

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

BÁRBARA BARONE PEREZ

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO ALCALINA COM PERÓXIDO
DE HIDROGÊNIO EM SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO
COM APLICAÇÃO DE BAIXO FATOR KAPPA**

Itapeva - SP
2011

BÁRBARA BARONE PEREZ

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO ALCALINA COM PERÓXIDO
DE HIDROGÊNIO EM SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO
COM APLICAÇÃO DE BAIXO FATOR KAPPA**

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 Ventorim
Co-Orientador: Prof. Dr. José Claudio Caraschi

Itapeva - SP
2011

Perez, Bárbara Barone

P438o Otimização da extração alcalina com peróxido de hidrogênio em seqüência de branqueamento com aplicação de baixo fator kappa / Bárbara Barone Perez – Itapeva, 2011
49 f.: il.

Trabalho de Graduação do Curso Engenharia Industrial
Madeira apresentado ao Campus Experimental de Itapeva –
UNESP, 2011

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim

Banca examinadora: Profª. Drª. Maria Angélica Martins Costa;

Profª. Msc. Juliana Esteves Fernandes

Inclui bibliografia

1. Polpa de madeira -- Branqueamento. 2. Celulose. 3. Peróxido de hidrogênio. I. Título. II. Itapeva - Curso de Engenharia Industrial Madeira.

CDD 676.12

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

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO ALCALINA COM PERÓXIDO
DE HIDROGÊNIO EM SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO
COM APLICAÇÃO DE BAIXO FATOR KAPPA**

BÁRBARA BARONE PEREZ

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO
COMO PARTE REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
GRADUADO 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. José Cláudio Caraschi
Orientador – Campus Experimental de Itapeva/UNESP

Prof^ª. Dr^ª. Glaucia Aparecida Plates
Campus Experimental de Itapeva/UNESP

Prof^ª. Msc. Juliana Esteves Fernandes
Campus Experimental de Itapeva/UNESP

Aos meus pais.
Ao meu irmão.
Àqueles que tenham interesse
ou apenas curiosidade para com o assunto.

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.

Ao meu orientador, Gustavo Ventorim, que mesmo estando tão longe estive o tempo todo comigo, e foi através da amizade que criamos durante esses anos que foi possível realizar esse trabalho a distância.

À Jaqueline Comelato e Tania Frigieri, não só pelos auxílios durante o trabalho, mas também pelos conselhos e incentivos.

Aos meus amigos Helder Kenzo Kondo e Fábio Piva Pellis, que sempre estiveram ao meu lado, formando uma base sólida a qual nos apoiamos.

Ao professor Dr. José Caraschi por me apoiar e aceitar a co-orientação do trabalho.

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

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

Ao Anderson Santos e Ivan Santos que muito me ajudaram durante execução do trabalho.

RESUMO

O novo mercado, focado na sustentabilidade e em outras questões ambientais, remete a inovações que busquem formas alternativas de produção. No setor de celulose e papel, reagentes de branqueamento alternativos são estudados, como exemplo, o peróxido de hidrogênio, na substituição parcial do dióxido de cloro, a fim de reduzir a formação de organoclorados. Neste contexto, o presente estudo analisou a carga de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no estágio de extração alcalina (estágio Ep) necessária para o branqueamento de uma polpa de celulose kraft de eucalipto, pré-deslignificada com oxigênio, para a obtenção de alvura equivalente a $90 \pm 0,5\%$ ISO, como também seu efeito na qualidade da polpa produzida. A polpa foi branqueada pela sequência D(Ep)DP, com a aplicação de fator kappa de 0,14 e foi variado o teor de peróxido de hidrogênio no estágio Ep em três, cinco, sete e nove quilogramas de reagente por tonelada de polpa absolutamente seca. O estágio P final foi otimizado com a utilização de seis, nove e doze quilogramas de peróxido de hidrogênio por tonelada de polpa absolutamente seca, para atingir a alvura requerida. A qualidade da polpa produzida foi analisada em função do número kappa, da alvura e da viscosidade. Os métodos foram realizados de acordo com os padrões estabelecidos pela norma TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*). O melhor resultado foi obtido através da sequência $D_0Ep(7)D_1P(6)$, que apresentou viscosidade de 19,9 cP, alvura de 89,6% ISO, consumo de 94,9 kg/t de reagentes e custo de reagentes de US\$28,15, pois apresentou polpa de melhor qualidade para um menor custo em relação às demais. Foi verificado que, quanto maior a quantidade de peróxido de hidrogênio na extração alcalina, menor é o número kappa e maior a quantidade de residual de peróxido de hidrogênio. Quanto maior a carga de H_2O_2 no estágio Ep, menor foi a necessidade de H_2O_2 no estágio P final, reduzindo os custos de branqueamento.

Palavras-chave: Polpa de madeira - Branqueamento. Celulose. Peróxido de Hidrogênio.

ABSTRACT

The new market, focused on sustainability and other environmental concerns, refers to innovations that seek alternative forms of production. In pulp and paper bleaching alternative reagents are studied, for example, hydrogen peroxide, in partial substitution of chlorine dioxide in order to reduce the formation of organochlorines. In this context, this study examined the burden of hydrogen peroxide (H_2O_2) on alkaline extraction stage (stage Ep) required for the bleaching of pulp with eucalyptus kraft pulp, pre-oxygen delignified to obtain equivalent brightness at $90 \pm 0.5\%$ ISO, as well as its effect on quality of pulp produced. The pulp was bleached by the sequence D(Ep)DP, with the application of factor kappa of 0.14 and varying the concentration of hydrogen peroxide in Ep stage three, five, seven and nine kilograms of reagent per ton of pulp absolutely drought. The final P stage was optimized with the use of six, nine and twelve pounds of hydrogen peroxide per ton of absolutely dry pulp to achieve the required brightness. The quality of the pulp produced was analyzed based on the kappa number, the brightness and the viscosity. The methods were performed according to standards set by the standard TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry). The best result was obtained using the following $D_0Ep(7)D_1P(6)$, which showed a viscosity of 19.9 cP, 89.6% ISO brightness, consumption of 94.9 kg / t of reagents and reagent costs of US\$ 28.15, because it showed better pulp quality for a lower cost compared to the others. It was found that the greater the amount of hydrogen peroxide in alkaline extraction, the lower the kappa number and increased the amount of residual hydrogen peroxide. The higher the charge of hydrogen peroxide in Ep stage, the lower the need for hydrogen peroxide in the final P stage, reducing the cost of bleaching.

Keywords: Pulp of wood – Whiteness. Cellulose. Hydrogen peroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processo de branqueamento.....	25
Figura 2. Número kappa em função da dosagem de H_2O_2 no estágio Ep.....	30
Figura 3. Viscosidade em extração alcalina com diferentes teores de H_2O_2	32
Figura 4. Gráfico comparativo de viscosidades nos estágios com uso de H_2O_2	33
Figura 5. Gráfico com valores das alvuras em cada estágio, para condição A.	35
Figura 6. Gráfico com valores das alvuras em cada estágio, para condição B.	36
Figura 7. Gráfico com valores das alvuras em cada estágio, para condição C.	36
Figura 8. Gráfico com valores das alvuras em cada estágio, para condição D.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Notação dos estágios de branqueamento.	17
Tabela 2. Características da polpa amostrada após pré-O ₂	24
Tabela 3. Dosagens dos reagentes utilizados no branqueamento da polpa.	24
Tabela 4. Condições constantes de operação das sequências de branqueamento..	26
Tabela 5. Custos dos reagentes utilizados no branqueamento de polpas.	29
Tabela 6. Quantidade de reagente consumido em cada estágio, para condição A...	34
Tabela 7. Quantidade de reagente consumido em cada estágio, para condição B...	34
Tabela 8. Quantidade de reagente consumido em cada estágio, para condição C. .	34
Tabela 9. Quantidade de reagente consumido em cada estágio, para condição D. .	34
Tabela 10. Quantidade de reagentes aplicados, considerados como Cl ₂	38
Tabela 11. Custos das sequências que obtiveram 90+/-0,5%ISO de alvura.....	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Branqueamento	15
3.1.1. Sequencias de branqueamento	16
3.1.2. Estágios do branqueamento	18
3.2. Extração alcalina	19
3.3. Viscosidade	21
3.4. Alvura	22
3.5. Número kappa	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Materiais	24
4.2. Métodos de branqueamento	24
4.2.1. Desdesignificação com dióxido de cloro (D_0)	26
4.2.2. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E_p)	26
4.2.3. Branqueamento com dióxido de cloro (D_1)	27
4.2.4. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)	27
4.3. Métodos de análise da polpa	28
4.4. Custos para branqueamento	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Número kappa	30
5.2. Viscosidade	31
5.3. Alvura	35
5.4. Reagente consumido	37
5.5. Custo para branqueamento	38
6. CONCLUSÃO	40
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
APÊNDICE – A	45

1. INTRODUÇÃO

As indústrias atuais têm buscado adaptação no mercado, de forma a serem cada vez mais competitivas, sejam pela automação de seus processos, exigências de mão de obra qualificada ou ainda pelo cumprimento das leis ambientais, que tem sido um ponto crucial devido ao novo perfil dos novos consumidores que estão valorizando produtos que geram o mínimo impacto ambiental.

A frequente pressão ambiental sobre os produtos de mercado, principalmente aqueles que envolvem reagentes químicos durante o processo de obtenção, pretende reduzir o consumo desses reagentes para que, conseqüentemente, reduza-se o impacto ambiental que podem causar.

O branqueamento da polpa celulósica segue as exigências de mercado, ou seja, é realizado para obtenção de polpas de alvuras pré-estabelecidas, removendo da polpa substâncias que absorvem luz, como lignina, ou modificando alguns componentes da polpa não-branqueada, os cromóforos, considerando a redução de custos, consumo de reagentes e a degradação por perda de viscosidade.

Para branqueamento de polpas celulósicas existem processos convencionais que utilizam reagentes químicos a base de cloro em várias etapas, que geram como resíduos substâncias organocloradas, que são substâncias tóxicas formadas por compostos químicos orgânicos, descartados junto da água residuária, e que, por sua vez, representam um dos principais problemas ambientais do setor de papel e celulose, afora o alto custo para o tratamento dos efluentes.

Métodos como TCF (*Totally Chlorine Free*/Totalmente Livre de Cloro), que vem a ser totalmente livre de cloro, e ECF (*Elementary Chlorine Free*/Livre de Cloro Elementar), baseado na utilização de dióxido de cloro, ou seja, totalmente livre de cloro molecular, vem sendo estudados a fim de diminuir drasticamente o consumo de cloro, entretanto, o primeiro citado apresenta alto custo de implantação e processo, tendo sido pouco aplicado, diferente do processo ECF.

De acordo com a USEPA (*United States Environmental Protection Agency*/Agência de Proteção Ambiental dos USA), o processo ECF não isenta, mas reduz a formação de organoclorados, que são gerados através da reação do cloro com compostos orgânicos resultando em um novo composto muito estável e lentamente degradável, além de dioxinas da água residual. Esses compostos organoclorados são insolúveis em água e, por sua vez, acumulam-se nas gorduras,

de forma que, no organismo humano, esses compostos se acumulam no tecido gorduroso e não podem ser eliminados.

São inúmeras as pesquisas nessa área, buscando polpas branqueadas de boa qualidade, com o menor impacto ambiental, baixo custo e alvuras em torno de 90% ISO (valor considerado para alvuras de mercado nobre para papéis de imprimir e escrever).

Uma alternativa para alcançar alvuras elevadas exige a presença de fortes reagentes durante o branqueamento, assim como o oxigênio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio; variando entre si pelo custo de utilização e obtenção do reagente, assim como rendimento e viscosidade que proporcionam.

Com ênfase nos aspectos ambientais, o dióxido de cloro é o único reagente citado que causa dano ao meio ambiente, sendo que o oxigênio, o peróxido de hidrogênio e o ozônio não são agressivos, pois não geram substâncias poluidoras.

Nessas condições, muitos estudos estão sendo desenvolvidos, principalmente na utilização de peróxido de hidrogênio que, além de apresentar grande reatividade, sendo inferior apenas ao flúor, sua decomposição gera como produto água e oxigênio, o que o torna extremamente versátil (MATTOS *et al.*, 2003).

Foi comprovado que a utilização de peróxido de hidrogênio em sequências de branqueamento de polpa química reduz sensivelmente o teor de dióxido de cloro, o que acarreta a queda na geração de compostos organoclorados. Entretanto, o uso de peróxido de hidrogênio aumenta severamente o custo da sequência, exigindo correta ponderação do teor desse reagente quando utilizado (COLODETTE, 1981).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi, a partir da otimização do estágio Ep, com aumento nos teores de peróxido de hidrogênio durante a extração e com a utilização de baixo fator kappa, seguindo a sequência típica $D_0(Ep)D_1P$, obter polpa com alvura aceitável (cerca de $90 \pm 0,5\%$ ISO), reduzindo ao máximo a utilização de dióxido de cloro, procurando obter alto grau de eficiência e eficácia, considerando o custo dos reagentes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Branqueamento

O branqueamento da polpa celulósica tem por objetivos branquear e limpar a polpa através da remoção de substâncias que absorvem luz, preocupando-se com a mínima danificação química e mecânica das fibras, formação de grupos carbonilas e perda de rendimento, além do mínimo custo e principalmente, a redução dos impactos ambientais.

Essas estruturas cromóforas (substâncias que absorvem luz), responsáveis pela coloração, se originam da lignina, de ácidos hexenurônicos, íons metálicos e extrativos (COLODETTE, 2002).

Considerando-se a lignina, quando em uma polpa química, sabe-se que seu teor é baixo, de forma que, para alcançar alvuras elevadas (em torno de 90% ISO), é mais viável que seja feita a sua remoção, diferente quando em polpas mecânicas, em que toda a lignina continua presente, sendo, nesse caso, mais interessante que a lignina seja modificada apenas, chegando a, no máximo, 70% ISO de alvura.

Tratando-se, portanto, de uma polpa química, o branqueamento nada mais é do que a continuação do cozimento, ocorrendo por oxidação, em que os agentes alvejantes oxidam os grupos cromóforos (DENCE; REEVE, 1996).

Méndez e Área (2009) explicam que o processo de branqueamento faz com que os compostos que absorvem luz sejam removidos, permitindo o reflexo de mais luz.

Esta remoção de cromóforos pode ser realizada pelo método convencional, ECF ou TCF; o primeiro processo é baseado na utilização do cloro como principal agente branqueador, o segundo é livre de cloro elementar, sendo utilizado um reagente substitutivo, como o dióxido de cloro, que tem reduzida formação de compostos organoclorados (AOX - *Absorbable organic halides*), dissolvidos nos filtrados, mas que apresenta certo risco ambiental. (MIELE, 2007).

O ECF, segundo o mesmo autor, utiliza cloro molecular enquanto o TCF é totalmente livre de qualquer composto clorado. Para Mieli (2007), o processo ECF ganhou grande aceitação na América do Norte e está sendo amplamente aplicado, em contrapartida ao TCF, que não ganhou força de mercado devido, principalmente, ao seu alto custo, pois as tecnologias existentes ainda são extremamente caras, e a qualidade da polpa inferior à branqueada pelo método ECF.

O método TCF apresenta como vantagem apenas em relação à formação de AOX, que por ser uma quantidade extremamente baixa, se torna desprezível, sobretudo em comparação aos outros métodos citados; como no caso de sequências ECF, onde se encontra uma pequena quantidade que provém da reação intermediária do ClO_2 , que formará ácido hipocloroso e outros compostos, que seguido da interação com materiais orgânicos, resulta em material clorado.

Porém, para Santos e Manfredi (1999), pode-se reduzir significativamente a geração de AOX em métodos ECF com a adição de peróxido de hidrogênio, além de reduzir também a demanda de dióxido de cloro no processo.

Para Dence e Reeve (1996), um branqueamento pode ou não ser eficaz dependendo do grau de remoção ou modificação da lignina, e sua eficiência é expressa de acordo com a quantidade de reagente consumido por unidade de lignina removida; enquanto os reagentes de branqueamento têm sua eficiência e eficácia dependentes da espécie da madeira, do processo de polpação e das condições do branqueamento.

Tem sido destacado o uso de reagentes alternativos para realização do branqueamento de polpas, buscando a redução do consumo de compostos clorados, como o peróxido de hidrogênio. O esforço para aplicação do peróxido de hidrogênio tem se tornado comum devido, principalmente, aos fatores ambientais; as cobranças de mercado e pressões ambientais na indústria de celulose (SANTOS; MANFREDI, 1999).

Partindo desse pressuposto, seria viável a substituição parcial do dióxido de cloro por teores mais elevados de peróxido de hidrogênio, a partir da diminuição do fator kappa inicial, pois Tessier e Savoie (2000, citados por Ventorim, 2004) afirmam que equações baseadas no fator kappa e temperatura permitem antecipadamente indicar o consumo médio de dióxido de cloro para alcançar valores desejados de numero kappa e alvura. Assim, quanto menor for o fator kappa, menor também será o teor de dióxido de cloro utilizado no estágio.

3.1.1. Sequências de branqueamento

Para cada método de branqueamento existem diversas sequências a serem seguidas, e sua seleção procede de acordo com a finalidade do uso da polpa branqueada (impressão, embalagem, uso industrial, higiênico, dissolução ou outras),

a alvura objetivo, o processo de polpação (mecânico, sulfato, semi-química e outras), o tipo de material fibroso, ao número kappa da polpa marrom e as restrições protecionistas ambientais.

A sequência de branqueamento mais utilizada, que segue o método ECF, é OD(Ep)D, que pode ser acompanhada pela Tabela 1, onde são apresentadas todas as notações dos estágios de branqueamento.

Tabela 1. Notação dos estágios de branqueamento.

Estágio	Notação	Reagente
Cloração	C	Cloro (Cl_2) gasoso ou água de cloro
Cloração – Dioxidação (Adição seqüencial)	D/C C/D	Cloro (Cl_2) seguido de dióxido de cloro (ClO_2) sem lavagem intermediária
Cloração – Dioxidação (Adição simultânea)	(D+C)	Mistura de cloro (Cl_2) e dióxido de cloro (ClO_2)
Extração alcalina	E	Solução de hidróxido de sódio (NaOH)
Extração alcalina com oxigênio	E_0	Hidróxido de sódio (NaOH) e oxigênio (O_2)
Extração alcalina com hipoclorito	E_H	Hidróxido de sódio (NaOH) e hipoclorito de sódio (NaClO)
Extração alcalina com peróxido	E_P	Hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
Hipoclorito	H	Hipoclorito de sódio (NaClO) ou de cálcio $\text{Ca}(\text{ClO})_2$
Dióxido	D	Solução aquosa de dióxido de cloro (ClO_2)
Peróxido	P	Solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
Oxigênio (pré- branqueamento)	O	Gás oxigênio (O_2) e hidróxido de sódio (NaOH)
Ozônio	Z	Gás ozônio (O_3) (2-15% em oxigênio)
Dióxido de cloro/ozônio	DZ	Dióxido de cloro seguido de ozônio sem lavagem intermediária
Lavagem ácida	A	Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

FONTE: COLODETTE, 2002

Porém, segundo Colodette *et al.* (2006), adicionar ao final da sequência um estágio de peróxido de hidrogênio ocasiona uma melhora significativa em relação à alvura final, seja em valores ou em estabilidade da reversão de alvura, e dessa forma, surge a sequência OD(Ep)DP.

3.1.2. Estágios do branqueamento

De acordo com a sequência OD(Ep)DP, o primeiro estágio a ocorrer é a pré-deslignificação com oxigênio.

Com embasamento ambiental e a redução do consumo de outros agentes de branqueamento, a pré-deslignificação com oxigênio após a polpação Kraft vem sendo muito utilizada (SALVADOR *et al.*, 2000); afim de remover a lignina residual, que se torna solúvel em condições alcalinas.

O próximo estágio da sequência ocorre através da oxidação da lignina pela adição de dióxido de cloro, que, segundo Ventorim (2009), substitui o cloro, de forma a reduzir formação de compostos organoclorados, além de apresentar maior seletividade no processo, evitando a degradação dos carboidratos; e no primeiro momento, o dióxido de cloro acaba por diminuir a toxidez do efluente.

Entretanto, o dióxido de cloro não vem a ser completamente seletivo, ou seja, suas reações de oxidação não se limitam à lignina, mas se abrangem a celulose. Por essa razão, o excesso de dióxido de cloro pode causar séria degradação da polpa (NAVARRO, 2004).

Dessa forma, Suess *et al.* (1999) diz que, a quantidade de dióxido utilizada deve ser dominante apenas no primeiro estágio, sendo mantida baixa nos consequentes, obtendo assim, níveis baixos de organoclorados formados.

Segundo Eiras (2002), o estágio com utilização de dióxido de cloro deve ocorrer em dois momentos do branqueamento, acrescentando no intermédio desses, uma extração alcalina, para que a alvura seja mantida alta e estável.

Sequencialmente realiza-se a extração alcalina com peróxido de hidrogênio, que, como forte agente oxidante, promove a remoção parcial da lignina e alvejamento químico da polpa, através da transformação de grupos cromóforos em grupos carboxílicos incolores (DENCE; REEVE, 1996).

Ao final de todo o processo, Rosenau *et al.* (2007) afirma que a utilização de peróxido de hidrogênio como último estágio da sequência, torna-se apropriada devido, não somente por reagir com grupos cromóforos residuais dos estágios anteriores, extraindo-os, mas também, por manter estável a alvura da polpa branqueada.

3.2. Extração alcalina

A extração alcalina durante o branqueamento de polpa celulósica tem por objetivo remover os componentes coloridos da pasta, que em soluções alcalinas e mornas, se tornam solúveis (ELIAS, 2007).

Durante a extração alcalina, momento em que pode ocorrer também o alveamento da polpa, pode-se valer do peróxido de hidrogênio como agente oxidante, de forma que no meio alcalino esse reagente se torna muito eficiente, ou seja, enquanto o hidróxido de sódio remove a lignina degradada, por isso o nome extração alcalina, a presença de peróxido de hidrogênio permite o branqueamento da polpa, ocorrendo, dessa forma, dois mecanismos em um mesmo momento, de modo a aperfeiçoar o estágio (VENTORIM, 2010).

Colodette (1981) afirma que se valer do peróxido de hidrogênio durante o estágio de extração alcalina é uma proposta viável economicamente, uma vez que o custo desse reagente restringe sua aplicação em polpas químicas.

O aumento sensível do uso de peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas químicas não se limita apenas às restrições ambientais e facilidade de utilização. A utilização desse reagente permite um ganho significativo na alvura da polpa. Recentemente tem-se desenvolvido o uso do peróxido de hidrogênio na designificação com oxigênio (OP), em alta temperatura (Phot), pressurizado (PO) e catalizado (Pcat) (DENCE; REEVE, 1996).

De acordo com Fengel e Wegener (1989, citados por Francisco, 2009), o peróxido de hidrogênio se decompõe em ânions HOO^- , que reagem preferencialmente com a lignina, e com radicais muito reativos, como hidroxila, hidroperoxila e íon peróxido que, apesar de também estarem envolvidos nas reações de branqueamento, além da lignina, esses radicais acabam por reagir com a celulose, degradando os carboidratos.

O peróxido de hidrogênio é utilizado como substituto parcial de reagentes clorados de branqueamento e, para Paiva e Colodette (1992), em polpas Kraft de eucalipto, o uso desse reagente durante a extração alcalina apresenta vantagens na alvura final, na cor e no teor de organoclorados formados, porém, seu efeito é negativo no quesito viscosidade.

Quando se opta pelo uso de peróxido de hidrogênio para remoção da lignina, é necessário o controle rigoroso da temperatura, do pH, da concentração do álcali utilizado, geralmente, hidróxido de sódio e da consistência da polpa (VENTORIM, 2010).

A temperatura auxilia a entrada do hidróxido de sódio no interior das fibras enquanto ocorre a expulsão da lignina dissolvida. Quanto maior a temperatura, mais rápido ocorre tal transferência, porém, para temperatura acima de cerca de 70°C, hemiceluloses iniciam seu processo de dissolução, causando decréscimo no rendimento.

Além desse fator, segundo Colodette (1981), a dissociação do peróxido de hidrogênio é aumentada com o aumento da temperatura, que deve ser controlada, e determinada de acordo com o tipo de polpa e estágio em que será utilizado, pois, em contrapartida, temperaturas elevadas causam a decomposição do peróxido de hidrogênio.

Segundo Navarro (2004), quanto mais alto for o pH, maior a quantidade de lignina removida, devendo estar em torno de 10,8 a 12,2, de modo que valores abaixo do mínimo são insuficientes e acima do máximo são excedentes.

Esses valores de pH se devem à concentração dos íons peridróxidos formados na dissociação do peróxido de hidrogênio. PH muito elevado faz com que ocorra a formação excessiva desse íon, provocando sua decomposição por meio de reação irreversível, e considerando que a faixa mínima de ativação do mesmo é em torno de pH=9,0 (COLODETTE, 1981).

A concentração do álcali, ou seja, a quantidade que será utilizada do mesmo representa grande importância nas propriedades de resistência da polpa; para utilização de soda como álcali, a quantidade a ser aplicada varia de 0,5% e 5,0% da massa de pasta seca, sendo que, devido à consistência da polpa ser relativamente alta, de 10% a 14%, a concentração de álcali se torna elevada, acelerando a penetração (COLODETTE, 1981).

Sendo a definição de consistência, dada por Ventrorm (2010), o teor percentual de polpa seca relativo à massa total de solução e polpa, diferindo em faixas que variam, de 0,5% a 15% ou mais, opta-se por utilização de consistência considerada média, cerca de 10%, quando da realização da extração alcalina. Uma explicação plausível para essa escolha é devido ao conseqüente aumento da concentração de álcali no licor, acelerando a penetração; entretanto, o aumento

gradativo da consistência gera dificuldade para homogeneização da polpa com o licor, exigindo a utilização de equipamentos específicos para afofar a polpa, encarecendo o processo.

Embora o afofamento possa ser realizado manualmente, tal ação pode impedir que o reagente tenha acesso a toda a amostra, realizando um branqueamento não uniforme.

Além de permitir o aumento da concentração de álcali no licor e, conseqüentemente, a concentração dos íons peridróxidos, resultando em ganhos na alvura; consistências nessa faixa média acabam por gerar economia de energia durante do processo.

A decomposição do peróxido de hidrogênio não controlada pode causar reversão de alvura, principalmente devido a presença de impurezas metálicas, para tanto, pode-se valer de compostos como silicato de sódio, sulfato de magnésio e agentes quelantes como EDTA - ácido etilenodiaminatetracético (NAVARRO, 2004); porém isso se torna desnecessário para polpas químicas, por apresentarem baixo teor de íons metálicos.

Dence e Reeve (1996) afirmam que um fator relevante do uso dos peróxidos na extração alcalina é a preocupação com a quantidade de peróxido residual no final do tratamento, que de fato, pode ser desprezível, já que a pasta sofrerá posteriores oxidações em outros estágios.

Igualmente, Siqueira e Silva Filho (2003) reforçam que, no estágio em que ocorre extração alcalina com peróxido de hidrogênio geralmente há ausência de residual, já que existe uma grande quantidade de lignina no meio e por isso, deve-se evitar a presença de água com contaminantes orgânicos, metálicos ou resíduos de outros estágios de branqueamento.

3.3. Viscosidade

Durante o branqueamento da polpa pode ocorrer a fragmentação e conseqüente degradação da celulose e de outros componentes, diminuindo o seu rendimento e influenciando na resistência do papel que será formado.

Para determinação do grau de degradação da celulose, que é um carboidrato, determina-se o comprimento médio das moléculas de celulose. Tal determinação é feita através da dissolução da polpa em um solvente de celulose seguida da

medição da viscosidade dessa solução, obtendo-se o comprimento médio da cadeia de celulose (DENCE; REEVE, 1996).

Smook (1997) diz que quando a viscosidade vai abaixo de certo nível, verifica-se que as cadeias de celulose apresentam-se mais curtas, ou seja, mais degradadas. Dessa forma, a viscosidade é utilizada para determinação da degradação das cadeias de celulose, durante a polpação ou branqueamento.

Com relação a perdas de viscosidade, um fator que está diretamente ligado é a realização de branqueamento com temperaturas muito elevadas, devido a quebra de cadeias (SUESS *et al.*, 2001).

3.4. Alvura

O conceito de alvura é atribuído aquilo que apresenta elevada brancura, a qual pode ser determinada, através da medição da refletância difusa da luz, na porção azul do espectro (457nm), no mesmo comprimento de onda determinado, comparado à medida padrão de alvura de aproximadamente 100%, geralmente o óxido de magnésio (SILVA; SAMPAIO, 2007).

O mercado atual tem exigido alvuras em torno de 90% ISO e, para Suess *et al.*, (2001), deve-se respeitar os níveis de alvura muito altos, pois esses resultam na instabilidade da alvura; isso pode ser obtido evitando condições agressivas de branqueamento, o que aumentará a estabilidade da alvura, permitindo que a mesma não sofra amarelecimento.

3.5. Número kappa

A definição dada pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1988) é o número kappa resultado da quantidade, em mililitros, de solução de permanganato 0,1N consumido por um grama de polpa absolutamente seca, sob condições pré-definidas e corrigidas, para um consumo relativo de 50% de permanganato.

Através do número kappa é possível estimar o grau de deslignificação da polpa, além de permitir a quantificação da carga de químicos a ser aplicada no branqueamento (JERÔNIMO, 1997).

O número kappa demonstra sua importância não só quando em polpas branqueadas, mas também em polpas marrons. Além de outros fatores, a

composição da polpa marrom, em relação ao conteúdo de ácidos hexenurônicos e lignina, depende diretamente do número kappa da polpa, assim como o grau de alvura, que se torna menor com o aumento do número kappa da polpa marrom, além da viscosidade, que apresenta correlação positiva, se tornando maior com o aumento do número kappa. (VENTORIM *et al.*, 2006).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para realização do trabalho utilizou-se polpa kraft de eucalipto pré-designificada com oxigênio, doadas pela empresa FRIBIA, unidade Jacareí, da linha de fibras B. As características da polpa estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2. Características da polpa amostrada após pré-O2.

<i>Número Kappa</i>	<i>Alvura, %ISO</i>	<i>Viscosidade, cP</i>
12,1	56,3	33

4.2. Métodos de branqueamento

Para branqueamento da polpa utilizou-se a sequência D(Ep)DP, variando as quantidades de peróxido utilizadas, tanto na extração quanto no estágio final. O valor do fator kappa para D₀ utilizado foi de 0,14.

A Tabela 3 apresenta as variações dos reagentes utilizados, de forma que todas as quantidades foram calculadas a partir da massa absolutamente seco da amostra a ser branqueada, sendo necessário conhecimento da concentração dos reagentes para fins de cálculos.

Tabela 3. Dosagens dos reagentes utilizados no branqueamento da polpa.

<i>Dosagens de Reagentes</i>	<i>D₀</i>	<i>Ep</i>	<i>D₁</i>	<i>P</i>
H ₂ O ₂ , kg/t	-	3/5/7/9	-	6/9/12
O ₂ , kg/t	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	12,0	-	8
H ₂ SO ₄ , kg/t	6,0	-	1,0	-
ClO ₂ , c/ Cl ₂ kg/t	Fk=0,14	-	10,0	-

A Figura 1 mostra um fluxograma do processo de branqueamento, indicando as sequências das atividades. É possível verificar com clareza a variação no teor do reagente, tanto no estágio Ep e quanto no estágio P final, como foi mostrado na Tabela 3.

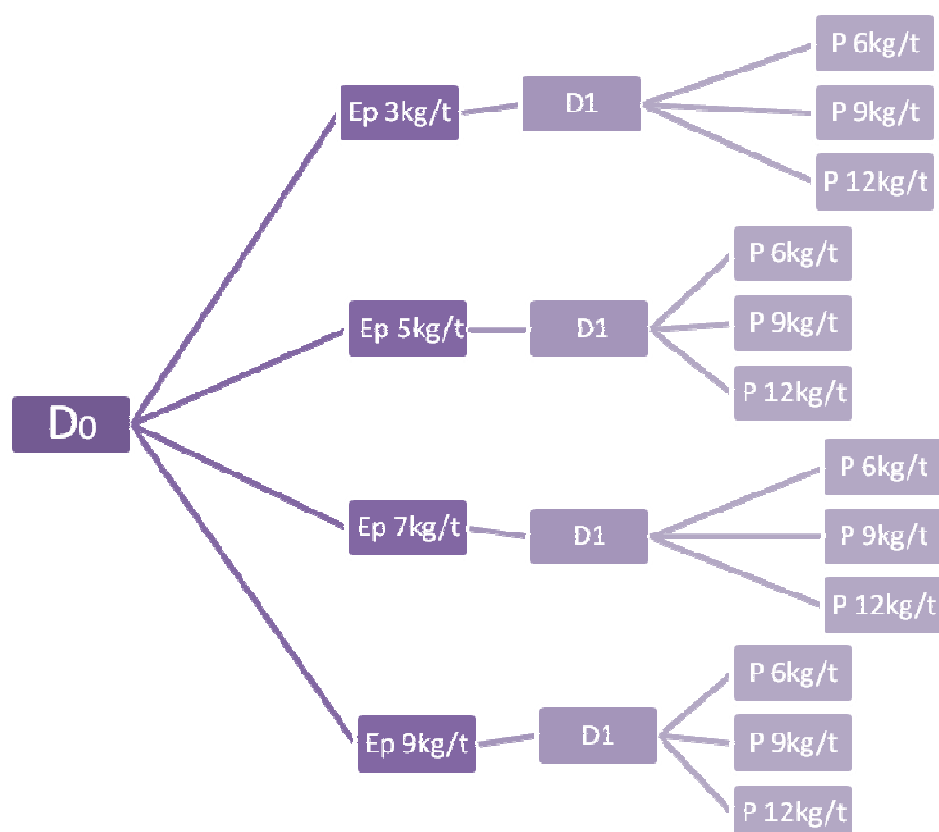


Figura 1. Fluxograma do processo de branqueamento.

Portanto, conforme observado na Figura 1, no estágio que segue D₀ foi feita a primeira variação, de modo que a polpa foi repartida em quatro partes iguais para quatro diferentes dosagens de peróxido. Essas partes seguiram para o estágio D₁ sem modificações; e somente no ultimo estágio P é que cada uma das quatro partes inicialmente separadas é que foi novamente dividida em mais três partes para três novas diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio, o que indica que, inicialmente tínhamos uma única amostra que no final se transformou em 12 diferentes amostras.

A simulação foi realizada no laboratório de Celulose e Papel de modo que se seguiram as condições constantes de operação dispostas na Tabela 4 e alterações apenas nas dosagens dos reagentes como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 4. Condições constantes de operação das sequências de branqueamento.

Estágio	Consistência, %	Temperatura, °C	Tempo, min
D₀	10	60	30
(E+P)	10	70	60
D₁	10	70	180
P	10	95	120

4.2.1. Deslignificação com dióxido de cloro (D₀)

Para realizar a deslignificação com dióxido de cloro, adicionou-se 450g absolutamente secas de polpa em um saco de polietileno muito bem vedado, juntamente com a quantidade de reagente (ClO₂) obtida através do fator kappa inicial, que será descrito posteriormente, água e ácido sulfúrico (H₂SO₄). Todos esses compostos juntos formam o licor de branqueamento, que depois de misturado manualmente à polpa, todo o material foi levado a um forno microondas até que a temperatura aproximou-se da temperatura do banho, onde permaneceu em tempo e temperatura pré-estabelecidos.

Após reação no banho, a polpa foi removida do saco plástico e transferida para um saco de tecido devido à necessidade de recolhimento de uma amostra do líquido residual, para análise do pH e do residual de dióxido de cloro, e facilitar a lavagem da polpa, que deve ser feita com o equivalente a 9m³ de água por tonelada de polpa absolutamente seca, ou seja, 2,7 litros de água.

Com a polpa lavada foram feitas duas folhinhas para medição de alvura e viscosidade, com 5g absolutamente seca para cada folha, como segue na norma TAPPI 205.

4.2.2. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (Ep)

Nessa etapa, a polpa provinda do estágio anterior foi dividida em quatro partes iguais, cada uma com 100g de polpa absolutamente secas, e assim como todas as etapas que seguem, as polpas foram armazenadas em sacos de polietileno. A essas amostras, foram adicionadas diferentes quantidades de

reagentes, de forma que nesse momento houve variação das quantidades de peróxido de hidrogênio. Juntamente com o H_2O_2 , adicionou-se água e hidróxido de sódio (NaOH); todos os compostos foram incorporados à polpa misturando-se manualmente.

Seguindo o mesmo procedimento, a polpa foi enviada ao forno de microondas até alcançar temperatura desejada e em seguida ao banho-maria por tempo e temperatura pré-estabelecidos. Ao final da reação, removeu-se uma amostra de licor residual para análise de pH e residual peróxido de hidrogênio, seguido da lavagem da polpa com o equivalente a 9m^3 de água por tonelada de polpa absolutamente seca, ou seja, 900 mililitros de água.

Com a polpa lavada, primeiramente fez-se o teste para obtenção do número kappa, a partir da norma TAPPI 236, e em seguida, foram feitas duas folhinhas para medição de alvura e viscosidade, com 5g absolutamente seca para cada folha, como segue na norma TAPPI 205.

4.2.3. Branqueamento com dióxido de cloro (D_1)

O estágio de branqueamento com dióxido foi realizado nas quatro amostras anteriores, em sacos de polietileno, porém utilizando 70g absolutamente secas, adicionando-se nas mesmas ClO_2 , H_2O e H_2SO_4 . Foi feita a mistura manual e o pré-aquecimento em forno microondas, então o material foi levado ao banho-maria por tempo e temperatura já estabelecidos.

Ao final da reação, da polpa foi removido o licor residual para análise de pH e residual de dióxido de cloro, seguido da lavagem da polpa com o equivalente a 9m^3 de água por tonelada de polpa absolutamente seca, ou seja, 630 mililitros de água.

Com a polpa lavada foram feitas duas folhinhas para medição de alvura e viscosidade, com 5g absolutamente seca para cada folha, como segue na norma TAPPI referente.

4.2.4. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)

Nessa etapa as quatro amostras provindas do estágio anterior foram, cada uma delas dividida em mais três sacos de polietileno, resultando em 12 amostras, de 16,5 g absolutamente secas, que no final do processo apresentarão 12 folhinhas

com diferentes resultados. A essas 12 amostras foi adicionado H_2O_2 , H_2O e $NaOH$, tendo sido misturados manualmente e o material enviado ao microondas, ficando em seguida em banho por tempo e temperatura pré-estabelecidos.

Ao final da reação, faz-se a extração de uma amostra de licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio, seguido da lavagem da polpa com o equivalente a $9m^3$ de água por tonelada de polpa absolutamente seca, ou seja, 150 mililitros de água.

Com a polpa lavada foram feitas duas folhinhas para medição de alvura e viscosidade, com 5g absolutamente seca para cada folha, como segue na norma TAPPI referente.

4.3. Métodos de análise da polpa

Para análise da polpa seguiu-se a norma TAPPI, sendo que, para resultados de número kappa seguiu-se a TAPPI – 236, para confecção das folhinhas a TAPPI – 205, para alvura a TAPPI – 525 e para realizar teste de viscosidade a TAPPI – 230.

Para analisar os licores residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, o método utilizado foi aquele descrito por Kraft (1967).

4.4. Custos para branqueamento

A fim de determinar a viabilidade econômica dos processos testados foi feito o calculo do custo para branquear a polpa, mas somente nas situações em que a alvura no estágio final alcançou 90+/- 0,5%ISO.

O calculo foi baseado nas dosagens dos reagentes utilizados, em kg/t, em relação ao preço dos mesmos, em US\$/kg. Os preços estão apresentados na Tabela 5.

Somando os custos dos reagentes nos estágios individuais da sequência utilizada (D_0EpD_1P), foi possível definir o custo total da sequência toda.

Tabela 5. Custos dos reagentes utilizados no branqueamento de polpas.

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por conveniência em obter um comparativo entre as variações dos teores de peróxido de hidrogênio durante a extração alcalina, os resultados serão apresentados em diferentes tópicos, conforme os testes realizados, como número kappa, viscosidade, alvura, reagente consumido e custos do branqueamento.

5.1. Número kappa

Tanto para polpa inicial, com pré-O₂, como durante todas as variações da extração alcalina foi medido o numero kappa e os resultados plotados no gráfico da Figura 2.

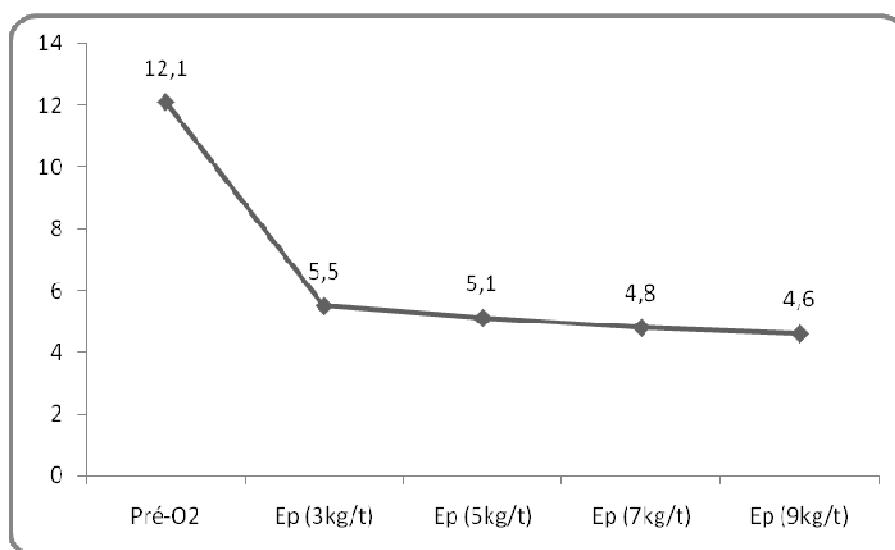


Figura 2. Número kappa em função da dosagem de H₂O₂ no estágio Ep.

Conforme verificado na Figura 2, os valores do numero kappa tendem a diminuir conforme aumento da carga de peróxido de hidrogênio.

Ventorim (2004) afirma que a natureza química da polpa pode ser definida pelo numero kappa, que de modo geral, é composto de ácidos hexenurônicos (HexA's) e, em valores significativos, de lignina.

A partir dessa afirmativa e analisando o gráfico da Figura 2, o decréscimo do número kappa pode ser explicado pela diminuição no teor de lignina presente na polpa, e consequentemente, o quão branca ela se apresenta.

Entretanto, segundo o mesmo autor, no branqueamento alcalino, tanto com peróxido de hidrogênio quanto com oxigênio, não há reação com os ácidos hexenurônicos, embora em soluções alcalinas muito fortes e em altas temperaturas esses ácidos possam sofrer decomposição lenta.

Por conseguinte, nota-se que entre os valores do número kappa para diferentes teores de peróxido de hidrogênio, a variação é ínfima, o que leva a crer que por mais que a carga do peróxido de hidrogênio seja aumentada o valor referente ao número kappa permanecerá constante. Tal constatação se dá, pois, a extração alcalina é responsável apenas por solubilizar a lignina que já foi degradada em estágio anterior.

Então, como entre o estágio de pré-deslignificação com oxigênio e extração alcalina, a polpa passou por processo de branqueamento com dióxido de cloro, admitido por baixo fator kappa, é esse estágio o maior responsável pela ampla queda do número kappa, posto que o dióxido de cloro seja um agente oxidante de alta seletividade da lignina, enquanto os peróxidos removem pouca lignina, já que sua função principal é o alvejamento da polpa (NAVARRO, 2004).

5.2. Viscosidade

O ensaio de viscosidade foi realizado em folhas preparadas a partir das polpas que passaram pelos estágios baseados na utilização de peróxido de hidrogênio, além da polpa inicial com pré-O₂.

Na figura 3, o gráfico presente indica os valores das viscosidades provindas das polpas que passaram pela extração alcalina (Ep).

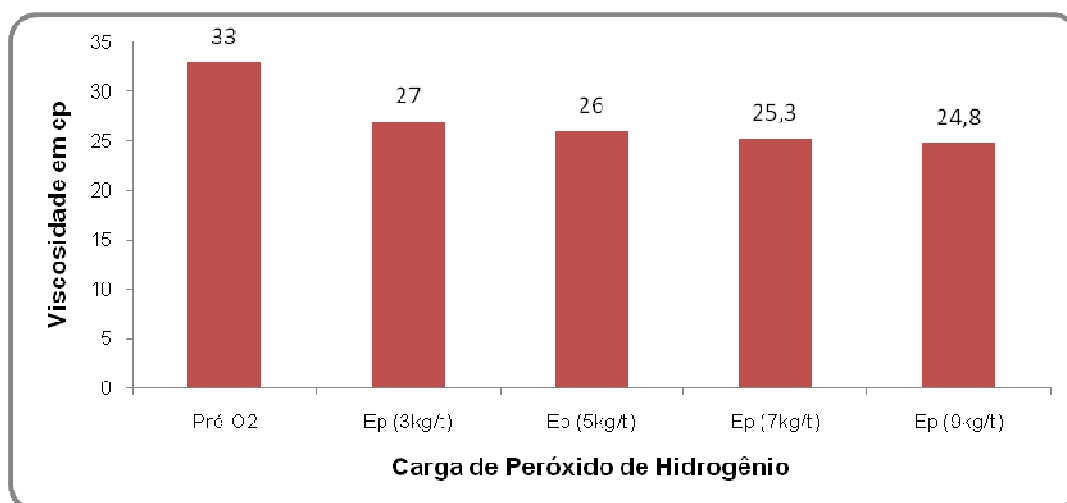


Figura 3. Viscosidade em extração alcalina com diferentes teores de H_2O_2 .

Através da Figura 3 já é possível notar que a viscosidade da polpa decresce de acordo com o aumento da carga de peróxido de hidrogênio utilizada; isso ocorre porque esse reagente acaba por agir sobre os carboidratos, resultando na queda da viscosidade da polpa (VENTORIM, 2010).

Apesar de autores como Kraft (1967) afirmarem que o peróxido de hidrogênio não apresenta efeito significativo sobre os carboidratos, Gulichsen (2000, citado por Moreira, 2006), confirma que, devido à reação típica entre os íons peridróxidos com os compostos cromóforos da polpa (efeito branqueador) gerar hidroxilas, radicais livres $HO^\cdot$, os quais atacam os polissacarídeos, é verdadeiro afirmar que a queda da viscosidade pode explicada pelo ataque químico aos carboidratos da polpa.

Posto que entre o estágio de pré-deslignificação com oxigênio e a extração alcalina foi realizado um estágio com dióxido de cloro, nota-se uma queda abrupta da viscosidade, porém, isso não se dá devido ao dióxido de cloro, pois este não degrada carboidratos; a causa de tal degradação é devido à formação de cloro durante o estágio de dioxidação, já que o cloro ataca ríspidamente as estruturas de carboidratos. (LOUREIRO *et al.*, 2008).

Já na Figura 4, o gráfico indica as viscosidades das polpas no final da sequência completa de branqueamento, após estágio final com peróxido de hidrogênio, comparando o desempenho das sequências, já que foi variado o teor de peróxido de hidrogênio utilizado.

É possível notar que, para diferentes teores de peróxido utilizado, a lógica que se iniciou na extração alcalina se mantém até o final do branqueamento.

Na extração alcalina a viscosidade apresentou uma queda de 18,2%, 21,2%, 23,3% e 24,8%, respectivamente para as quatro condições propostas (3kg/t, 5kg/t, 7kg/t e 9kg/t), porcentagem calculada a partir da viscosidade inicial (pré-O₂). Essa queda pode ser considerada sensível, já que, pelo gráfico da Figura 3, as colunas estão praticamente retilíneas.

A queda verificada entre a extração alcalina e o estágio P final está diretamente ligada ao estágio D₁, que da mesma forma que em D₀, causa grande decréscimo na viscosidade da polpa.

Quando no estágio P final, com auxílio do gráfico da Figura 4, é possível verificar que, como durante extração alcalina, a queda da viscosidade existe, mesmo que sensível, e é linear ao aumento do teor de peróxido de hidrogênio, ou seja, conforme aumento do teor de peróxido de hidrogênio, maior a queda de viscosidade.

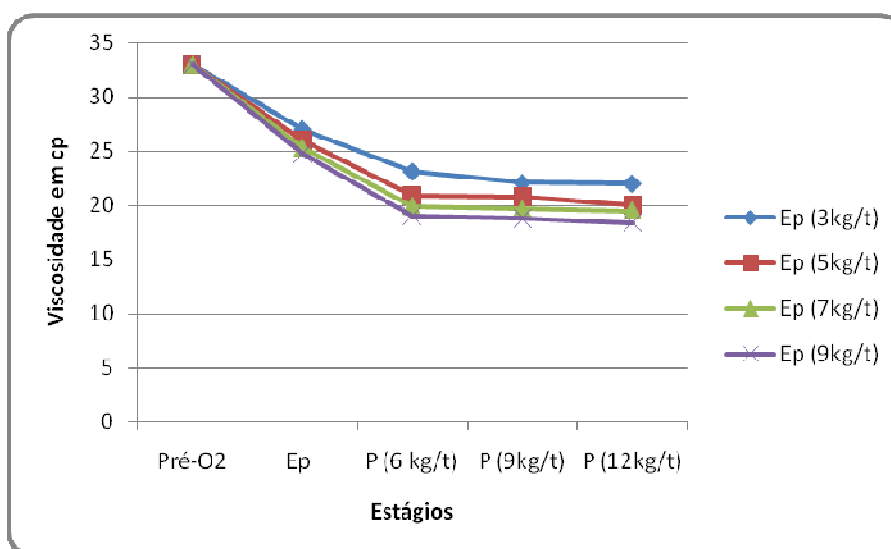


Figura 4. Gráfico comparativo de viscosidades nos estágios com uso de H₂O₂.

Nas Tabelas 6, 7, 8 e 9 estão apresentados os consumos dos reagentes nos referidos estágios. Considera-se condições A, B, C e D para situações onde a extração alcalina foi realizada utilizando 3kg/t, 5kg/t, 7kg/t e 9kg/t de peróxido, respectivamente.

Embora o consumo de reagente seja maior no início do processo, isso se dá devido à grande quantidade de lignina a ser removida, presente na polpa, diferente dos estágios finais, que apresenta menor consumo.

Tabela 6. Quantidade de reagente consumido em cada estágio, para condição A.

Condições e Resultados	D ₀	Ep (3kg/t)	D ₁	P (6kg/t)	P (9kg/t)	P (12kg/t)
Consumo de Reagentes (%)	100,0	100,0	99,7	100,0	97,0	93,1

Tabela 7. Quantidade de reagente consumido em cada estágio, para condição B.

Condições e Resultados	D ₀	Ep (5kg/t)	D ₁	P (6kg/t)	P (9kg/t)	P (12kg/t)
Consumo de Reagentes (%)	100,0	100,0	100	100,0	90,1	85,7

Tabela 8. Quantidade de reagente consumido em cada estágio, para condição C.

Condições e Resultados	D ₀	Ep (7kg/t)	D ₁	P (6kg/t)	P (9kg/t)	P (12kg/t)
Consumo de Reagentes (%)	100,0	85,6	100	90,2	85,6	70,0

Tabela 9. Quantidade de reagente consumido em cada estágio, para condição D.

Condições e Resultados	D ₀	Ep (9kg/t)	D ₁	P (6kg/t)	P (9kg/t)	P (12kg/t)
Consumo de Reagentes (%)	100,0	75,3	99,9	80,3	65,3	50,0

Logo, sabendo-se que o peróxido de hidrogênio é reativo somente em sua forma decomposta (a espécie ativa de branqueamento é o HOO^-), seu excesso não causa degradação alguma, pois o reagente permanece em sua forma inicial - H_2O_2 (BIANCHI, 1999).

Dessa forma, são aceitáveis os valores presentes nas Tabelas 6, 7, 8 e 9, já que nessas situações, observa-se menor consumo nos estágios finais, indicando que nesses estágios parte do peróxido de hidrogênio não foi decomposto.

Todos os valores obtidos nos testes, para cada condição A, B, C e D estão nas Tabelas 1A, 2A, 3A e 4A, presentes no apêndice A.

5.3. Alvura

A alvura padrão estabelecida como aceitável para o trabalho deve resultar em $90 \pm 0,5\%$ ISO.

Os valores obtidos nos testes estão apresentados em forma gráfica, a fim de facilitar a visualização do ganho de alvura, conforme o estágio realizado. Cada gráfico presente nas Figuras 5, 6, 7 e 8 exprime a alvura obtida através de teste, em cada condição determinada, sendo que a condição A é referente à extração alcalina com 3kg/t de peróxido de hidrogênio, condição B, C e D referentes à 5kg/t, 7kg/t e 9kg/t, respectivamente.

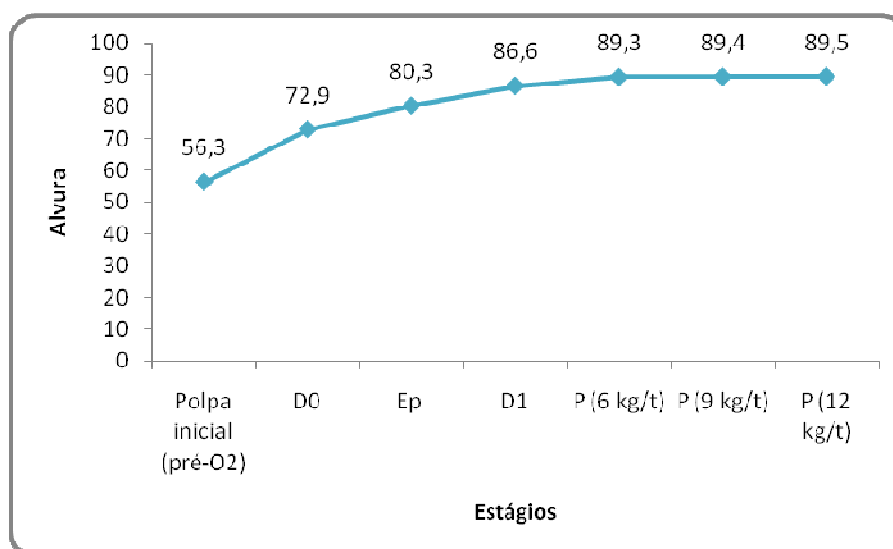


Figura 5. Gráfico com valores das alvuras em cada estágio, para condição A.

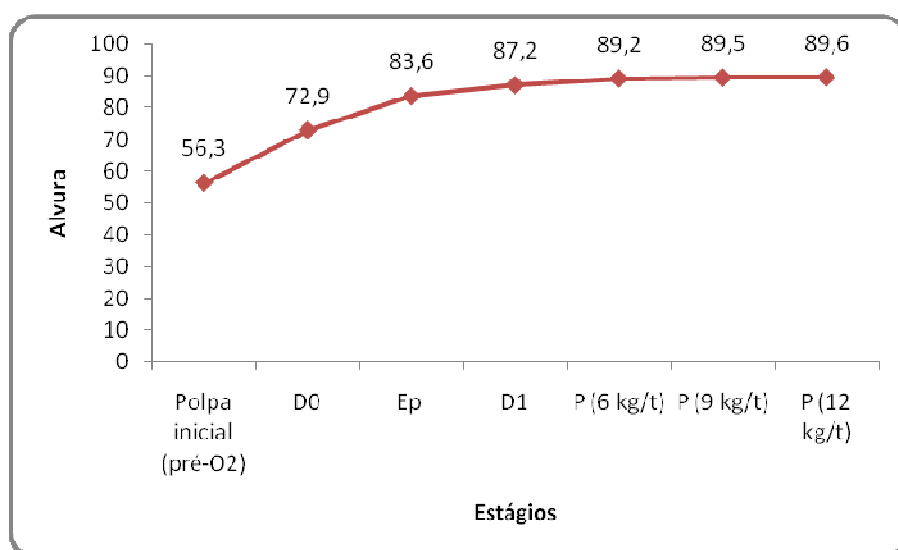


Figura 6. Gráfico com valores das alvuras em cada estágio, para condição B.

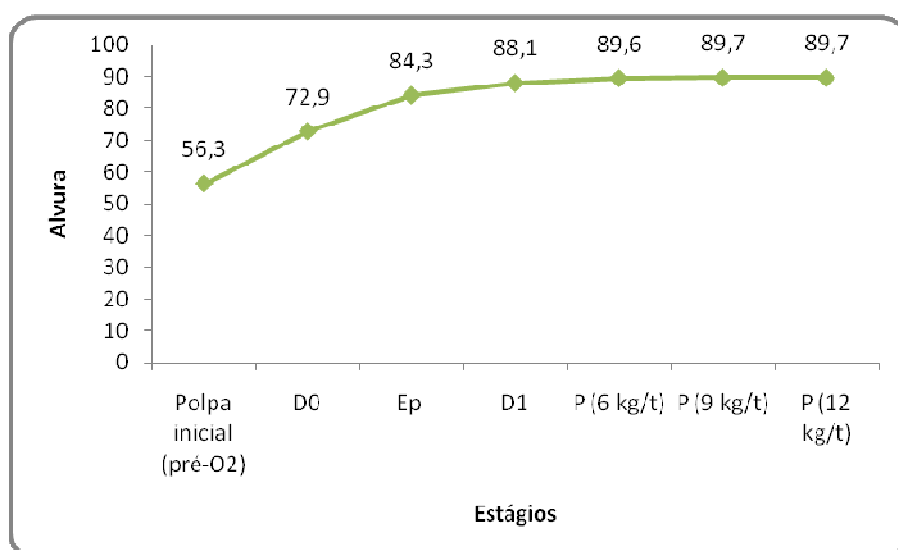


Figura 7. Gráfico com valores das alvuras em cada estágio, para condição C.

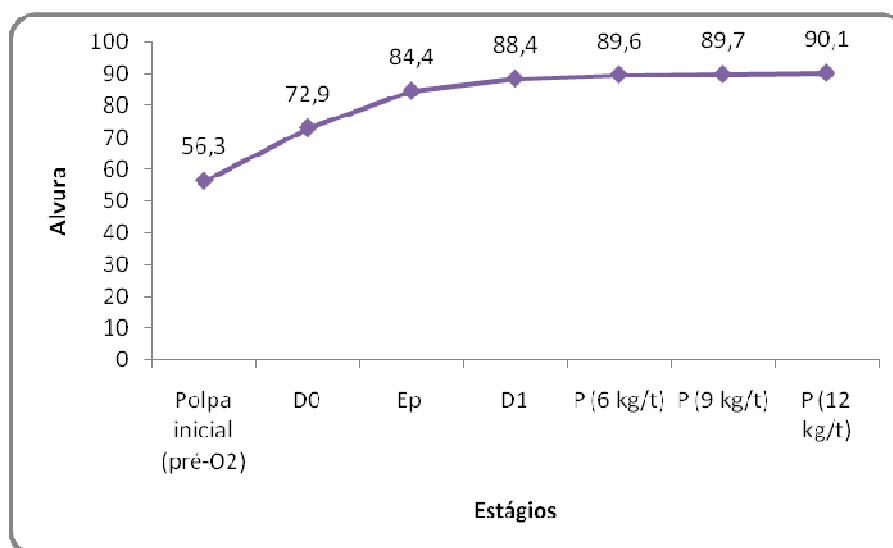


Figura 8. Gráfico com valores das alvuras em cada estágio, para condição D.

Vale lembrar que, as condições de P final propostas (6kg/t, 9kg/t e 12kg/t) foram realizadas uma para cada amostra de polpa, de forma que em nenhuma situação a polpa passou por mais de um estágio P final.

Os resultados, em sua maioria foram satisfatórios, pois apenas em duas situações é que a alvura não alcançou o ideal esperado, quando a extração alcalina foi feita com 3kg/t e 6kg/t em P final e 5kg/t durante extração e 6kg/t em P final.

Conforme já verificado por Siqueira e Silva Filho (2003), à medida que o teor de peróxido de hidrogênio é aumentado, alvuras maiores são alcançadas, porém, no presente trabalho, o ganho de alvura no estágio final P não apresentou grandes variações conforme aumento do teor de reagente, além de que, esperava-se que com o aumento de peróxido de hidrogênio durante extração alcalina, no estágio P final seria possível reduzir muito o consumo do mesmo reagente, o que não foi possível.

Embora as outras condições tivessem chegado a valores aceitáveis, o consumo de reagente foi muito alto, o que acarretou em alto custo para a produção, tornando a alternativa pouco viável em grande escala.

5.4. Reagente consumido

Para definir qual foi o melhor procedimento utilizado, baseando-se nos teores dos reagentes, fez-se a somatória das dosagens dos reagentes utilizados em cada sequência definida.

Na Tabela 10 é possível verificar os valores totais, de forma que todos os reagentes foram utilizados na base cloro, ou seja, a quantidade consumida de ácido sulfúrico em cada sequência foi calculada com ácido sulfúrico como cloro, assim como o hidróxido de sódio, também calculado como cloro, e para peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro também utilizados como cloro, com a finalidade de padronizar o cálculo.

Os números que estão entre parênteses na coluna 'Sequências' são referentes aos teores de peróxido de hidrogênio utilizado.

Tabela 10. Quantidade de reagentes aplicados, considerados como Cl₂.

Sequências	D₀ (kg/t)	Ep (kg/t)	D₁ (kg/t)	P (kg/t)	TOTAL (kg/t)
D0Ep(3)D1P(12)	21,1	27,5	11,2	39,2	99,1
D0Ep(5)D1P(9)	21,1	31,7	11,2	32,9	97,0
D0Ep(5)D1P(12)	21,1	31,7	11,2	39,2	103,3
D0Ep(7)D1P(6)	21,1	35,9	11,2	26,7	94,9
D0Ep(7)D1P(9)	21,1	35,9	11,2	32,9	101,2
D0Ep(7)D1P(12)	21,1	35,9	11,2	39,2	107,4
D0Ep(9)D1P(6)	21,1	40,0	11,2	26,7	99,1
D0Ep(9)D1P(9)	21,1	40,0	11,2	32,9	105,3
D0Ep(9)D1P(12)	21,1	40,0	11,2	39,2	111,6

O valor colocado em destaque na Tabela 10 é referente à sequência que teve a menor dosagem de reagente durante todo o processo, que foi a sequência D₀Ep(7)D₁P(6), resultando em 94,9kg/t.

Observa-se que os valores presentes na Tabela 10 pertencem a sequências que obtiveram alvura de 90+/-0,5%ISO; as sequências que não alcançaram esse resultado de alvura foram descartadas.

5.5. Custo para branqueamento

O custo para branqueamento foi calculado apenas nas situações em que o valor da alvura final da polpa chegou a 90+/-05%ISO de alvura, tendo sido descartadas as outras sequências. O valor foi dado em dólar por ser uma *commodity*, portanto, comercializa nessa moeda.

A média dos custos das sequências foi de US\$30,91. Os custos de todas as sequências consideradas satisfatórias, em relação à alvura alcançada, estão na Tabela 11.

Tabela 11. Custos das sequências que obtiveram 90+/-0,5%ISO de alvura.

Sequências	Custos
D0Ep(3)D1P(12)	29,75
D0Ep(5)D1P(9)	28,95
D0Ep(5)D1P(12)	31,35
D0Ep(7)D1P(6)	28,15
D0Ep(7)D1P(9)	30,55
D0Ep(7)D1P(12)	32,95
D0Ep(9)D1P(6)	29,75
D0Ep(9)D1P(9)	32,15
D0Ep(9)D1P(12)	34,55
MÉDIA	30,91

Observando a Tabela 11, percebe-se que, pela lógica, o custo das sequências aumenta conforme o maior uso de reagentes, por isso, como destacado, a sequência que apresentou menor custo é a D₀Ep(7)D₁P(6), com um valor de US\$28,15.

6. CONCLUSÃO

O trabalho visou, através de polpa Kraft de eucalipto, buscar a utilização da menor dosagem de reagente possível, para uma alvura de 90+/-0,5% ISO, iniciando-se com baixo fator kappa e aumentos gradativos no teor de peróxido de hidrogênio. Assim, concluiu-se que:

- O aumento da carga de H_2O_2 durante extração alcalina com peróxido de hidrogênio respondeu por remover a lignina da sequência, provado através do numero kappa.
- O H_2O_2 também foi responsável pelo declínio da viscosidade no estágio de extração alcalina, ou seja, o aumento da carga aplicada do reagente causou queda na viscosidade.
- A aplicação de altas cargas de peróxido de hidrogênio na extração alcalina não foi satisfatória, visto que o reagente não foi consumido inteiramente, o que demonstra excesso durante a utilização.
- O melhor resultado foi obtido através da sequência D0Ep(7)D1P(6), a qual apresentou viscosidade de 19,9cP, alvura de 89,6% ISO, consumo de 94,9 kg/t de reagente e custo de reagentes de US\$28,15, tendo sido considerada a polpa de melhor qualidade para um menor custo em relação às demais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIANCHI, M. L. **Branqueamento de polpas Kraft com H₂O₂ e reação de oxidação de composto modelo de lignina catalisados por polioxometalato.** Campinas, 1999. 104f.. Tese (Doutorado) – UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas.

COLODETTE, J.L. **Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa Kraft de eucalipto.** Viçosa, 1981. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

COLODETTE, J.L. **Tecnologia de Fabricação de Celulose e seus Impactos Ambientais.** Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, Laboratório de Celulose e Papel, 2002. **Apostila.**

COLODETTE, J. L.; GOMES, C. M.; RABELA, M. S.; EIRAS, K. M. M.; GOMES, A. F.; OLIVEIRA, K. D. Branqueamento de polpa kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos. **O Papel**, São Paulo. set. 2006.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp Bleaching: principles and practice.** Atlanta, Georgia, E.U.A., 1996.

EIRAS, K.M.M. **Otimização do estágio de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura.** Viçosa, 2002. 88f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

ELIAS, A. M.; **Ação das enzimas de *Ceriporiopsis subvermispora* no biobranqueamento de polpas Kraft de *Eucalyptus grandis*.** Lorena, 2007. 106f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo.

FRANCISCO, R.P. **Avaliação do comportamento da polpa CTMP frente ao branqueamento com peróxido de hidrogênio: utilização de dióxido de carbono no estado sub/supercrítico.** São Carlos, 2009. 262f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo.

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

LOUREIRO, P.E.G.; ANTUNES, J.M.C.; GANDO-FERREIRA, L.M., EVTUGUIN, D.V.; CARVALHO, M.G.V.S. **Comparison of brightening kinetics in the final hydrogen peroxide stage of DEOPDP and OQ(PO)DP bleaching sequences**. In: INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS, 41., 2008, São Paulo.

MATTOS, E. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES J. R. **Peróxido de Hidrogênio: importância e determinação**. Química Nova, Vol. 26. 2003.

MÉNDEZ, C. M.; ÁREA, M. C. Influência das variáveis de processo na etapa Ep do branqueamento ECF. **O Papel**, São Paulo, jun. 2009.

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

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo Kraft**. Viçosa, 2006. 108f. Tese (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

NAVARRO, R. M. S. **Estudos 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**. Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.

PAIVA, G. A.; COLODETTE, J. L. **Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto em sequencias curtas com oxigênio**. Viçosa, 1992. 90f. Dissertação - (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

ROSENAU, T.; POTTHAST, A.; KOSMA, P.; SUESS, H.U.; NIMMERFROH, N. **Isolation and identification of residual chromophores from aged bleached pulp samples**. *Holzforschung*, Vol 61, Issue 6, P. 656–661. Nov. 2007.

SALVADOR, E. et al. Efeito da designificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpa kraft. **O Papel**, São Paulo, n. 2, 2000.

SANTOS, C. A.; MANFREDI, V. **Avaliação de sequencias de branqueamento ECF e TCF com ozônio e peróxido de hidrogênio na Bahia Sul Celulose**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 32., 1999, São Paulo. Disponível em: <http://www.celuloseonline.com.br/dr_celulose_files/dc157.pdf>. Acesso em: 12 de abril 2011.

SILVA, F. N. G.; SAMPAIO, J.A. **Parte IX – Determinação de Alvura**. TRATAMENTO DE MINÉRIOS: Práticas Laboratoriais, Cap. 30. 539p. Rio de Janeiro, 2007.

SIQUEIRA, J. L. D.; SILVA FILHO, L. L. **Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto – o papel do peróxido de hidrogênio**. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 2003. Bruxelas – Bélgica.

SMOOK, G.A., **Handbook for pulp & paper technologists** 2.ed. Vancouver: Angus Wilde, 1997.419p.

SUESS, H.U.; LEPORINI FILHO, C.; SCHMIDT, K. Alvura superior no branqueamento de pasta kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, Março de 2001. Disponível em: <<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Arquivo%2001.pdf>>. Acesso em: 03 de maio 2011.

SUESS, H.U.; LEPORINI FILHO, C.; SCHMIDT, K. Papel e cellulose: **tecnica controla teor de halogenados na cellulose**. In: Congresso ABTCP, 1999. Disponível em: <<http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd380/papelcelulose2.htm>>. Acesso em: 13 de maio 2011.

USEPA – United States environmental Protection Agency. **Standards for the use or disposal of sewage sludge**. Washington: EPA, 1993.

VENTORIM, G. OLIVEIRA, K.D.; COLODETTE, J.L.; COSTA, M.M. Influencia do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. In: **IPEF - Scientia Forestalis**. n.71, p.87-97. Ago. 2006.

VENTORIM, G. **Química e Tecnologia do branqueamento de Celulose**. Itapeva: Universidade Estadual Paulista, 2010. 286 slides, **Apostila**.

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

APÊNDICE – A

Tabela 1A – Condições e resultados para Ep (3kg/t)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento			
	D ₀	Ep	D ₁	P
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min.	30	60	180	120
Temperatura, °C	60	70	70	95
Fator Kappa	0,14			
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	16,8		10	
H ₂ O ₂ , kg/t		3		9
NaOH, kg/t		12		8
H ₂ SO ₄ , kg/t	6		1	
pH final	2,8	11,8	3,8	11,6
Consumo de Reagentes, %	100	100	99,7	97,0
Número Kappa		5,5		
Alvura A.D., %ISO	72,9	80,3	86,6	89,4
Viscosidade, cP		27	23,1	22

Tabela 2A – Condições e resultados para Ep (5kg/t)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento			
	D ₀	Ep	D ₁	P
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min.	30	60	180	120
Temperatura, °C	60	70	70	95
Fator Kappa	0,14			
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	16,8		10	
H ₂ O ₂ , kg/t		5		9
NaOH, kg/t		12		8
H ₂ SO ₄ , kg/t	6		1	
pH final	2,8	11,2	3,8	11,7
Consumo de Reagentes, %	100	100	100	90,1
Número Kappa		5,08		
Alvura A.D., %ISO	72,9	83,6	87,2	89,5
Viscosidade, cP		26	20,9	20,8
				89,6
				20

Tabela 3A – Condições e resultados para Ep (7kg/t)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento			
	D ₀	Ep	D ₁	P
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min.	30	60	180	120
Temperatura, °C	60	70	70	95
Fator Kappa	0,14			
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	16,8		10	
H ₂ O ₂ , kg/t		7		9
NaOH, kg/t		12		8
H ₂ SO ₄ , kg/t	6		1	
pH final	2,8	11,3	3,8	11,9
Consumo de Reagentes, %	100	85,6	100	85,6
Número Kappa		4,80		
Alvura A.D., %ISO	72,9	84,3	88,1	89,7
Viscosidade, cP		25,3		19,7
				19,5

Tabela 4A – Condições e resultados para Ep (9kg/t)

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento			
	D ₀	Ep	D ₁	P
Consistência, %	10	10	10	10
Tempo, min.	30	60	180	120
Temperatura, °C	60	70	70	95
Fator Kappa	0,14			
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	16,8		10	
H ₂ O ₂ , kg/t		9		9
NaOH, kg/t		12		8
H ₂ SO ₄ , kg/t				
pH final	6		1	
Consumo de Reagentes, %	2,8	11,3	3,6	11,6
Número Kappa	100	75,3	99,9	65,3
Alvura A.D., %ISO		4,80		
Viscosidade, cP	72,9	84,4	88,4	89,7
		24,8	19	18,8
				18,4