário para a elevação da alvura final da celulose (ROBLES et al. 2006).

O uso de dióxido de cloro no primeiro estágio (D) reduz a cor do efluente do branqueamento. Este efeito se torna mais pronunciado com o aumento na proporção de dióxido de cloro empregado neste estágio. Adição de dióxido de cloro no primeiro estágio de uma sequência de branqueamento convencional diminui a toxidez do efluente (NAVARRO, 2007).

A temperatura exerce grande influência nos resultados do estágio de branqueamento com dióxido de cloro. Em baixas temperaturas e sob grande quantidade de lignina na polpa, a reação é mais rápida. No entanto, para a extração de quantidades sobressalentes de lignina da polpa nos estágios finais, pode-se usar temperaturas maiores e tempo de retenção adequados (IPT, 1988).

Segundo Rapson apud Navarro (2004) o residual positivo de dióxido de cloro deve ser mantido em alguns estágios de branqueamento durante todo o tempo de retenção. Se todo o dióxido de cloro for consumido resultará no amarelecimento da celulose, contudo maior temperatura e maior umidade também contribuem. Se a polpa permanecer por mais tempo após o consumo total do reagente na torre, a alvura pode chegar a cair até dois pontos. Acima de 70°C a reação é acelerada e pode ocasionar o consumo rápido de todo o dióxido, deixando a pasta sob temperatura elevada e pH baixo, ocasionando reversão de alvura e enfraquecimento das fibras. No entanto, abaixo de 60°C, não ocorrerá o consumo desejado de dióxido de cloro pela polpa, de modo a não atingir a alvura final desejada.

2.4. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio

A obtenção de alvuras elevadas e bons índices de deslignificação requerem a

utilização de fortes agentes oxidantes. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um reagente bem conhecido no branqueamento de celulose e nas seqüências de branqueamento ECF, tornou-se um elemento fundamental como substituto parcial de reagentes clorados de branqueamento, pois promove a redução da quantidade de organoclorados formados. O peróxido tem ainda a grande vantagem de diminuir a cor do efluente. Atualmente, a combinação de peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro se tornou a maneira mais eficiente de branquear polpas ECF (PESSOTI et al., 1997). Um ciclo intenso com peróxido reduzirá o consumo de dióxido de cloro e também substitui uma etapa deste processo nas seqüências com dióxido de cloro.

A combinação do peróxido de hidrogênio no estágio de extração alcalina (E+P) é uma alternativa atrativa para as plantas de branqueamento convencional ECF, devido à capacidade limitada de geração de dióxido de cloro nas plantas. Apesar de o peróxido ser de fácil aplicação, apresenta uma baixa relação custo-benefício, já que em altas dosagens, o reagente torna-se muito caro e pouco seletivo, pois tende a reduzir a viscosidade da polpa significativamente (PESSOTI et al., 1997).

O estágio (E+P) possui o objetivo de remover as ligninas cloradas e oxidadas no estágio anterior, remover resinas e ácido graxos (extrativos que não foram removidos na polpação) e aumentar a alvura, a estabilidade de alvura e limpeza da polpa. Além disto, promove o alvejamento da polpa, equivalendo a duas etapas de branqueamento (VENTORIM, 2009). Segundo o mesmo autor, o hidróxido de sódio (NaOH) é o álcali mais utilizado neste estágio. Este estágio reduz significativamente o custo do branqueamento, pois realiza-se dois estágios em apenas um. O branqueamento com peróxido de hidrogênio (P) possui o objetivo de remover parcialmente a lignina e transformar os grupos cromóforos em grupos carboxílicos incolores, ou seja, atua com agente deslignificante e alvejante.

A aplicação de peróxido de hidrogênio com reforço na extração alcalina da lignina é utilizada quando existe uma necessidade de reduzir a carga de cloro ativo e diminuição da geração de AOX, na qual a quantidade de peróxido de hidrogênio aplicada varia de 3 kg/tsa até 7 kg/tsa. Normalmente não há residual de peróxido de peróxido de hidrogênio nesse estágio, devido à grande quantidade de lignina no meio. Portanto, para que não haja decomposição do peróxido de hidrogênio, devem ser evitados aplicações de água com contaminantes orgânicos, contaminação metálica ou resíduo de outros estágios de branqueamento (SIQUEIRA et al, 2003).

No branqueamento da celulose aplica-se o peróxido de hidrogênio em meio alcalino gerando o ânion peridroxila (HOO^-), um oxidante poderoso e seletivo (SIQUEIRA e SILVA, 2003), reage preferencialmente com os grupos etileno e carbonilas presentes na lignina. Entretanto, em meio alcalino aquoso, torna-se instável na presença de metais de transição, causando também uma despolimerização da cadeia de celulose, afetando as propriedades físicas e químicas da cadeia de celulose (TROUGHTON et al., 1992).

Segundo Francisco e Curvelo (2005) o efeito dos íons metálicos presentes nas polpas torna-se bastante expressivo, contribuindo para diferentes comportamentos do processo de branqueamento e pode causar reversão de alvura. Esses íons podem formar complexos coloridos por hidratação e com compostos não celulósicos. Esta decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser controlada pela adição de materiais tais como, silicato de sódio, sulfato de magnésio e tratamento ácido com HCl, H_2SO_4 , SO_2 (NAVARRO, 2004).

2.5. Branqueamento com peróxido de hidrogênio no estágio final

O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante, essencial em seqüências de branqueamento TCF. Um estágio final típico das indústrias de branqueamento de celulose é realizado nas seguintes condições: consistência de 10%, tempo de retenção de 120min e pH final de 10,5. A quantidade de peróxido utilizada deve ser proporcional a alvura final desejada, porém deve ser o suficiente para que garanta um pequeno residual ao final do branqueamento, para que a reversão alcalina da alvura seja evitada (SIQUEIRA et al., 2003).

Apesar de o peróxido de hidrogênio possuir uma facilidade em sua aplicação, sua relação custo benefício limita sua aplicação a cargas da ordem de 3 a 5 kg/t em estágios de extração e resulta em pequenos incrementos de alvura. O peróxido de hidrogênio é tradicionalmente usado a temperaturas menores que 90°C , ou em longos tempos de reação para que o consumo seja efetivo. No entanto, demanda por polpas ECF, ECF Light e mesmo TCF tem exigido maior efetividade do peróxido a fim de diminuir seu custo operacional de aplicação no branqueamento (ROBLES et al., 2006).

Segundo Siqueira et al. (2003), o estágio final de peróxido de hidrogênio é também utilizado para aumentar a eficiência em plantas de três estágios de branqueamento.

Essas plantas equiparam-se com plantas de quatro estágios com aplicação do peróxido de hidrogênio no tanque de estocagem de polpa de eucalipto. Segundo o mesmo autor, o estágio final de peróxido de hidrogênio impede a reversão de alvura e acrescenta alguns pontos na alvura final da viscosidade.

Outro fator fundamental para evitar as reações laterais das cadeias de celulose é o gerenciamento de metais pesados na polpa. Metais como ferro, cobre e manganês, atuam afetivamente na decomposição do peróxido, sendo essencial um pré- tratamento para remoção de metais (PESSOTI et al., 1997). A decomposição do peróxido gera radicais hidroxilas, que são espécies altamente reativas, deslignificam a polpa, mas também despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose, afetando assim, as propriedades físicas e mecânicas da polpa (COSTA et al., 2002).

2.6. Alvura (%ISO)

O mercado consumidor de celulose exige cada vez alvuras mais elevadas. O Brasil, potencial produtor de polpa celulósica branqueada, busca a produção de polpas com alvura mínima de 90% ISO. Aumentando-se a alvura da polpa, aumenta-se a qualidade do papel produzido, portanto, fabrica-se um produto de maior competitividade.

Segundo Colodette (2000), a alvura é definida como um valor numérico de reflectância de um espécime na porção azul do espectro (457nm) quando comparada à reflectância no mesmo comprimento de onda de um padrão, cuja reflectância é de aproximadamente 100%. Um exemplo de padrão é o óxido de magnésio (MgO), muito utilizado nos equipamentos laboratoriais para se realizar este ensaio. A alvura varia de 0% (preto absoluto) a 100% (relativo ao padrão MgO, que possui alvura absoluta de cerca de 96%) e é usada para avaliar a eficiência do branqueamento em remover a coloração amarela da pasta celulósica.

2.7. Reversão de alvura

A reversão de alvura está associada com a capacidade que a polpa possui em permanecer com uma alvura estável durante um determinado período de tempo. A

estabilidade de alvura da polpa é muito importante nos casos de exportação, já que o material permanecerá em navio sob luminosidade e temperatura, até chegar a seu destino após dias.

Segundo Pinheiro (2005) esta estabilidade de alvura é denominada por reversão de alvura e é mensurada pela diferença entre a alvura antes e após o tratamento térmico em estufa (R457 %ISO). Esta estabilidade é importante ser conhecida, já que as polpas com alvuras de mercado podem conter pequenas quantidades de substâncias com grupos leucocromóforos, ou seja, substâncias que ainda poderão vir a ser cromóforas (COSTA et al, 2002). Assim, a estabilidade de alvura se deve principalmente aos grupos residuais presentes na polpa branqueada, tais como: lignina residual, carboidratos oxidados, ácidos hexenurônicos, extrativos e metais de transição (EIRAS, 2005). Ventorim (2009) cita que a formação de grupos cromóforos se dá quando a lignina residual reage com luz e/ou calor e oxigênio, ocasionando a formação de radicais.

De acordo com Vilas Boas (2005) a reversão de alvura é o resultado de inúmeras reações químicas e térmicas que acontecem antes, durante e depois do processo de fabricação de celulose e papel. Essas reações podem ser ativadas ou catalisadas na presença de vários fatores externos e internos. O autor caracteriza fatores externos, como sendo aqueles que estão relacionadas às condições atmosféricas de exposição da polpa, como luz, ar, calor, umidade e produtos químicos. Já os fatores internos são aqueles relacionados com a presença de produtos intrínsecos à matéria-prima, como lignina e carboidratos e produtos remanescentes dos estágios de branqueamento anteriores e do cozimento.

2.8. Viscosidade

A viscosidade é uma medida indireta do grau médio de polimerização da celulose. Essa medida fornece a indicação relativa da degradação da celulose (decréscimo da massa molar) resultante da ação do aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes (D'ALMEIDA, 1998). Durante o branqueamento, geralmente ocorre uma degradação dos carboidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis do controle do branqueamento (IPT, 1988).

Durante o branqueamento, geralmente ocorre uma degradação dos carboidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis de controle do branqueamento, como tempo, temperatura, quantidade de reagentes para cada um dos estágios a serem estudados (VENTORIM, 2009).

2.9. Número Kappa

O número kappa é definido como sendo o resultado experimental do número de mililitros de solução de permanganato de potássio 0,1N, consumido por um grama de polpa absolutamente seca, sob condições específicas e corrigidas para um consumo relativo de 50% de permanganato (IPT, 1988).

O número kappa possui a função de avaliar a intensidade da deslignificação nos estágios de pré- branqueamento e indicar a quantidade de reagentes de branqueamento que será necessária nos estágios posteriores.

2.10. Número de Permanganato

Segundo IPT (1988) a lignina contida na celulose é prontamente oxidada com permanganato de potássio, enquanto a celulose é muito pouco atacada. O consumo de permanganato por uma pasta representa uma medida indireta do teor de lignina ainda presente na pasta celulósica.

O número de permanganato consiste no número de mililitro da solução de permanganato de potássio (concentração 0,1N), consumida por um grama de pasta de celulose absolutamente seca a 25 °C (IPT, 1988). Porém, seu procedimento é criticado devido à sua inaplicabilidade, principalmente para pastas de alto rendimento e devido à variação que ocorre na quantidade de permanganato remanescente no final da reação, quando pastas com diferentes teores de lignina são analisadas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foi utilizada uma amostra industrial de polpa kraft de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio, produzida pelo processo kraft contínuo. As características da polpa estão reportadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características da amostra de polpa kraft industrial após Pré-O₂.

Viscosidade, cP	Número kappa	Número de KMnO ₄	Alvura, %ISO
21,80	10,15	24,5	58,07

3.2. Métodos de branqueamento

Foram realizadas duas seqüências de branqueamento, sendo D(E+P)DP e D(E+P)DD, variando-se a porcentagem de fatores kappa no estágio D₀. Os fatores kappa utilizados foram referentes a 14%, 16%, 18%, 20% e 22%. As condições de branqueamento foram as mesmas para todas as seqüências, conforme reportadas na Tabela 2. Após o estágio D₁, a polpa foi repartida e então se realizou um estágio P, com três dosagens de peróxido de hidrogênio em uma metade da polpa, e um estágio D₂ em outra metade também com três dosagens de dióxido de cloro, com a finalidade de comparar os resultados do último estágio de peróxido com o último estágio de dióxido.

Os estágios foram simulados em laboratório. Foram adotadas condições operacionais constantes em cada estágio conforme a Tabela 2, alterando-se as dosagens de reagentes para atingir os objetivos de número kappa e alvuras requeridos em cada uma das seqüências analisadas.

Tabela 2 - Condições operacionais das seqüências de branqueamento.

Estágio	Temperatura, °C	Tempo, min	Consistência, %	pH Inicial
D ₀	60	30	10	
(E+P)	70	60	10	
D ₁	70	180	10	
P	90	120	10	
D ₂	70	180	10	

3.2.1. Deslignificação com dióxido de cloro (D₀)

A etapa de deslignificação com dióxido de cloro foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 300g de polpa absolutamente secas, nas condições descritas no item 4.2. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O e H₂SO₄ foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido em tempo pré- estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análise de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com o equivalente a 9m³ de água por tonelada de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais.

3.2.2. Branqueamento com dióxido de cloro (D₁ e D₂)

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de polpa. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O, H₂SO₄ ou NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de NaOH ou H₂SO₄ para controle de pH foi realizado em estudo prévio com miniamostras de polpa. Após a mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com o equivalente a 9m³ de água por tonelada polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais.

3.2.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 200g de polpa absolutamente secas. Foi adicionado à polpa uma mistura de água para ajuste da consistência, NaOH para ajuste do pH e H₂O₂ para o branqueamento. Após a mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual

para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com o equivalente a 9m³ de água por tonelada de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais.

3.2.4. Branqueamento peróxido de hidrogênio (P)

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 50g de polpa absolutamente secas. Foi adicionado à polpa uma mistura de água para ajuste da consistência, NaOH para ajuste do pH e H₂O₂ para o branqueamento. Após a mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com o equivalente a 9m³ de água por tonelada de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais.

3.3. Métodos de análise da polpa

Os métodos de análise da polpa utilizados foram os padrões da TAPPI e CPPA, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Métodos de análise da polpa.

Parâmetro Utilizado	Metodologia
Confecção de Folhas	TAPPI - 205
Número kappa	TAPPI - 236
Número de permanganato	CPPA G. 17H
Viscosidade	TAPPI - 230 om 82
Alvura	TAPPI - 525 om 86
Reversão de Alvura	TAPPI UM 200

As análises dos licores residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foram realizadas de acordo com o método descrito por Kaft (1967).

3.4. Custos do branqueamento

O custo total do branqueamento foi calculado com base nas dosagens (kg/t) e nos preços (US\$/kg) dos reagentes utilizados nos vários estágios de branqueamento. Os preços dos reagentes em US\$/kg estão apresentados na Tabela 4. O custo total foi determinado pelo somatório dos custos de reagentes de cada estágio individual. A seguir é mostrado um exemplo para a sequência D(E+P)DP utilizando-se um fator kappa de 14%:

Estágio D₀: utilizou-se ácido sulfúrico 1 kg/t e dióxido de cloro 14,2 kg/t.

$$[1 \times 0,08 = 0,08 + (14,2 \times 1,0 = 14,2)] = 14,28$$

Estágio (E+P): utilizou-se hidróxido de sódio 10 kg/t e peróxido de hidrogênio 3 kg/t.

$$[10 \times 0,35 = 3,5 + (3 \times 0,85 = 2,55)] = 5,90$$

Estágio D₁: utilizou-se ácido sulfúrico 2 kg/t e dióxido de cloro 10 kg/t.

$$[2 \times 0,08 = 1,6 + (10 \times 1,0 = 10)] = 11,6$$

Estágio P: utilizou-se hidróxido de sódio 10 kg/t e peróxido de hidrogênio 3 kg/t.

$$[10 \times 0,35 = 3,5 + (3 \times 0,85)] = 5,90$$

Custo Total: 40,98 US\$/ t de polpa não branqueada.

Tabela 4 – Custos de reagentes utilizados nas seqüências de branqueamento em US\$/kg.

Reagente	Valor (US\$/kg)
H ₂ SO ₄	0,08
NaOH	0,35
H ₂ O ₂	0,80
ClO ₂	1,00

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Considerando que os resultados das cinco amostras de polpa de eucalipto pré-deslignificadas com oxigênio avaliadas neste estudo diferiram entre si, os resultados dos branqueamentos foram discutidos separadamente em um primeiro momento.

Os resultados do branqueamento das cinco amostras foram interpretados com base nos parâmetros de qualidade da polpa branqueada como valores de alvura, viscosidade, número kappa, número de permanganato, reversão de alvura, custos de branqueamento e na influência do fator kappa sobre cada uma das condições de branqueamento.

4.1. Caracterização da polpa celulósica

As Tabelas de 5 a 9 do apêndice mostram os resultados obtidos a partir da caracterização da polpa celulósica em cada estágio de branqueamento, de acordo com o fator kappa de cada sequência. Os números apresentados em subscripto nas simbologias dos vários processos indicam as dosagens de reagente utilizadas nos vários processos de branqueamento, em quilo por tonelada de polpa não branqueada (Tabelas 5 a 9).

Uma das melhores formas de se avaliar o desempenho de um processo de branqueamento é pelo incremento de alvura (Δ alvura) ocorrido neste processo. O conhecimento da alvura final é também importante, especialmente quando se estabelece um objetivo de alvura para o produto final, o que é uma prática comum em escala industrial (VENTORIM, 1998). No caso do presente estudo, no branqueamento das sequências D(E+P)DP e D(E+P)DD a alvura de 90% ISO, foi estabelecida com uma carga inicial de dióxido de cloro de acordo com o fator kappa de cada sequência no estágio inicial de dióxido de cloro (D_0). O fator kappa de cada uma das sequências variou entre 0,14; 0,16; 0,18; 0,20 e 0,22. O fator kappa (FK) deve ser avaliado em comparação com a qualidade da polpa obtida, para otimizar as dosagens de ClO_2 .

Entre as cargas de dióxido de cloro (2, 4 e 6 kg/t) aplicadas no estágio final de dioxidação (D_2) das sequências, o FK de 0,18 com carga de 6kg/t de ClO_2 atingiu a alvura desejada de 90% ISO. Em consequência disto, a sequência adotada como referência do branqueamento com D no estágio final para comparar com o branqueamento das demais

sequências será a com carga aplicada de 6kg/t utilizando um fator kappa de 0,18, por utilizar menor quantidade de dióxido de cloro, e conseqüentemente obter o menor custo do processo.

De acordo com a Figura 1, verifica-se um decréscimo do número kappa em função do fator kappa utilizado em cada sequência. Como esperado, a sequência que apresentou o menor número kappa foi a FK de 0,22, apresentando um decréscimo de 7,02 unidades de kappa no estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P) em ralação à polpa com pré-O₂.

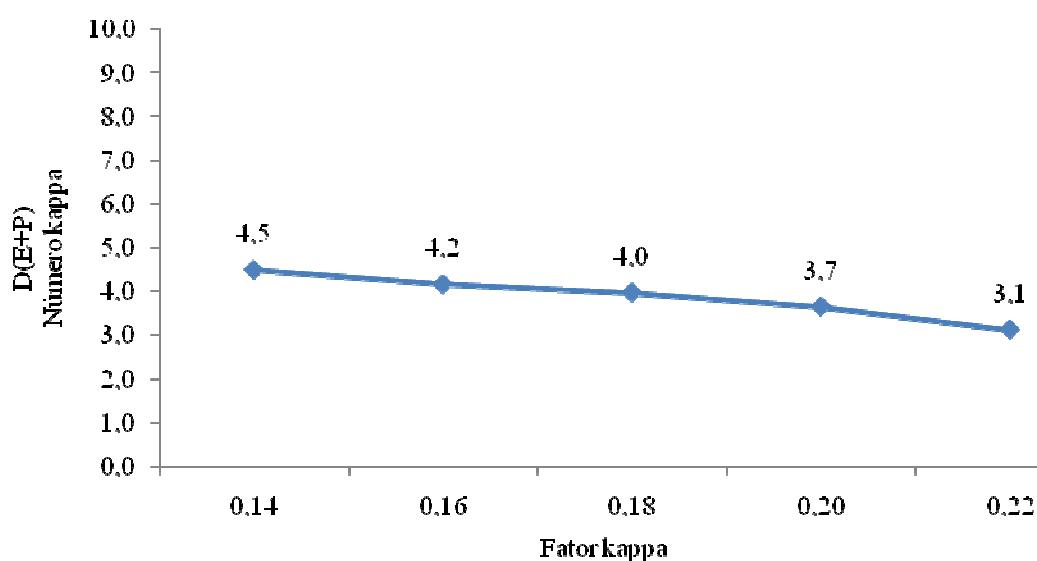


Figura 1 – Valores de número kappa em relação ao FK no estágio (E+P).

A Figura 2 mostra as relações de seletividade em função do incremento do FK para as polpas D(E+P). A seletividade (Δ Kappa/ Δ Viscosidade) decresce em função do incremento do FK. Segundo Ventorim (2009) o ClO₂ não decompõe carboidratos, mas mesmo assim o FK afetou a seletividade da polpa após o estágio (E+P). Este fenômeno pode ser explicado pela presença de cloro em equilíbrio com o dióxido de cloro no meio reacional durante o estágio de dioxidação. Conforme ocorre o aumento do FK, há maior concentração de dióxido de cloro na polpa, que gera uma maior concentração de cloro molecular, o qual é o responsável pela degradação dos carboidratos na polpa de celulose. Este fato pode justificar a redução da viscosidade, e conseqüentemente, a redução da seletividade conforme se aumenta o fator kappa.

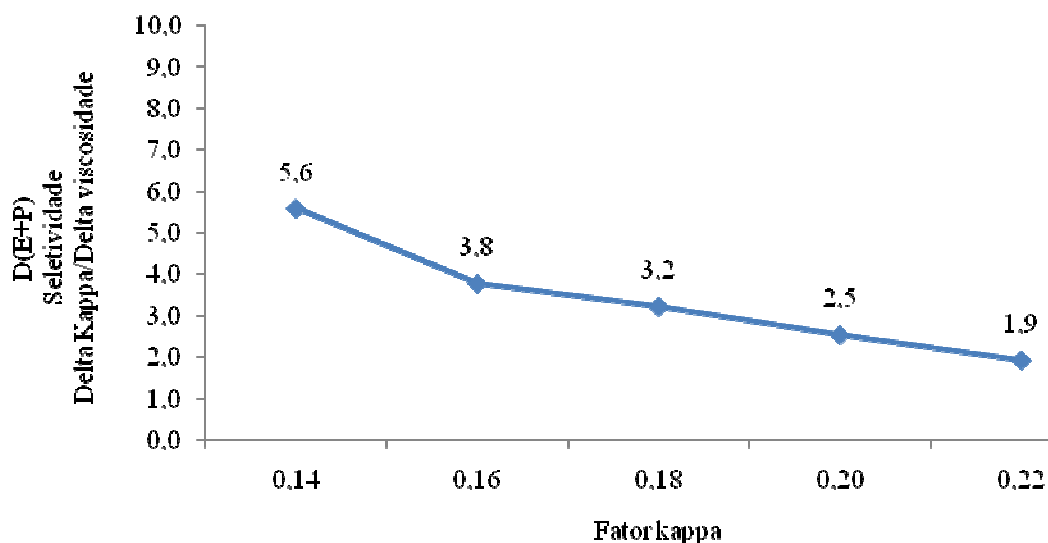


Figura 2 - Correlação entre a seletividade (Δ Kappa/ Δ Viscosidade) da polpa D_0 (EP) e o incremento do FK do estágio D_0 .

A Figura 3 apresenta os valores de reversão de alvura pra a avaliação do efeito do fator kappa em cada sequência. Foi verificado que a maior reversão de alvura se deu para a amostra com FK de 0,14. A este fato pode se relacionar a quantidade de lignina residual presente em cada amostra. A dosagem de dióxido de cloro influenciou a quantidade de lignina removida, já que para o menor fator kappa foi constatada a maior reversão de alvura. Estes resultados estão de acordo com as pesquisas realizadas por Vilas Boas (2005).

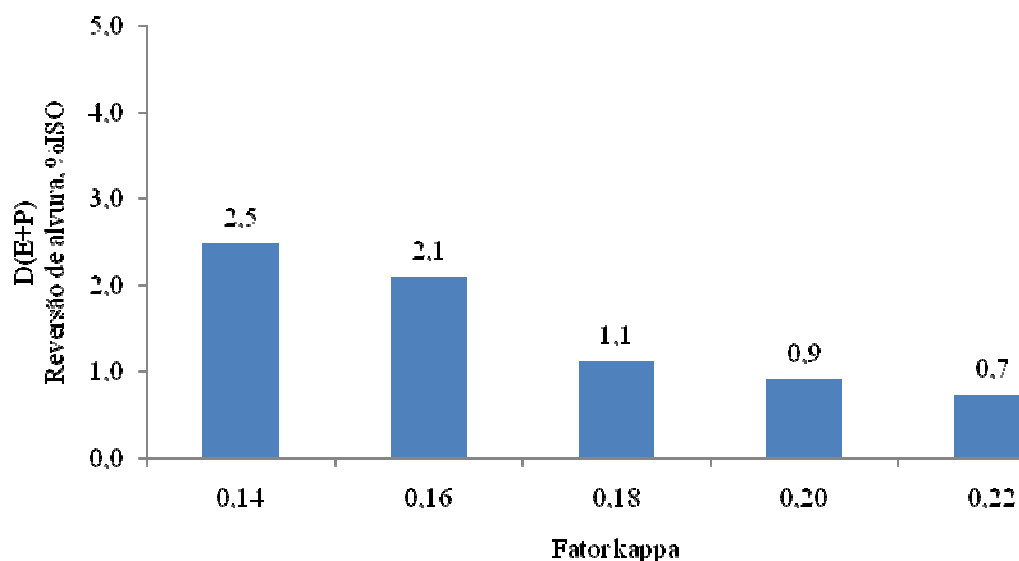


Figura 3 – Reversão de alvura em função do FK no estágio (E+P).

A Figura 4 apresenta os valores de número kappa e número de permanganato em relação ao fator kappa utilizado. Nota-se que existe uma relação entre esses números, conforme proposto por Foelkel (1977). À medida que se aumenta a dosagem de dióxido de cloro através do FK, ocorre uma diminuição do número kappa e dos valores de número de permanganato. Quanto menor é o número de permanganato, menor é quantidade de lignina residual na polpa amostrada. Este fato pode ser verificado ainda na Figura 4, a qual apresenta o valor de 3,8 unidades para a amostra com FK de 0,22 no estágio (E+P), em comparação com a amostra que apresenta 7,0 unidades de número de permanganato com FK de 0,14. Essas mesmas amostras também apresentam variações de número kappa. Os valores de número kappa e número de permanganato podem ser relacionados com a quantidade de lignina presente nas amostras, portanto, a polpa tratada com FK de 0,22 possui menor quantidade de lignina que o FK de 0,14.

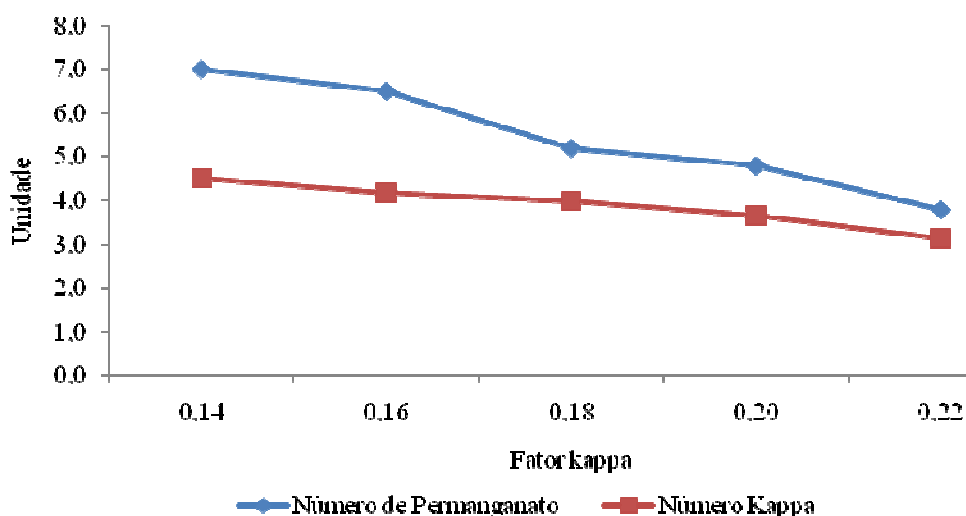


Figura 4 – Valores de número kappa e número de permanganato em função do FK após estágio D(E+P).

4.2. Alvura da polpa branqueada

A alvura objetivo deste trabalho foi estabelecida como a alvura padrão para comercialização de celulose de 90 %ISO. A Figura 5 mostra os valores de alvura em

função do FK aplicado em cada amostra após o estágio D(E+P). De acordo com a Figura 5, o FK exerce pouca influência sobre a alvura da polpa branqueada após a extração com o peróxido de hidrogênio, apresentando uma variação de apenas 0,66% ISO entre o FK 0,14 e 0,22. Na Tabela 9 do apêndice os resultados de alvura são mostrados para o FK de 0,22. No estágio (E+P) dessa amostra houve um ganho de 9,29% ISO de alvura do estágio D₀ para o estágio (E+P), comprovando que a dosagem do FK no primeiro estágio influencia a alvura nos estágios subsequentes, através da remoção dos grupos cromóforos, e consequentemente, eleva a alvura da amostra.

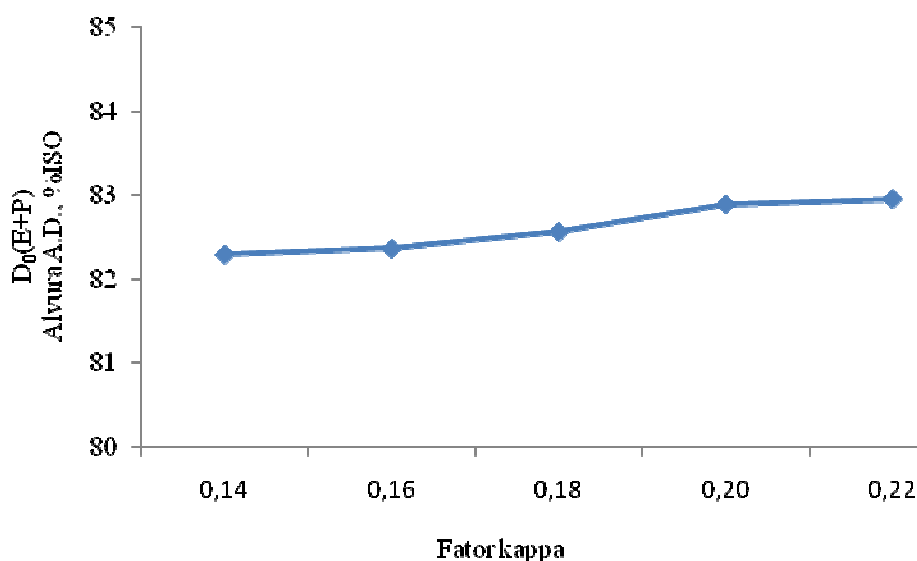


Figura 5 – Alvura A.D. %ISO em função do FK no estágio (E+P).

As Tabelas 5 a 9 do apêndice mostram que após o estágio (E+P) o maior ganho de alvura ocorreu na amostra que possui o FK de 0,22, correspondente a 24,25% ISO em relação à polpa pré-deslignificada com oxigênio. Fato que pode ser explicado por esta amostra conter menor quantidade de lignina que as demais e, portanto, removeu maior quantidade de ligninas cloradas e oxidadas no estágio anterior, elevando a alvura e promovendo o alveamento e limpeza da polpa.

A Figura 6 corresponde aos valores de reversão de alvura em função do FK de cada sequência. Pode ser observado que a maior variação ocorreu na amostra de FK 0,14, apresentando a diminuição de 2,5 %ISO, o que pode ser explicado pelo fato da polpa apresentar maiores quantidades de ligninas residuais que as demais. Em estudos realizados por COSTA (2003) reporta que 41,6% das causas da instabilidade de alvura em sequência ECF estão relacionadas com a quantidade de ligninas residuais no estágio de

branqueamento em estudo. Provavelmente, num primeiro momento, para FK mais baixos deixa-se na polpa um maior conteúdo de grupos leucocromóforos (AHex's), bem como estruturas de lignina residual (TRAN, 2002 apud COSTA, 2003).

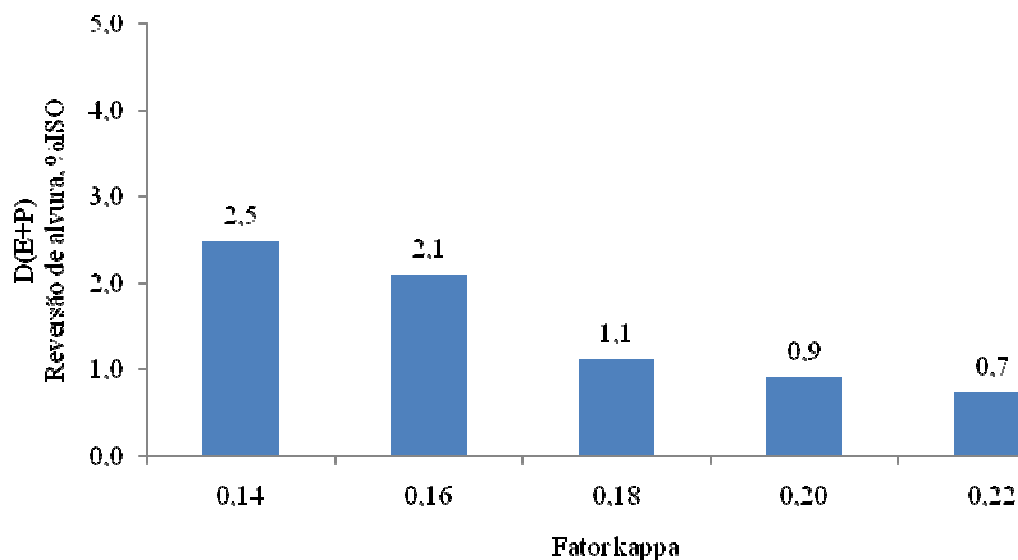


Figura 6 – Variação de alvura (Δ alvura) em função do FK no estágio (E+P).

Com a finalidade de otimizar o consumo de H_2O_2 e ClO_2 nas sequências D(E+P)DP e D(E+P)DD para atingir a alvura objetivo de 90% ISO, baseando-se na minimização dos reagentes, o efeito do FK foi verificado, como mostram as Figura 7 e 8.

Os resultados das alvuras reportadas nas Tabelas de 5 a 9 do apêndice relatam que alguns fatores kappa não atingiram a alvura objetivo no estágio final de branqueamento. Essas amostras não alcançaram a alvura objetivo mesmo utilizando as maiores cargas de dióxido de cloro ou peróxido de hidrogênio no estágio final. Este fato pode ser explicado pela pequena quantidade de dióxido aplicada no estágio D_0 , o que foi suficiente interferir no resultado final.

As alvuras atingidas pelas amostras no estágio final de branqueamento com peróxido de hidrogênio estão reportadas na Figura 7 em função da dosagem de H_2O_2 aplicada. Verifica-se que no branqueamento com peróxido de hidrogênio, processo P, nas dosagens de 3, 6 e 9 kg de H_2O_2 por tonelada de polpa seca em estufa (t), resultou em aumentos de alvura de 3,87, 4,25 e 4,39% ISO, respectivamente, indicando que o aumento da dosagem de peróxido acima de 6 kg/t para um FK de 0,18 não é vantajoso, já que esta amostra apresentou um ganho insignificativo na alvura, e ainda foi atingido a alvura objetivo com esta carga. É fato reconhecido que soluções mais concentradas de peróxido se

decompõem mais rapidamente em presença de metais de transição (COLODETTE, 1993).

O controle de alvura final desejada pode ser conseguido simplesmente pelo ajuste da dosagem de peróxido de hidrogênio no último estágio de branqueamento. Esta tendência é ilustrada também pela Figura 7, na qual é mostrada o efeito do aumento da dosagem de peróxido no último estágio (P) da sequência D(E+P)DP.

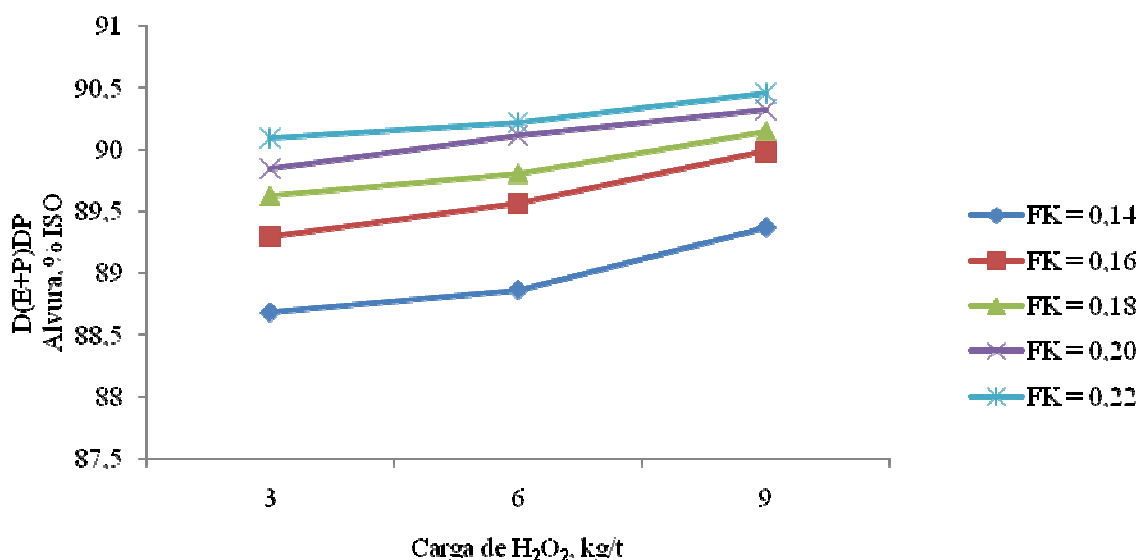


Figura 7 – Efeito da carga de peróxido de hidrogênio na alvura da polpa branqueada pela sequência D(E+P)DP.

As alvuras objetivo atingidas pelas amostras com estágio terminado em D ocorreram somente em alguns casos, conforme mostra a Figura 8. Todas as polpas que atingiram 90% ISO de alvura, foram aquelas que receberam uma carga de 6 kg/t de ClO₂ como Cl₂ no estágio D₂. O FK de 0,18 foi o que atingiu a alvura objetivo, utilizando a menor quantidade que as demais.

Entre as sequências D(E+P)DP e D(E+P)DD, pode-se averiguar que os maiores valores de alvura foram atingidos pela sequência com peróxido de hidrogênio no estágio final. Para efeito de comparação, as amostras que foram avaliadas nesta pesquisa foram as que atingiram a alvura de 90% ISO e que necessitaram de menores cargas de ClO₂ ou H₂O₂ no estágio final, pois apresentam menores custos para a mesma eficiência.

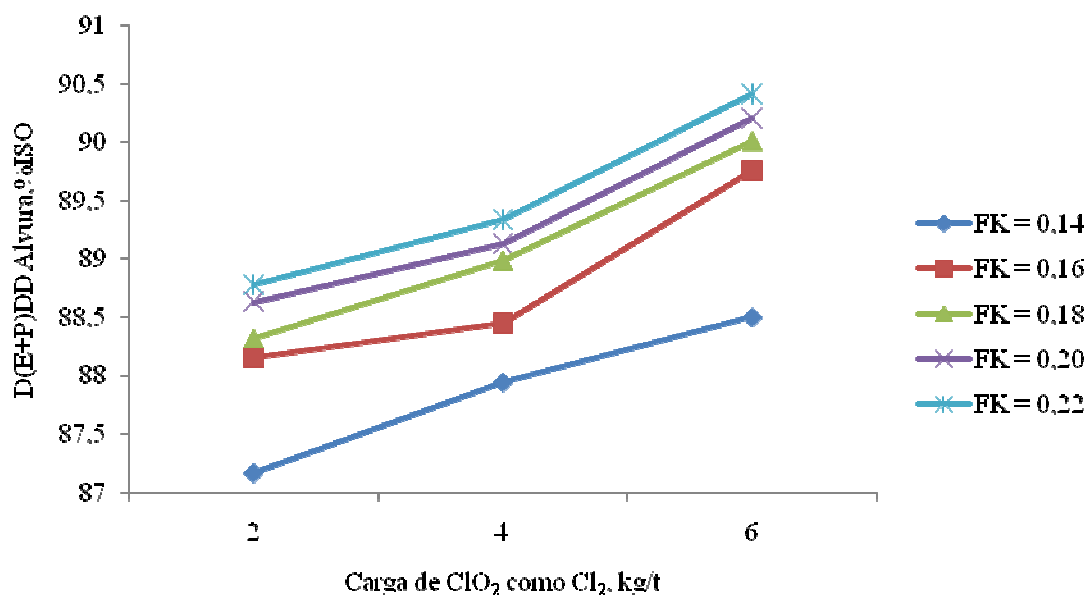


Figura 8 - Efeito da carga de dióxido de cloro na alvura da polpa branqueada pela sequência D(E+P)DD.

A alvura objetivo foi atingida com 6 kg/t de peróxido de hidrogênio no estágio final de branqueamento (Figura 7), porém utilizando o fator kappa de 0,16. Ou seja, o branqueamento com peróxido de hidrogênio foi capaz de atingir a alvura objetivo com a utilização de um menor fator kappa.

4.3. Viscosidade da polpa branqueada

A Figura 9 relaciona a viscosidade das amostras branqueadas em função do fator kappa utilizado. Verifica-se que houve diminuição da viscosidade conforme o aumento do FK, apesar do dióxido de cloro não degradar carboidratos. Esta diminuição da viscosidade pode ser explicada pelo equilíbrio do dióxido de cloro com o cloro no estágio de dioxidação. Com base neste argumento, conclui-se que cloro gerado no estágio de dioxidação ataca severamente os carboidratos. Para as amostras que apresentaram maiores valores de FK, o efeito da viscosidade foi mais evidente. A amostra com FK de 0,22 foi a que apresentou a maior redução de viscosidade em relação à polpa pré-deslignificada com oxigênio, pois o efeito do cloro foi mais acentuado nesse tratamento.

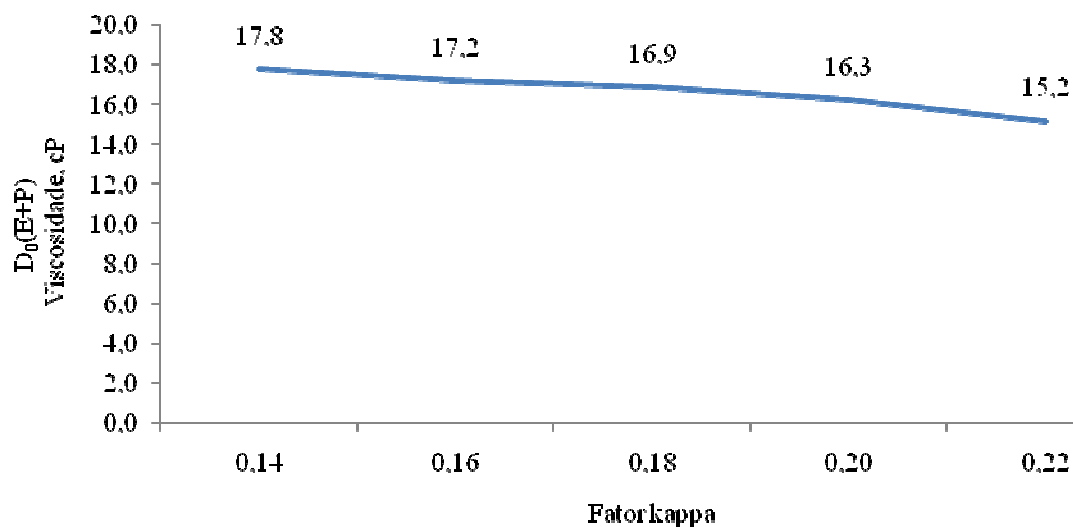


Figura 9 – Viscosidade em função do FK no estágio (E+P).

Verifica-se nas Tabelas de 5 a 9 do apêndice e pelas ilustrações das Figuras 10 e 11 que o fator kappa teve grande influência sobre a viscosidade das amostras terminadas tanto em P como em D. Observa-se que as menores viscosidades medidas foram nas amostras com P no estágio final.

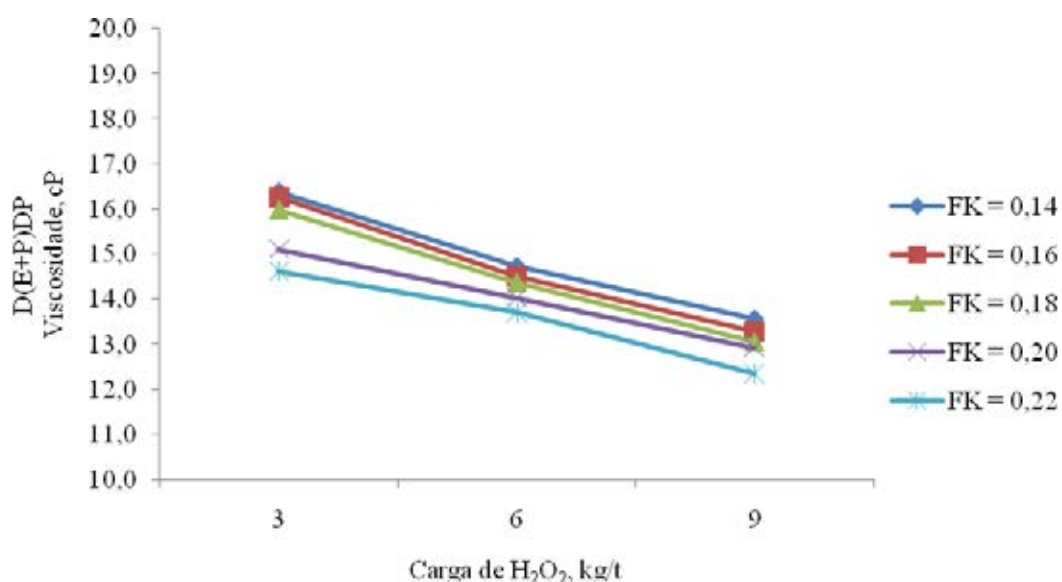


Figura 10 – Viscosidade da sequência D(E+P)DP de acordo com o FK em relação à carga de H₂O₂ em kg por tonelada de polpa branqueada.

Quanto maior foi o FK utilizado, maior perda de viscosidade da polpa branqueada foi verificada. Degradação excessiva dos carboidratos pode causar reversão de alvura devido à oxidação dos carboidratos (oxicelulose). Por outro lado, as polpas de

menor viscosidade, branqueadas por seqüências terminadas com P, foram as que apresentaram maior estabilidade de alvura (Figura 14). O dióxido de cloro não reage com os carboidratos, porém os subprodutos de sua reação reagem, causando despolimerização das cadeias de celulose.

As amostras com FK de 0,22 sofreram despolimerização excessiva das cadeias de celulose, tanto nas sequências finalizadas com peróxido (P) e com dióxido (D_2). Ambas apresentaram valores de viscosidade baixos, o que pode interferir diretamente nas propriedades de resistência do papel. Apesar da polpa com FK de 0,22 apresentar o menor valor de viscosidade, também possui o maior valor de alvura. A polpa que possui FK de 0,18 branqueada com P final possui o valor ideal de viscosidade quando aplicada uma carga de 6kg/t de peróxido de hidrogênio entre as amostras avaliadas .

A resposta da polpa ao tratamento com peróxido de hidrogênio é mais bem caracterizada pela remoção da lignina (medida pelo número de permanganato) e pela degradação de carboidratos (medida pela viscosidade), sendo estes parâmetros favoráveis, quando as cargas forem controladas na utilização do peróxido para branqueamento de polpa celulósica.

Comparando as viscosidades das sequências D(E+P)DP e D(E+P)DD pelas Figuras 10 e 11, averigua-se que a variação entre os branqueamentos terminados em P é mais acentuada que as dos terminados em D. Portanto, os branqueamentos com dióxido do cloro no estágio final são mais seletivos que as os branqueamentos com peróxido de hidrogênio para todos os valores de fator kappa.

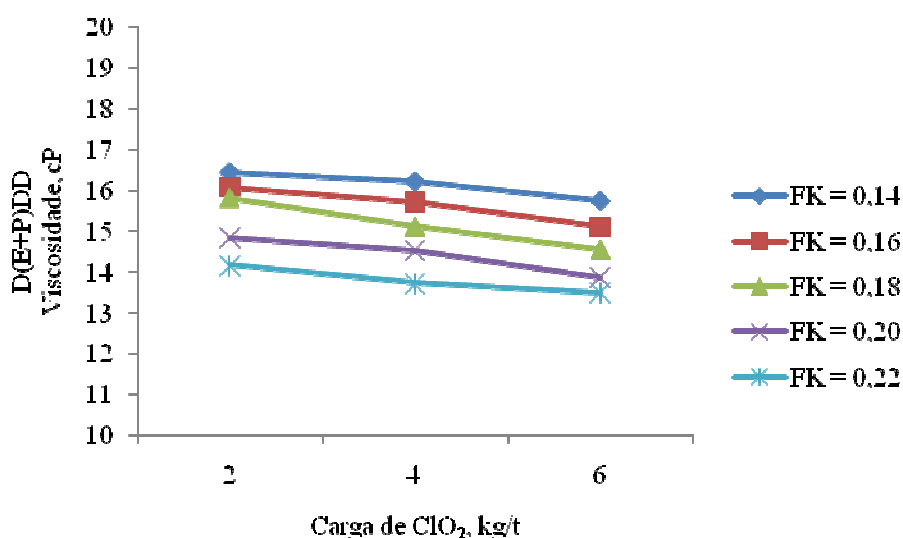


Figura 11 - Viscosidade da sequência D(E+P)DD de acordo com o FK em relação à carga de ClO_2 em kg por tonelada de polpa branqueada.

4.4. Dosagem de dióxido de cloro

O branqueamento proposto neste estudo é caracterizado como ECF (isento de cloro molecular) e possui a vantagem de gerar um efluente menos nocivo ao meio ambiente, em relação aos processos convencionais. A extração alcalina intermediária de todas as sequências removeu a lignina clorada e oxidada presente na polpa celulósica elevando a alvura, e permitiu a redução da aplicação de dióxido de cloro nos estágios subsequentes.

As dosagens de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio estão relacionadas na Figura 12, expresso em kg de Cl_2 por tonelada de polpa branqueada, apenas para as amostras que atingiram 90% de alvura nas sequências D(E+P)DP e D(E+P)DD. O custo de reagentes químicos da sequência D(E+P)DP são apresentados na Figura 17, tendo como base a alvura A.D. de 90% ISO. Considerando esse critério, observa-se que o FK 0,22 apresenta a menor carga de dosagem de reagentes nas sequências terminadas em P, porém possui a maior carga para a sequência terminada em D, para se obter a alvura objetivo, apesar de ter o menor custo dos reagentes químicos de branqueamento.

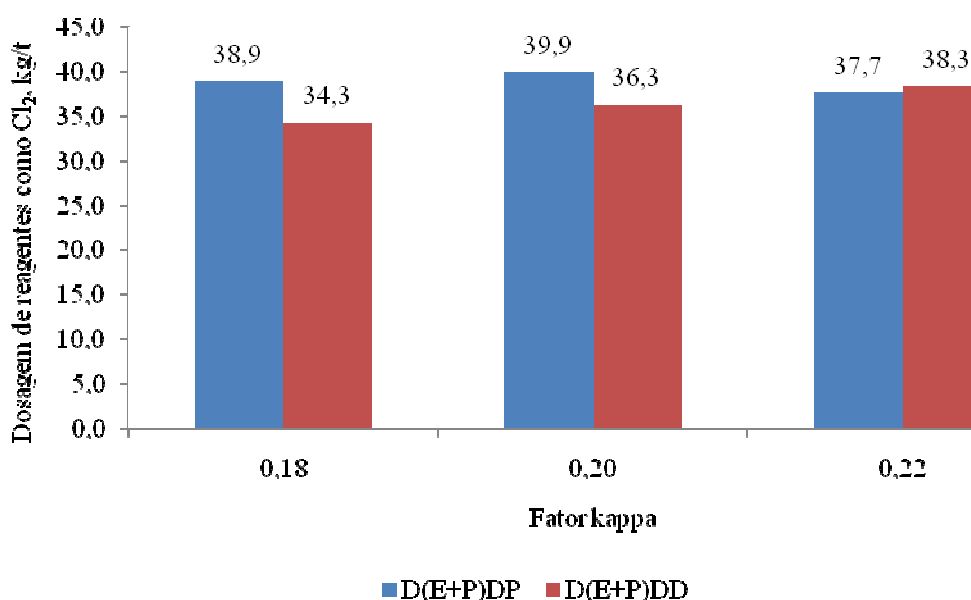


Figura 12 – Dosagem de reagentes como Cl_2 nas sequências D(E+P)DP e D(E+P)DD em função do FK.

Na Figura 12 verifica-se que a menor carga de reagentes expresso como Cl_2 foi para a polpa com FK de 0,18 da sequência com D final, pois necessitou de menor

quantidade de dióxido de cloro relacionada com o FK no estágio D₀ para atingir a alvura objetivo. Apesar da polpa de FK 0,22 possuir maior dosagem de dióxido de cloro no estágio D₀ na sequência com P final, apresentou 2,20 kg/t a menos de agentes de branqueamento na sequência completa quando comparada com a polpa de FK 0,20. Porém, conforme constatado no item 4.3. esta polpa apresentou valores de viscosidade muito baixos, podendo afetar a resistência do papel. Pode-se dizer também que as sequências terminadas em P, apresentam grande redução de formação de organoclorados no efluente, sendo portanto, mais vantajosas ambientalmente.

4.5. Influência da lignina residual no estágio D₁

Segundo trabalhos publicados por Costa (2003), para FK mais baixos deixa-se na polpa um maior conteúdo de grupos leucocromóforos (AHex's), bem como estruturas de lignina residual. Conseqüentemente, os valores obtidos de número de permanganato no estágio D₁ estão em conformidade com a literatura citada anteriormente (Figura 13).

De acordo com a Figura 13, o maior valor de número de permanganato é da amostra com FK de 0,14 e o menor valor é para a polpa de 0,22. Os melhores valores de número de permanganato são os menores, pois contém um menor teor de grupos cromóforos e leucocromóforos que consumirão reagentes de branqueamento no estágio subseqüente. Portanto, a polpa com FK de 0,22 possui o melhor número de permanganato neste estudo, apresentado menor valor de lignina residual.

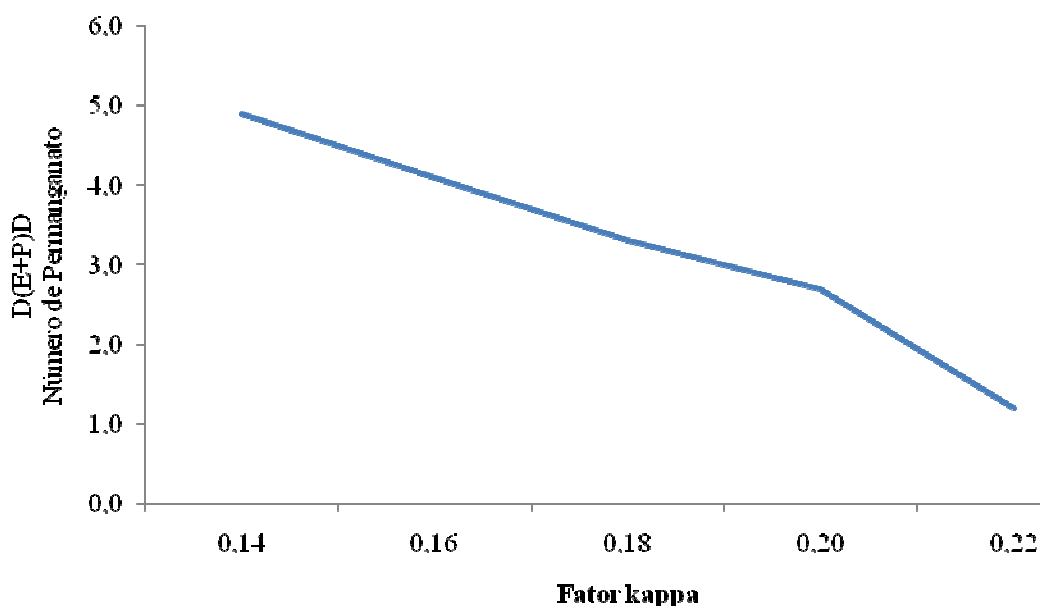


Figura 13 – Número de permanganato em relação ao FK no estágio D₁.

Para o valor da amostra com FK de 0,22, o número de número de permanganato foi de 1,2 após o estágio D₁. Valores maiores que 3,3 unidades de número de permanganato não permitiram que as amostras atingissem a alvura objetivo.

Para a alvura, verifica-se na Tabela 9 do apêndice que o maior valor após o estágio D₁ é apresentada pela polpa com FK de 0,22. Relacionando a alvura com o número de permanganato, conclui-se que a maior alvura apresentada foi para a amostra que possui o menor número de permanganato, o que pode ser explicado pela menor quantidade de lignina residual nesta amostra, já que os grupos fenólicos presentes nesta amostra conferem maiores valores de alvura.

De acordo com as Figura 13e 14, observa-se que o maior valor de reversão de alvura no estágio P final é apresentado pela polpa de FK 0,18, a qual possui o maior valor de número de permanganato entre as polpas que atingiram a alvura objetivo. Este fato explica a maior presença de lignina residual na amostra com FK de 0,18 em relação às demais. Em virtude do elevado conteúdo de lignina nesta amostra, houve significativa variação de reversão de alvura. Portanto, conclui-se que a amostra com FK de 0,22 possui a menor quantidade de lignina residual que as demais, apesar de apresentar os menores valores de viscosidade. Isto explica o fato das polpas branqueadas com maiores cargas de peróxido apresentarem maiores alvuras. Apesar do estágio final de peroxidação resultar em polpa branqueada de alta estabilidade de alvura, provoca aumento dos teores de carboxilas,

AHex's e número de permanganato da polpa.

4.6. Reversão de Alvura

A reversão de alvura também foi avaliada neste estudo em função do FK de cada amostra, pois a estabilidade de alvura se deve principalmente aos grupos residuais presentes na polpa branqueada, tais como: lignina residual, carboidratos oxidados, ácidos hexenurônicos, extrativos e metais de transição (EIRAS, 2003). A Figura 14 mostra a reversão de alvura em função da dosagem de peróxido de hidrogênio no estágio final do branqueamento das amostras. Os menores valores de reversão de alvura são das polpas que apresentaram maiores valores de FK e maiores dosagens de H_2O_2 .

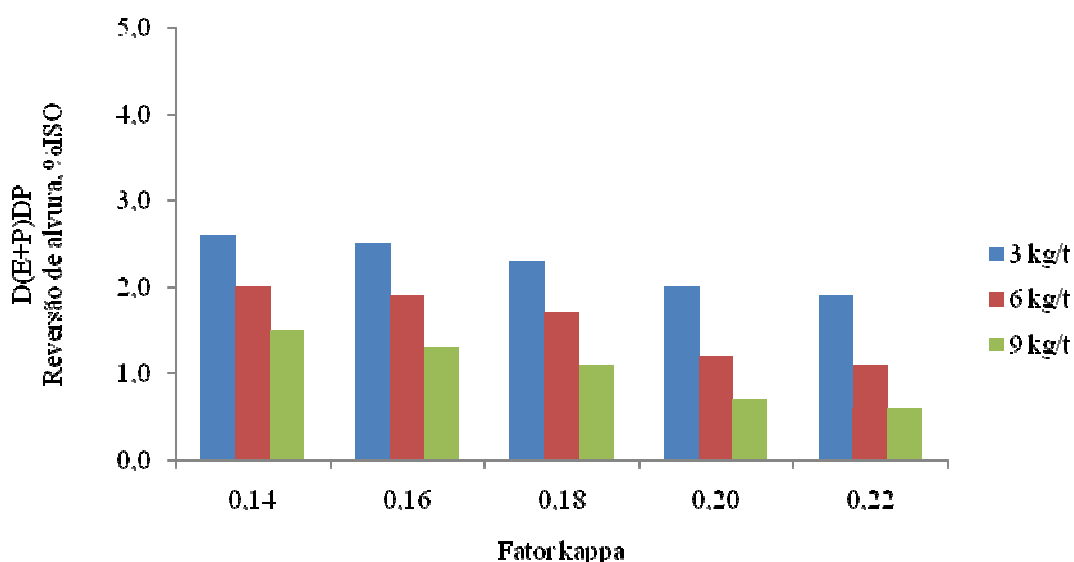


Figura 14 – Efeito da carga de H_2O_2 na reversão de alvura da polpa no estágio P final em função do FK.

Nota-se na Figura 15 que o mesmo ocorre para as polpas branqueadas com ClO_2 , porém o gráfico mostra que a reversão foi mais acentuada para as sequências de branqueamento terminadas em D.

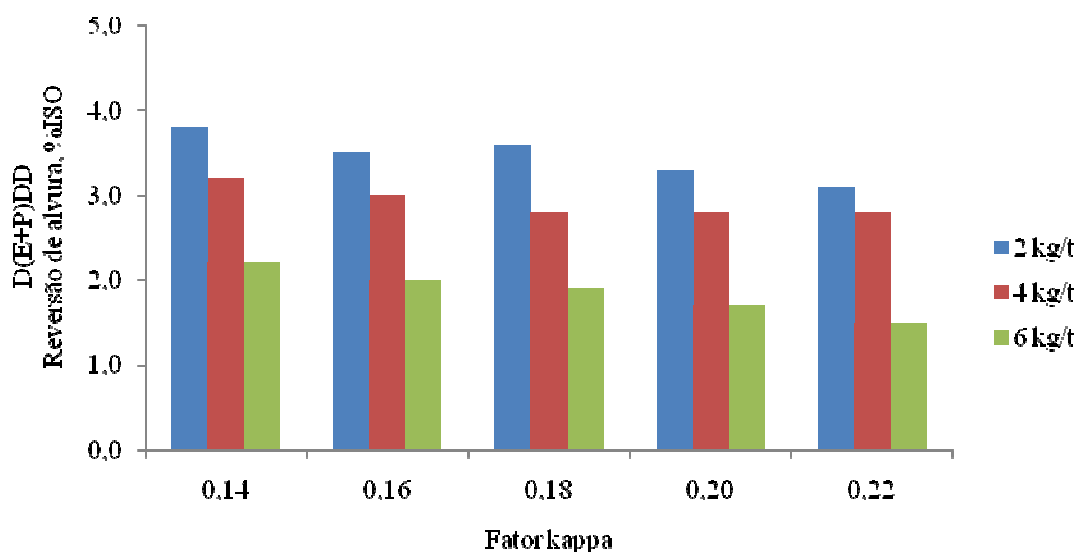


Figura 15 - Efeito da carga de ClO_2 na reversão de alvura da polpa no estágio D_2 em função do FK.

Segundo resultados obtidos por Costa (2003), a maior instabilidade de alvura apresentada foi a que gerou uma menor formação de grupos carbonila no estágio de dioxidação. A maior estabilidade de alvura pode ser verificada para as polpas terminadas em peróxido. Um fato que aponta na direção dos grupos carbonila como principais causadores da reversão de alvura é que as seqüências terminadas com P final produziram, sistematicamente, polpas com menor reversão, em relação às seqüências terminadas com D. Como o peróxido de hidrogênio é reconhecido como um destruidor de grupos carbonila (COLODETTE, 1993), parece consistente essa tendência observada no estudo em questão.

A Figura 16 relaciona o fator kappa com os valores de alvura após a reversão apenas para as amostras que atingiram a alvura objetivo de 90% ISO. Relacionando as Figuras 15 e 16, o peróxido de hidrogênio foi o agente de branqueamento que apresentou menores valores de reversão de alvura em comparação com as alvuras das amostras terminadas em dióxido.

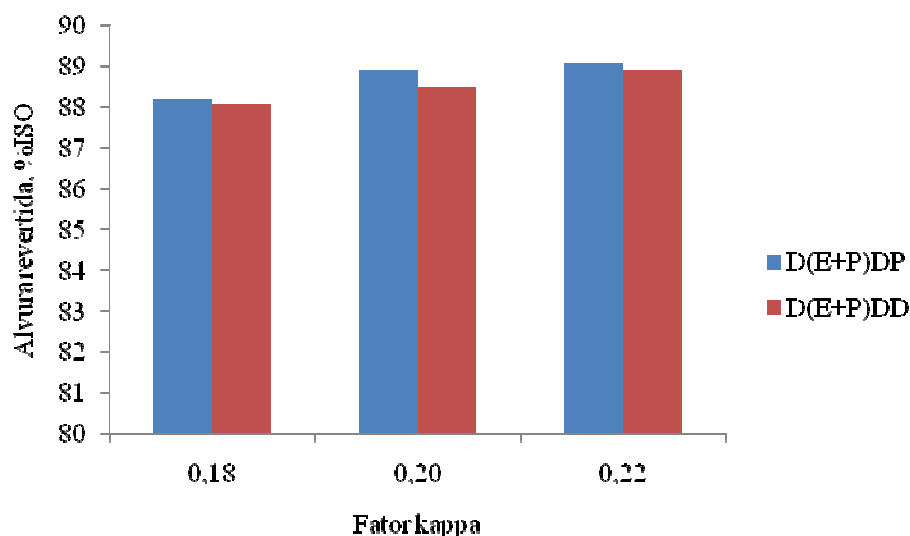


Figura 16 – Valor de alvura após a reversão para as amostras que atingiram a alvura objetivo em função do FK.

4.7. Custos de reagentes dos processos

A análise de custos só é pertinente para os processos de branqueamento que resultaram na alvura objetivo. Neste caso, o processo que utilizou o fator kappa de 0,18, resultou no menor custo entre as seqüências terminadas em D, correspondente a US\$ 19,6/t polpa na seqüência de branqueamento completa. Uma vez que a alvura objetivo foi alcançada com a dosagem de 32,27 kg/t, pode-se concluir que para um fator kappa de 0,18, utilizando dosagem de 6 kg/t no estágio P, o processo apresentará custo equivalente a aproximadamente US\$ 25,3/t de polpa branqueada, custo maior que a polpa branqueada com D no estágio final. O menor custo para a seqüência D(E+P)DP foi para o FK de 0,22, correspondente a 22,2 US\$/t de polpa branqueada, pois demandou menor quantidade de peróxido de hidrogênio que as demais.

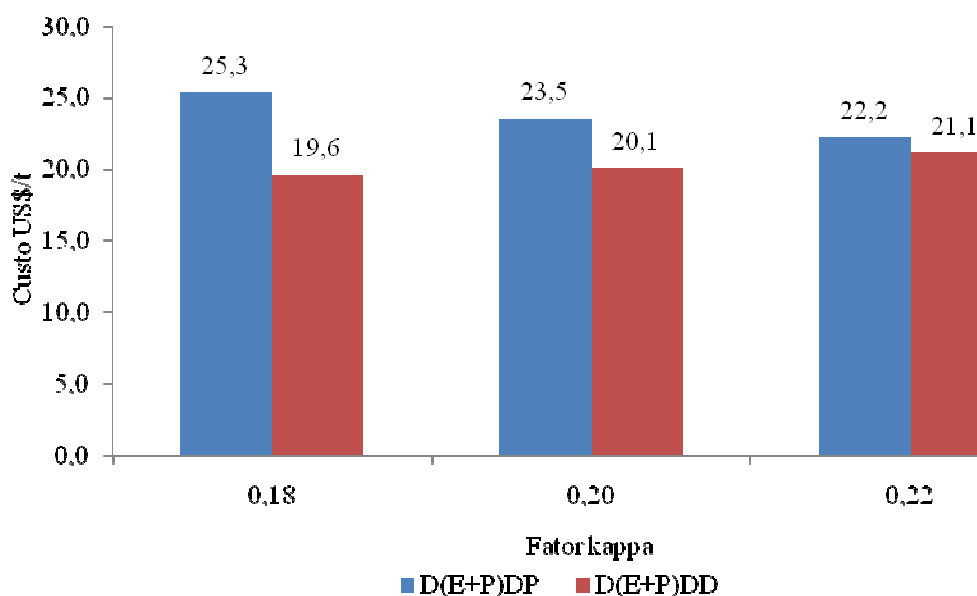


Figura 17 – Custo de reagentes em US\$ por tonelada de polpa branqueada em função do FK.

Nas Tabelas 7 a 9 do apêndice foram apresentados os resultados do consumo de reagentes químicos requeridos pelas sequências para se obter alvura de 90 % ISO. A sequência referência D(E+P)DD foi a que demandou maior dosagem de dióxido de cloro e, conseqüentemente resultou em polpa branqueada com o maior conteúdo de organoclorados. A polpa branqueada pela sequência D(E+P)DP reduziu o consumo de dióxido de cloro em 2,2kg/t (ver página 42) em virtude da substituição do dióxido por peróxido no último estágio de branqueamento, reduzindo significativamente a formação de organoclorados no efluente. Como mostra a Figura 17, o maior custo foi da amostra com FK 0,18, pois apresentou maior dosagem de peróxido de hidrogênio que as demais para que a alvura objetivo fosse atingida.

Apesar da amostra com FK de 0,18 demandar maiores dosagens de dióxido de cloro no último estágio, apresentou menor custo que a amostra de 0,20. O custo da amostra de FK 0,20 foi menor, pois apesar de apresentar dosagens mais elevadas de dióxido no estágio inicial, o custo com os reagentes foi reduzido devido à necessidade de menor carga de peróxido de hidrogênio no estágio final de branqueamento.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho de branqueamento com polpa kraft de eucalipto, através da utilização de diferentes valores de fator kappa, permitiu concluir que:

- A lignina residual afetou negativamente o branqueamento de todas as sequências, sendo a sequência D(E+P)DP com FK de 0,20 e carga de 2 kg/t no P final a que apresentou os melhores valores de alvura, estabilidade de alvura e viscosidade.
- As sequências terminadas com dióxido de cloro foram afetadas mais negativamente que as terminadas com peróxido de hidrogênio com relação à quantidade de lignina residual, medidas pelo número de permanganato após o estágio D1. Valores acima de 3,3 afetam significativamente a obtenção da alvura 90% ISO.
- A utilização do estágio final de peróxido de hidrogênio gerou uma menor reversão de alvura e menor valor de viscosidade em relação ao estágio final de dioxidação.
- A sequência com menor impacto ambiental é fornecida pelo branqueamento com peróxido de hidrogênio no estágio final, pois demandou menores cargas de ClO_2 . A sequência de FK 0,20 com carga de 2 kg/t de peróxido de hidrogênio foi suficiente para atingir a alvura objetivo e apresentar custos com pequenas diferenças em relação ao menor custo obtido e melhor qualidade da polpa branqueada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION (CPPA). **Technical section standard test methods**. Montreal, 1986.

COLODETTE, J. L. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 34, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. p.1 – 24.

COLODETTE, J.L., OLIVEIRA, R.C., GOMIDE, J.L., GHOSH, A.K., SINGH, R.P. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 26, 1993, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1993. p. 71-90.

COSTA, M. M., OLIVEIRA, M. J., SANTOS, C. A., LEPORINI FILHO, C. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueadas de *Eucalyptus spp*. In: *1st colloquium international on eucalyptus kraft pulp* , 2003, Viçosa: UFV, 2003. p. 10-20.

COSTA, M. M.; SANTOS, J. R. C.; SANTOS, C. A.; SHACKFORD, L. D.; LEPORINI FILHO, C.; VENTORIM, G. Minimizando investimentos na otimização de seqüência ECF para aumento de capacidade de produção na Cenibra. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002.

D'ALMEIDA, M. L. Celulose e papel. Volume 1: Tecnologia e fabricação de pasta celulósica. São Paulo, 2ª Ed. SENAI-IPT, 1998.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. Pulp bleaching: principles and practice. Atlanta: Tappi Press. 1996. 800p.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. L. Estudo das causas de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 4, p. 354-368, out

- dez. 2005.

FOEKEL, C. E. B.; SIQUEIRA, L. R. O.; KATO, J.; ANDRADE, J. O. M. Estabelecimento da relação número kappa/ número de permanganato para baixos teores de lignina em celulose Kraft semi-branqueada de eucalipto. **Cenibra Pesquisa**. Sistema Nacional de Informação e Documentação Agrícola. Belo Horizonte – MG. 1977.

FRANCISCO, R. P.; CURVELO, A. A. S. Branqueamento de polpa kraft-O2 de eucalipto com emprego de peróxido de hidrogênio associado a dióxido de carbono no estado supercrítico. **O Papel**, São Paulo, p. 58-66, set. 2005.

GERMGÄRD, U. Technical consequence of new knowledge on prebleaching with fraction of chlorine dioxide. **Tappi Journal**, v. 65, n. 12, p. 81-83, 1982.

IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, São Paulo 1988.

KRAFT, P. Titulação de soluções e residuais de branqueamento. In: MCDONALD, R. G. (Ed.). **Pulp & paper manufacture**. New York: McGraw-Hill Book, 1967. v. 1, p. 628-725.

KUTNEY, G. W. et al. A Review of Low versus High ClO₂ Substitution in the C Stage: Part I Pulp Quality. *Pulp. Pap. Ca.* Apr. 1984.

MIELI, J.C.A. **Sistema de Avaliação Ambiental na Indústria de Celulose e Papel**. 2007. 99f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.

NAVARRO, R.M.S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP.

NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências & Tecnologia**, Recife, ano 1, n. 1, julho-dezembro 2007.

PESSOTI, J.P.; COLODETTE, J.L.; ARAÚJO, G.A.T. Otimização da seqüência O/ODED(PO)D de um processo industrial de branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1997. p.149 – 159

PINEHIRO, P. F. **Influência da composição química da polpa Kraft branqueada pelas sequencias ODHT(PO)D e ODHT(PO)DP no processo de reversão de alvura.** 2005. Tese (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na indústria de celulose e papel – Estudo de caso.** 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Universidade de São Paulo. São Paulo – SP.

ROBLES, Y. A. M.; SOUZA L. C.; FILHO, C. L. Avaliação de diferentes tecnologias de branqueamento para obtenção de polpa kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, p. 62-78, jul. 2006.

SANTOS, C. A.; MANFREDI, V. Avaliação de seqüência de branqueamento ECF e TCF com ozônio, peróxido de hidrogênio na Bahia Sul Celulose. **O Papel**, (4), p. 71-81, 2000.

SIQUEIRA, J. L. e SILVA, L. L. Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto – O papel do peróxido de hidrogênio. Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, **Anais...** Viçosa, 2003.

SPENGLER, D.B.; BICKNELL, B.; ANDERSON, D.L.F.; SMITH, M.; BODIEN, D.G. A comparison of chlorinated phenolic compound concentrations and loadings in bleach-plant ant treatment-system samples at eight mills. **Tappi Journal**, Atlanta, v.77, n.11, p.155-166, 1994.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **Test methods**. Atlanta, 1998-1999. paginação irregular.

TROUGHTON, N., SAROT, P. The efficient use of hydrogen peroxide as a chemical pulp delignification agent: the MacroXSM process. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1992, Atlanta. **Proceedings** Atlanta: 1992. p.519-537.

VILAS BOAS, L. A. **Identificação de constituintes químicos potencialmente envolvidos na reversão de alvura de polpa kraft branqueada pelas sequências OZDHT(PO)D e OZ/EDP**. 2005. Tese (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

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

VENTORIM, G. **Processos de baixo impacto ambiental para branqueamento de fibras secundárias**. 1998. 146p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

VENTORIM, G. Tecnologia do branqueamento de celulose – Curso de pós-graduação *strictu sensu* em materiais compósitos lignocelulósicos, Itapeva, 2009. **Apostila**.

APÊNDICE A

Tabela 1A - Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,14.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	D	E+P	D	P ₃	P ₆	P ₉	D ₂	D ₄	D ₆		
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Tempo, min.	30	60	180	120	120	120	180	180	180	180	
Temperatura, °C	60	70	70	90	90	90	70	70	70	70	
Fator Kappa	0,14										
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	14,2		10				2	4	6		
H ₂ O ₂ , kg/t		3		3	6	9					
NaOH, kg/t		10		4	3,5	3,5	0,5	1	1,3		
H ₂ SO ₄ , kg/t	1		2								
pH final	2,9	11,8	2,6	10,5	10,5	10,5	4,0	4,0	4,0		
Consumo de Reagentes, %	100	96	100	100	98	92	100	100	100		
Número de Permanganato		7,0	4,9								
Número Kappa		4,5									
Alvura A.D., %ISO	69,63	82,29	86,79	88,69	88,87	89,37	87,16	87,94	88,50		
Reversão de Alvura O.D., %ISO		79,79		86,21	86,78	88,25	83,65	84,72	86,71		
Viscosidade, cP		17,8		16,4	14,7	13,6	15,5	15,2	15,1		

Tabela 2A – Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,16.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	D	E+P	D	P ₃	P ₆	P ₉	D ₂	D ₄	D ₆		
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Tempo, min.	30	60	180	120	120	120	180	180	180	180	
Temperatura, °C	60	70	70	90	90	90	70	70	70	70	
Fator Kappa	0,16										
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	16,24		10				2	4	6		
H ₂ O ₂ , kg/t		3		3	6	9					
NaOH, kg/t		10		4	3,5	3,5	0,6	1	1,3		
H ₂ SO ₄ , kg/t	1		2								
pH final	2,9	11,8	2,8	10,3	10,1	10,1	4,1	3,9	3,8		
Consumo de Reagentes, %	100	99	100	100	98	92	100	100	100		
Número de Permanganato		6,5	4,1								
Número Kappa		4,2									
Alvura A.D., %ISO	71,48	82,36	85,06	89,30	89,57	89,99	88,15	88,45	89,76		
Reversão de Alvura O.D., %ISO		80,26		86,43	87,31	88,74	84,32	85,45	87,61		
Viscosidade, cP		17,2		16,3	14,5	13,3	15,2	15,0	14,8		

Tabela 3A - Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,18.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	D	(E+P)	D	P ₃	P ₆	P ₉	D ₂	D ₄	D ₆		
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Tempo, min.	30	60	180	120	120	120	180	180	180	180	
Temperatura, °C	60	70	70	90	90	90	70	70	70	70	
Fator Kappa	0,18										
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	18,27		10				2	4	6		
H ₂ O ₂ , kg/t		3		3	6	9					
NaOH, kg/t		10		4	3,5	3,5	0,6	1	1,2		
H ₂ SO ₄ , kg/t	1		2								
pH final	3,0	11,9	2,2	11,0	11,0	11,0	4,0	4,0	4,0		
Consumo de Reagentes, %	100	96	100	100	99	97	100	100	100		
Número de Permanganato		5,2	3,3								
Número Kappa		4,0									
Alvura A.D., %ISO	72,34	82,56	86,26	89,63	89,81	90,15	88,32	88,99	90,01		
Reversão de Alvura O.D., %ISO		81,46		87,08	87,72	88,95	84,84	86,20	88,13		
Viscosidade, cP		16,9		16,0	14,4	13,1	15,1	14,7	14,6		

Tabela 4A - Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,20.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	D	E+P	D	P ₃	P ₆	P ₉	D ₂	D ₄	D ₆		
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Tempo, min.	30	60	180	120	120	120	180	180	180	180	
Temperatura, °C	60	70	70	90	90	90	70	70	70	70	
Fator Kappa	0,20										
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	20,3		10				2	4	6		
H ₂ O ₂ , kg/t		3		3	6	9					
NaOH, kg/t		9		4	4	4	0,7	1,1	1,4		
H ₂ SO ₄ , kg/t	1		2								
pH final	2,8	11,0	2,4	9,8	5,4	10,0	4,0	4,0	4,0		
Consumo de Reagentes, %	100	99	100	100	99,36	98,37	100	100	100		
Número de Permanganato		4,8	2,7								
Número Kappa		3,7									
Alvura A.D., %ISO	72,81	82,89	86,32	89,85	90,12	90,33	88,63	89,13	90,21		
Reversão de Alvura O.D., %ISO		81,99		87,32	88,02	89,18	85,15	86,34	88,33		
Viscosidade, cP		16,3		15,1	14,0	12,9	14,7	14,5	14,3		

Tabela 5A - Condições e resultados para a amostra com fator kappa de 0,22.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	D	E+P	D	P ₃	P ₆	P ₉	D ₂	D ₄	D ₆		
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Tempo, min.	30	60	180	120	120	120	180	180	180	180	
Temperatura, °C	60	70	70	90	90	90	70	70	70	70	
Fator Kappa	0,22										
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	22,33		10				2	4	6		
H ₂ O ₂ , kg/t		3		3	6	9					
NaOH, kg/t		10		4	3,5	3,5	0,7	1	1,2		
H ₂ SO ₄ , kg/t	3										
pH final	2,8	11,0	2,4	9,8	5,4	10,0	4,0	4,0	4,0		
Consumo de Reagentes, %	100	98	100	100	99	98	100	100	100		
Número de Permanganato		3,8	1,2								
Número Kappa		3,1									
Alvura A.D., %ISO	73,00	82,95	86,47	89,85	90,12	90,33	88,78	89,34	90,42		
Reversão de Alvura O.D., %ISO		82,25		87,44	88,16	89,40	85,30	86,55	88,54		
Viscosidade, cP		15,2		14,6	13,7	12,3	14,2	13,7	13,6		