

**UNESP**

**Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá**

**Guaratinguetá**

**2017**



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CÂMPUS DE GUARATINGUETÁ

RAFAEL DOS SANTOS

AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA DO BRANQUEAMENTO SEGUNDO A  
SEQUÊNCIA ADP

Guaratinguetá

2017

RAFAEL DOS SANTOS

AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA DO BRANQUEAMENTO  
SEGUNDO A SEQUÊNCIA ADP

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade  
Estadual Paulista, para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia Mecânica na área de  
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrini  
Co-orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

Guaratinguetá  
2017

Santos, Rafael dos  
S237a Avaliação técnico-econômica do branqueamento segundo a sequência  
ADP / Rafael dos Santos– Guaratinguetá, 2017  
181f. : il.

Bibliografia: f. 151-171

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Engenharia de Guaratinguetá, 2017

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrone

Coorientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

1. Branqueamento. 2. Celulose. 3. Análise econômico-financeira.
4. Processo decisório. I. Título

CDU 661.728 (043)

RAFAEL DOS SANTOS

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

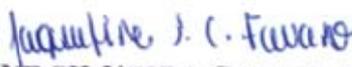
  
Prof. Dr. Ana Paula Rosilini Alves Claro  
Coordenadora

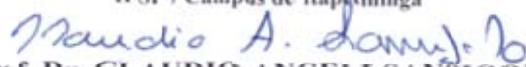
BANCA EXAMINADORA:

  
Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM  
Orientador / UNESP-ITAPEVA

  
Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO  
UNESP-ITAPEVA

  
Prof. Dr. ANDRÉ LUIS DEBIASO ROSSI  
UNESP-ITAPEVA

  
Prof. Dr. JAQUELINE SILVEIRA COMELATO FAVARO  
IFSP / Campus de Itapetininga

  
Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO  
UNESP-BOTUCATU

## **DADOS CURRICULARES**

### **RAFAEL DOS SANTOS**

NASCIMENTO	23.01.1988 – LENÇÓIS PAULISTA / SP
FILIAÇÃO	Ramires Luiz dos Santos Benedita Moretto dos Santos
2006/2011	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeireira, nível de Bacharelado, no Câmpus de Itapeva da Universidade Estadual Paulista.
2011/2013	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2013/2017	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

*Ao Senhor Deus altíssimo pela sabedoria e  
cuidado constante e à minha família pela longa  
caminhada ao meu lado.*

## AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Câmpus de Itapeva, que propiciaram a realização deste curso de pós-graduação.

Aos professores doutores Gustavo Ventrone e José Cláudio Caraschi pela paciência, dedicação, profissionalismo, amizade e sábia orientação nesta tese.

À minha esposa Juliana, minha companheira de todos os momentos, dos mais difíceis aos mais agradáveis. Sou grato pela sua compreensão e ajuda sem a qual não alcançaria êxito nessa jornada.

Aos meus pais Ramires e Benedita sou eternamente grato pelo apoio incondicional, pela presença e participação efetiva em minha formação ética e profissional, pelo carinho e amor concedido, enfim, por serem meus maiores referenciais.

Aos meus irmãos Fernanda, Ricardo e Vanessa e cunhados Adilson, Márcia e Marlon, os quais sempre estiveram ao meu lado, dando-me apoio em todos os momentos e circunstâncias da vida. Sou grato também por meus sobrinhos João Pedro, Vitória, Rebeca, Rayssa, Raquel e Isaac, os quais são herança do Senhor para nossa família.

Aos amigos Jaqueline, Tânia, Ivan, Cláudia, André, Caique, Ana, Camila e Priscila, companheiros de laboratório, os quais sem dúvida tornaram essa tarefa muito mais prazerosa; não me esquecerei dos momentos que compartilhamos.

Aos técnicos de laboratório Anderson, Juscelino, Franco, Valdecir, David, Brito e demais servidores da UNESP de Itapeva, pela ajuda na elaboração e execução deste trabalho.

Aos amigos Leandro, Marlon, Evandro e Gabriela que tanto me apoiaram de diversas maneiras durante a execução deste estudo, meus singelos agradecimentos.

Sobre todas as coisas, a Deus pela sua benignidade para comigo e minha família, nos escolhendo e separando para viver em sua plena comunhão.

*“Mostre-me alguém que nunca enfrentou qualquer dificuldade ou oposição e lhe mostrarei alguém cuja vida é apenas superficial”*

Ron Mehl

SANTOS, R. **Avaliação técnico-econômica do branqueamento segundo a sequência ADP**. 2017. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

## RESUMO

Diferentes sequências e condições de branqueamento têm sido exploradas ao longo dos últimos anos, nos quais o processo em múltiplos estágios tornou-se prática comum nas indústrias. A produção de celulose como um todo é uma atividade industrial que requer alto investimento e produz grande impacto ambiental. Sendo assim, alternativas que auxiliem na sua realização de forma socialmente responsável, economicamente viável e ambientalmente correta são de grande interesse. Este estudo teve como objetivo avaliar a viabilidade técnico-econômica de uma nova sequência de branqueamento sob condições diferenciadas, em relação às comumente empregadas nas empresas do setor de celulose e papel. Para tanto, uma sequência de branqueamento utilizada em uma indústria do setor foi tomada como referência, sendo os estudos *a priori* conduzidos em laboratório com finalidade de ser possivelmente implementados em escala industrial. Os estágios que compõem a sequência proposta neste estudo são uma hidrólise ácida a quente ( $A_{HT}$ ), uma dioxidação (D) e uma peroxidação (P), ao passo que os estágios que compõem a sequência referência são uma hidrólise ácida a quente seguida de dioxidação ( $A_{HT}/D$ ), uma extração alcalina oxidativa com peróxido de hidrogênio (E+P) e uma dioxidação (D). Os branqueamentos foram conduzidos baseados nas condições industriais praticadas pela empresa parceira, bem como pelas condições descritas pela sequência proposta. Foram utilizadas as técnicas de valor presente líquido e *payback* como ferramentas de auxílio à tomada de decisão para a análise de viabilidade econômica. Os resultados obtidos mostraram a potencialidade do uso da tecnologia de branqueamento ADP, uma vez que a sequência descrita por esta tecnologia produziu polpa branqueada de qualidade similar à obtida pela sequência referência. A sequência proposta mostrou-se ainda mais econômica, principalmente no que tange a demanda por dióxido de cloro, principal reagente utilizado em fábricas que trabalham sob a premissa de branqueamento livre de cloro elementar (ECF). A polpa branqueada pela sequência ADP apresentou melhores resultados quanto à estabilidade da alvura do que a polpa branqueada pela sequência  $A_{HT}/D(E+P)D$ . Do ponto de vista econômico, a implementação desta nova tecnologia de branqueamento em três

estágios a nível industrial é completamente viável, sendo os seus resultados de viabilidade econômica destacadamente favoráveis à sua utilização.

**PALAVRAS-CHAVES:** Branqueamento livre de cloro elementar. Sequências curtas. Estabilidade de alvura. Avaliação econômica. *Payback*.

SANTOS, R. **Technical-economic evaluation of the bleaching according to ADP sequence.** 2017. 181 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

## ABSTRACT

Different bleaching sequences and conditions have been explored along the last years, in which the process in multiple stages has become common practice at the mills. The pulp production is an industrial activity that requires high investments and promotes a great environmental impact. Hence, alternatives which help its accomplishment in a responsible social way, economically feasible and environmentally correct are quite desirable. This study aimed to evaluate the technical-economic feasibility of a novel bleaching sequence under differential conditions, in relation to those commonly applied in pulp and paper mills. Therefore, a bleaching sequence used in a mill has been taken as reference, being the studies *a priori* carried out in laboratory with the intention of being possibly implemented in industrial scale. The stages that make part of the sequence proposed in this study are hot acidic hydrolysis ( $A_{HT}$ ), dioxide stage (D) and peroxide stage (P), while the stages that make part of the reference sequence are hot acidic hydrolysis followed by a dioxide stage ( $A_{HT}/D$ ), oxidative alkaline extraction with hydrogen peroxide (E+P) and a dioxide stage (D). The bleaching processes were carried out based on industrial conditions practiced by the partner company, as well as by the conditions described by the proposed sequence. Net present value and payback techniques were used as making-decision supporting tools in the economic feasibility analysis. The obtained results show the potentiality of the ADP bleaching technology usage, once the sequence described by this technology produced bleached pulp of similar quality to the reference sequence. The proposed sequence is also more economic, mainly regarding the chlorine dioxide demand, the main reagent used in mills that work under the premise of elemental chlorine free (ECF) bleaching. Pulp bleached by ADP sequence presented better results regarding brightness stability than pulp bleached by  $A/D(E+P)D$  sequence. Over economic point of view, the implementation of this novel bleaching technology in three stages at industrial level is completely feasible, being its results of economic feasibility quite favorable to its utilization.

**KEYWORDS:** Elemental chlorine free bleaching. Short sequences. Brightness stability. Economic evaluation. Payback.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção mundial de polpa química branqueada por diferentes métodos durante o período de 1990 a 2010. ....	24
Figura 2 – Centros de alta ( $\delta^-$ ) e baixa ( $\delta^+$ ) densidade eletrônica na estrutura da lignina. ....	28
Figura 3 – Reação de conversão do grupo ácido 4-O-metil- $\alpha$ -D-glicurônico das cadeias de xilanas em grupo ácido hexenurônico (HexA) durante a polpação alcalina. ....	31
Figura 4 – Comparação entre a localização e a ressonância dos elétrons devido a presença das duplas ligações molécula de HexA e seu respectivo precursor, MeGluA. ....	32
Figura 5 – Estruturas de ressonância do dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\cdot}$ ). ....	52
Figura 6 – Reações de branqueamento com o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\cdot}$ ). ....	53
Figura 7 – Efeito do pH final no branqueamento com dióxido de cloro de uma polpa kraft de madeira macia com número kappa 27 na formação de clorato, clorito e cloreto (SVENSON, 2001 apud SIXTA et al., 2006). ....	55
Figura 8 – Efeito do pH e da carga de dióxido de cloro do estágio D final na alvura da polpa (a) e na concentração de clorito do filtrado (b). ....	57
Figura 9 – Planta de branqueamento para polpas de folhosas composta por três estágios: A/D(E+P+O)D. ....	58
Figura 10 – Desenho esquemático de um reator de branqueamento. (1) torre; (2) descarregador de topo; (3) distribuidor de polpa; (4) <i>stand-pipe</i> ; (5) bomba de média consistência; (6) trocador de calor e (7) bomba d'água. ....	58
Figura 11 – Configurações típicas para torres de branqueamento. ....	59
Figura 12 – Desenhos esquemáticos de (a) uma prensa desaguadora e de (b) um filtro lavador de deslocamento. ....	63
Figura 13 – Esquema representativo de uma linha de fibras moderna onde a depuração ocorre após o estágio de deslignificação com oxigênio. ....	64
Figura 14 – Curva de determinação da TIR em função do VPL. ....	78
Figura 15 – Esquema simplificado da configuração atual da linha de fibras da indústria parceira. ....	103
Figura 16 – Esquema simplificado da configuração proposta para linha de fibras utilizando a sequência de branqueamento proposta (ADP). As tubulações em vermelho destacam as alterações do fluxo da polpa. ....	105

Figura 17 – Perfil de viscosidade para as sequências referência (A/D(E+P)D) e proposta (ADP) após cada estágio para o branqueamento de <i>polpa industrial kraft-O/O</i> sem o emprego de DQO.....	114
Figura 18 – Alvas finais e revertidas para as sequências realizadas a partir de uma <i>polpa kraft-O/O</i> , sem correção de DQO dos estágios. ....	118
Figura 19 – Perfil de viscosidade para as sequências referência (A/D(E+P)D) e proposta (ADP) após cada estágio para o branqueamento de <i>polpa industrial kraft-O/OA<sub>HT</sub></i> sem DQO. ....	124
Figura 20 – Alvas finais e revertidas para as sequências realizadas a partir de uma <i>polpa industrial kraft O/OA<sub>HT</sub></i> , sem correção de DQO dos estágios. ....	125
Figura 21 – Alvas após os estágios de deslignificação com oxigênio (O/O) e peroxidação (P) para nove dos 27 tratamentos de branqueamento pela sequência O/OADP. Os tratamentos foram dispostos em ordem crescente de alvura após o estágio O/O. ....	126
Figura 22 – Alvas após os estágios de dioxidação (D) e peroxidação (P) de nove dos 27 tratamentos após o processo de branqueamento pela sequência O/OADP. Os tratamentos foram dispostos em ordem crescente de alvura após o estágio O/O. ....	127
Figura 23 – Número kappa após os estágios de deslignificação com oxigênio (O/O) de nove dos 27 tratamentos após o processo de branqueamento pela sequência O/OADP. Os tratamentos foram dispostos em ordem crescente de alvura após o estágio O/O.....	129
Figura 24 – Comparação de número kappa, viscosidade, rendimento global, alvura e alvura revertida para as sequências referência e proposta.....	134
Figura 25 – Número kappa após a pré-O <sub>2</sub> , viscosidade intrínseca final, alvura final, carga de peróxido de hidrogênio e carga total de dióxido de cloro e seus respectivos intervalos de confiança.....	137
Figura 26 – VPL dos projetos Referência e Patente sob as condições exploradas para os cenários 1A, 1B e 1C com horizontes de 3, 6, 9 e 12 meses de operação.....	142
Figura 27 – Receita líquida mensal sob as circunstâncias admitidas nos cenários 1A, 1B e 1C. ....	144
Figura 28 – Custos mensais com ClO <sub>2</sub> <sup>*</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NaOH e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para as variações do Cenário 1 sob as condições empregadas nos projetos Referência e Patente.....	145
Figura 29 – Representatividade de cada produto químico nos custos com reagentes de branqueamento para o Projeto Referência (a) e para o Projeto Patente (b).....	146
Figura 30 – VPL dos cenários 2 e 3 para os projetos Referência e Patente. ....	147
Figura 31 – Receita líquida mensal sob as circunstâncias admitidas nos cenários 2 e 3.....	148

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de branqueamento empregadas nos estudos iniciais de acordo com a sequência referência. ....	93
Tabela 2 – Condições de branqueamento empregadas nos estudos iniciais de acordo com a sequência proposta.....	94
Tabela 3 – Condições de branqueamento empregadas nas repetições para realização dos estudos estatísticos de acordo com a sequência referência.....	95
Tabela 4 – Condições de branqueamento empregadas nas repetições para realização dos estudos estatísticos de acordo com a sequência proposta.....	95
Tabela 5 – Condições gerais dos estágios de deslignificação (O/O) empregados.....	97
Tabela 6 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento referência sem o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma <i>polpa industrial kraft-O/O</i> . ....	112
Tabela 7 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento proposta sem o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma <i>polpa industrial kraft-O/O</i> . ....	113
Tabela 8 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento referência sem o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma <i>polpa kraft-O/OA<sub>HT</sub> industrialmente produzida</i> . ....	122
Tabela 9 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento proposta sem o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma <i>polpa kraft-O/OA<sub>HT</sub> industrialmente produzida</i> . ....	123
Tabela 10 – Resultados médios obtidos ao longo da sequência de branqueamento referência a partir de uma <i>polpa industrial kraft-O/O</i> . ....	131
Tabela 11 – Resultados médios obtidos ao longo da sequência de branqueamento proposta a partir de uma <i>polpa industrial kraft-O/O</i> . ....	132
Tabela 12 – Informações utilizadas para o cálculo do Valor Presente Líquido sob os diversos cenários explorados. ....	141
Tabela 13 – Valores de cálculo utilizados na obtenção do tempo de recuperação de capital ( <i>Payback</i> ) para a implementação do projeto Patente.....	149

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Diferentes processos para a geração de dióxido de cloro.....	51
Quadro 2 – Reagentes a base de cloro com seus respectivos números de oxidação e fórmulas moleculares.....	53
Quadro 3 – Exemplos de objetivos da lavagem entre estágios e os respectivos filtrados utilizados.....	61
Quadro 4 – Considerações a serem avaliadas à tomada de decisões utilizando Taxa Interna de Retorno (TIR).....	79
Quadro 5 – Informações utilizadas para os cálculos de VPL e <i>Payback</i> dos projetos Referência e Patente.....	108
Quadro 6 – Cenários explorados nas análises de viabilidade econômica.....	111

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE.....	19
2.1.1 Pré-deslignificação com oxigênio.....	24
2.1.2 Estágio de hidrólise ácida a quente ( $A_{HT}$ ).....	30
2.1.3 Estágio de extração alcalina (E).....	37
2.1.4 Estágio de peroxidação (P).....	41
2.1.5 Estágio de dioxidação (D).....	46
2.1.5.1 Produção industrial de dióxido de cloro ( $ClO_2^*$ ).....	50
2.1.5.2 Influência do pH na utilização do reagente dióxido de cloro ( $ClO_2^*$ ).....	52
2.1.6 Plantas industriais de branqueamento.....	57
2.1.6.1 O processo de lavagem.....	60
2.1.6.2 Sequências curtas de branqueamento.....	65
2.1.7 A sequência ADP.....	67
2.2 CONCEITOS DE ENGENHARIA ECONÔMICA.....	68
2.2.1 Análise de investimento.....	69
2.2.1.1 Taxa Mínima de Atratividade (TMA).....	71
2.2.1.2 Valor Presente líquido (VPL).....	72
2.2.1.3 Método do Valor Anual Uniforme Equivalente (VAUE).....	75
2.2.1.4 Método da Taxa Interna de Retorno (TIR).....	77
2.2.1.5 Método da Taxa Interna de Retorno Modificada (TIRM).....	81
2.2.1.6 Método do Custo-Benefício (C/B).....	83
2.2.1.7 Método do Tempo de Recuperação de Capital ( <i>Payback</i> ).....	86
3 OBJETIVOS.....	89
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	90
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	91
4.1.1 Polpas kraft industriais marrom, pré-deslignificadas e acidificadas – estudos iniciais.....	91
4.1.2 Polpa kraft industrial pré-deslignificada – estudos estatísticos.....	92
4.2 METODOLOGIA UTILIZADA.....	92

4.2.1 Processos de branqueamento em laboratório – UNESP/Itapeva – estudos iniciais .....	92
4.2.2 Processos de branqueamento em laboratório – UNESP/Itapeva – estudos de replicação e análises estatísticas.....	94
4.2.3 Deslignificação com oxigênio (O/O) .....	96
4.2.4 Hidrólise ácida em alta temperatura ( $A_{HT}$ ) e hidrólise ácida seguida de dioxidação ( $A_{HT}/D$ ).....	97
4.2.5 Branqueamento com dióxido de cloro (D).....	98
4.2.6 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P) .....	99
4.2.7 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P) .....	100
4.2.8 Análises estatísticas - processos de branqueamento em laboratório - UNESP/Itapeva .....	100
4.2.8.1 Análises estatísticas – branqueamento .....	100
4.2.8.2 Análises estatísticas – estudos com intervalos de confiança.....	101
4.2.9 Processos industriais de branqueamento .....	102
4.2.9.1 Configuração atual do branqueamento na planta industrial .....	102
4.2.9.2 Configuração proposta para o branqueamento na planta industrial .....	105
4.2.10 Estudo econômico para implementação industrial.....	107
4.2.10.1 Cenário 1 – Preço médio de venda de celulose de fibra curta branqueada	109
4.2.10.2 Cenário 2 – Preço baixo de venda de celulose de fibra curta branqueada .	110
4.2.10.3 Cenário 3 – Preço alto de venda de celulose de fibra curta branqueada ....	110
4.2.10.4 Cenário 4 – Cenário menos favorável – Cálculo de <i>Payback</i> .....	110
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	112
5.1 ESTUDO TÉCNICO – BRANQUEAMENTO SEGUNDO AS SEQUÊNCIAS REFERÊNCIA E PROPOSTA .....	112
5.1.1 Branqueamentos realizados para os estudos iniciais.....	112
5.1.2 Branqueamentos realizados para estudo do efeito da pré-O <sub>2</sub> sobre a sequência de branqueamento proposta .....	125
5.1.3 Branqueamentos realizados para os estudos estatísticos.....	131
5.2 ESTUDO ECONÔMICO – ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA.....	139
6 CONCLUSÃO.....	150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	151
APÊNDICE A – RESULTADOS RELATIVOS AOS ESTUDOS INICIAIS .....	172
APÊNDICE B – INFORMAÇÕES RELATIVAS AOS CÁLCULOS DE VPL.....	177

## 1 INTRODUÇÃO

Os processos de branqueamento de celulose têm sido exaustivamente estudados visando uma contínua melhoria da cadeia produtiva de papel e de outros produtos oriundos de materiais lignocelulósicos, principalmente aqueles provenientes da madeira.

O branqueamento de celulose envolve a utilização de variados produtos químicos e requerem a utilização de diversos estágios para que as melhores propriedades físicas, mecânicas, químicas e ópticas, relacionadas à qualidade do papel, sejam alcançadas.

De acordo com o produto a ser produzido, diferentes são as exigências quanto à qualidade da polpa branqueada a ser utilizada. Para o uso em embalagens, normalmente se deseja boas propriedades físico-mecânicas da celulose. Para a produção de derivados de celulose como carboximetilcelulose é necessário, além de outras propriedades, alto teor de  $\alpha$ -celulose. Na produção de produtos higiênicos ou alimentícios requer-se elevado grau de pureza da polpa. Para a produção de papel, buscam-se elevadas alvuras e outras propriedades para garantir qualidade à impressão. Deste modo, todo o processo produtivo de celulose deve estar configurado às exigências do respectivo fim a que a polpa branqueada será submetida.

Os métodos de branqueamento têm continuamente evoluído por diversos motivos que vão além daqueles puramente técnicos e econômicos. Em especial, é notória a influência sobre o modo de realizar o branqueamento ao longo dos anos devido às pressões ambientais para uma produção mais limpa, socialmente responsável e economicamente viável, tendo em vista que a produção de celulose como um todo é uma atividade industrial que requer alto investimento e, por outro lado, produz grande impacto ambiental.

Há hoje uma ampla disponibilidade de processos, produtos químicos, equipamentos e condições operacionais para a escolha e aperfeiçoamento de sequências de branqueamento de modo a realizá-la eficiente e seletivamente. A definição da sequência ideal para uma indústria é influenciada por fatores como custos de produtos químicos, bens de capital, exigências de vapor e energia, consumo de água, volume de efluente gerado, entre outros custos operacionais (COLODETTE; SANTOS, 2015).

As indústrias da área de celulose e papel cada vez mais aumentam seus esforços para atender às exigências de normas e legislações ambientais vigentes. Tais esforços têm sido reconhecidos e recompensados por meio das mais diversas certificações que são concedidas ao produto e/ou produtor pelos órgãos e entidades competentes.

Produzir polpa celulósica branqueada de qualidade também requer, além de qualidade técnica na produção, eficiência no que tange a produtividade e lucratividade, uma vez que os custos de produção podem ser significativamente afetados pelos custos originários da etapa de branqueamento.

O desenvolvimento expressivo da produção da indústria de celulose na última década foi resultado de altos investimentos e do desenvolvimento econômico do Brasil. O segmento praticamente dobrou o volume de celulose produzido neste período, com um crescimento médio de 6,5% ao ano, números singulares se comparados aos mercados mais tradicionais dessa indústria (Associação Brasileira de Celulose e Papel - BRACELPA, 2014).

A produção nacional de celulose em 2014 foi de 16,46 milhões de toneladas (considerando-se fibras curta (eucalipto) e longa (pinus), além de pasta de alto rendimento), o que representa um crescimento 8,8% em comparação com dados de 2013. Desta maneira, o Brasil tem se mantido como quarto maior produtor mundial de celulose no ranking dos países produtores de celulose (Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ, 2015). No ano de 2015 o Brasil ultrapassou os 17 milhões de toneladas de celulose produzidas, o que o mantém em posição de destaque como primeiro produtor mundial de celulose de eucalipto, mesmo diante do difícil momento econômico-político enfrentado pela nação (IBÁ, 2015; IBÁ, 2016). Este marcante desenvolvimento da indústria nacional acompanha uma constante evolução da indústria mundial de celulose, tanto no que tange à produtividade, quanto aos processos produtivos.

Falando mais especificamente dos processos de branqueamento, marcantes foram as mudanças nas últimas décadas. O processo de deslignificação com oxigênio, por exemplo, foi uma excelente alternativa desenvolvida comercialmente ao fim da década de 1960 e início da década de 1970 (COLODETTE; SANTOS, 2015; ROWLANDSON, 1971<sup>1</sup> apud DE SOUZA et al., 2002; SIXTA et al., 2006; SMOOK, 2002) em relação aos processos de branqueamento tradicionais. Tal procedimento visa tanto diminuir a carga de efluentes destinados às lagoas de tratamento, quanto atingir elevada qualidade de polpa branqueada com relação às suas propriedades ópticas, químicas e físico-mecânicas.

Outra profunda modificação dos processos de branqueamento sofrida ao longo dos anos foi a eliminação do uso de cloro elementar nas sequências e a substituição deste reagente pelo dióxido de cloro, caracterizando assim o surgimento das chamadas sequências Livre de Cloro

---

<sup>1</sup> ROWLANDSON, G. Continuous oxygen bleaching in commercial production. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 54, n. 6, p. 962-967, 1971 apud DE SOUZA, I. J.; BOUCHARD, J., MÉTHOT, M., BERRY, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Carbohydrates in Oxygen Delignification. Part I: Changes in Cellulose Crystallinity. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 28, n. 5, p. 167-170, maio 2002.

Elementar (ECF – *Elemental Chlorine Free*). Tal abordagem ganhou grande força na década de 1990 (KULAS, 1999; SMOOK, 2002) e perdura até os dias atuais, mesmo com a tentativa mais recente da introdução do uso de sequências Totalmente Livre de Cloro (TCF – *Totally Chlorine Free*).

O desenvolvimento de novas sequências de branqueamento que atendam aos requisitos de qualidade de produção e que promovam ganhos econômicos significativos tem sido uma busca constante tanto da indústria quanto das instituições de pesquisa e ensino. De fato, o desenvolvimento de tais sequências poderia resultar em maior lucratividade, seja pelo aumento da produtividade, ou pela diminuição dos custos produtivos.

A instalação de uma planta moderna de branqueamento requer elevados investimentos, o que tem despertado o interesse nos meios empresariais e científicos pela busca de opções que permitam a simplificação do processo. Uma das opções para minimizar o investimento de capital é a utilização de sequências curtas, com menor número de estágios de branqueamento. A utilização de apenas três estágios na sequência de branqueamento é desafiadora e exige ao máximo dos profissionais responsáveis por essa etapa na indústria. Entretanto, esta tecnologia tem sido considerada capaz de branquear celulose de eucalipto a altos níveis de alvura.

No processo de branqueamento muitas são as variáveis controladas para os mais diversos estágios empregados. Dentre elas podem ser citadas: temperatura do estágio, tempo de retenção, carga de reagente ativo, pH do meio reacional, consistência, entre outras. Como existem muitas variáveis envolvidas, a modificação destas tem sido amplamente avaliada, sendo a temperatura e o pH empregados as variáveis mais intensivamente exploradas, uma vez que são de simples modificação, inclusive em plantas industriais.

Diante deste cenário, na presente tese avaliou-se a possibilidade de empregar uma nova sequência de branqueamento (proposta em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa) em empresas do setor de celulose e papel.

A presente tese encontra-se organizada da seguinte forma: no capítulo dois é apresentada a revisão bibliográfica dos principais tópicos considerados no presente trabalho, com ênfase nos processos de branqueamento de celulose e conceitos básicos de engenharia econômica; o capítulo três apresenta os objetivos gerais e específicos; o capítulo quatro, por sua vez, apresenta os materiais utilizados e a metodologia empregada; no capítulo cinco são apresentados e discutidos os resultados obtidos e por fim, no capítulo seis, é apresentada a conclusão do presente estudo. Resultados relativos a estudos iniciais e informações adicionais à análise econômica são apresentados nos apêndices.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE

O branqueamento de celulose é um processo químico e sua principal finalidade é melhorar a alvura e limpeza da polpa de modo a torná-la adequada para as exigências de mercado nas mais diversas aplicações. Tal processo baseia-se na remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo principalmente a lignina e os seus produtos degradados, os ácidos hexenurônicos, os extrativos e os íons metálicos (COLODETTE; SANTOS, 2015; JARDIM; SANTOS, 2015; SANTOS, 2011).

Reeve (1989) define o processo de branqueamento como um processo físico-químico aplicado às fibras celulósicas, visando aumentar a sua alvura e também promover maior limpeza e pureza nas polpas celulósicas, de modo a melhorar as suas qualidades e propriedades. O branqueamento tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica a ele submetida (DANILAS, 1988).

A operação de branqueamento é fundamental na produção de certos tipos de polpas celulósicas, sobretudo aquelas destinadas à fabricação de derivados (polpa solúvel) e de papéis branqueados em geral. Na atualidade, mais de 100 milhões de toneladas de polpa celulósica são branqueadas anualmente, o que representa mais de 50% de toda a polpa produzida no mundo (COLODETTE; GOMES, 2015a).

A celulose pura é branca, porém a polpa celulósica obtida após o cozimento da madeira é colorida devido à presença de lignina modificada e a menores proporções de extrativos, materiais degradados, íons metálicos, entre outros componentes. Dependendo do tipo de madeira e do tipo de processo de cozimento empregado, a cor desta polpa varia desde o marrom escuro até o branco amarelo (creme). Dadas estas características, evidencia-se a importância de se branquear a polpa celulósica modificando-a quimicamente, a fim de reduzir a absorção de luz. Tais modificações são induzidas a partir de reações da lignina com reagentes químicos branqueadores, onde a lignina é oxidada, fragmentada por hidrólise e ionizada, tornando-se solúvel em soluções aquosas para assim serem removidas (D'ALMEIDA, 1978).

De acordo com Smook (2002), tanto celulose quanto hemiceluloses são brancas e não contribuem para coloração da polpa. Geralmente se atribui a coloração da polpa de celulose principalmente aos grupos cromóforos presentes na lignina. Acredita-se que mecanismos

oxidativos convertem parte dos grupos fenólicos da lignina em quinonas, as quais são substâncias conhecidas por absorver luz na região visível. Íons provenientes de metais pesados como ferro e cobre também são conhecidos por formar complexos com os grupos fenólicos que conferem cor à polpa.

Polpas produzidas pelo método de cozimento kraft podem conter alta quantidade de grupos conhecidos como ácidos hexenurônicos (HexA), principalmente quando as condições do processo são amenizadas (maiores tempos de cozimento e menores temperaturas), como nos casos dos cozimentos modificados estendidos, os quais produzem polpas de alto rendimento e baixos teores de lignina (COLODETTE; GOMES, 2015b).

Grupos cromóforos são grupos capazes de absorver luz na região visível e estão presentes em grandes quantidades na lignina. Os ácidos hexenurônicos, os quais são classificados como substâncias cromógenas ou leucocromóforas, não apresentam coloração na região do espectro visível no seu estado natural, porém podem vir a absorver no visível mediante alterações químicas por hidrólise e/ou oxidação (COLODETTE; SANTOS, 2015; COSTA et al., 2003; ROSENAU et al., 2007).

O branqueamento promove o aumento da alvura da polpa e da sua estabilidade pela remoção de lignina, de ácidos hexenurônicos e de outros produtos cromóforos e leucocromóforos oxidáveis (EIRAS; COLODETTE; SILVA, 2009; SILVA et al., 2011). É consenso, ao menos para o caso de celulose de eucalipto, que a lignina e os ácidos hexenurônicos representam as frações mais significativas do número kappa da polpa<sup>2</sup> (EIRAS; VENTORIM; COLODETTE, 2002).

Os extrativos também contribuem para a cor da madeira, embora em menor proporção (NORRSTRÖM, 1969<sup>3</sup> apud JARDIM; COLODETTE, 2015). Entretanto, há madeiras cuja cor é fortemente influenciada pelo teor e natureza dos seus extrativos, principalmente aquelas que possuem alto teor de extrativos polifenólicos, em especial na região do cerne (JARDIM; COLODETTE, 2015).

Com o passar dos anos o processo de branqueamento foi evoluindo e passando a ser realizado em vários estágios pelo alcance de maiores seletividade e eficiência. Inicialmente esse processo era realizado pelo tratamento da polpa com um único estágio, utilizando-se

---

<sup>2</sup> O número kappa é dado pelo volume de solução de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) à concentração de 0,1 N consumido por uma grama seca de celulose sob condições específicas, sendo o mesmo relacionado aos teores de lignina e ácidos hexenurônicos presentes na polpa.

<sup>3</sup> NORRSTRÖM, H. Light absorbing properties of pulp and pulp components. **Svensk Papperstidning**, [Stockholm], v. 72, n. 2, p. 25-3, 1969 apud JARDIM, C. M.; SANTOS, V. L. S. Seção IV: Química do branqueamento. Reações químicas de branqueamento. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, 2015, cap. 2, p. 216-266.

cloro ou hipoclorito. De acordo com Colodette e Santos (2015), a principal razão para o uso de tratamentos em múltiplos estágios é a falta de capacidade de conciliar eficaz oxidação dos grupos cromóforos com remoção do material oxidado de modo simultâneo.

Um estágio de branqueamento pode ser definido como tendo início com a adição de reagentes químicos à polpa e término com a lavagem da polpa após o respectivo tempo de retenção, sendo que para cada estágio de branqueamento variáveis devem ser controladas para assegurar resultados satisfatórios ao final do processo produtivo. Dentre as principais variáveis a serem controladas estão a dosagem de produtos químicos (carga aplicada), consumo de reagentes, consistência do estágio, tempo de retenção, temperatura e pH da reação (REEVE, 1989; REIS, 2013; SINGH, 1979).

A designação dos estágios de branqueamento e sequências de branqueamento usando taquigrafia<sup>4</sup> evoluiu informalmente ao longo dos anos (SMOOK, 2002). Entretanto uma importante norma utilizada para padronização e facilidade/clareza nas comunicações técnicas é a norma TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*) TIS 0606-21-1993.

O conhecimento detalhado do processo de branqueamento de celulose é de grande relevância para indústria por várias razões, dentre as quais pode-se enfatizar: i) o fato de ser uma etapa do processo que exige grande investimento de capital, já que é composta de vários estágios com lavagem entre eles; ii) é uma etapa de alto custo operacional, pois utiliza reagentes de alto preço, sendo em alguns casos o segundo maior custo individual no processo produtivo, inferior apenas à madeira; iii) é a fase do processo onde se faz o ajuste fino de qualidade da polpa celulósica, permitindo a diferenciação de produtos; iv) e é de elevada complexidade técnica em razão de envolver muitos tipos de reações químicas e processos tecnológicos (COLODETTE; GOMES, 2015a).

De acordo com Reis (2013), para alcançar os objetivos de uma planta de branqueamento é necessária uma combinação de reagentes químicos em vários estágios, alternando-se os processos oxidativos com processos de solubilização em substâncias alcalinas e reutilizando os filtrados extraídos nas etapas de lavagem da polpa.

O branqueamento deve ser realizado, preferencialmente, com um mínimo de degradação da polpa, representado pela perda de viscosidade e/ou rendimento, mínimo consumo de reagentes químicos, mínima formação de grupos carbonilas e carboxilas, bem como menor impacto ao meio ambiente por meio das emissões gasosas e de efluentes líquidos. Portanto, um processo de branqueamento, seja ele convencional, ECF ou TCF, requer um conjunto de

---

<sup>4</sup> Taquigrafia ou estenografia é um termo geral que define todo método abreviado ou simbólico de escrita, com o objetivo de melhorar a velocidade da escrita ou a brevidade, em comparação com um método padrão de escrita.

características, visando primordialmente produzir polpas de alvura aceitável no mercado (SANTOS, 2013).

Para toda a operação de branqueamento em multiestágios é essencial a utilização de parâmetros de acompanhamento de qualidade do processo, dentre os quais se destacam alvura e número kappa. A alvura é uma medida da refletância da luz visível azul no comprimento de onda de 457 nm. Já o número kappa é uma medida indireta que permite quantificar, além da lignina, ácidos hexenurônicos e outras estruturas oxidáveis da polpa (COLODETTE; SANTOS, 2015; COLODETTE et al., 2007a; MARTINO et al., 2013).

Além de atingir patamares desejados de alvura, também é fundamental nos processos de branqueamento alcançar estabilidade desta, uma vez que após o branqueamento a alvura da polpa pode notavelmente reduzir-se devido à secagem, transporte, estocagem e condições de uso, na maioria dos casos em detrimento de uma combinação prejudicial entre temperatura, umidade e luminosidade (CARVALHO; LOUREIRO; EVTUGUIN, 2012).

Processos convencionais de branqueamento fazem com que uma porção notória de cloro elementar reaja com a lignina, formando compostos organoclorados e dioxinas. Estes compostos são compostos tóxico-mutagênicos encontrados nos efluentes de indústrias de celulose que utilizam cloro como agente de branqueamento. Devido à degradação causada ao meio ambiente por estes e outros compostos formados a partir das reações da polpa com o cloro ( $\text{Cl}_2$ ), houve uma tendência crescente no sentido de substituí-lo, a princípio parcialmente, por outros reagentes que causassem um menor impacto ambiental (COSTA et al., 1997; GELLERSTEDT, 2010; NAVARRO, 2004; VENTORIM, 1998).

Os reagentes químicos cloro e hipoclorito são eficientes agentes de branqueamento e são de baixo custo. Entretanto é conhecido que eles contribuem de modo mais significativo para a geração de compostos organoclorados no meio ambiente (SMOOK, 2002).

Até o começo dos anos 1990, a maior parte da celulose produzida era branqueada com cloro. Desde então, a maioria das indústrias deixou de usar cloro gasoso, também chamado de cloro elementar, para branquear. Os processos de branqueamento mais recentes, conhecidos ECF, produzem um número bastante inferior de substâncias químicas residuais contendo cloro e possivelmente eliminaram várias substâncias químicas cloradas preocupantes, dentre elas as dioxinas (*National Council for Air and Stream Improvement – NCASI*, 2013).

A medida dos níveis de halogênios orgânicos adsorvíveis, comumente chamados de AOX (do inglês *Adsorbable Organic Halides*), do efluente de uma fábrica de celulose é um dos parâmetros fundamentais que as empresas precisam seguir no que tange aos limites fixados por autoridades. Muitas mudanças nas sequências de branqueamento conduziram a

níveis decrescentes de AOX, além de proporcionarem níveis indetectáveis de dioxinas, as quais dominaram as pesquisas em branqueamento ainda nos anos 1980 (BERRY, 1996b). Os debates sobre dioxinas também conduziram à introdução de sequências de branqueamento TCF, sequências estas que utilizam ozônio, oxigênio e peróxido de hidrogênio como principais reagentes de branqueamento (GELLERSTEDT, 2010; VUORINEN et al., 2005).

A discussão sobre impacto ambiental ainda é frequentemente focalizada nos compostos orgânicos ligados ao cloro, embora as concentrações de dioxina em efluentes de branqueamentos ECF sejam imensuráveis. Os principais fatores que afetam a formação de organoclorados são a carga de dióxido de cloro, o pH e a concentração de cloreto (VUORINEN et al., 2005).

Os teores de organoclorados na polpa (OX) e no efluente (AOX) são fatores de preocupação e devem ser quantificados tanto no intuito de atender a demanda de usuários de polpa (níveis de OX aceitáveis) bem como às legislações ambientais (níveis permissíveis de AOX) (COLODETTE; SANTOS, 2015).

É desejável que seja reduzida a concentração de compostos clorofenólicos nos efluentes de plantas de branqueamento para diminuir o efeito prejudicial de tais substâncias químicas perigosas, as quais são resistentes à biodegradação e se acumulam em tecidos vivos com probabilidade de causar doenças (PRAKASH; KUMAR, 2013).

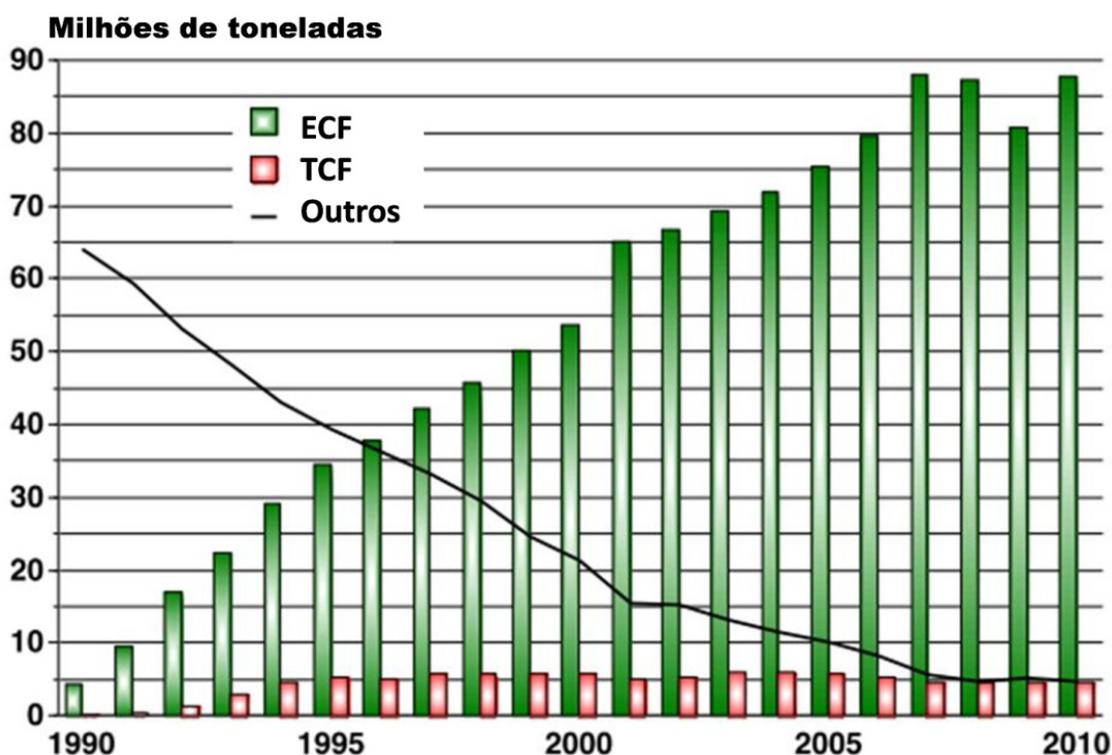
Utilizando polpa não branqueada de bambu produzida industrialmente na Índia, Prakash e Kumar (2013) estudaram o impacto da substituição de cloro elementar ( $Cl_2$ ) por dióxido de cloro ( $ClO_2^*$ ), e observaram que a substituição de 100% de cloro por dióxido de cloro proporcionou um decréscimo substancial de 82% na formação de compostos clorofenólicos totais.

Durante a década de 1990 os produtores de celulose branqueada foram forçados a desenvolver sequências de branqueamento sem cloro elementar por causa de questões ambientais (NCASI, 2013). A completa substituição do cloro por dióxido de cloro deu origem à tecnologia de branqueamento isenta de cloro elementar (ECF), que é a principal tecnologia de branqueamento na atualidade (COLODETTE; SANTOS, 2015).

Com a adoção da tecnologia ECF houve significativa melhoria da qualidade dos efluentes de branqueamento, especialmente pela redução dos níveis de organoclorados. Como anteriormente comentado, durante a década de 1990, houve o desenvolvimento da tecnologia de branqueamento totalmente isenta de compostos à base de cloro (TCF), onde é eliminado o uso de cloro ou qualquer outro composto contendo cloro em sua estrutura. As sequências TCF deram ênfase ao uso de reagentes como ozônio (Z), oxigênio (O), peróxido de hidrogênio (P)

e perácidos (Px) (COLODETTE; SANTOS, 2015). Contudo, a adoção desta tecnologia não recebeu tanta atenção nas indústrias de polpa branqueada, de modo que sua implantação manteve-se praticamente constante nas primeiras duas décadas de seu desenvolvimento (Figura 1).

Figura 1 – Produção mundial de polpa química branqueada por diferentes métodos durante o período de 1990 a 2010.



Fonte: Adaptado de (*Alliance for Environmental Technology – AET, 2010*).

Segundo Smook (2002) houve uma estimativa de que branqueamentos pelo método ECF correspondiam a 67% de polpa química branqueada no mundo no ano 2000 e com expectativa de forte aumento em 2001. Em contraste a esta significativa participação nos métodos de branqueamento, apenas 7% das polpas químicas branqueadas mundialmente seriam por meio de sequências TCF.

### 2.1.1 Pré-deslignificação com oxigênio

A tecnologia de branqueamento por meio do uso do oxigênio já está bem estabelecida atualmente e seu uso nas indústrias permite ganhos significativos nas esferas econômica e ambiental (SANTOS, 2013).

A pré-O<sub>2</sub>, como também é conhecida a pré-deslignificação com oxigênio, é uma tecnologia que utiliza oxigênio em condições alcalinas e sob pressão para remoção da lignina residual existente na polpa após o cozimento.

O branqueamento com oxigênio foi desenvolvido principalmente com o objetivo de diminuir os impactos ambientais causados pelos efluentes da planta de branqueamento, em especial os organoclorados. Este estágio também é considerado como uma extensão do cozimento, uma vez que promove tanto branqueamento quanto deslignificação (BARROCA et al., 2001; BIERMANN, 1996; COLODETTE; MARTINO, 2015). Ao longo das últimas décadas, a deslignificação com oxigênio tem sido a maneira mais importante de remover lignina antes do processo de branqueamento (GAVRILESCU; PUITEL, 2015).

O estágio de deslignificação com oxigênio se dá em meio alcalino por dois principais motivos: i) o álcali é necessário para abstrair o hidrogênio dos grupos fenólicos livres da lignina (o que torna possível a reação do oxigênio) e; ii) baixas alcalinidades podem promover a precipitação da lignina sobre as fibras (COLODETTE; MARTINO, 2015).

Em comparação ao dióxido de cloro, o oxigênio apresenta baixa seletividade de branqueamento. Entretanto, em condições adequadas, a resistência da polpa não é prejudicada (SIXTA et al., 2006). Adicionalmente, o oxigênio é o reagente menos oneroso utilizado no branqueamento, embora seja também o menos específico para a remoção da lignina, motivo pelo qual quedas consideráveis de viscosidade acompanham o processo de deslignificação com oxigênio (BIERMANN, 1996).

A pré-O<sub>2</sub> apresenta baixa eficiência para polpas de eucalipto, pois estas madeiras geralmente possuem elevado teor de ácidos hexenurônicos e o oxigênio não reage com esses grupos (COLODETTE et al., 2007a). Em geral, ácidos hexenurônicos não reagem com oxidantes nucleofílicos que operam sob condições alcalinas, como oxigênio e peróxido de hidrogênio (VOURINEN et al., 1996).

Segundo Colodette e Martino (2015), polpas kraft com baixo número kappa tendem a possuir lignina residual com grupos hidroxílicos fenólicos livres, os quais são os sítios de reação na lignina preferidos pelo oxigênio. Por esse motivo a eficiência da reação do oxigênio em polpas com baixo número kappa deveria ser mais alta. Porém, o efeito da relativa alta concentração de ácidos hexenurônicos, assim como a melhor acessibilidade à lignina em polpas com teores elevados de lignina se sobrepõem ao efeito da maior reatividade de lignina com grupos fenólicos livres, tornando polpas com elevado número kappa mais atrativas ao estágio de deslignificação com oxigênio.

De acordo com McDonough (1996) as principais vantagens do estágio de branqueamento com oxigênio são o aumento da qualidade do efluente a ser tratado e a redução da demanda e dos custos com reagentes de branqueamento. Como desvantagens o autor destaca o aumento da demanda sobre o sistema de recuperação química, a seletividade limitada do estágio, assim como o elevado capital de investimento necessário à instalação.

O material dissolvido no estágio de deslignificação com oxigênio pode ser introduzido no sistema de recuperação química e assim, uma redução considerável do conteúdo de matéria orgânica é alcançada nos efluentes de branqueamento (BARROCA et al., 2001; GELLERSTEDT, 2010).

Indústrias que possuem linhas de fibras com o estágio de deslignificação com oxigênio têm como vantagem a possibilidade de reutilizar o efluente deste estágio na lavagem da polpa marrom, e, conseqüentemente, diminuir a carga de efluentes a serem tratados. Isto é possível, uma vez que o efluente da lavagem da polpa marrom é reciclado junto ao sistema de recuperação química por não apresentar caráter fortemente corrosivo (BIERMANN, 1996; COLODETTE; MARTINO, 2015).

Uma parte significativa do número kappa da polpa marrom é retirada na pré-O<sub>2</sub> (de 25-65% do número kappa originalmente presente na polpa marrom), juntamente com quantidades substanciais de licor negro arrastado do cozimento. Esse material, que necessariamente acabaria no efluente da planta de branqueamento, é destinado à recuperação química e, por esse motivo, uma redução significativa na carga do efluente é observada quando a instalação de um estágio de deslignificação com oxigênio é implementado na sequência (COLODETTE et al., 2007a; COLODETTE; MARTINO, 2015).

Embora a possibilidade de destinar os efluentes da deslignificação com oxigênio para o sistema de recuperação seja uma vantagem para plantas com esse estágio, McDonough (1996) chama a atenção para uma possível sobrecarga do sistema de recuperação química, uma vez que nestes casos o NaOH do licor branco oxidado, usado como fonte de álcali, requer caustificação adicional. Além disso, os sólidos vindos da pré-O<sub>2</sub> podem sobrecarregar a planta de evaporação e a caldeira de recuperação química.

A diminuição do uso de agentes oxidantes como cloro, dióxido de cloro e ozônio em função da utilização da pré-O<sub>2</sub>, proporciona menor custo operacional, uma vez que oxigênio e hidróxido de sódio do licor branco (principais reagentes do estágio oxigênio) têm baixo custo relativo (MCDONOUGH, 1996).

A deslignificação com oxigênio é um estágio alcalino onde o pH pode ser adequado através de fontes de álcali o hidróxido de sódio (NaOH) ou o licor branco oxidado (LBO). A

oxidação do licor branco ( $\text{Na}_2\text{S}+\text{NaOH}$ ) tem a função de reduzir a quantidade de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) existente no licor para um valor abaixo de 1 g/L, pela reação com o oxigênio (Equação 1), formando deste modo o tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), o qual é inerte durante o estágio de deslignificação com oxigênio (PARPALA et al., 2001; REIS, 2013).



O uso de licor branco oxidado é preferido em detrimento ao hidróxido de sódio puro nos estágios de deslignificação com oxigênio. A utilização do hidróxido de sódio puro como fonte de álcali, além de ser dispendiosa, faz com que a quantidade de sódio normalmente exceda a demanda necessária para reposição das perdas alcalinas da indústria. Por outro lado, ao se utilizar o licor branco oxidado, existe uma tendência de se manter em equilíbrio o balanço sódio/enxofre do licor branco empregado no cozimento kraft (COLODETTE; MARTINO, 2015; SANTOS, 2013).

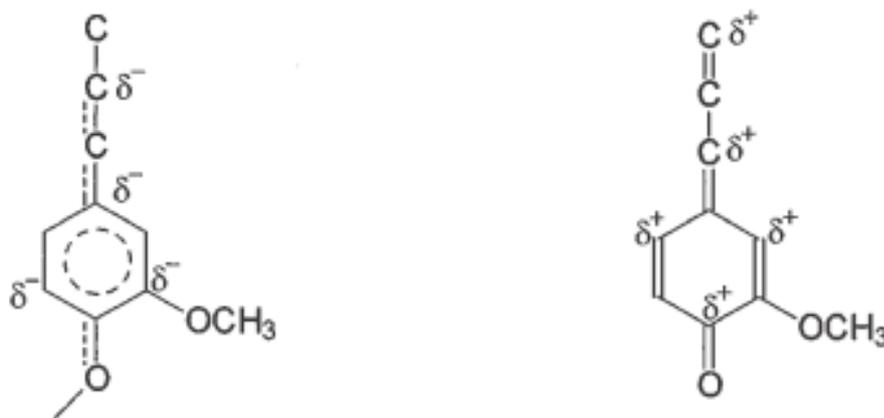
Estudos indicaram não haver efeito negativo na taxa de deslignificação com oxigênio quando o licor branco oxidado é usado para composição da carga alcalina (GEVERT; LOHMANDER, 1997; HURST, 2000; LEADER; LIM; BYROM, 1986). Todavia, o uso de licor branco não oxidado na pré- $\text{O}_2$  reduz a taxa de deslignificação por conter quantidade significativa de sulfeto de sódio, o qual facilmente reage com o oxigênio (COLODETTE; MARTINO, 2015).

A eficiência do estágio de oxigenação pode ser afetada pela natureza da lignina residual presente na polpa marrom (AGARWAL et al., 1999). Entre as principais características químicas da lignina que influenciam diretamente na pré- $\text{O}_2$ , destacam-se o conteúdo de grupos hidroxílicos fenólicos livres, as subestruturas bifênica, o peso molecular da lignina e o conteúdo de complexos lignina-carboidrato. Altos teores de grupos hidroxila fenólicos livres favorecem significativamente a eficiência da deslignificação, enquanto que a presença de subestruturas do tipo bifênica e complexos lignina-carboidrato tornam o estágio menos efetivo (AKIM; COLODETTE; ARGYROPOULOS, 2001). Os fragmentos de lignina de baixo peso molecular, por sua vez, são mais fáceis de serem removidos durante a pré- $\text{O}_2$  (AGARWAL et al., 1999).

A natureza da lignina residual disponível para a pré- $\text{O}_2$  é fortemente influenciada pelas condições de polpação e pelo tipo de madeira utilizada (COLODETTE et al., 2007a). Os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e o birradical oxigênio ( $\cdot\text{O}_2$ ) são classificados como eletrófilos, ao passo que os ânions hidroperóxidos ( $\text{HOO}\cdot$ ) e radicais ânions superóxidos ( $\cdot\text{O}_2$ ) são

classificados como nucleófilos (GIERER, 1990a, 1990b). Assim sendo, as espécies eletrofílicas reagirão nos centros de alta densidade eletrônica ( $\delta^-$ ) na lignina, enquanto que as espécies nucleofílicas reagirão nas regiões de baixa densidade eletrônica ( $\delta^+$ ) (Figura 2) (ASGARI; ARGYROPOULOS, 1998).

Figura 2 – Centros de alta ( $\delta^-$ ) e baixa ( $\delta^+$ ) densidade eletrônica na estrutura da lignina.



Centros de alta densidade eletrônica

Centros de baixa densidade eletrônica

Fonte: Adaptado de (ASGARI; ARGYROPOULOS, 1998).

Argyropoulos e Liu (2000) afirmam que o aumento da temperatura do estágio de deslignificação com oxigênio promove aumento significativo na taxa de deslignificação, o que é justificado pelo aumento de energia de ativação. A remoção de estruturas fenólicas livres condensadas como bifenilas e estilbenos é de difícil realização em função dessas estruturas apresentarem baixa reatividade em relação ao oxigênio, deste modo, o aumento da energia de ativação favorece essas reações.

De acordo com Sixta et al. (2006), a dependência da temperatura na deslignificação com oxigênio é caracterizada pela energia de ativação. Segundo esses autores, os valores de energia de ativação para ambos, deslignificação e queda de viscosidade durante a deslignificação com oxigênio de polpas kraft apresentam uma larga variação, estando os valores entre 50 e 100 kJ/mol.

Durante a deslignificação com oxigênio os carboidratos são mais intensamente atacados se comparado à deslignificação promovida pelo dióxido de cloro e posterior extração alcalina. Deste modo, a pré- $O_2$  pode proporcionar um nível limitado de deslignificação levando-se em conta a sua baixa seletividade (MCDONOUGH, 1996; VENSON, 2008).

A despolimerização terminal é a principal reação no que tange à degradação dos carboidratos durante a polpação kraft, entretanto, na deslignificação com oxigênio esta é irrelevante. A explicação para esse fenômeno resulta do fato de que, em condições oxidativas,

qualquer grupo terminal redutor presente na cadeia de polissacarídeos é rapidamente oxidado ao ácido aldônico correspondente, prevenindo, dessa forma, reações de despolimerização terminal (COLODETTE; MARTINO, 2015).

Durante a pré-O<sub>2</sub> ocorrem duas fases bem distintas. Na fase inicial a deslignificação é favorecida mantendo-se elevada concentração de álcali e oxigênio. Entretanto a degradação de carboidratos é afetada significativamente pela combinação de elevadas temperaturas e concentração de álcali. Conseqüentemente, a degradação da celulose pode ser minimizada em baixas temperaturas. Já na segunda etapa, durante a deslignificação final, o aumento do tempo de retenção e da temperatura não têm grande efeito sobre a seletividade do processo, uma vez que a concentração de álcali do sistema é baixa (COLODETTE; MARTINO, 2015; MCDONOUGH, 1989; MCDONOUGH, 1996; SANTOS, 2005).

Uma abordagem que tem sido amplamente utilizada para proteger os carboidratos do ataque promovido por espécies radicalares (produzidas a partir da degradação do peróxido de hidrogênio - gerado no estágio oxigênio - na presença de metais de transição) é a incorporação de aditivos como o íon magnésio, o qual atua como protetor dos polissacarídeos (MCDONOUGH, 1996).

A seletividade do branqueamento com oxigênio é regida por vários fatores, dentre os quais um dos mais importantes é o teor de metais de transição presentes na polpa. A maioria das polpas contém apreciáveis quantidades de ferro, manganês e cobre e a presença desses metais durante a deslignificação com oxigênio promove a geração de espécies radicalares nocivas aos carboidratos da polpa (COLODETTE; MARTINO, 2015; SUESS, 2010).

De fato, durante a fase de redução do oxigênio para água, peróxido de hidrogênio é gerado no meio reacional. A decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocorre por catalisação provocada por íons dos metais de transição, cujo resultado é a formação de radicais hidroxilas ( $\dot{\text{O}}\text{H}$ ), aos quais é atribuído danos à celulose por sua ação indiscriminada com a polpa (BOUCHARD; WANG; BERRY, 2011; MCDONOUGH, 1996; SUESS, 2010).

Suess (2010) afirma que átomos de oxigênio não promovem a clivagem da celulose, entretanto a presença de ânion radical oxil ( $\dot{\text{O}}^-$ ), existente em equilíbrio com radicais hidroxilas ( $\dot{\text{O}}\text{H}$ ) e cuja concentração é afetada pelo pH do processo (maiores pHs aumentam sua concentração) acelera a quebra da celulose, uma vez que esse radical é ainda menos seletivo que os radicais hidroxila.

A descoberta de que compostos de magnésio exercem uma influência positiva na seletividade da pré-O<sub>2</sub> possibilitou iniciar a sequência de branqueamento com um estágio de oxigenação. Neste estágio, por volta de 50 a 60% da lignina residual de polpa kraft de

coníferas podem ser eliminadas sem afetar deletoriamente as características mecânicas da celulose (GELLERSTEDT, 2010). Para polpas de fibra curta, a eficiência da deslignificação é em geral limitada à cerca de 40%. Nestes casos influências nocivas à resistência da polpa podem ser provocadas para maiores graus de deslignificação (DE SOUZA et al., 2002).

O sulfato de magnésio é geralmente adicionado à deslignificação com oxigênio como aditivo de processo destinado à proteção das cadeias de celulose, principalmente para o caso de polpas produzidas a partir de madeiras de coníferas. O baixo nível de deslignificação alcançado com polpas de folhosas minimiza a necessidade de aditivos com esse propósito, uma vez que a degradação de celulose é proporcional ao grau de deslignificação do estágio (COLODETTE; MARTINO, 2015).

Reis (2013) afirma que a tendência do pré-branqueamento utilizando oxigênio tem sido adotar o processo em duplo estágio, com (OO) ou sem (O/O) lavagem intermediária, devido a maiores remoções de lignina da polpa com pouca influência na viscosidade. Tal abordagem torna o branqueamento posterior mais fácil, reduzindo o consumo de produtos químicos e permitindo uma melhor condição para o fechamento do circuito da indústria.

Entretanto, Colodette e Martino (2015) afirmam que para o caso de polpas de eucalipto que contêm quantidade significativa de HexA, o segundo estágio de deslignificação é ineficiente, uma vez que depois de tratada no primeiro estágio de oxigenação a polpa contém quantidade mínima de lignina, sendo o número kappa remanescente composto majoritariamente de ácidos hexenurônicos, os quais por sua vez não reagem com oxigênio (VUORINEN et al., 1996). Contudo, é conhecido que o segundo estágio de oxigênio tem impacto razoável na alvura da polpa, facilitando assim o branqueamento subsequente (COLODETTE et al., 2005; COLODETTE et al., 2006).

Diferentemente do que ocorre para polpas de folhosas, o processo de deslignificação utilizando oxigênio em duplo estágio é de fato muito bem adequado para polpa de coníferas, pois neste caso o número kappa ainda é elevado, principalmente devido à lignina (COLODETTE; MARTINO, 2015).

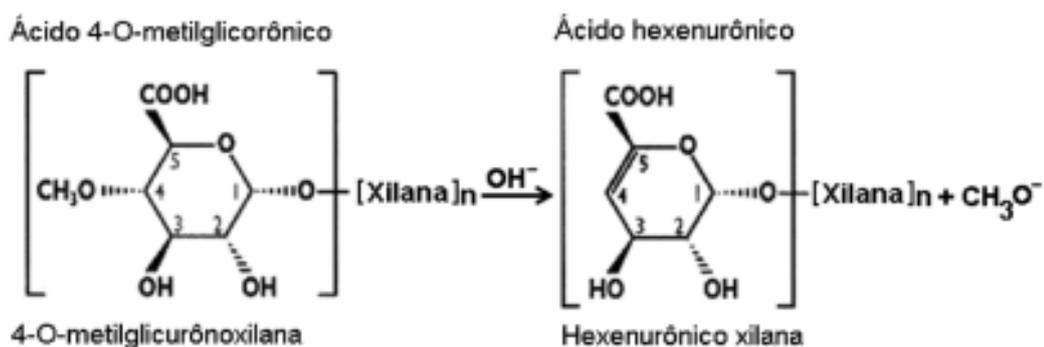
### **2.1.2 Estágio de hidrólise ácida a quente ( $A_{HT}$ )**

Dentre as hemiceluloses da madeira de eucalipto, as xilanas são as mais importantes. Tais compostos possuem em sua estrutura molecular o ácido 4-O-metil-glucorônico, o qual é convertido durante a polpação química em condições alcalinas para ácido hexenurônico

(AHex ou HexA) (COLODETTE; GOMES, 2015b; LI et al., 2011; PETIT-BREUILH; ZAROR; MELO, 2004; SIXTA; RUTKOWSKA, 2007; TELEMAN et al., 1995). Para polpas não branqueadas a presença de ácidos hexenurônicos não é de muita relevância, porém, a presença destes compostos em polpas a serem branqueadas é um fator preocupante, pois durante o branqueamento uma fração dos reagentes químicos que promovem ataque eletrofílico em meio ácido (cloro, dióxido de cloro, ozônio e perácidos) é consumida por eles (COLODETTE; GOMES, 2015b; REIS, 2013).

Os ácidos hexenurônicos podem ser definidos como produtos de cozimento alcalino, sendo que sua concentração na polpa depende da quantidade de ácido 4-O-metil- $\alpha$ -D-glicurônico originalmente presente na madeira e das condições em que o cozimento alcalino foi realizado. De fato, ao longo da polpação alcalina kraft, os grupos de ácidos 4-O-metil- $\alpha$ -D-glicurônicos (MeGlcAc), presentes nas xilanas, reagem com o álcali, formando metanol e grupos de ácidos 4-deoxihex-4-enurônicos (mais comumente conhecidos como ácidos hexenurônicos, HexA). Essa reação consiste na  $\beta$ -eliminação da metoxila presente nos ácidos 4-O-metil- $\alpha$ -D-glicurônicos, conforme ilustrado na Figura 3 (COLODETTE; GOMES, 2015a; COLODETTE; GOMES, 2015b; JARDIM; SANTOS, 2015; TELEMAN et al., 1995).

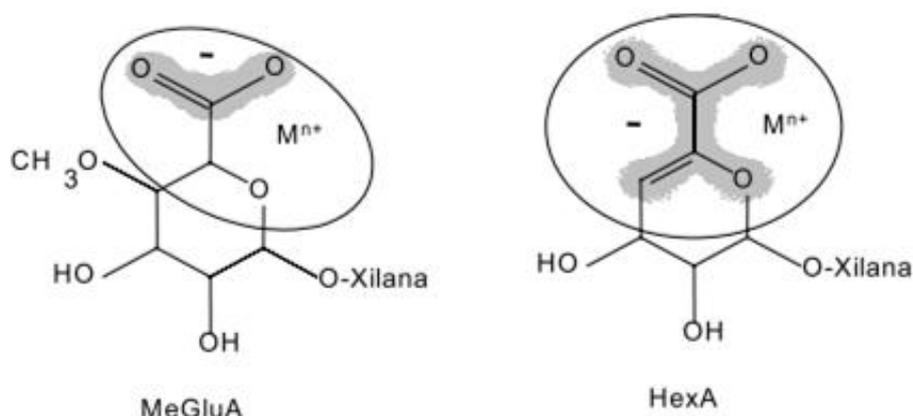
Figura 3 – Reação de conversão do grupo ácido 4-O-metil- $\alpha$ -D-glicurônico das cadeias de xilanas em grupo ácido hexenurônico (HexA) durante a polpação alcalina.



Fonte: (VENTORIM et al., 2009).

Polpas produzidas pelo método de cozimento kraft têm maior afinidade por metais de transição do que polpas mecânicas e polpas provenientes de cozimentos ácidos, sendo a transformação de grupos de ácido glucurônico a ácido hexenurônico, o principal motivo pelo qual se dá tal afinidade (COSTA et al., 2000). A Figura 4 mostra a localização e a ressonância dos elétrons devido a presença de duplas ligações nas moléculas de 4-deoxihex-4-enurônicos (ácidos hexenurônicos) e em seu precursor, 4-O-metil- $\alpha$ -D-glicurônicos (MeGluAc).

Figura 4 – Comparação entre a localização e a ressonância dos elétrons devido a presença das duplas ligações molécula de HexA e seu respectivo precursor, MeGluA.



Fonte: (COSTA et al., 2000).

A dupla ligação presente nos ácidos hexenurônicos facilita a interação destes com reagentes de branqueamento e também com o permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) usado na análise do número kappa. Dessa forma, o número kappa não pode ser usado como uma medida real da lignina residual em polpas contendo quantidades significativas de HexA (COLODETTE; GOMES, 2015b; COLODETTE; MARTINO, 2015).

Existem várias maneiras para quantificação de grupos ácidos hexenurônicos existentes na polpa. É possível também converter a medida da quantidade destes grupos em número kappa corresponde por meio de fatores de conversão. Tais valores variam na faixa de 9,6 a 11,9 milimoles (mmol) de ácidos hexenurônicos por quilograma de polpa para cada unidade de kappa, dependendo do método usado para quantificação de HexA (GELLERSTEDT; LI, 1996; LI; GELLERSTEDT, 1997; TENKANEN et al., 1999; VUORINEN et al., 1996).

Como existem variadas maneiras de se medir os ácidos hexenurônicos nas polpas, e o fator de conversão de mmol de HexA/kg de polpa em unidades de número kappa varia para cada método, é importante citar a metodologia utilizada na determinação do teor desses grupos, pois há uma tendência de se obter diferentes valores absolutos de grupos HexA em função do método utilizado. Tais diferenças podem ser ainda mais significativas quando se deseja estimar as unidades de número kappa advindas da presença de ácidos hexenurônicos (COLODETTE; GOMES, 2015b).

Polpas produzidas pelo método de cozimento kraft podem conter alta quantidade de grupos HexA, principalmente quando as condições do processo são amenizadas. Em geral é comum encontrar em polpas de eucalipto produzidas por estes métodos níveis da ordem de 70-80 mmoles de HexA/kg de polpa (COLODETTE; GOMES, 2015b).

Os grupos ácidos hexenurônicos foram por mais de um século retirados de polpas alcalinas usando oxidantes eletrofílicos, como cloro elementar, dióxido de cloro, ácido hipocloroso, ozônio etc. Com a descoberta da presença desses ácidos, da relevância dos mesmos sobre o número kappa da polpa, e o desenvolvimento de técnicas para medi-los quantitativamente, surgiram vários métodos alternativos para sua remoção, sendo o estágio A o mais relevante comercialmente (COLODETTE; GOMES, 2015b).

Diversos foram os estudos conduzidos desde a descoberta dos ácidos hexenurônicos no decorrer da década de 1990 (TELEMAN et al., 1995). Dentre muitos, Ventorim et al. (2008) determinaram a reatividade da lignina e dos ácidos hexenurônicos para três dos principais reagentes oxidantes eletrofílicos atualmente utilizados: dióxido de cloro, ozônio e ácido sulfúrico. De acordo com os autores, a reatividade desses agentes oxidantes segue a seguinte ordem:  $O_3 > ClO_2 \cdot >>> H_2SO_4$ , sendo que dentre estes três reagentes, somente o ozônio apresentou taxas de reação mais altas com os HexA do que com a lignina.

Para a remoção de ácidos hexenurônicos foram desenvolvidos estágios de hidrólise ácida que podem contribuir na redução de até 50% do número kappa e reduzir de 60 a 90% o teor de HexA. Estes estágios podem promover também a remoção de metais de transição de forma eficiente, diminuindo o consumo de agentes quelantes e complexantes, reduzindo a reversão de alvura e a formação de oxalatos (REIS, 2013; SILTALA et al., 1998<sup>5</sup> apud COLODETTE; GOMES, 2015b; VUORINEN et al., 1999).

De acordo com Colodette e Gomes (2015b), a menor incidência de incrustações por oxalato de cálcio quando um estágio A é instalado ocorre na verdade pela minimização da formação de ácido oxálico em reações entre HexA e  $ClO_2 \cdot$  (ou  $O_3$ ), usados em estágios subsequentes. De acordo com Vuorinen et al. (2005), sequências que tenham estágios de ozonólise sem a presença de um estágio ácido (estágio A) podem facilmente formar oxalato de cálcio.

É conhecido que o uso do estágio de hidrólise ácida a quente é mais atrativo para polpas de folhosas do que para polpas de coníferas, pois além de coníferas apresentarem menor teor de xilanas, essas madeiras requerem condições de reação mais severas no cozimento, o que aumenta a degradação e dissolução de HexA (COLODETTE; GOMES, 2015b).

---

<sup>5</sup> SILTALA, M.; WINBERG, K.; HENRICSON, K. et al. Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCF Z bleaching of kraft pulp. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. **Proceedings...** 1998. P. 1-279 apud COLODETTE, J. L.; GOMES, V. J. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Estágio ácido para remoção de ácidos hexenurônicos. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado.** Viçosa: UFV, 2015b, cap. 2, p. 313-352.

Segundo Ventorim et al. (2009), a implementação do estágio ácido no processo de branqueamento da polpa permite alcançar melhores resultados com relação ao custo com reagentes químicos para o branqueamento, uma vez que sua utilização possibilita um menor consumo de dióxido de cloro. Ainda segundo os autores, é preciso considerar que o estágio de hidrólise ácida remove uma pequena parte de lignina, a qual provavelmente é mais susceptível ao ataque dos reagentes químicos nos estágios subsequentes do branqueamento.

Batalha et al. (2015) afirmam que o controle aperfeiçoado do tempo de retenção, bem como o adequado cuidado com as condições do estágio de hidrólise ácida têm permitido uma redução de 3 a 4 unidades de número kappa em polpas de eucalipto, possibilitando a produção de polpas com alvura na faixa de 90 a 92%ISO com cargas de 9,5 a 11,5 kg de  $\text{ClO}_2^*$  (~25 a 30 kg de  $\text{ClO}_2^*$  como  $\text{Cl}_2$  ativo), 3 a 5 kg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por tonelada de polpa e usando uma unidade de branqueamento com três lavadores.

Os produtos de degradação dos ácidos hexenurônicos no estágio de hidrólise ácida a quente reagem lentamente com o dióxido de cloro, o que permite omitir a lavagem da polpa após o tratamento ácido (ANDRITZ-AHLSTROM, 2001). A combinação do estágio ácido com o de dióxido de cloro sem lavagem intermediária deu origem à tecnologia A/D, que tem sido muito utilizada para branqueamento de polpas kraft de eucalipto, ricas em ácidos hexenurônicos (BATALHA et al., 2015).

A decisão de utilizar estágios ácidos nas fábricas tem sido acompanhada da prática de combiná-los a outro estágio, omitindo-se a etapa de lavagem. Tal comportamento tem se justificado, segundo Colodette e Gomes (2015b), pelo alto custo de capital exigido, combinado ao fato de que a economia propiciada pela diminuição na demanda de dióxido de cloro (resultante da adoção de um estágio ácido na sequência) não propiciar o retorno financeiro necessário para compensar o alto investimento decorrente da instalação de um sistema de lavagem após o estágio A. Segundo esses autores, esse é o motivo pelo qual o estágio A é frequentemente combinado com dióxido de cloro em arranjos como A/D ou D/A.

Para a condução de um estágio A em uma planta industrial, é possível usar filtrados ácidos para reduzir a demanda de ácido fresco. Porém essa prática deve ser aplicada de forma restrita, pois seu uso leva a um aumento da incidência de incrustações e acúmulo de carga orgânica (*carryover*) (COLODETTE; GOMES, 2015b).

Ainda de acordo com Colodette e Gomes (2015b), o consumo de ácido para operar o estágio A é da ordem de 5-10 kg de ácido sulfúrico por tonelada de polpa seca. Para operação do estágio outras fontes de ácido podem ser utilizadas, como ácido clorídrico e ácido gerado

como subproduto na produção de dióxido de cloro, sendo que tal escolha é motivada por fatores como custo operacional e problemas com corrosão.

Embora seja objetivo do branqueamento (em especial da hidrólise ácida a quente) remover a maior quantidade de ácidos hexenurônicos possível, estes compostos possuem a característica de proteger as cadeias das xilanas durante os processos de polpação, pré-deslignificação com oxigênio e estágios alcalinos de branqueamento (JARDIM; SANTOS, 2015).

De acordo com Ventrone et al. (2009), apenas reagentes de branqueamento que promovem o ataque eletrofílico à polpa são capazes de remover os ácidos hexenurônicos; entretanto, é conhecido que o estágio de branqueamento com dióxido de cloro também remove estes compostos, não por meio do dióxido de cloro, mas devido a reagentes intermediários formados durante este estágio de branqueamento.

Mesmo o dióxido de cloro não reagindo com os ácidos hexenurônicos (apenas o cloro e o ácido hipocloroso que são gerados no estágio de dioxidação reagem com estes grupos) (COSTA, 2001; VENTORIM et al., 2009), o estágio de dioxidação apresenta uma maior velocidade de reação com os ácidos hexenurônicos que o estágio de hidrólise ácida (VENTORIM, 2004).

A introdução do estágio ácido a quente na sequência de branqueamento favorece a estabilidade da alvura, uma vez que há uma forte ligação da quantidade de ácidos hexenurônicos com este fenômeno. Além disso, polpas submetidas ao estágio A tendem a apresentar menor concentração de cloro residual (OX) em função do menor teor de HexA e da menor quantidade de dióxido de cloro utilizada no seu branqueamento e, por consequência, tendem a sofrer menor reversão de alvura causada por compostos organoclorados (EIRAS; COLODETTE, 2003; EIRAS; COLODETTE, 2005; EIRAS; COLODETTE; CARVALHO, 2005).

A hidrólise ácida a quente pouco contribui para o aumento da alvura da polpa, uma vez que os ácidos hexenurônicos não são substâncias cromóforas, e sim leucocromóforas; eventuais ganhos de alvura nesse estágio são provavelmente provenientes da remoção de lignina (COLODETTE; GOMES, 2015b; COLODETTE; SANTOS, 2015; COSTA et al., 2003; ROSENAU et al., 2007).

Como desvantagem de se inserir um estágio de hidrólise ácida a quente em uma sequência de branqueamento, pode ser ressaltada a alta demanda de vapor para operar o sistema, já que trabalha-se em altas temperaturas. É possível também que ocorra uma ligeira queda na viscosidade da polpa (sem redução significativa no rendimento do estágio), pois o

principal efeito do tratamento ácido nos polissacarídeos é reduzir o seu grau de polimerização. Entretanto, eventuais problemas com potenciais efeitos negativos nas propriedades físico-mecânicas podem ser contornados controlando-se devidamente as variáveis do processo (SILTALA et al., 1998 apud COLODETTE; GOMES, 2015b; VENTORIM et al., 2009).

Pesquisas realizadas em laboratório indicam não haver diferença nas perdas de rendimento entre a remoção de ácidos hexenurônicos em um estágio A e aquela feita através de produtos químicos eletrofilicos de branqueamento (VUORINEN et al., 1996). Vuorinen et al. (1999) encontraram rendimentos totais de branqueamento (incluindo a pré-O<sub>2</sub>) de 92,9 e 92,6% para as sequências ODED e OADED, respectivamente, utilizando polpa kraft de bétula.

Colodette e Gomes (2015b) citando Siltala et al. (1998) descrevem que uma das primeiras aplicações comerciais de um estágio A aconteceu na década de 1990, na Finlândia, por meio de uma adaptação da torre de estocagem de polpa marrom para funcionar como reator de hidrólise ácida. Torres de armazenamento em geral são bastante grandes e permitem um controle limitado do tempo de retenção, fator este que fora usado como justificativa para as diferenças obtidas entre os resultados laboratoriais e industriais.

Principalmente quando do início do uso da tecnologia de hidrólise ácida a quente, algumas indústrias realizaram o estágio A por meio da torre de estocagem de polpa não branqueada. Nesses casos, a maior parte do ácido era adicionada imediatamente antes da torre de estocagem. Nos conceitos híbridos (em que uma torre especificamente para o estágio A existe além da torre de estocagem), a dosagem total de ácido é dividida entre os dois vasos, sendo que a maior quantidade deste reagente é inserida na torre de estocagem do que no reator de estágio ácido (COLODETTE; GOMES, 2015b).

Uma vez que adaptações de torres de armazenamento para uso como reatores de hidrólise ácida apresentam problemas, principalmente no que tange ao controle do tempo de retenção (BATALHA et al., 2015), indústrias modernas equipadas com a tecnologia A/D têm sido instaladas com uma torre independente, de fluxo ascendente e com duração de cerca de duas horas destinado ao estágio A (COLODETTE; HENRICSON, 2012). Em alguns casos, tem-se adicionado ácido na entrada da torre de armazenamento de polpa pré-O<sub>2</sub> com o intuito de aumentar o tempo de retenção do estágio A (COLODETTE; GOMES, 2015b).

Com a finalidade de aumentar a meta de eliminação de HexA, o tempo de retenção do estágio ácido tem sido aumentado por meio da combinação da torre de estocagem de polpa marrom com a torre destinada ao estágio A (COLODETTE; HENRICSON, 2012). De acordo com esses autores, essa combinação permite que o tempo total de retenção sob condições de

hidrólise ácida seja de 3 a 5 horas. As indústrias que vêm adotando essa combinação são, em geral, capazes de produzir polpa com alvuras de 91 a 92%ISO, utilizando apenas 7,5 a 9,5 kg de  $\text{ClO}_2^*$  (~20 a 25 kg de  $\text{ClO}_2^*$  como  $\text{Cl}_2$  ativo) e 4 a 6 kg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por tonelada de polpa.

### 2.1.3 Estágio de extração alcalina (E)

Estágios de extração alcalina têm por objetivo remover compostos cromóforos (que absorvem luz na região do espectro visível) da polpa celulósica parcialmente branqueada, solubilizando-os em solução alcalina após o tratamento oxidativo promovido pelo estágio anterior. O estágio de extração alcalina não provoca degradação oxidativa das fibras, contudo, pode promover degradação das hemiceluloses, motivo pelo qual temperatura e concentração da solução alcalina de hidróxido de sódio devem ser controlados (REIS, 2013).

Em geral, menor quantidade de oxidante é requerida nos estágios subsequentes de branqueamento se maior for a remoção de lignina no estágio de extração alcalina (COSTA et al., 2009; JARDIM; SANTOS, 2015).

Muitas substâncias químicas foram avaliadas para serem utilizadas como fonte de álcali nos estágios de extração (SUESS, 2010), todavia o uso do hidróxido de sódio (NaOH) tem prevalecido em função do seu baixo custo relativo, de sua alta solubilidade em água, além da alta solubilidade dos sais de sódio formados com os compostos orgânicos da polpa (BERRY, 1996a).

O estágio de extração (após um estágio de deslignificação com dióxido de cloro) solubiliza em álcali a lignina anteriormente oxidada e prepara a polpa para ser novamente oxidada no estágio subsequente. Além disso, o estágio de extração alcalina também neutraliza material orgânico ácido (*acid carryover*) e hidrolisa compostos organoclorados ligados à polpa (SMOOK, 2002).

O dióxido de cloro atua sobre a polpa de modo a oxidá-la e gerar assim ligninas residuais de diferentes massas moleculares. Uma fração dessa lignina residual apresenta baixa massa molecular a ponto de ser facilmente solubilizada em água, sendo prontamente removida na lavagem após a dioxidação. Outra fração de lignina submetida ao tratamento com  $\text{ClO}_2^*$  apresenta massa molecular relativamente alta e não dissolve sob as condições ácidas do estágio D, porém, torna-se solúvel em condições alcalinas como as apresentadas no estágio de extração. A adição de álcali intensifica a remoção de lignina ao passo que fenóis e ácidos

carboxílicos são dissolvidos como sais de sódio (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015).

Uma pequena fração de lignina, provavelmente ligada aos carboidratos da polpa, após o tratamento com dióxido de cloro se torna não solúvel, tanto em meio ácido como em meio alcalino. Essa lignina residual remanescente após os estágios iniciais de dioxidação e extração deverá ser removida nos estágios finais da sequência, na chamada fase de alvejamento (*brightning*) (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015; NAVARRO, 2004; PEDRAZZI et al., 2009).

De acordo com Reis (2013) as principais vantagens das extrações alcalinas são: a otimização da reação com a polpa celulósica para elevar e estabilizar a alvura, melhores propriedades mecânicas da polpa, economia de outros reagentes de branqueamento e redução do teor de lignina oxidada presente na polpa em fase de branqueamento.

A adição de peróxido no estágio de extração pode também auxiliar plantas de branqueamento ECF a atingir metas ambientais, levando à redução de compostos organoclorados presentes nos efluentes de branqueamento e colaborando para manter o ritmo de produção das instalações, mesmo quando a capacidade de produção de dióxido de cloro é limitada (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015).

A extração alcalina é um estágio de branqueamento relativamente seletivo, não causando grande degradação da celulose. Porém cuidado deve ser tomado quanto à solubilização das hemiceluloses, principalmente em condições mais severas de temperatura e concentração de álcali (NAVARRO, 2004). De acordo com Navarro (2004), durante o estágio de extração alcalina ocorrem diversas reações em diferentes intensidades, como as de dissolução e remoção de lignina clorada, reações de solubilização alcalina de hemiceluloses, de saponificação de ácidos graxos e resinosos e reações de clivagem das cadeias de polissacarídeos das fibras.

Quanto à preservação dos carboidratos, reações de oxidação que ocorrem antes e durante as extrações alcalinas impedem que ocorra a despolimerização terminal, evitando, desta forma, perdas em rendimento (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015). As reações de oxidação promovem a criação de grupos carbonilas nas cadeias celulósicas e diminuem o comprimento destas, fato evidenciado pela queda da viscosidade da polpa (BERRY, 1996a).

A dosagem de álcali nas extrações alcalinas pode ser influenciada por uma série de fatores, inclusive correlatos ao desenvolvimento de etapas antecedentes a este estágio. Dentre os fatores que podem interferir no estágio de extração estão as mudanças no pH e na dosagem

de dióxido de cloro durante o estágio de dioxidação, o nível de arraste do estágio precedente e a adição de oxidantes no estágio de extração (BERRY, 1996a). Na prática, a carga ótima de álcali a ser utilizada será a quantidade necessária para alcançar um pH de, no mínimo, 10,5 ao final da retenção da polpa (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015).

Atualmente a extração alcalina quase sempre é reforçada com algum tipo de agente oxidativo, como oxigênio (E+O), peróxido de hidrogênio (E+P), ou ainda a combinação dos dois agentes em um único estágio (E+P+O). A extração alcalina combinada ao hipoclorito (EH) também é utilizada, porém com frequência muito menor se compara às demais (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015).

O estágio de extração alcalina enriquecida com oxigênio foi um desenvolvimento significativo no branqueamento de celulose nos anos 1980. O oxigênio reage seletivamente com a lignina residual presente na polpa, reduzindo assim a demanda por dióxido de cloro nos estágios subsequentes (SMOOK, 2002). Além de extrações oxidativas usando-se oxigênio (E+O), este estágio também tem sido enriquecido com outros reagentes, os quais necessariamente operam em meio alcalino. O objetivo de extrações oxidativas é aumentar a eficiência do estágio através da extração de materiais oxidados e promoção do alvejamento da polpa (REIS, 2013).

Anteriormente à década de 1980, agentes oxidantes eram utilizados moderadamente no estágio de extração alcalina. O hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogênio foram utilizados como forma de superar problemas como deficiências na disponibilidade do dióxido de cloro, bem como para diminuir a cor do efluente do estágio de extração. A partir de 1980 houve rápido crescimento do uso do oxigênio como reforço nos estágios de extração alcalina (BERRY, 1996a).

Com relação à deslignificação, para um dado fator kappa aplicado, foi verificado que o melhor desempenho da extração ocorre quando esta é reforçada com peróxido de hidrogênio e oxigênio (E+P+O). Estudos mostraram que o desempenho da extração obedece à seguinte ordem: (E+P+O) > (E+P) > (E+O) > E (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015; BERRY, 1996a).

Vários são os objetivos de se enriquecer as extrações alcalinas com agentes oxidantes. Milanez e Colodette (2006) afirmam que o uso de oxidantes como peróxido de hidrogênio e oxigênio no estágio de extração alcalina visa auxiliar na deslignificação e aumentar a alvura da polpa. Navarro (2004), contudo, diz que a extração alcalina realizada na presença de uma pequena quantidade de oxigênio (0,2 a 0,5% sobre a polpa seca) possibilita uma redução da demanda de dióxido de cloro ou hipoclorito nos estágios posteriores e permite obtenção de

polpa branqueada com menos estágios de branqueamento. Berry (1996a), por sua vez, argumenta que a principal razão de se incluir oxigênio e peróxido de hidrogênio no estágio de extração alcalina é diminuir a quantidade de dióxido de cloro utilizada no primeiro e segundo estágios de branqueamento e, conseqüentemente, a formação de compostos organoclorados que contaminam a polpa (OX) e o efluente (AOX).

De acordo com Smook (2002), melhorias adicionais podem ser obtidas no estágio de extração alcalina adicionando-se peróxido de hidrogênio combinado ao oxigênio. Segundo o autor, o efeito adicional causado pela combinação destes reagentes é brusco, sendo que a combinação destes permite um melhor controle do processo.

As variáveis operacionais aplicadas para uma extração alcalina reforçada por oxigênio são em geral as mesmas aplicadas para uma extração alcalina convencional diferenciando-se apenas pela carga de hidróxido de sódio. Em geral esta deve ser da ordem de 0,5% maior em extrações reforçadas com oxigênio devido ao aumento na formação de carbonato de sódio (BERRY, 1996a). A implementação de extrações alcalinas reforçadas por peróxido de hidrogênio são relativamente mais fáceis de serem realizadas (em comparação às reforçadas com oxigênio), pois não requerem pressurização, nem misturador especial e tão pouco torres de branqueamento de fluxo ascendente (SUESS, 2010).

Sem afetar significativamente a viscosidade da polpa, extrações alcalinas reforçadas com oxigênio resultam em deslignificação mais intensa se comparadas a extrações convencionais (BERRY, 1996a; PEDRAZZI et al., 2009). Por outro lado, a redução do número kappa nestes estágios não deve-se exatamente à diminuição do conteúdo de lignina. Neste caso a lignina remanescente está mais oxidada e por este motivo consome menos permanganato de potássio no ensaio de número kappa levando a menores valores nessa análise (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015).

Em estágios de extração com peróxido, pequenas quantidades de agente oxidante ( $H_2O_2$ ) são comumente utilizadas (menores que 5 kg/t). De modo geral, nesses estágios todo o peróxido utilizado é consumido. Teores elevados de peróxido residual indicam o uso de dosagem excessiva desse reagente ou ainda de alcalinidade insuficiente ao longo do estágio (SUESS, 2010).

O uso de altas temperaturas e de grandes quantidades de peróxido de hidrogênio no estágio E melhoram a remoção de lignina, mas podem prejudicar a qualidade da polpa. A eficiência da extração com peróxido aumenta com a temperatura devido à melhor solubilidade da lignina oxidada (SUESS, 2010). A degradação de celulose, por sua vez, ocorre pela ação

de radicais livres derivados da decomposição do peróxido, especialmente radicais hidroxilas (SANTOS et al., 1997; SANTOS; VENTORIM; CARASCHI, 2016).

A aplicação do peróxido de hidrogênio na extração alcalina é quase sempre justificável, exceto nos raros casos em que a economia de dióxido de cloro propiciada pelo uso deste reagente não é suficientemente alta para garantir uma relação custo/benefício favorável. O nível elevado de contaminação da polpa com metais de transição é o principal motivo para que esse cenário se estabeleça, pois nesses casos o peróxido torna-se ineficiente devido a reações de decomposição (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015; POTŮČEK; MILICHOVSKÝ, 2000).

Como é de amplo conhecimento que o oxigênio não reage com ácidos hexenurônicos, seu desempenho quando aplicado no primeiro estágio de extração de polpas de fibras curtas é desprezível. Com base no exposto, estágios de extração enriquecidos com oxigênio (E+O ou E+P+O) são mais recomendados para polpas kraft de madeiras de coníferas, enquanto que para madeiras de folhosas recomenda-se o uso de estágios de extração reforçados apenas por peróxido de hidrogênio (E+P) (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015; COLODETTE et al., 2008).

#### **2.1.4 Estágio de peroxidação (P)**

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) conquistou uma posição de destaque nos processos de branqueamento modernos, tanto no pré-branqueamento, na extração alcalina, bem como no branqueamento final, podendo ser utilizado em combinações com oxigênio, ozônio e dióxido de cloro em plantas de branqueamento ECF (REIS, 2013).

O  $H_2O_2$  é um excelente oxidante em meio alcalino, sendo de fácil manuseio e de baixa toxicidade. Os produtos de sua decomposição (oxigênio e água) não são poluentes o que potencializa sua utilização como agente de branqueamento, principalmente devido à conscientização ambiental promovida nos últimos anos (JARDIM; SANTOS, 2015).

Também conhecido comercialmente como água oxigenada, o peróxido de hidrogênio é um líquido incolor, límpido, de baixa viscosidade e miscível em água em qualquer proporção. Este reagente químico é um poderoso oxidante que apresenta odor picante característico, é instável quando perturbado e pode decompor-se rapidamente em água e oxigênio (liberando energia nessa reação) (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015).

O branqueamento de celulose a partir de peróxido de hidrogênio tem sido reportado desde a introdução do branqueamento de polpas mecânicas, por volta de 1940 (BEEMAN; REICHERT, 1953<sup>6</sup> apud LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015). A expansão das plantas de branqueamento de polpa kraft em múltiplos estágios com a presença de dióxido de cloro também promoveu a utilização do peróxido de hidrogênio, sobretudo nas extrações alcalinas e no último estágio da sequência com objetivo de aumentar a alvura da polpa e a sua estabilidade (ANDRADE; COLODETTE, 2010).

Quando do início da conversão de fábricas que utilizavam branqueamentos convencionais para processos ECF, uma dificuldade frequentemente enfrentada estava associada às limitações de capacidade dos geradores de dióxido de cloro. Neste contexto, a utilização do estágio de peroxidação colaborou para tornar possível/viável a produção de polpas ECF a elevadas alvuras (BARNA et al., 1996; LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015).

A peroxidação é amplamente empregada em processos ECF, onde o uso do peróxido visa reforçar as extrações alcalinas ou atuar no estágio final de branqueamento (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015). De modo geral, tal etapa tem proporcionado a produção de polpas com menores teores OX, devido a extração dessas substâncias em condições alcalinas (EIRAS; COLODETTE; CARVALHO, 2005).

As reações com  $H_2O_2$  são afetadas pelo pH da reação, podendo ocorrer tanto em meio ácido, como em meio alcalino. Trabalhando-se em pH ácido, a espécie ativa de branqueamento com peróxido é o cátion hidroxônio ( $HO^+$ ) (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015). Em condições alcalinas, como usualmente é aplicado, o peróxido de hidrogênio reage com o íon hidroxila ( $HO^-$ ) e forma o ânion perhidroxila ( $HOO^-$ ), o qual é um nucleófilo forte e o principal responsável pelo alvejamento (ANDERSON; AMINI, 1996; SMOOK, 2002; SÜSS; NIMMERFROH, 1996).

Como mencionado, a espécie ativa do estágio de peroxidação é o íon perhidroxila ou hidroperóxido ( $HOO^-$ ) e, por essa razão, o estágio de peroxidação ocorre em pH alcalino (pH entre 10 e 12). Como o peróxido é comercializado na forma de solução ácida, contendo estabilizador, é necessária a adição de hidróxido de sódio na preparação da solução de branqueamento (REIS, 2013).

---

<sup>6</sup> BEEMAN, L. A.; REICHERT, J. S. Peroxides in pulp bleaching processes. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. **Proceedings...** New York: Tappi press, 1953 apud LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; MARTINO, D. C. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Branqueamento com peróxido de hidrogênio. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, 2015, cap. 7, p. 479-506.

Dois tipos principais de reação, que são concorrentes, ocorrem durante o branqueamento com peróxido em meio alcalino: reações com a lignina e reações de decomposição do peróxido. As reações com a lignina têm efeito positivo para o processo, levando ao aumento da alvura da polpa. Reações de decomposição, por sua vez, promovem a formação de água, oxigênio e ânion hidroxila ( $\text{HO}^-$ ) a partir do peróxido, produzindo ainda espécies intermediárias radicalares (radical hidroxila -  $\text{HO}^\bullet$  e ânion radical superóxido -  $^-\text{O}_2^\bullet$ ). Tais espécies radicalares são indesejadas, pois apesar de causarem remoção parcial da lignina, provocam o escurecimento da fração remanescente e, dada a reação destes com os carboidratos, promovem queda de viscosidade da polpa (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015).

Em polpas celulósicas produzidas por processos químicos o peróxido de hidrogênio remove parcialmente a lignina e transforma grupos cromóforos em grupos carboxílicos incolores por meio de ação deslignificante e alvejante. Dentre as principais vantagens apresentadas por este estágio estão o baixo custo de instalação da planta, redução da reversão da alvura e diminuição de produtos organoclorados nos efluentes (REIS, 2013; SMOOK, 2002).

O aumento da alvura em um estágio de peroxidação depende de uma combinação de variáveis, dentre as quais podem ser destacadas: prévia remoção de metais, arraste de sólidos orgânicos, dosagem de aditivos, dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH (dosagem de carga alcalina), temperatura, tempo de retenção, pressão e consistência (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015).

Sequências de branqueamento com o último estágio sendo feito com o peróxido de hidrogênio em substituição ao estágio de dióxido de cloro, tem levado a uma menor reversão de alvura (CARVALHO; LOUREIRO; EVTUGUIN, 2012; EIRAS; COLODETTE; CARVALHO, 2005; PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007; ROSENAU et al., 2007; SUESS; LEPORINI FILHO; SCHMIDT, 2000; VENTORIM et al., 2009). De acordo com Oliveira et al. (2006), a maior estabilidade de alvura de polpas branqueadas com sequências finalizadas em peroxidação se deve a maior estabilidade dos grupos presentes na celulose quando são branqueados com peróxido de hidrogênio em meio alcalino.

Quando comparado ao dióxido de cloro, o estágio final de peróxido é mais eficiente em termos de remoção de cromóforos relacionados às xilanas, embora este estágio seja mais prejudicial à integridade da xilana. Carvalho, Loureiro e Evtugin (2012) e Loureiro et al. (2012) afirmam que o conteúdo significativamente maior de estruturas parcialmente oxidadas em polpas branqueadas pela sequência DEDD (em relação a uma sequência DEDP) é o

motivo da estabilidade de alvura inferior apresentada pela sequência com estágio final de dioxidação.

Também conforme relatado por Carvalho, Loureiro e Evtuguin (2012), sob condições alcalinas do estágio de peroxidação final, a maior parte de compostos oxidados degradados são lixiviados da polpa, diminuindo assim a contribuição destes na formação de cromóforos (que promovem a reversão de alvura) durante o processo de envelhecimento da polpa/papel.

Embora o estágio de peroxidação promova maior estabilidade de alvura, sabe-se que este estágio é mais prejudicial à viscosidade da polpa do que o estágio de dióxido de cloro (ANDRADE; COLODETTE; OLIVEIRA, 2013; EIRAS; COLODETTE, 2005; LEE; HUNT; MURRAY, 1994; LOUREIRO et al., 2008; SANTOS, 2011; VENTORIM et al., 2009).

Baseado em análises de consumo de  $H_2O_2$  em diferentes meios, foi verificado que a presença de íons ácidos residuais durante um estágio de deslignificação com oxigênio promove uma alta e rápida degradação do peróxido de hidrogênio gerado no estágio de pré- $O_2$  (SANTOS, 2013; SANTOS et al., 2013; SANTOS; VENTORIM; CARASCHI, 2015; SANTOS; VENTORIM; CARASCHI, 2016). Como já mencionado, um dos fenômenos que podem ocorrer a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio é a formação de espécies radicalares que indiscriminadamente atacam a polpa, levando a quedas de viscosidade.

De acordo com Longue Júnior, Colodette e Martino (2015), a utilização do peróxido de hidrogênio em condições alcalinas como agente efetivo de remoção de lignina exige algumas precauções no sentido de evitar as reações de decomposição. Dentre os cuidados apontados, os autores ressaltam o uso de alcalinidade moderada no branqueamento, uso de estabilizadores (como sulfato de magnésio ou silicato de sódio) ou ainda uso de pré-tratamentos com ácidos ou quelantes antes dos estágios de branqueamento com peróxido para a remoção de metais de transição da polpa.

De fato, agentes quelantes ou complexantes desempenham importante papel no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio, pois colaboram para a estabilização das soluções de peróxido, contribuindo para a inativação dos íons metálicos responsáveis pela sua decomposição. Dentre os quelantes mais utilizados estão o DTPA (dietilenotriaminopentacético) e o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), ambos de elevado custo. Uma alternativa muito usada é a adição de complexantes, como sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ), o qual promove uma efetiva melhora à seletividade do estágio, protegendo a viscosidade da polpa e melhorando o desempenho do peróxido de hidrogênio (REIS, 2013; SMOOK, 2002).

Uma vez que o uso de agentes quelantes torna o processo oneroso, a remoção de metais de transição é bastante interessante e desejável para uma boa eficiência do estágio de peroxidação. Todavia, a manutenção dos metais alcalinos terrosos (especialmente o magnésio) na polpa deve ser maximizada, uma vez que são favoráveis ao branqueamento com peróxido. De fato tem sido proposto que a presença de elementos como o magnésio leva à formação de colóides de hidróxido de magnésio em meio alcalino, os quais são capazes de adsorver íons metálicos em sua superfície e conseqüentemente torná-los inacessíveis para reagirem como o  $H_2O_2$ . Outra teoria defendida é que o magnésio forme complexos com os metais de transição e, deste modo, iniba suas ações catalíticas de decomposição de peróxido (MOREIRA, 2006; MOREIRA et al., 2007). Normalmente, faz-se a reposição do magnésio através de sais de magnésio inseridos como aditivos no estágio de peroxidação.

Estágios alcalinos de peróxido de hidrogênio aplicados em conjunto com oxigênio pressurizado (P+O) têm sido adotados em sequências TCF dada sua alta eficiência. A ação otimizada com esta combinação de reagentes é geralmente considerada como o resultado do aumento do conteúdo de íons perhidroxilas no meio reacional (SMOOK, 2002).

Em branqueamentos sob tecnologias TCF, altas cargas de peróxido são utilizadas e, a pressurização de estágios P permitem o uso de temperaturas elevadas. Longue Júnior, Colodette e Martino (2015) afirmam que essa tecnologia (peróxido pressurizado) permite um uso mais eficiente do peróxido, ao contrário do que ocorre nos estágios convencionais, os quais requerem longos tempos de reação e levam a perdas significativas do peróxido, seja por decomposição, ou por desperdício na forma de residuais não consumidos no reator.

Ainda segundo Longue Júnior, Colodette e Martino (2015), o aumento da consistência e da temperatura/pressão do sistema melhora o desempenho do estágio de peroxidação. De acordo com os autores, o aumento da consistência amplia a concentração de peróxido no meio reacional e, dado o fato da reação do peróxido com a lignina residual ser muito lenta, a elevação da concentração desse reagente tem efeito muito expressivo no branqueamento de polpa. Paralelamente, a adoção de sistema pressurizado permite que maiores temperaturas sejam empregadas durante o estágio, além de facilitar a difusão do peróxido para o interior das fibras, proporcionando ganhos em alvura.

A utilização de  $H_2O_2$  em sistemas pressurizados com oxigênio pode se dar na extração alcalina (E+P+O) ou em estágios finais de branqueamento (P+O). Esta última aplicação é mais comum nas sequências de branqueamento TCF. Estudos têm reportado que o uso de estágios (P+O) tem se mostrado irrelevante para polpas de eucalipto que contêm baixos teores

de lignina e altas concentrações de HexA (COLODETTE et al., 2007b; VUORINEN et al., 1996).

De acordo com Reis (2013) a pressurização do estágio com peróxido de hidrogênio é uma tecnologia que intensifica a deslignificação e o branqueamento da polpa celulósica e tem sido comercialmente implementada em larga escala junto ao oxigênio, permitindo o uso de temperaturas mais altas, com conseqüente menor tempo de retenção e uso mais eficiente do peróxido. O autor afirma ainda que o uso de pressurização neste estágio pode promover significativa redução na demanda de dióxido de cloro na seqüência de branqueamento, o que influencia também a minimização da geração de compostos organoclorados nos efluentes a serem tratados.

Em suma, a utilização de peróxido de hidrogênio em tecnologias de branqueamento tem como principais objetivos reduzir a quantidade de compostos organoclorados nos efluentes, suprir deficiências e limitações das plantas industriais de geração de dióxido de cloro, proporcionar a obtenção de polpas com alvuras mais elevadas e com menores reversões de alvura (BARNA et al., 1996; LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015).

### **2.1.5 Estágio de dioxidação (D)**

O dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) é comumente empregado como primeiro estágio em plantas modernas de branqueamento ECF. Nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) o dióxido é um gás amarelo, de odor penetrante, muito corrosivo e tóxico. O gás puro se decompõe a  $30^\circ\text{C}$  e torna-se explosivo acima de  $50^\circ\text{C}$  (BATALHA et al., 2015; BIERMANN, 1996; REIS, 2013).

O emprego do dióxido de cloro tornou-se generalizado nas indústrias de celulose devido às vantagens apresentadas por este reagente. Dentre estas podem ser destacadas: a obtenção de polpa com alvura elevada, a boa estabilidade de alvura, a boa velocidade de reação, a diminuição do impacto ambiental (comparando-o aos estágios convencionais com cloro elementar) e a alta seletividade (REIS, 2013).

Apesar do dióxido de cloro ter sido reconhecido como um efetivo agente deslignificante na década de 1940, sua aplicação no branqueamento de polpa foi inicialmente limitada aos últimos estágios, devido ao seu alto custo em relação ao cloro. Nos anos 1980, substituições parciais do cloro pelo dióxido no primeiro estágio de branqueamento foram amplamente aplicadas buscando o alcance de maiores eficiências na deslignificação. Na década de 1990,

preocupações ambientais relacionadas a dioxinas e compostos organoclorados levaram a indústria a abraçar a substituição total do cloro por dióxido de cloro (SMOOK, 2002; SUESS, 2010).

Nos dias atuais, a ampla utilização do reagente dióxido de cloro no branqueamento pode ser atribuída à sua alta seletividade de reação com a polpa, atacando a lignina e preservando os carboidratos. Mesmo apresentando esse caráter desejável quanto à seletividade, durante o branqueamento com dióxido de cloro diversas espécies químicas podem ser formadas, como o clorito/ácido cloroso, clorato/ácido clórico e hipoclorito/ácido hipocloroso, as quais apresentam diferentes comportamentos em relação à polpa.

Além das espécies químicas anteriormente citadas, reações de oxidação envolvendo o  $\text{ClO}_2^{\bullet}$  e o material orgânico promovem a geração de cloro ( $\text{Cl}_2$ ). Em alguns casos o cloro também está presente na solução de dióxido de cloro em função do método utilizado no processo de produção deste reagente. A presença de cloro nos estágios de dioxidação não é interessante, uma vez que este é geralmente o responsável pela pequena degradação dos carboidratos que ocorre nesta etapa (JARDIM; SANTOS, 2015).

De acordo com Batalha et al. (2015), por volta de 80% de toda polpa branqueada no mundo é obtida por meio de tecnologias ECF, sendo esperado ainda um aumento dessa proporção. Os autores destacam que a evolução do branqueamento com dióxido de cloro foi essencial para o crescimento da indústria de celulose kraft branqueada.

Embora a perda de viscosidade em estágios dioxidação seja em geral muito baixa, condições mais severas (pH 2-3 e temperatura  $> 85^{\circ}\text{C}$ ) comumente aplicadas nos chamados estágios  $D_{\text{HT}}$ , podem promover degradação dos carboidratos, especialmente quando o dióxido está contaminado com cloro elementar (REEVE, 1996a).

Dada a seletividade do  $\text{ClO}_2^{\bullet}$ , a degradação de polissacarídeos no estágio D é muito baixa quando comparada com a extensão da deslignificação, independentemente do número kappa e da viscosidade iniciais da polpa. Entretanto, se uma mesma polpa kraft não branqueada é submetida a um estágio convencional com oxigênio e depois submetido a um estágio D, a seletividade do dióxido de cloro não é a mesma que a apresentada em um estágio D aplicado diretamente a uma polpa marrom. Nestes casos, a seletividade do dióxido de cloro decresce consideravelmente (BARROCA et al., 2001).

Como já comentado, a questão ambiental é outro ponto importante que têm levado a mudanças marcantes nos processos de branqueamento como um todo. Para o estágio de dioxidação não tem sido diferente. A descoberta de dioxinas nos efluentes das indústrias de celulose, por exemplo, levou legisladores a estabelecerem novas regulamentações em relação

à quantidade de material orgânico clorado que as operações de branqueamento poderiam descarregar no meio ambiente (SIXTA et al., 2006). Como consequência, o uso de cloro elementar foi sendo aos poucos extinguido, ao passo que a utilização do dióxido de cloro foi sendo aumentada (BATALHA et al., 2015).

Uma grande variedade de compostos organoclorados é formada durante reações de dioxidação da polpa, sendo que a maior parte destes é liberada para a fase aquosa, onde estes são sumariamente detectados como compostos AOX (BATALHA et al., 2015). Parte dos compostos orgânicos clorados permanece na polpa branqueada, sendo indicados pelo teor de OX (SIXTA et al., 2006).

A formação de AOX e OX ocorre quando cloro elementar ( $\text{Cl}_2$ ) ou ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ), que são espécies intermediárias produzidas durante o branqueamento com dióxido de cloro, reagem com estruturas orgânicas presentes na polpa e no filtrado (BATALHA et al., 2015). De acordo com Sixta et al. (2006), a maior parte de AOX e OX é formada nos primeiros 10 minutos das reações do branqueamento.

Muitos fatores afetam a formação de organoclorados no processo de dioxidação, sendo a concentração de dióxido de cloro no sistema um dos mais importantes. Reduzir a consistência e aumentar o pH do estágio são modificações que podem ser tomadas na intenção de reduzir o teor de AOX formado (LACHENAL et al., 1998; REEVE; WEISHAR; LI, 1995).

Diferentes tecnologias de branqueamento com  $\text{ClO}_2^*$  também levam a diferentes concentrações de organoclorados. Neste contexto, estágios de dioxidação a quente ( $D_{HT}$ ) têm demonstrado produzir menor quantidade destes compostos em relação a estágios de hidrólise ácida à quente seguida de dioxidação sem lavagem intermediária ( $A_{HT}/D$ ) (DAVIES; DIETZ; SUESS, 2009).

Com a finalidade de maximizar o desempenho dos estágios realizados com dióxido de cloro, é de suma importância se trabalhar em uma faixa ideal de pH. A faixa de pH ótimo para os estágios de dioxidação pode variar em função da dosagem de reagente, do tempo, da temperatura, entre outros fatores (HART; CONNELL, 2008; JIANG; BERRY, 2011; REEVE, 1996a). Comumente, estágios iniciais de dioxidação ( $D_0$ ) trabalham com pH mais baixo, requisitando, portanto, a adição de ácido sulfúrico para adequação do meio reacional. Para os casos dos estágios  $D_1$  e  $D_2$ , normalmente hidróxido de sódio é adicionado à polpa visando realizar este ajuste (BATALHA et al., 2015).

O principal objetivo de um estágio inicial de dioxidação é deslignificar a polpa no princípio do branqueamento por meio da quebra da lignina residual e da criação de grupos

carboxílicos. Estágios finais de dioxidação têm como principal objetivo o aumento da alvura (BATALHA et al., 2015; HART; CONNELL, 2008).

Para polpas que ainda contém elevado conteúdo de lignina residual, o dióxido de cloro reage rapidamente, mesmo em temperaturas baixas. Entretanto, para a oxidação de pequenas quantidades de lignina, como nos estágios finais de branqueamento, temperaturas mais elevadas devem ser utilizadas a fim de se alcançar altos níveis de alvura com uma quantidade reduzida de  $\text{ClO}_2^*$  e dentro de um tempo de reação aceitável (DANILAS, 1988).

Conforme reportado por Batalha et al. (2015), a quantidade de dióxido de cloro aplicada na etapa  $D_0$  deve ser maior em relação às demais etapas de dioxidação. A finalidade de conduzir o branqueamento inicial de dioxidação com maior carga é assegurar maior remoção de lignina, tornando as etapas de branqueamento finais mais fáceis, e, portanto, com menor exigência de reagentes químicos para completar o branqueamento.

O controle das variáveis dos estágios de dioxidação é amplamente explorado no intuito de se obter melhores resultados para as mais variadas qualidades que se deseja ao produto. Um estudo realizado por Suess e Moodley (2004) demonstrou menores reversões de alvura a úmido (TAPPI T 260: 100°C, 100% U.R., 1 h) e a seco (TAPPI UM 200: 100°C, 0% U.R., 4 h) para polpa branqueada com dióxido de cloro a 90°C, em relação à polpa branqueada a 70°C. O uso de temperatura mais elevada no estágio  $D_1$  proporciona a degradação de compostos presentes na polpa que são responsáveis pela reversão de alvura, todavia, cuidado especial quanto a residuais positivos de  $\text{ClO}_2^*$  deve ser tomado (REEVE, 1996b).

De acordo com Danilas (1988), ao se prolongar o tempo de retenção da dioxidação para valores acima de três horas, pouco aumento de alvura ocorrerá e maiores serão os riscos de reversão de alvura da polpa no reator se o dióxido residual for esgotado. Smook (2002) corrobora com o fato de que um residual de dióxido de cloro é geralmente mantido ao final do estágio de dioxidação para prevenir reversão de alvura.

As etapas de lavagem entre os estágios de branqueamento também exercem papel importante no controle do pH do meio reacional. Hart e Connell (2008) afirmam que a qualidade da lavagem na etapa de extração pode ter impacto significativo sobre a quantidade de hidróxido de sódio a ser adicionado no estágio  $D_1$ .

O nível de concentração de materiais orgânicos e inorgânicos arrastados com a polpa depende da eficiência da lavagem e do grau de “fechamento da fábrica” (ciclo de água em contracorrente) (SIXTA et al., 2006). Mesmo sendo empregado elevado capital nas etapas de lavagem, a polpa em suspensão na saída desta etapa (e a caminho da entrada no estágio subsequente) comumente contém algum material de arraste (*carryover*). Em geral, o estágio

$D_0$  é o mais suscetível ao efeito negativo causado pelo arraste de materiais orgânicos, pois nesta fase do processo há maior concentração de *carryover*, o que acaba por influenciar o pH da reação e a demanda de  $\text{ClO}_2^*$  (BATALHA et al., 2015).

A presença de material de arraste aumenta o consumo de dióxido no branqueamento, uma vez que a fração orgânica presente neste material é rica em lignina já degradada que prontamente compete pelo dióxido de cloro com a lignina da parece celular, cuja remoção é desejada. Esta competição promove uma diminuição da eficiência no estágio de dioxidação, promovendo um maior consumo de reagente para polpas com maior nível de arraste para uma mesma remoção de número kappa (BARROCA; SIMÕES; CASTRO, 2002).

#### 2.1.5.1 Produção industrial de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^*$ )

Algumas das desvantagens proporcionadas pela adoção do dióxido de cloro como o principal reagente químico de branqueamento são seu alto custo de produção (a qual precisa ser obrigatoriamente realizada no local), sua reação de obtenção altamente instável e seu forte caráter corrosivo (REIS, 2013). O dióxido de cloro pode explodir até mesmo em baixas concentrações se aquecido ou exposto à luz; por este motivo o  $\text{ClO}_2^*$  puro não pode ser transportado e armazenado, o que torna imprescindível sua produção no local de uso na forma de soluções aquosas diluídas em baixas temperaturas (BATALHA et al., 2015; SMOOK, 2002).

O dióxido de cloro é um gás a temperatura e pressão ambiente, sendo instável e potencialmente explosivo quando sua concentração no ar é maior do que 10% em volume (GRUNDFOS, 2015). O dióxido é um pouco mais solúvel em água que o gás cloro (10 a 11 gramas por litro a 4°C) e dada a sua instabilidade não pode ser comprimido e liquefeito para o transporte (BATALHA et al., 2015; FREDETTE, 1996).

De modo resumido o dióxido de cloro pode ser obtido ou por meio da oxidação de clorito ou pela redução de clorato (GRUNDFOS, 2015). Nas indústrias o  $\text{ClO}_2^*$  é comumente gerado como um gás a partir da redução química de clorado de sódio em solução altamente ácida, sendo absorvido em água fria para formar soluções com concentração de aproximadamente 7 gramas por litro (SMOOK, 2002).

De acordo com Batalha et al. (2015), Deshwal e Lee (2004) e Grundfos (2015), todos os processos para produção de dióxido de cloro utilizam soluções ácida de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) ou clorato de sódio ( $\text{NaClO}_3$ ). Os autores ainda destacam que a nível industrial

comumente se emprega o clorato de sódio para produção em grandes quantidades. A nível laboratorial, o dióxido de cloro é geralmente gerado usando de oxigênio ( $O_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ) ou ácido hipocloroso ( $HClO$ ) para oxidar o clorito de sódio. Para grandes produções, equipamentos bastante complexos são exigidos e problemas com subprodutos, investimentos e operação podem ser enfrentados.

O dióxido de cloro pode ser gerado pela reação do clorato de sódio em solução ácida relativamente concentrada. Reagentes químicos como dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), metanol ( $CH_3OH$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), ácido clorídrico ( $HCl$ ), cloreto de sódio ( $NaCl$ ) etc. têm sido empregados como agentes redutores. A escolha do agente é em geral influenciada pela economia, facilidade de operação do processo e preocupação ambiental com os subprodutos formados (DESHWAL; LEE, 2004).

Para que um branqueamento seja de fato ECF, é necessário uma solução de dióxido de cloro livre ou quase livre de cloro como subproduto. Para isso é preciso substituir o agente redutor cloreto, tradicionalmente utilizado na produção de  $ClO_2^*$ , por outros agentes como metanol, peróxido de hidrogênio e dióxido de enxofre (BATALHA et al., 2015; EKA NOBEL AB, 1990).

De acordo com Smook (2002) existem 4 processos originalmente concebidos para a produção de dióxido de cloro: SVP, Solvay, R-2 e Mathieson. Ainda segundo o autor, a partir desses processos numerosas modificações e melhorias foram desenvolvidas ao longo dos anos. O Quadro 1 apresenta de forma resumida os principais processos para geração de dióxido de cloro.

Quadro 1 – Diferentes processos para a geração de dióxido de cloro.

Nome do processo	Desenvolvedor	Agente redutor	Forma de sal
SVP-Convencional	Eka	NaCl	Cristal
R-3 Process	Sterling		Cristal
R-2 Process	Hooker		Solução
SVP-Lite	Eka	$CH_3OH$	Cristal
SVP-SCW	Eka		Cristal
R-8 Process	Sterling		Cristal
Solvay	Solvay		Solução
R-10	Sterling		Cristal
SVP-HP	Eka	$H_2O_2$	Cristal
HP-A	Eka		Solução
Mathieson	Olin-Mathieson	$SO_2$	Solução

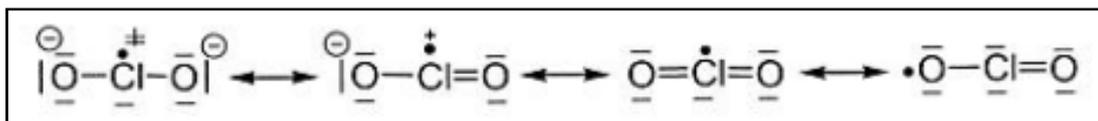
Fonte: Adaptado de (POWE, 2002).

De acordo com Batalha et al. (2015), um subproduto do processo de produção dióxido de cloro R-8 é o sesquissulfato de sódio ( $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ), o qual pode ser utilizado como produto químico na indústria de polpa celulósica para repor perdas de enxofre na fábrica. De fato tal atividade tem sido prática comum nas fábricas por meio dos subprodutos gerados na produção de dióxido de cloro (FREDETTE, 1996; SANTOS, 2013; SANTOS et al., 2013; SANTOS; VENTORIM; CARASCHI, 2015; SANTOS; VENTORIM; CARASCHI, 2016).

#### 2.1.5.2 Influência do pH na utilização do reagente dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\bullet}$ )

O dióxido de cloro, cuja fórmula molecular é  $\text{ClO}_2^{\bullet}$ , tem massa molecular de 67,45 g/mol, apresentando 19 elétrons na camada de valência (6 em cada átomo de oxigênio e 7 no átomo de cloro) e, por apresentar um elétron desemparelhado, é considerado uma molécula radicalar (SUESS, 2010). Como reagente eletrofilico o dióxido reage com estruturas olefinicas e aromáticas da lignina (REIS, 2013; SANSÍGOLO, 2014<sup>7</sup>). A Figura 5 apresenta as estruturas do dióxido de cloro, cuja molécula é estabilizada por ressonância, possuindo 19 elétrons de valência, nove elétrons emparelhados, um elétron desemparelhado e um em estado de oxidação +4. As ligações cloro-oxigênio presentes na molécula de dióxido de cloro possuem, predominantemente, caráter de ligação dupla, formando um ângulo de aproximadamente  $117,5^\circ$ , com comprimento de ligação de  $1,47\text{Å}$  (BATALHA et al., 2015; SIXTA et al., 2006).

Figura 5 – Estruturas de ressonância do dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\bullet}$ ).



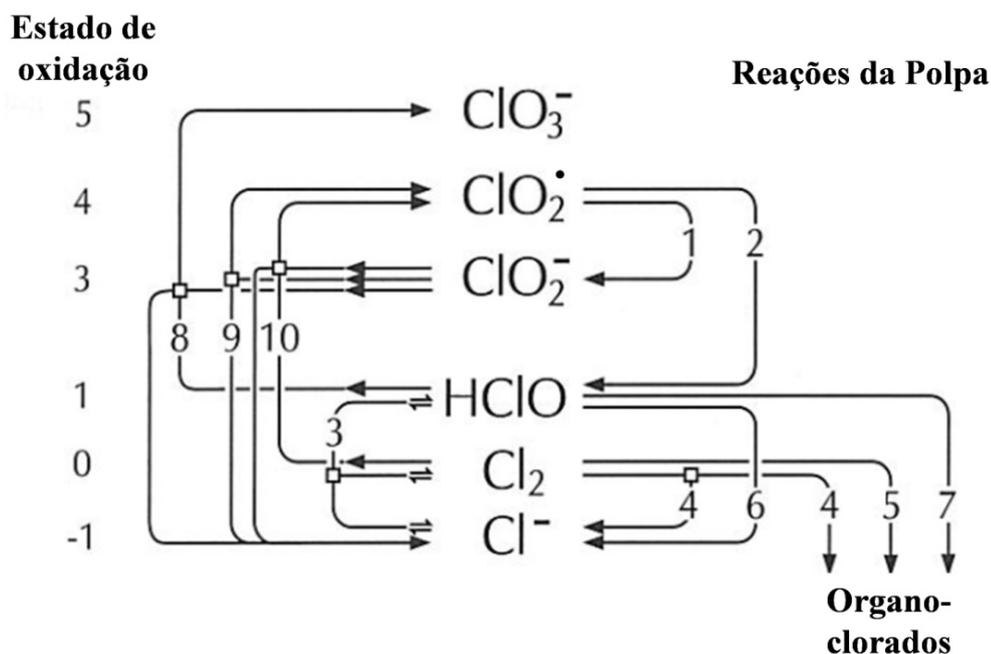
Fonte: Adaptado de (SIXTA et al., 2006).

Por apresentar-se como radical livre, o dióxido de cloro é um reagente de alta instabilidade e alta reatividade para certos tipos específicos de compostos orgânicos encontrados na polpa celulósica, como lignina, ácidos graxos não saturados, etc. As reações envolvendo o  $\text{ClO}_2^{\bullet}$  são em geral muito complexas e a formação dos produtos de reação depende do pH e da temperatura do estágio (BATALHA et al., 2015; SUESS, 2010).

O dióxido de cloro é um reagente oxidante que aceita a transferência de até 5 elétrons, sendo reduzido a íon cloreto, como pode ser visto na Figura 6 e demonstrado pela Equação (2) (SIXTA et al., 2006).

<sup>7</sup> SANSÍGOLO, C. A. **Reações químicas nos processos de polpação e branqueamento de celulose**. Notas de aula. Curso de pós-graduação em Ciência Florestal. Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu, UNESP, 2014.

Figura 6 – Reações de branqueamento com o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^\bullet$ ).



Fonte: Adaptado de (REEVE, 1996b).



Para melhor compreender as reações apresentadas por Reeve (1996a) (Figura 6) é importante estar familiarizado com os nomes dos reagentes a base de cloro, os quais são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – Reagentes a base de cloro com seus respectivos números de oxidação e fórmulas moleculares.

N.º de Oxidação	Nome do Reagente	Name of the Reagent	Fórmula do Reagente
5	Íon Clorato	<i>Chlorate Ion</i>	$\text{ClO}_3^-$
4	Dióxido de Cloro	<i>Chlorine Dioxide</i>	$\text{ClO}_2^\bullet$
3	Íon Clorito	<i>Chlorite Ion</i>	$\text{ClO}_2^-$
1	Ácido Hipocloroso	<i>Hypochlorous Acid</i>	$\text{HClO}$
0	Cloro	<i>Chlorine</i>	$\text{Cl}_2$
-1	Íon Cloreto	<i>Chloride Ion</i>	$\text{Cl}^-$

Fonte: Adaptado de (REEVE, 1996b; SIXTA et al., 2006).

Baseado nas reações apresentadas na Figura 6 é possível ver o seguinte comportamento a partir do dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^\bullet$ ): inicialmente o  $\text{ClO}_2^\bullet$  reage com a polpa, onde um elétron é transferido para produzir íon clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) (caminho de reação 1, Figura 6), o qual não

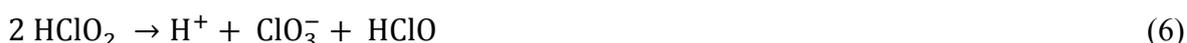
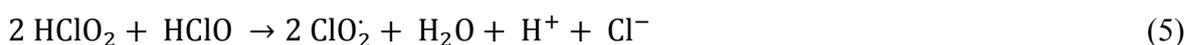
reage diretamente com a polpa. A formação de clorito se dá pela abstração de um hidrogênio a partir de um grupo fenólico e dissociação de ácido cloroso ( $\text{HClO}_2$ ), por exemplo (SUESS, 2010). Assim o caminho de reação 1, que ocorre em pH acima de 7,0, é dado pela Equação 3.



Partindo novamente do dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\bullet}$ ), este também reage com a polpa para formar ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) (caminho de reação 2, Figura 6), que em parte é convertido a cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) por hidrólise (caminho de reação 3, Figura 6). O ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) e o cloro ( $\text{Cl}_2$ ) reagem com a polpa produzindo íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e matéria organoclorada (caminhos de reações 4 a 7, Figura 6).

Observando ainda a Figura 6, nota-se que o ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) reage com íon clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) para formar íon clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) (caminho de reação 8), ao passo que o cloro ( $\text{Cl}_2$ ) reage com íon clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) regenerando assim dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\bullet}$ ) (caminho de reação 10).

Sob condições ácidas o íon clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) decompõe-se em dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\bullet}$ ) e em íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) (caminho de reação 9, Figura 6). Em condições alcalinas, o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\bullet}$ ) é reduzido a íon clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) e oxidado a íon clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ), algo que não é interessante, uma vez que a formação de clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) significa perda de capacidade de branqueamento e perda de químico ativo (BATALHA et al., 2015; SUESS, 2010). A reação indesejada que promove a conversão do dióxido de cloro em íon clorato é apresentada pela Equação 4, enquanto que as reações de redução do dióxido de cloro pela lignina em condições ácidas, formando ácido cloroso ( $\text{HClO}_2$ ) e hipocloroso ( $\text{HClO}$ ), são apresentadas nas Equações 5 e 6, respectivamente.

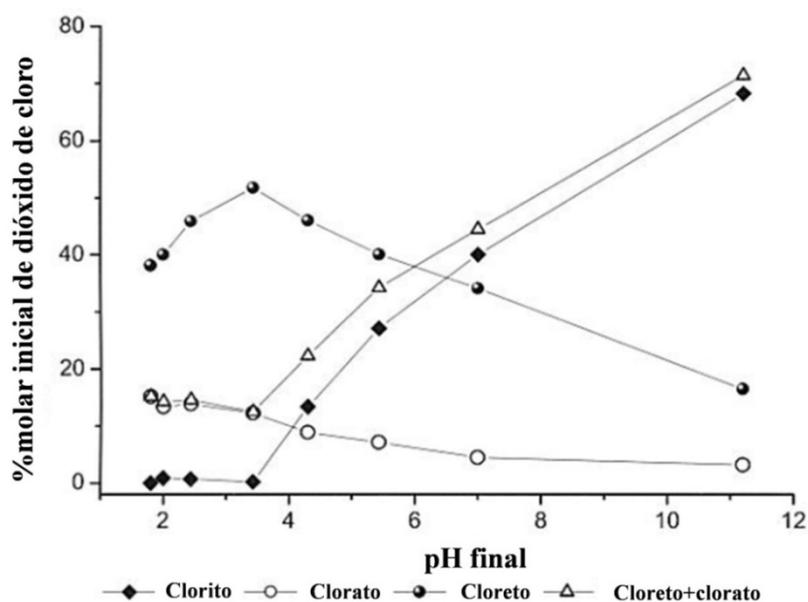


O pH no estágio de dioxidação é um fator muito importante para evitar a formação do íon clorato. Se a planta de branqueamento possuir mais de um estágio D, normalmente trabalha-se no primeiro com um pH próximo de 3,8 e, no segundo, próximo de 5,0. Nessa faixa de pH, parte do dióxido de cloro reage com a polpa celulósica, produzindo íon clorito,

muito eficiente para a remoção da cor. O pH deve ser mantido sempre abaixo de 7,0, pois, acima desse valor, pode haver degradação da celulose (REIS, 2013).

A Figura 7 apresenta o comportamento na formação de espécies de cloro durante um processo de branqueamento de uma polpa kraft de madeira macia com número kappa 27. Utilizou-se um estágio D<sub>0</sub> com carga de dióxido de 5,4% como cloro ativo ou 20,5 kg de dióxido de cloro por tonelada seca de polpa (equivalente a fator kappa de 0,2) à temperatura de 50°C e durante 120 minutos de reação (SVENSON, 2001<sup>8</sup> apud SIXTA et al., 2006).

Figura 7 – Efeito do pH final no branqueamento com dióxido de cloro de uma polpa kraft de madeira macia com número kappa 27 na formação de clorato, clorito e cloreto (SVENSON, 2001 apud SIXTA et al., 2006).



Fonte: Adaptado de (SIXTA et al., 2006).

Svenson (2001) apud Sixta et al. (2006) observou que quando o branqueamento com dióxido de cloro é conduzido a um pH de 11,2, aproximadamente 70% da carga inicial do reagente é convertido a clorito, perdendo 56% do poder de oxidação inicialmente dosado sobre a polpa. Ainda segundo o autor, o clorito não é consumido por reações com a lignina residual, e é considerado como responsável por uma grande parcela da perda do potencial de oxidação a alto pH.

<sup>8</sup> SVENSON, D. R. **Chlorine dioxide reactions with lignin model compounds and kraft pulps**. In Department of Wood and Paper Science. North Caroline State University: Raleigh, 2001 apud SIXTA, H.; SÜSS, H. U.; POTTHAST, A.; SCHWANNINGER, M.; KROTZCHECK, A. W. Pulp bleaching. In: SIXTA, H. (Ed.). **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 2, Chap. 7, p. 609-932.

Baixas concentrações de cloreto a elevados pHs indicam que pouco ácido hipocloroso é formado nestas condições. A formação de clorato, por sua vez, aumenta ao passo que o pH do meio diminui. Concentrações muito baixas de íons clorito são encontradas a baixos pHs ( $\text{pH} < 3,4$ ) (Figura 7). Em contraste a esse comportamento, a um pH de 3,4 o teor de íons cloreto é maximizado, sendo essa concentração reduzida em baixos pHs, dada a formação de ácido hipocloroso nestas condições, como pode ser observado na Figura 7. De acordo com Sixta et al. (2006) a observação da formação de ácido hipocloroso a pH menor que 3,4 é compatível com o aumento na formação de AOX nos branqueamentos com dióxido de cloro em pHs ácidos.

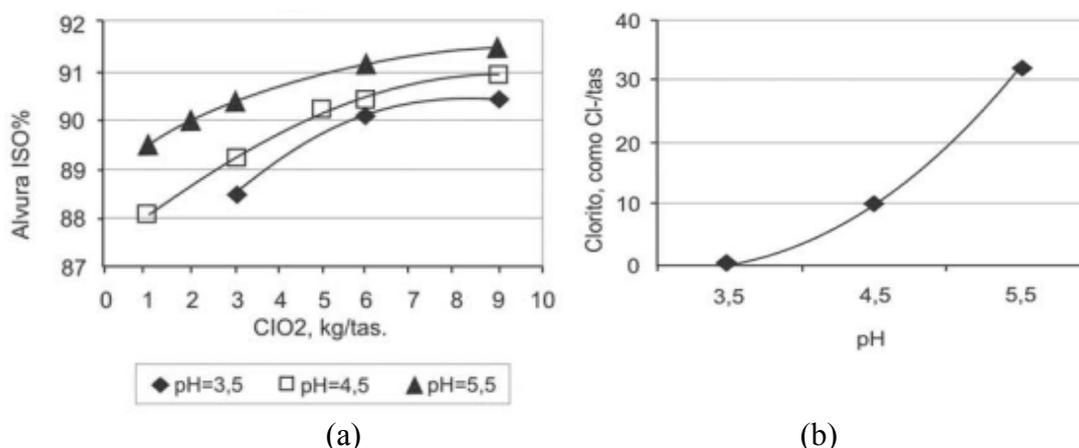
De acordo com Juutilainen et al. (1999), caso uma polpa kraft seja tratada com dióxido de cloro a pH elevado ( $\text{pH final} > 6$ ), todo dióxido de cloro é consumido rapidamente enquanto que aproximadamente 40% de cloro ativo permanece sem reagir. Segundo Vuorinen et al. (2005), essa quantidade de cloro ativo representa clorito inorgânico que é praticamente estável em pH alto.

Pelo fato de apenas traços de clorato serem formados a alto pH, as reações primárias ocorrem da seguinte maneira: o dióxido de cloro oxida grupos fenóis para radicais fenóxi e é então reduzido a íon clorito, ao passo que uma quantidade equivalente de dióxido rapidamente se adiciona a radicais fenóxi formando organoclorados. Estes são então decompostos para *orto* e *para* quinonas e ácidos mucônicos, dependendo de onde o grupo clorito orgânico esteja localizado. Uma quantia equimolar de íon hipoclorito é também simultaneamente liberada (REIS, 2013; VUORINEN et al., 2005).

A Figura 8 traz resultados apresentados por Milanez, Colodette e Carvalho (2008) para um estágio de dioxidação final (sequência  $D_{HT}(PO)D$ ) onde a polpa foi previamente tratada com fator kappa 0,25, pH 3,0, 120 minutos de reação e temperatura de 80°C (estágio  $D_{HT}$ ), além de 5 kg/t a.s. de  $H_2O_2$ , 3 kg/t a.s. de  $MgSO_4$ , pH final 10,0, sem adição de oxigênio por 120 minutos a 80°C (estágio PO).

Os resultados mostrados na Figura 8a indicam que a alvura final aumenta com o aumento do pH na faixa de 3,5 a 5,5. De acordo com Milanez, Colodette e Carvalho (2008), a eficiência de alveamento é maior no pH 5,5 apesar de mais dióxido de cloro ser convertido em clorito nesta faixa de pH (Figura 8b). Os autores afirmam que, à medida que o branqueamento se processa, o pH do meio diminui devido à formação de ácidos orgânicos e pelo fato do clorito gerado ser lentamente convertido em ácido cloroso que oxida a lignina. É destacado que se o tempo e a temperatura no estágio de dioxidação forem suficientes para consumir todo o clorito gerado, um branqueamento mais eficiente pode ser atingido.

Figura 8 – Efeito do pH e da carga de dióxido de cloro do estágio D final na alvura da polpa (a) e na concentração de clorito do filtrado (b).



Fonte: Adaptado de (MILANEZ; COLODETTE; CARVALHO, 2008).

### 2.1.6 Plantas industriais de branqueamento

Em escala industrial as reações de branqueamento geralmente acontecem em torres cilíndricas ascendentes ou descendentes, as quais proporcionam tempos de retenção que variam de 30 minutos a algumas horas, dependendo das necessidades do estágio (SMOOK, 2002).

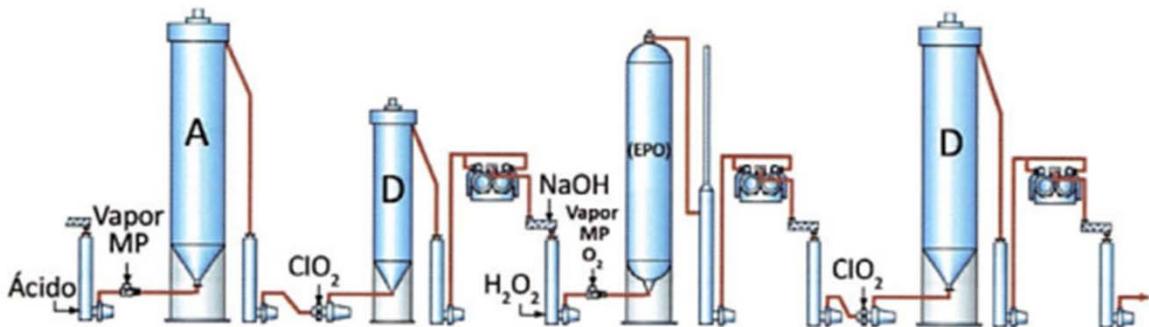
Variados tipos de materiais podem ser utilizados na construção dos equipamentos de branqueamento e sua escolha se dá em função do reagente químico ao qual estes serão submetidos. Para o caso de torres que operam com dióxido de cloro, os materiais geralmente utilizados são as ligas de titânio. Entretanto, aço inoxidável austenítico ao molibdênio também pode ser usado (BATALHA et al., 2015). Sixta et al. (2006) afirmam que as torres de branqueamento são frequentemente feitas de aço carbono e revestidas com azulejos.

A configuração de uma planta industrial, no que tange ao número e arranjo dos estágios, depende de uma série de fatores, que vão desde o tipo de madeira utilizada na produção, ao objetivo que se pretende dar ao produto. A Figura 9 apresenta um exemplo de planta industrial utilizada para o branqueamento de polpa produzida a partir de madeira de folhosas.

As razões para as plantas de branqueamento operarem nas mais diversas configurações vão além do tipo de madeira utilizado na produção. Polpas de madeira de eucalipto, por exemplo, muitas vezes apresentam elevados teores de ácidos hexenurônicos, o que torna muito atrativo o uso dos estágios de hidrólise ácida a quente combinados com dióxido de cloro (A/D ou D/A), já que estes estágios tem se mostrado eficientes na remoção dos HexAs.

Por outro lado, a utilização de um estágio de peroxidação final (P) não é comum no branqueamento de polpas provenientes de madeiras de coníferas, uma vez que suas ligninas são de difícil remoção, tornando duplos estágios de dioxidação ( $D_1$  e  $D_2$ ) mais atrativos. Tal configuração deve-se à maior eficiência do dióxido de cloro na deslignificação destas madeiras em comparação ao peróxido de hidrogênio (COLODETTE; SANTOS, 2015).

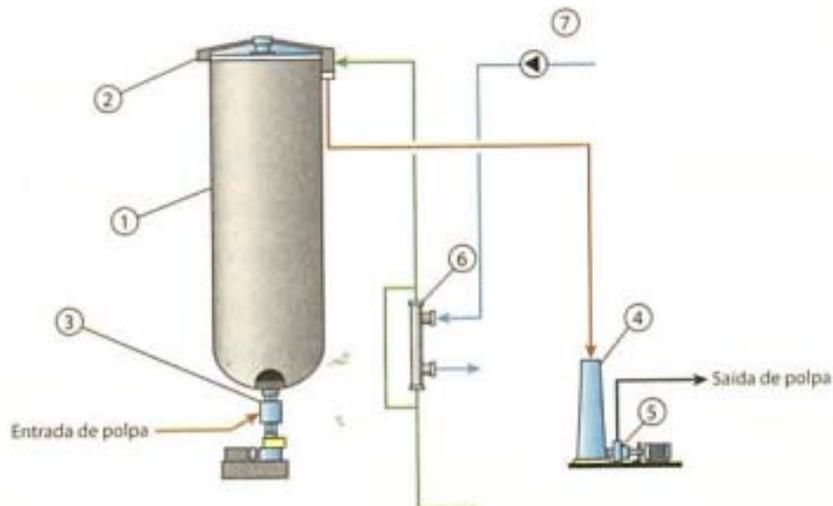
Figura 9 – Planta de branqueamento para polpas de folhosas composta por três estágios: A/D(E+P+O)D.



Fonte: (COLODETTE; SANTOS, 2015).

As torres de branqueamento, também denominadas de reatores, são equipamentos feitos para determinar o tempo de retenção da pasta celulósica com o agente de branqueamento após a mistura e estas têm como finalidade possibilitar a difusão completa desse agente por meio das fibras de modo que as reações se processem de forma eficiente (Figura 10).

Figura 10 – Desenho esquemático de um reator de branqueamento. (1) torre; (2) descarregador de topo; (3) distribuidor de polpa; (4) *stand-pipe*; (5) bomba de média consistência; (6) trocador de calor e (7) bomba d'água.

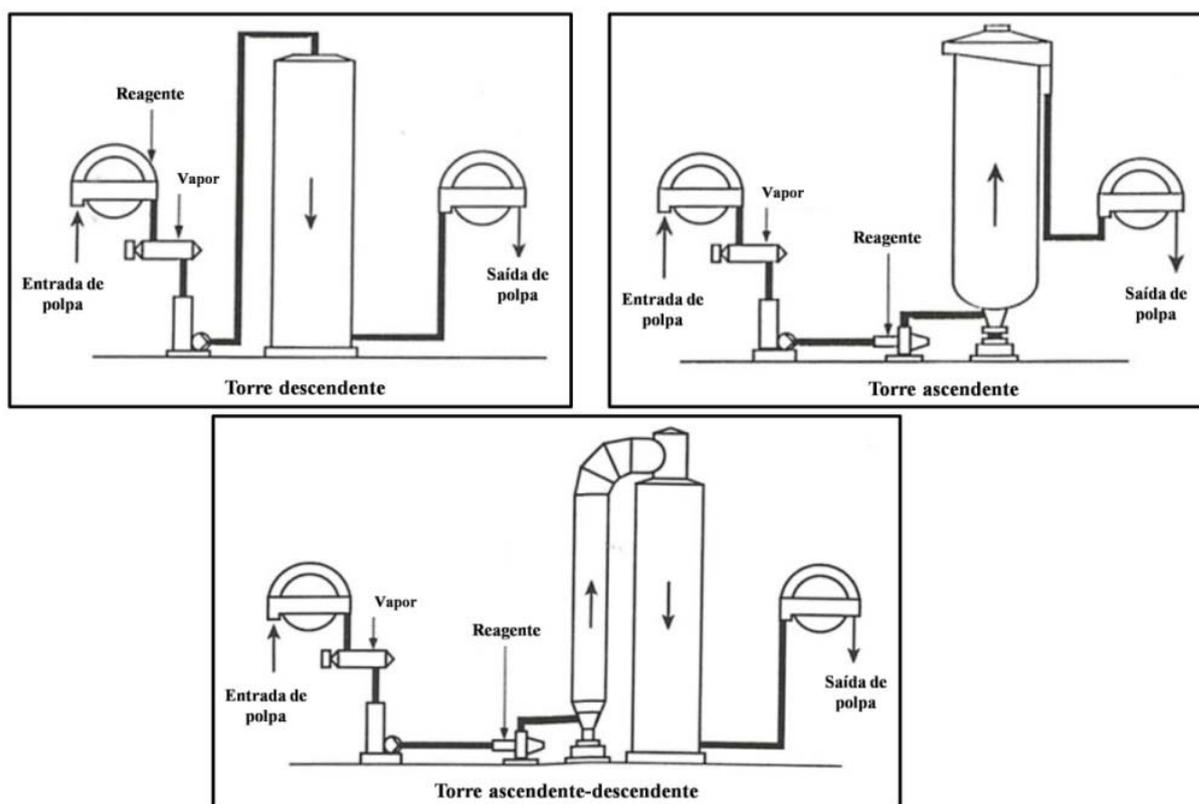


Fonte: Adaptado de (REIS, 2013).

Na Figura 10 é possível verificar uma série de equipamentos necessários para o funcionamento da torre de branqueamento: (1) o descarregador de topo (2) e o distribuidor de polpa (3) têm a função de evitar canais preferenciais, o *stand-pipe* (4) que é responsável por fornecimento constante de polpa à bomba de média consistência (5) e o trocador de calor (6) alimentado por uma bomba d'água (7)) é responsável por resfriar o filtrado do respectivo branqueamento.

A consistência da polpa tipicamente usada nos processos de branqueamento é superior a 10%, dependendo da capacidade do lavador anterior ao estágio de “espessar” (aumentar a consistência) a polpa. Baixas consistências propiciam concentração reduzida de reagentes químicos e menores tempos de retenção, podendo ainda contribuir para a formação de canais preferenciais (SMOOK, 2002). A Figura 11 apresenta algumas configurações de torres de branqueamento comumente encontradas nas indústrias.

Figura 11 – Configurações típicas para torres de branqueamento.



Fonte: Adaptado de (SMOOK, 2002).

No caso de torres de fluxo ascendente a mistura de reagentes com a polpa é efetuada na parte inferior da torre, onde o reagente entra sob pressão. Esta configuração é mais utilizada em consistências baixas (0,5 a 5%) e médias (5 a 15%), sendo o tempo de retenção prefixado

e o volume útil correspondente ao volume total. Em geral é mais conveniente para reagentes como o cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^*$ ) por causa de sua volatilidade (REIS, 2013).

Com uma série de torres ascendentes todos os estágios têm que ser operados simultaneamente, visto que a polpa sendo branqueada continuamente flue do topo à mesma taxa que a alimentação inferior. Assim, a alimentação para a torre do primeiro estágio automaticamente estabelece a taxa de retenção para todas as subseqüentes torres ascendentes (SMOOK, 2002).

Para o caso de torres cujo fluxo é descendente há a possibilidade de controle do tempo de retenção, sendo este sistema conveniente para estágios em alta consistência (acima de 15%). Para esta configuração, o volume efetivo é reduzido para 80% do volume total do reator e existe maior probabilidade de formação de canais preferenciais e entupimento (REIS, 2013).

Com torres descendentes, as taxas de retenção são geralmente ajustadas para manter níveis constantes, contudo, apresentam a vantagem de que os tempos de retenção podem ser variados pela mudança no nível de polpa em retenção. Quando essas torres são operadas um pouco abaixo de sua capacidade máxima, estas têm capacidade de aumento tanto à montante quanto à jusante, de modo que problemas em um estágio não necessariamente obstruam os demais (SMOOK, 2002).

Muitas plantas de branqueamento utilizam uma combinação de torres ascendentes e descendentes. De acordo com Smook (2002) todos os estágios com reagentes gasosos devem ter ao menos uma “perna” ascendente para manter o reagente químico sob pressão durante o período inicial de reação.

#### 2.1.6.1 O processo de lavagem

A lavagem entre estágios é uma importante etapa do processo, uma vez que a não retirada de resíduos gerados durante o branqueamento pode interferir na eficiência de estágios posteriores.

O propósito da lavagem é obter polpa livre de solúveis indesejados. A maneira mais simples de realizar tal procedimento é através de substituição do licor contaminado, que acompanha as fibras de polpa, por água limpa. Em uma indústria de celulose moderna, operações de lavagem incluem também deslocamento de um tipo de licor por outro tipo de licor. Aparte de sua função de lavagem, um lavador eventualmente também tem que permitir

a separação efetiva de regimes químicos ou níveis de temperatura entre as etapas do processo de uma linha de fibras (KROTSCHECK, 2006).

De modo geral, após cada estágio de branqueamento a polpa é lavada com a finalidade de remover a matéria orgânica dissolvida (lignina e carboidratos oxidados) e materiais inorgânicos solúveis. Se não removidos na lavagem tais materiais podem comprometer o desempenho de estágios subsequentes, afetando substancialmente no consumo de reagentes de branqueamento (REIS, 2013). O Quadro 3 apresenta, de modo resumido, exemplos de lavagem (e seus respectivos objetivos) para três diferentes estágios de uma sequência de branqueamento.

Quadro 3 – Exemplos de objetivos da lavagem entre estágios e os respectivos filtrados utilizados.

<b>Local de lavagem</b>	<b>Objetivos da lavagem</b>	<b>Filtrados de lavagem utilizados</b>
Estágio D <sub>0</sub>	Ácidos, orgânicos, inorgânicos (Ca, Mn, etc.), pH, temperatura	Estágio D, água fresca, condensado, estágio (E+P+O)
Estágio (E+P+O)	Álcalis, orgânicos, pH, temperatura	Estágio D, água fresca, condensado
Estágio D	Condutividade, cloretos, “lixo aniônico”	Água fresca, condensado

Fonte: Adaptado de (MILLER, 2002).

De acordo com Smook (2002), anteriormente aos anos 1970 a maioria das plantas industriais utilizava água fresca aquecida nos lavadores após todos os estágios de branqueamento. No entanto, este tipo de procedimento, promovia um elevado uso de água fresca, gerando assim grandes quantidades de efluentes a serem tratados e energia para aquecer essa água. Uma vez que os gastos com energia aumentaram e o controle ambiental tornou-se mais rígido, vários esquemas para reduzir o uso de água foram investigados. Neste contexto foram desenvolvidas lavagens utilizando filtrados de branqueamento.

A reciclagem de filtrados de branqueamento tornou-se prática comum nas fábricas de celulose, uma vez que proporcionou economia de reagentes químicos e de energia, além de redução no volume de efluentes a serem tratados (SMOOK, 2002; COLODETTE; SANTOS, 2015).

No sistema de lavagem em contracorrente, vários filtros lavadores são colocados em linha, onde o sentido de fluxo de lavagem é contrário ao do fluxo da polpa a ser lavada. Deste modo, o líquido de lavagem com baixo teor de sólidos e/ou água fresca é aplicado no final do

ciclo de lavagem e move-se em contracorrente para o lado da entrada da polpa, aumentando a concentração do licor (TOUCINI, 2013).

A maior dificuldade enfrentada durante a implementação desta prática foram os problemas de corrosão nos lavadores provocados principalmente pelo acúmulo de cloretos (e outros compostos de cloro), e pelas variações de pH. Visando contornar tais problemas, materiais capazes de resistir a meios mais corrosivos passaram a ser empregados nas plantas de branqueamento (SMOOK, 2002).

Outras importantes funções do processo de lavagem consistem em elevar a consistência e alterar a temperatura da polpa, pois ao sair da torre de branqueamento esta se encontra em baixa ou média consistência (para facilitar o bombeamento) e sua temperatura geralmente é diferente em cada estágio. Além disso, a lavagem também tem papel fundamental para o ajuste do pH da polpa para o estágio subsequente, sendo este efetuado com o menor volume possível de água fresca ou com licor de lavagem proveniente de outros estágios (lavagem em contracorrente) (REIS, 2013).

Sistemas de lavagem em contracorrente são necessários para alcançar os mais altos níveis de redução no consumo de água fresca de uma fábrica. Entretanto, para que a lavagem ocorra de modo eficiente é necessário que ocorra remoção da água nos filtros lavadores, de modo a promover um aumento da consistência da polpa a ser enviada ao próximo estágio de branqueamento. Deste modo, matéria residual dissolvida na água é removida neste processo, possibilitando assim a que a polpa siga para o próximo estágio de branqueamento livre destas impurezas; caso contrário, resíduos presentes no filtrado permanecem junto à polpa, acumulando-se de tal modo a alcançar um nível excessivo às condições de branqueamento desejadas (SMOOK, 2002).

De acordo com Colodette e Santos (2015) existem variadas estratégias de lavagem de polpa no processo em contracorrente, destacando-se os processos *jump-stage*, *split-flow* e direto. Todos os três processos têm princípios de lavagem similares, divergindo-se entre si em peculiaridades como simplicidade/complexidade de operação, ocorrência/ausência de choques de pH entre filtrados e equipamentos, maior/menor consumo de álcali e ácido para controle de pH da polpa, maior/menor consumo de água fresca e/ou branca, entre outras.

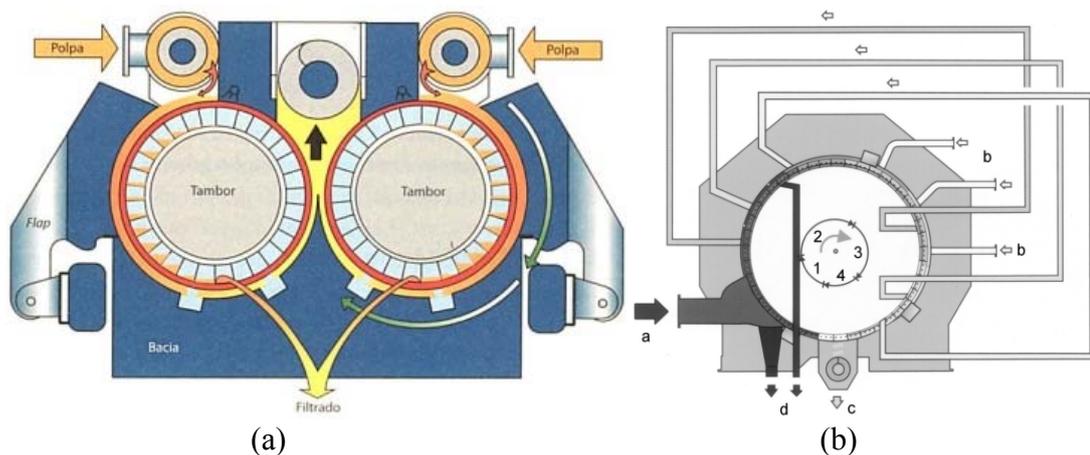
Diferentes estratégias de lavagem são utilizadas em indústrias que empregam ou não o estágio de deslignificação com oxigênio em sua sequência de branqueamento. Nas plantas sem a utilização da pré-O<sub>2</sub> todo material arrastado do digestor e toda a composição do número kappa são removidos no branqueamento e, por consequência, são destinados à estação de tratamento de efluentes. Nas fábricas que possuem o estágio de oxigenação o filtrado de

lavagem desta etapa retorna para lavar a polpa marrom e segue para o sistema de recuperação química (COLODETTE; SANTOS, 2015).

Lavadores que promovem uma descarga a alta consistência permitem uma separação distinta entre estágios de processo. Uma vez que um lavador descarrega polpa a alta consistência e os próximos estágios do processo acontecem à média ou baixa consistência, a diluição necessária oferece uma alternativa interessante de ajuste de temperatura ou de pH, ou ainda para recuperação química. Isto normalmente conduz a economia de reagentes, água e energia (KROTSCHHECK, 2006).

O processo de lavagem ocorre por meio dos mais variados equipamentos como filtros lavadores de deslocamento, filtros rotativos a vácuo, lavadores de tela plana/mesa plana, prensas desaguadoras, lavadores de difusão, entre outros. A polpa para ser lavada é diluída com o filtrado do próprio estágio a consistências que geralmente variam entre 0,5% e 5%. A lavagem em si se processa nos equipamentos por meio de água limpa ou com efluente do sistema, dependendo do estágio, sendo a consistência de saída da polpa entre 10% e 30% após a extração do líquido de lavagem (REIS, 2013; TOUCINI, 2013). A Figura 12 apresenta desenhos esquemáticos de dois tipos de lavadores.

Figura 12 – Desenhos esquemáticos de (a) uma prensa desaguadora e de (b) um filtro lavador de deslocamento.



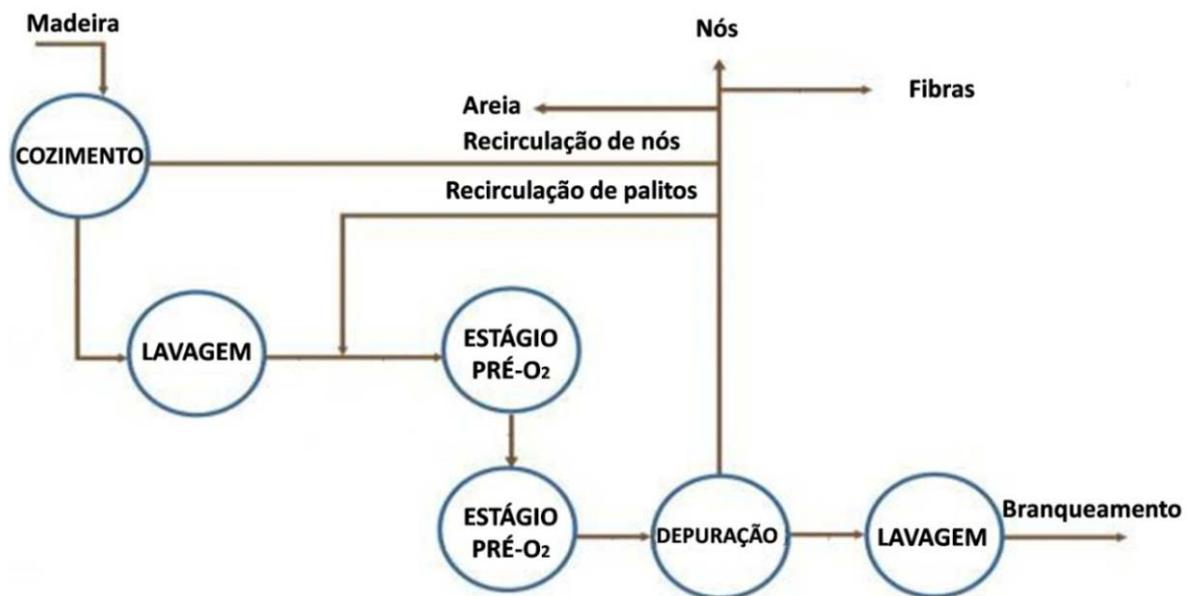
Fonte: (KROTSCHHECK, 2006; REIS, 2013).

A consistência em que a polpa é alimentada no lavador tem uma maior influência no consumo de energia elétrica e no projeto do equipamento. Por um lado, uma baixa consistência de alimentação significa que grandes volumes de filtrado são bombeados a pontos de diluição antes do lavador, e conseqüentemente muita energia elétrica é requerida para tal trabalho. Por outro lado, a consistência de alimentação determina a quantia de licor

que deve ser removido da suspensão de polpa na zona desaguadora do equipamento de lavagem. Quanto mais baixa a consistência, maior será a zona desaguadora do equipamento de lavagem e também maior será o tanque de filtrado (KROTSCHHECK, 2006).

Nas indústrias modernas, equipadas com digestores contínuos, a ordem de posicionamento das operações na linha de fibras tem sido lavagem, deslignificação com oxigênio e depuração. A instalação da deslignificação com oxigênio antes da depuração da polpa (Figura 13) apresenta vários benefícios tangíveis: maior rendimento da linha de fibras, melhor qualidade da polpa, redução do número de estágios de depuração, menor descarte de resíduos sólidos, redução de espuma durante a depuração e redução do teor de sódio nos rejeitos (PIKKA et al., 2013).

Figura 13 – Esquema representativo de uma linha de fibras moderna onde a depuração ocorre após o estágio de deslignificação com oxigênio.



Fonte: Adaptado de (PIKKA et al., 2013).

Ainda de acordo com Pikka et al. (2013), o maior rendimento da linha de fibras se dá pelo fato dos rejeitos (nós e palitos) serem convertidos em fibras na pré-O<sub>2</sub> e a polpa apresentar melhor qualidade ao se evitar o tratamento mecânico das fibras em condições altamente alcalinas.

Vários benefícios resultam da lavagem da polpa, como a minimização da perda de reagentes químicos do ciclo de licor de cozimento; maximização da recuperação de substâncias orgânicas para posterior processamento ou queima; redução do impacto ambiental causado pelas operações da linha de fibras; limitação de *carryover* entre etapas do processo;

maximização do reuso de reagentes químicos e conservação de energia dentro de um único estágio de branqueamento; e a obtenção de um produto final limpo (KROTSCHHECK, 2006).

Como licores são circulados dentro e através dos estágios de branqueamento, produtos químicos são acumulados ao longo de toda a planta. O gerenciamento de licores deve considerar que a circulação aconteça em níveis aceitáveis aos processos e aos materiais de construção de toda a linha de fibras. Cuidados similares devem ser tomados quando uma reformulação da sequência de branqueamento (normalmente realizadas em função de mudanças nos acabamentos dos produtos, pressões ambientais ou aumento da capacidade de produção) exige que um estágio em particular seja operado com um reagente químico diferente (KROTSCHHECK, 2006).

Eventualmente um estágio de dióxido de cloro pode ser reformulado como um estágio de peroxidação. Apesar de receios anteriormente apresentados, testes de longa duração em plantas industriais confirmaram a resistência à corrosão apresentada pelo titânio contra soluções alcalinas de peróxido de hidrogênio sob condições normais de branqueamento (SÜSS; NIMMERFROH, 1996).

Além de preocupações relacionadas à corrosão de equipamentos, também se deve ter cuidado quando a recirculação de licores é empregada no que tange à resistência mecânica. Por exemplo, cada parte de filtros lavadores tem seu próprio limite quanto a diferença de temperatura suportada entre a alimentação de polpa e o licor de lavagem, assim, mudanças bruscas de temperaturas poderiam levar à depreciação mais rápida destes equipamentos (KROTSCHHECK, 2006).

#### 2.1.6.2 Sequências curtas de branqueamento

De acordo com Milagres et al. (2011) polpas kraft de *Eucalyptus* spp. são relativamente fáceis de serem branqueadas em razão do elevado conteúdo de ácidos hexenurônicos que elas apresentam. Por esse motivo estudos têm sido feitos para diminuir o número de estágios de branqueamento nas plantas industriais, minimizando assim importantes custos do processo.

De acordo com Smook (2002), celulose kraft de madeiras de folhosas (*hardwoods*), assim como polpas oriundas do processo sulfito, são polpas mais fáceis de branquear, o que permite o uso de processos mais simples para alcançar alvuras similares.

A instalação de uma planta moderna de branqueamento com cinco estágios (incluindo etapa de oxigênio), de grande porte (aproximadamente 3000 toneladas por dia), para polpa de

*Eucalyptus* spp., requer investimentos da ordem de 40 a 50 milhões de dólares (MILAGRES et al., 2011; MILANEZ; COLODETTE; CARVALHO, 2008). Este elevado custo tem despertado grande interesse no desenvolvimento de opções de simplificação do processo de branqueamento por parte dos meios empresariais e acadêmicos no intuito de minimizar o alto investimento requerido para implantação de uma planta (EIRAS; COLODETTE, 2003). Uma das opções neste sentido é a utilização de um menor número de estágios de branqueamento, ou seja, o uso de sequências curtas.

A deslignificação com oxigênio como tecnologia de branqueamento bem consolidada e difundida entre as fábricas de celulose tem papel fundamental para tornar possível a adoção de sequências curtas de branqueamento. No que diz respeito às vantagens proporcionadas pela utilização da pré-O<sub>2</sub> estão o menor custo relativo de produção do reagente (se comparado a outros agentes branqueadores), a redução de número kappa da polpa não branqueada em torno de 30% a 50%, além da redução da carga de poluentes, como cor, DBO e organoclorados (REIS, 2013).

Conforme reportado na literatura e de acordo com a prática da indústria brasileira de celulose, o número kappa da polpa de eucalipto que entra na operação de branqueamento após cozimento e pré-deslignificação com oxigênio, varia entre 9 e 11. Grande parte deste kappa é oriundo dos ácidos hexenurônicos (COSTA et al., 2000; VENTORIM et al., 2006), os quais podem ser eficientemente removidos por um único estágio de hidrólise ácida (REIS, 2013; VUORINEN et al., 1999).

Pelo fato dos modernos processos de polpação e lavagem entregarem polpas marrons com alvuras cada vez mais altas, há uma tendência das sequências de branqueamento se tornarem cada vez mais curtas. Colodette e Santos (2015) afirmam que sequências de três estágios são atualmente consideradas suficientes para branquear polpa kraft de eucalipto previamente deslignificada com oxigênio.

De acordo com Vuorinen et al. (2005), sequências de branqueamento modernas devem combinar alguns critérios, como baixo impacto ambiental, baixo custo com branqueamento, operação regular sem sobrecargas, altas propriedades mecânicas da polpa produzida e alta estabilidade de alvura. Segundo estes autores, os custos de branqueamento podem ser minimizados pela remoção de HexA antes do envio da polpa para ser branqueada com agentes efetivos no alveamento.

Conforme relatado por Milanez, Colodette e Carvalho (2008), após o desenvolvimento da tecnologia de branqueamento com dióxido de cloro a quente (estágio D<sub>HT</sub>), o branqueamento de polpa kraft de eucalipto a altas alvuras utilizando sequências de três

estágios tem se tornado uma prática comum no Brasil. Menores demandas de dióxido de cloro e melhoria na estabilidade da alvura proporcionadas por esta tecnologia, tornaram possível branquear polpa com sequências curtas, eliminando o quarto estágio de branqueamento, comumente instalado nas fábricas (EIRAS; COLODETTE, 2003; EIRAS; COLODETTE, 2005; MILANEZ; COLODETTE; CARVALHO, 2008).

Eiras e Colodette (2003), afirmam em seus estudos acerca das melhorias proporcionadas pelo estágio de dioxidação a quente ( $D_{HT}$ ), que a utilização deste estágio em sequências longas com 4 a 5 estágios não pode ser justificada porque os ganhos obtidos podem ser irrisórios. Entretanto, segundo os autores, o estágio  $D_{HT}$  pode ser a única alternativa para branquear polpas de eucalipto a 90%ISO de alvura com níveis aceitáveis de consumo de reagentes químicos em uma sequência curta (3 estágios).

Para o caso de empresas onde há integração entre a fabricação de celulose e a produção de papel, tem se optado pelo uso de sequências curtas no branqueamento, tipicamente de apenas três estágios, principalmente pelo fato de que as empresas de celulose são suas próprias clientes e neste caso não correm risco de desclassificar a polpa. Embora plantas com três estágios consigam atingir plenamente o teto de alvura de mercado (90%ISO) com polpas de eucalipto, o processo em três estágios é sempre mais desafiador do que em quatro estágios (COLODETTE; SANTOS, 2015).

Certamente a implementação das tecnologias de hidrólise ácida a quente (A/D) e de dioxidação a quente (D/A) no primeiro estágio contribuiu muito para o sucesso das sequências de três estágios para polpa kraft de eucalipto (GOMES et al., 2007; VENTORIM; COLODETTE; EIRAS, 2005; VENTORIM; COLODETTE; EIRAS, 2009). Vuorinen et al. (2005) destacam que o uso de estágio de hidrólise para remoção de HexA pode ser diretamente combinado com um estágio de dioxidação sem afetar os resultados do branqueamento.

### **2.1.7 A sequência ADP**

A tecnologia de branqueamento descrita pela sequência ADP foi desenvolvida no âmbito de trabalho do grupo de pesquisa composto por alunos de pós-graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP), mais especificamente da Área de Materiais, linha de pesquisa de materiais compósitos

lignocelulósicos, a qual é desenvolvida na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Câmpus Itapeva.

A sequência ADP é uma tecnologia de branqueamento em três estágios (sequência curta) que apresenta como uma de suas principais características o relativo menor consumo de dióxido de cloro, quando comparada às sequências de branqueamento tradicionalmente utilizadas pelas empresas do setor de celulose e papel.

O fato deste tipo de branqueamento ter se mostrado potencialmente mais econômico fez com que se vislumbresse seu emprego a nível industrial, uma vez que este processo apresentase, por exemplo, como uma solução potencial a problemas envolvendo limitação das plantas de produção de dióxido de cloro. Em muitas empresas do setor celulose a ampliação da capacidade produtiva se passa pela limitada capacidade de produção de  $\text{ClO}_2^*$ , sendo assim, a utilização de uma sequência que necessite de menor quantidade deste reagente pode significar uma maior disponibilidade do mesmo e, por consequência, o surgimento do potencial aumento de produção da fábrica.

O processo de branqueamento ADP, abordado neste trabalho como sequência proposta ao longo do estudo técnico e como projeto patente ao longo do estudo econômico, encontra-se em fase de patenteamento junto aos órgãos Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI) e *International Bureau of World Intellectual Property Organization (WIPO)*, ambos pleiteados pela Universidade Estadual Paulista (UNESP, 2014; 2016).

Uma vez que esta tecnologia fora desenvolvida em laboratório junto ao grupo de pesquisa e ainda não é aplicada na indústria, este trabalho teve como objetivo geral avaliar o potencial de implementação da sequência de branqueamento ADP dos pontos de vista técnico e econômico.

## 2.2 CONCEITOS DE ENGENHARIA ECONÔMICA

O uso da engenharia econômica tem muito a agregar aos trabalhos científicos, principalmente àqueles voltados ao desenvolvimento de tecnologias que podem vir a serem empregadas em escala industrial. Esta ciência de natureza quantitativa pode contribuir e muito para que decisões a cerca de empreendimentos sejam tomadas sob a ótica de maior rentabilidade tangível. Para tanto, sem dúvida alguma, conhecer os conceitos da engenharia econômica é sobremaneira importante para que uma análise acurada possa ser realizada.

Os primeiros conceitos e estudos para o surgimento da engenharia econômica tiveram início juntamente com a expansão ferroviária nos Estados Unidos. O marco inicial se deu com o lançamento do livro “*A teoria econômica da localização de estrada de ferro*” em 1887 por Arthur Wellington, cujo conteúdo, de forma sucinta, apresentava os primeiros conceitos de análise de viabilidade econômica para os sistemas ferroviários da época (PAMPLONA; MONTEVECHI, 2006<sup>9</sup>).

A denominação “engenharia econômica” deve-se ao fato de terem sido os engenheiros no fim do século XIX os primeiros a tratar de forma sistemática os problemas de alternativas de investimento inerentes aos grandes projetos de engenharia (TORRES, 2006).

A função básica da engenharia econômica é auxiliar na decisão sobre propostas tecnicamente corretas e economicamente (e financeiramente) viáveis. Seu funcionamento se baseia nos preceitos da matemática financeira, a qual considera a valorização/desvalorização para o dinheiro ao longo do tempo (PAMPLONA; MONTEVECHI, 2006).

A ciência engenharia econômica pode ser compreendida como o conjunto de métodos utilizados nas análises de investimentos e técnicas empregadas na escolha da melhor alternativa de investimento. Mais especificamente, a engenharia econômica analisa os aspectos econômico-financeiros baseada em dados quantitativos (EHRlich; MORAES, 2014).

As metodologias propostas pela engenharia econômica permitem que múltiplas alternativas sejam comparadas simultaneamente. Porém, para isso, os valores quantitativos devem ser primeiramente ajustados à mesma condição temporal por meio das taxas de juros (KREUZ; SOUZA; CLEMENTE, 2008; LIMA et al., 2013).

### **2.2.1 Análise de investimento**

Análises de investimento têm por finalidade tratar das várias alternativas possíveis, ou seja, dos vários aspectos em que uma decisão pode repercutir (HIRSCHFELD, 2000). Frequentemente em seu exercício profissional, os responsáveis pela área econômico-financeira se deparam com a escolha de alternativas que necessitam de estudos prévios. Não raramente, a escolha é feita sem que os custos envolvidos sejam considerados corretamente,

---

<sup>9</sup> PAMPLONA, E. O.; MONTEVECHI, J. A. B. **Engenharia econômica I**. Apostila, 2006, 103p. Disponível em: <<http://www.iepg.unifei.edu.br/arnaldo/download/Apostee1.PDF>> Acesso em: 14 mar. 2016.

sendo que somente um estudo econômico pode confirmar a viabilidade de projetos tecnicamente corretos (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007).

O projeto a ser selecionado é aquele que melhor se aproxima aos objetivos da organização, sendo estes tangíveis ou intangíveis. Os objetivos tangíveis são aqueles que podem ser expressos em valores econômicos, enquanto que os benefícios intangíveis são aqueles que não podem ser economicamente quantificados (HIRSCHFELD, 2000).

De modo geral, ao se elaborar uma análise econômica e financeira são considerados somente os fatores passíveis de serem convertidos em dinheiro. Os critérios imponderáveis são, em geral, analisados pela alta administração da empresa, os quais são responsáveis por definir o nível de relevância em relação ao projeto (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007).

A análise prévia das possibilidades de investimento permite que se racionalize a utilização dos recursos de capital. Diante de uma oportunidade de investimento na análise do projeto é observada qual a melhor alternativa, ou qual a melhor atitude a ser tomar (CANDIAN, 2008).

Frente a um investimento, consideram-se primeiramente seus aspectos econômicos, verificando-se principalmente sua rentabilidade. Por meio das ferramentas econômicas encontra-se qual opção de investimento é mais lucrativa, ou seja, identifica-se a melhor maneira de se aplicar o dinheiro com o maior retorno possível. Entretanto, inicialmente é necessária disponibilidade financeira, seja através de recursos próprios, ou por meio de financiamentos (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007).

Resumidamente o estudo de viabilidade se trata da análise de um projeto a ser executado ponderando-se aspectos jurídicos, administrativos, comerciais, técnicos e financeiros. Para que exista o estudo é necessário o levantamento de alternativas econômicas, as quais podem ser definidas como sendo a avaliação em termos econômicos das ideias projetadas (HIRSCHFELD, 2000).

Estabelecidas as alternativas, é necessário decidir qual será escolhida. A decisão se trata da alocação de recursos, possibilitando sua execução. Decisões são resultantes de análises das posições econômicas nos instantes presente, futuro ou intermediário. De fato muito cuidado deve ser tomado no julgamento das alternativas econômicas, uma vez que a alocação de recursos inicia um processo de execução que na maioria das vezes é irreversível. Neste contexto, a alternativa julgada mais conveniente necessita estar muito bem fundamentada, para a redução dos riscos (HIRSCHFELD, 2000).

Os riscos podem ser compreendidos como a probabilidade de obter resultados insatisfatórios mediante uma dada decisão. Em sua maioria, as decisões são equacionáveis (incorrendo em menores riscos), mas na minoria dos casos são completamente subjetivas e os riscos contidos podem ser enormes neste caso (HIRSCHFELD, 2000).

A análise de investimento provida pelas ferramentas da engenharia econômica é uma maneira prática de se antecipar os prováveis resultados de um determinado problema. Dentre as práticas de análise de investimentos mais utilizadas estão os métodos da Taxa Mínima de Atratividade (TMA), do Valor Presente Líquido (VPL), do Valor Anual Uniforme Equivalente (VAUE), da Taxa Interna de Retorno (TIR), da Taxa Interna de Retorno Modificada (TIRM), da Taxa de Retorno Incremental (TRI), de Custo Benefício (C/B) e do tempo de recuperação do capital (também conhecido como *Payback*). Todos esses métodos se tratam de ferramentas de tomada de decisão, as quais melhor se enquadram em função da situação envolvida (em decorrência da forma de cálculo de cada uma delas).

#### 2.2.1.1 Taxa Mínima de Atratividade (TMA)

Quando se trabalha em análise de projetos de investimentos é de suma importância o conhecimento do conceito de Taxa Mínima de Atratividade (TMA). A TMA é a taxa de juros que um capital pode render a partir dos recursos em aplicação num investimento de baixo risco (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007; SANTOS, 2001).

A TMA pode ser considerada a taxa mínima de juros que uma proposta de investimento deve produzir para ser atrativa. Além disso, a TMA é um parâmetro que representa a política de investimentos da organização, a qual é determinada em função dos riscos do investimento, da disponibilidade de capital, do custo de capital, entre outros (ASSEF, 2003).

A escolha de uma taxa de juro que sirva de referência no mercado financeiro para as empresas é uma tarefa complexa, pois dependerá da importância estratégica das alternativas e/ou do prazo envolvido no investimento, haja vista que a maioria dos investimentos de longo prazo tem comportamento instável. Uma prática comum nas análises de projetos de investimento nacionais, principalmente para pessoas físicas, é considerar como a TMA os juros oferecidos pela caderneta de poupança, uma vez que estes, além de controlados pelo governo, são relativamente estáveis e seguros (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007).

Ao se analisar uma proposta de investimento deve-se considerar o custo de oportunidade, o qual permite auferir retornos pela aplicação deste capital em outros projetos,

ou seja, a proposta para ser atrativa deve proporcionar uma renda no mínimo equivalente à taxa de juros das aplicações correntes de pouco risco (como no caso da caderneta de poupança).

De acordo com Laponi (2000), existem três tipos de taxas de juros que são analisadas pelos investidores em projetos: taxa mínima requerida, que é a TMA de um projeto (utilizada pelo investidor para aceitar ou rejeitar um determinado projeto); taxa esperada, que é a taxa originária da projeção dos fluxos de caixa do projeto e, por fim, taxa realizada, que identifica a medida exata da rentabilidade do investimento.

A determinação da taxa mínima de atratividade é fundamentalmente influenciada pelo prazo do investimento realizado. Investimentos de curto prazo, por exemplo, envolvem operações como comprar uma matéria-prima com desconto no tempo presente ou após alguns dias sem desconto; investimentos de médio prazo (até seis meses) englobam decisões mais elaboradas e, conseqüentemente, a determinação de diferentes parâmetros para a “composição” da TMA. Para investimentos de longo prazo o estabelecimento da TMA passa a ser uma meta estratégica da organização (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007).

Para os diferentes tipos de investimentos pode-se tomar como TMA, por exemplo, a taxa de remuneração de títulos bancários como os CDB's (para curto prazo), uma média ponderada dos rendimentos das contas de capital de giro, como aplicações de caixa, valorização dos estoques e taxa de juros embutidas em vendas a prazo (para médio prazo) ou ainda uma taxa estipulada a níveis estratégicos que proporcione um crescimento patrimonial em determinado período de tempo (para longo prazo) (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007).

#### 2.2.1.2 Valor Presente líquido (VPL)

O valor presente líquido, conhecido como VPL, é um método utilizado na avaliação de projetos de investimentos cujo valor de todas as entradas e saídas de um fluxo de caixa são calculadas usando-se uma taxa fixa de juros (comumente a TMA é empregada), levando-se em conta o valor do dinheiro no tempo (ROSS et al., 2015; LIMA et al., 2013).

O método VPL calcula o valor presente líquido de um projeto através da diferença entre o valor presente das entradas líquidas de caixa do projeto e o investimento inicial requerido para iniciá-lo (ASSAF NETO; LIMA, 2014). De forma geral, o VPL de um projeto pode ser calculado a partir da formulação apresentada na Equação 7 (FRANK et al., 2011). Entretanto,

deve-se ressaltar que esta formulação pode variar em função de cada projeto, haja vista a singularidade pertinente a cada caso.

$$VPL = E - C + A(P/A; i\%; n) + F(P/F; i\%; n) \quad (7)$$

Onde: E – Entradas decorrentes no início do projeto;

C – Custos inicialmente incidentes no projeto;

A – Valor uniforme (como função do valor presente, da taxa de juros e da quantidade de períodos);

P – Valor presente;

F – Valor futuro (como função do valor presente, da taxa de juros e da quantidade de períodos);

i – Taxa de juros;

n – Quantidade de períodos.

A análise que envolve o método do VPL consiste em trazer para o momento presente, a uma taxa de juros conhecida, o fluxo de caixa dos “n” períodos de um projeto descontando o valor do investimento inicial. O resultado do cálculo pode apresentar um valor positivo, nulo ou negativo (EVANGELISTA, 2006). Quando o resultado é positivo aceita-se o projeto, pois neste caso o mesmo apresenta-se com rentabilidade superior à taxa previamente estabelecida. Para o caso do VPL ser nulo, tem-se que o projeto não gera riqueza e tampouco gera prejuízo, sendo o mesmo apenas capaz de remunerar o custo de investimento do empreendedor. Por fim, deve-se recusar o projeto quando o cálculo resulta em valor negativo, pois neste caso, torna-se mais interessante investir o dinheiro na aplicação tomada como base para a determinação da TMA (ASSAF NETO; LIMA, 2014; SANTOS, 2001).

O método do VPL apresenta algumas peculiaridades como contabilizar explicitamente o valor do dinheiro no tempo, sendo tido como uma técnica sofisticada de orçamento de capital (GITMAN, 2004).

De acordo com Evangelista (2006), o VPL é o critério mais recomendado por especialistas em finanças para decisão de investimento. Segundo o autor esta recomendação está fundamentada no fato de que o valor presente líquido considera o valor temporal do dinheiro.

Evangelista (2006) também afirma que o VPL não é influenciado por decisões menos qualificadas (preferências do gestor, métodos de contabilização, rentabilidade da atividade

atual, etc.) e utiliza todos os fluxos de caixa futuros gerados pelo projeto, refletindo toda a movimentação de caixa.

A técnica de análise pelo critério de VPL permite aos administradores e/ou proprietários de uma empresa identificar o custo ou benefício exato da decisão de investir e/ou obter financiamento (FONSECA; BRUNI, 2003).

Em determinados investimentos, como a implantação de novos empreendimentos, a análise do VPL é essencial para a tomada de decisão. Nesse caso, é necessário se considerar outras variáveis que possam interagir com o projeto (EVANGELISTA, 2006).

Considerando o custo de oportunidade de se realizar outro investimento, o valor presente líquido pode ser utilizado, por exemplo, em aplicações financeiras onde se espera obter determinado retorno através dos juros sobre o capital aplicado (ASSAF NETO, 1992).

Falconer et al. (2008) afirmam que o VPL é uma técnica ligeiramente mais complicada, porém geralmente superior ao método do período de *Payback*, dando um cenário mais acurado da rentabilidade de um investimento potencial, uma vez que além de considerar o custo de oportunidade de capital, representa a lucratividade do futuro investimento considerando o tamanho e o tempo da proposta do investimento.

Como inconveniente, o método VPL apresenta inconformidades quanto à certeza do comportamento do mercado futuro, seja qual for o mercado em que o projeto se enquadra (EVANGELISTA, 2006). Além dessa falha, esta técnica de análise de investimento subestima as oportunidades de investimentos assumindo um cenário fixo no qual a organização inicia e completa o projeto, gerando um fluxo de caixa durante a expectativa do tempo de vida deste sem nenhuma restrição (GIACOMIN, 2008).

Com relação à metodologia de tomadas de decisão para investimentos de capital, as avaliações tradicionais do VPL são inadequadas para muitos projetos que envolvem alto risco. Os métodos disponíveis para avaliar esses projetos são em geral limitados e pouco práticos (SOON, 2002).

Por fim, ao se utilizar o método do VPL, é preciso saber que este acaba por subestimar algumas condições, como o retorno dos investimentos, uma vez que estes estão sujeitos a uma incerteza contínua e que parte do investimento é irreversível. Além disso, este método desconsidera que o investidor poderia suspender as aplicações no projeto durante algum tempo (BALMANN; MUßHOFF, 2002).

### 2.2.1.3 Método do Valor Anual Uniforme Equivalente (VAUE)

O método do Valor Anual Uniforme Equivalente (VAUE) consiste basicamente em transformar todos os fluxos de caixa, com base numa determinada TMA, em uma série uniforme equivalente (DUARTE et. al, 2007).

Diferentemente do método VPL ou do Valor Futuro (VF), que convertem todo o fluxo de caixa em um único capital no tempo (data presente para o VPL e data futura determinada para o VF), o método do valor anual uniforme equivalente (VAUE) converte todo fluxo de caixa do projeto numa série de capitais constantes que representam igualmente o fluxo real do respectivo projeto à uma TMA (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007).

A partir dos valores obtidos na utilização do VAUE dos projetos analisados é possível analisar-se os projetos de forma sistêmica, confrontando-os e, perante isto, tomar então a decisão adequada. O método VAUE permite analisar dois projetos de valores completamente diferentes, ou seja, permite comparar projetos diferentes tanto em valores das séries quanto ao prazo a eles indexados (BORGERT; HUNTTEMAN; SCHULTZ, 2006).

Na análise segundo o método VAUE, quando os projetos têm vidas úteis diferentes, é feita a suposição que a duração da necessidade é indefinida, ou ainda, igual ao mínimo múltiplo comum da vida das alternativas estudadas. Entretanto, supõe-se que as estimativas que irão ocorrer no primeiro ciclo de vida do projeto se repetirão em todos os demais ciclos de vida subsequentes. Deste modo, diferenças de vidas úteis ficam implicitamente solucionadas, pois assume-se que os custos anuais se repetirão (SAVI, 2010<sup>10</sup>).

A grande vantagem deste método consiste justamente no fato de que o horizonte de planejamento já está implícito, ou seja, não é necessário que os fluxos de caixa dos investimentos sejam repetidos até um horizonte de planejamento comum para poder compará-los (ANDRADE, 2014).

Realizando-se a consideração de repetitividade dos ciclos, nota-se que o valor anual uniforme equivalente de cada projeto com duração igual ao mínimo múltiplo comum (referente aos projetos estudados) coincidirá com o valor anual uniforme equivalente de cada projeto com duração igual a um ciclo (duração própria de cada projeto). Tal fato justifica a não necessidade de se achar o mínimo múltiplo comum dos projetos e ainda assim poder compará-los, mesmo com durações desiguais. Deve-se ressaltar, no entanto, que neste caso não há qualquer desrespeito ao princípio da Engenharia Econômica de sempre comparar

---

<sup>10</sup> SAVI, A. F. **Engenharia Econômica**. Notas de aula. Curso de graduação em Engenharia Industrial Madeireira. Universidade Estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, 2010.

alternativas com durações iguais, sendo apenas realizada uma simplificação dos cálculos devido a uma coincidência de valores (HIRSCHFELD, 2000).

Em suma, tem-se que o método VAUE consiste em achar a série uniforme equivalente a todos os custos e receitas para cada projeto a uma TMA, sendo o melhor projeto aquele cujo saldo positivo é maior ou com o menor saldo negativo. O VAUE pode ser calculado a partir da Equação 8 (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007).

$$\text{VAUE (i\%)} = \text{VPL (A/P; i\%; n)} \quad (8)$$

Onde: VAUE – Valor Anual Uniforme Equivalente.

Como o VAUE transforma o fluxo em uma série uniforme (valor constante), é possível se ter um fluxo pontual (que ocorre a qualquer momento do projeto) disperso em um fluxo de caixa (HIRSCHFELD, 2000).

Se o VAUE é maior que zero há uma predominância dos valores uniformes dos benefícios em relação aos valores uniformes dos custos, ambos obtidos com a aplicação de uma taxa característica de juros (geralmente a TMA) (HIRSCHFELD, 2000).

Quando houver predominância de custos (ao invés de benefícios), pode-se caracterizar os benefícios como fluxos negativos e os custos como fluxos positivos (VAUE → CAUE – Custo Anual Uniforme Equivalente), de modo que a análise para a determinação da melhor alternativa consista apenas em verificar qual opção leva ao menor custo (HIRSCHFELD, 2000; SANTOS, 2001).

De acordo com Fonseca e Bruni (2003), a técnica de análise pelo critério do VAUE permite aos administradores (e/ou proprietários) de uma empresa identificar o custo ou benefício da decisão de investir e/ou obter financiamento.

O método VAUE considera, assim como VPL, o custo de oportunidade de se realizar outro investimento como, por exemplo, aplicações financeiras onde se espera obter determinado retorno através dos juros sobre o capital aplicado (ANDRADE, 2014).

Em contrapartida, o VAUE apresenta inconformidades quanto à certeza do comportamento do mercado futuro, uma vez que também trabalha sob a premissa de previsões (EVANGELISTA, 2006).

Se comparado aos métodos da Taxa Interna de Retorno (TIR) e ao VPL, o critério utilizado pelo VAUE não apresenta um índice econômico-financeiro de fácil entendimento para o grande público empresarial.

#### 2.2.1.4 Método da Taxa Interna de Retorno (TIR)

A Taxa Interna de Retorno (TIR), também chamada na língua inglesa de *Internal Rate Return* (IRR), pode ser definida como a taxa que iguala o VPL a zero, ou seja, é a taxa de desconto que torna as saídas (pagamentos) iguais às entradas (recebimentos) (ASSEF, 2003; ASSAF NETO; LIMA, 2014; EHRLICH; MORAES, 2014; FONSECA; BRUNI, 2003; SANTOS, 2001).

A TIR pode ser obtida por intermédio dos dados do próprio fluxo do projeto, não sendo necessário arbitrar um valor de taxa de desconto. Ela expressa a rentabilidade relativa (percentual) de um projeto de investimento em termos de uma taxa de juros equivalente para o período (STROHHECKER, 2010).

O modelo matemático de cálculo da TIR, como foi inicialmente concebido, permite supor que os fluxos de caixa intermediários, se positivos (recebimentos), sejam remunerados por uma taxa de juros igual à TIR, bem como os fluxos de caixa negativos (desembolsos) sejam também financiados pela mesma taxa (BARBIERI; ÁLVARES; MACHLINE, 2007).

A TIR varia quando o VPL de qualquer projeto diminui com o aumento da taxa de desconto. Quando o VPL se torna nulo determina-se o valor de TIR para o projeto, representando a taxa a partir da qual o VPL do investimento torna-se negativo (MACEDO; NARDELLI, 2008).

Para a avaliação de propostas de investimento por meio da TIR exige-se basicamente conhecer os montantes de dispêndios de capital e dos fluxos de caixa líquidos incrementais gerados pela decisão (ASSAF NETO; LIMA, 2014).

A TIR pode ser calculada pela Equação 9, porém como não há solução algébrica simples para a mesma, na grande maioria das situações, aplica-se o processo de tentativa e erro (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2007), sendo comum o emprego de outras técnicas.

$$-FC_0 + \frac{FC_1}{(1+TIR)^1} + \frac{FC_2}{(1+TIR)^2} + \dots + \frac{FC_n}{(1+TIR)^n} = 0 \quad (9)$$

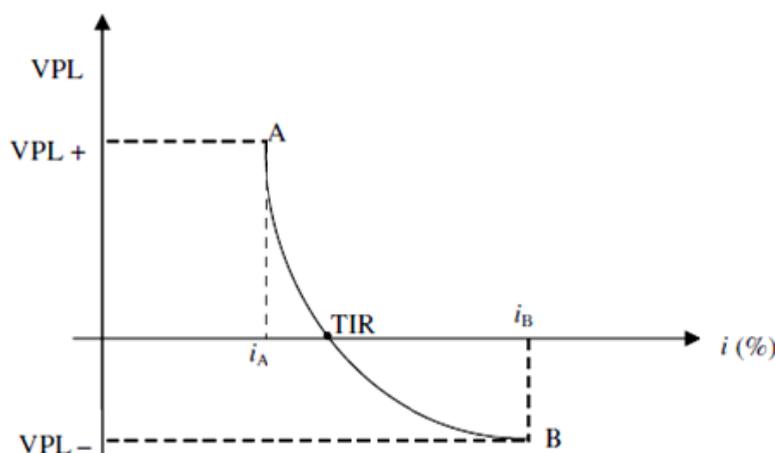
Onde:  $FC_n$  – Fluxo de caixa no período n;

TIR – Taxa Interna de Retorno.

Pode-se exemplificar como TIR, uma remuneração obtida de um empreendimento para um dado período de tempo com base em um fluxo de caixa já estabelecido. Deste modo, esta representa a rentabilidade de um projeto, sendo obtida através dos descontos do fluxo objetivando a anulação do investimento inicial (EVANGELISTA, 2006). Por esse motivo, pode também ser denominada como taxa de desconto do fluxo de caixa.

Segundo Hazzan e Pompeo (2004), a curva do VPL obtida pelo comportamento em uma situação é mostrada na Figura 14, sendo o ponto onde esta cruza a reta das abscissas (VPL = 0) o valor da TIR.

Figura 14 – Curva de determinação da TIR em função do VPL.



Fonte: (HAZZAN; POMPEO, 2004).

Apesar de ser amplamente utilizada como ferramenta de apoio às decisões, contrariamente ao VPL, a TIR é um pouco mais complexa de ser obtida. É um método exato e também se enquadra no princípio de equivalência. Normalmente, a TIR não pode ser resolvida analiticamente, mas através de iterações, ou seja, através de interpolações com diversas taxas de juros até a obtenção da taxa que represente a porcentagem correspondente a um VPL igual à zero (CANDIAN, 2008).

Na maioria dos fluxos de caixa, ocorre apenas uma mudança no sinal, ou seja, o investimento inicial (sinal negativo) geralmente proporciona uma sequência de rendas líquidas ou economias de custo (sinais positivos), o que normalmente leva a técnica de TIR a apresentar uma única solução. Entretanto, para o caso de ocorrer mais que uma inversão no sinal surgirão outras taxas de retorno, podendo haver muitas raízes positivas. Para solucionar este problema requer-se a consideração de uma taxa de juros auxiliar, que acarretará a inversão de alguns sinais, tornando o fluxo mais fácil de ser calculado (PAMPLONA; MONTEVECHI, 2006).

Tanto a TIR quanto o VPL se fundamentam nos mesmos princípios da equivalência de capitais. A diferença fundamental entre estas técnicas é que a TIR assume que os reinvestimentos se farão à própria taxa interna de retorno, enquanto que o VPL assume reinvestimentos ao custo de capital (CONCEIÇÃO, 2012).

O uso da TIR permite que a empresa tenha com o empreendimento analisado um retorno igual ou superior ao obtido pela TMA. Em particular, quando a TIR é superior, o projeto será economicamente viável (ASSAF NETO; LIMA, 2014; MARQUEZAN; BRONDANI, 2006; SANTOS, 2001). Normalmente as empresas utilizam como TMA os custos dos financiamentos ou os índices econômicos, levando-se em conta também o risco dos projetos (FONSECA; BRUNI, 2003).

A taxa interna de retorno encontrada em uma análise de investimentos deve ser comparada com a TMA no momento da decisão do investimento ou financiamento. Para aceitar o investimento, a TIR deve ser maior do que o custo de oportunidade. Com relação à tomada de decisão, o Quadro 4 traz um resumo de como a ferramenta de TIR pode ser utilizada de maneira conclusiva.

Quadro 4 – Considerações a serem avaliadas à tomada de decisões utilizando Taxa Interna de Retorno (TIR).

<b>Situação</b>	<b>Conclusão</b>
<i>1. Regra geral de investimento (baseado na Taxa Mínima de Atratividade)</i>	
Se $TIR > TMA$	Aceitar
Se $TIR = TMA$	Indiferente
Se $TIR < TMA$	Rejeitar
<i>1.2. Associando-se ao Valor Presente Líquido</i>	
Se $TIR > TMA$	VPL positivo
Se $TIR = TMA$	VPL nulo
Se $TIR < TMA$	VPL negativo
<i>2. Regra geral de financiamento (baseado na Taxa Mínima de Atratividade)</i>	
Se $TIR > \text{taxa de desconto}$	Rejeitar
Se $TIR = \text{taxa de desconto}$	Indiferente
Se $TIR < \text{taxa de desconto}$	Aceitar
<i>2.1. Associando-se ao Valor Presente Líquido</i>	
Se $TIR > \text{taxa de desconto}$	VPL negativo
Se $TIR = \text{taxa de desconto}$	VPL nulo
Se $TIR < \text{taxa de desconto}$	VPL positivo

Fonte: Adaptado de (FONSECA; BRUNI, 2003).

Não se deve confundir a TIR com o custo de oportunidade de capital pelo fato de que ambos aparecem como possíveis taxas de atualização na fórmula de cálculo do VPL. A TIR é uma medida de retorno que depende exclusivamente do montante e da data de ocorrência dos fluxos de caixa do projeto, enquanto que o custo de oportunidade do capital é um padrão de retorno para o projeto utilizado para calcular o valor do investimento. O custo de oportunidade do capital é estabelecido nos mercados de capitais, sendo uma taxa de retorno esperada e oferecida por outros ativos com risco equivalente ao do projeto em avaliação (BREALEY; MYERS, 1992<sup>11</sup> apud FONSECA; BRUNI, 2003).

Como peculiaridade da TIR pode-se destacar que esta é utilizada para calcular uma taxa “i” quando existe mais de um pagamento e/ou recebimento, ou mesmo quando as parcelas destes não são fixas ou regulares. Este método, usado para análise de investimentos, assume implicitamente que todos os fluxos intermediários de caixa são reinvestidos à própria TIR calculada para o projeto (PEREIRA; ALMEIDA, 2008).

Quando a TIR apurada difere consideravelmente das taxas praticadas pelo mercado, a sua interpretação como taxa de retorno do investimento é falsa, pois neste caso esta pode estar muito distante de indicar a verdadeira rentabilidade do projeto de investimento (BARBIERI; ÁLVARES; MACHLINE, 2007).

Interpretada como uma taxa interna pelo fato de depender somente dos fluxos de caixa do projeto e não de taxas oferecidas no mercado (que são utilizadas no VPL), a TIR é uma técnica que tem sido preferida pelos empresários por permitir a avaliação do projeto em termos de taxas percentuais (MACEDO; NARDELLI, 2008).

A TIR leva em consideração o valor do dinheiro no tempo, dependendo apenas dos fluxos de caixa, o que permite a comparação entre a taxa de retorno do projeto e as taxas de mercado. Em contrapartida, é possível obter respostas múltiplas ou até não se obter resposta alguma, se os fluxos de caixa não forem convencionais. Além disso, o uso da TIR pode conduzir a decisões incorretas nos investimentos mutuamente excludentes (MACEDO; NARDELLI, 2008).

Os projetos podem ser independentes ou mutuamente excludentes. Projetos independentes não estão condicionados a aceitação ou rejeição de outro(s) projeto(s). Frequentemente, as empresas precisam escolher entre investimentos mutuamente excludentes,

---

<sup>11</sup> BREALEY, R. A.; MYERS, S. C. **Princípios de finanças empresariais**. 3. ed. Portugal: McGraw-Hill, 1992 apud FONSECA, Y. D.; BRUNI, A. L. Técnicas de avaliação de investimentos: uma breve revisão da literatura. **Cadernos de Análise Regional**, [Salvador], v. 1, p. 40-54, 2003. Disponível em: <[http://www.infinitaweb.com.br/albruni/artigos/a0303\\_CAR\\_AvalInvest.pdf](http://www.infinitaweb.com.br/albruni/artigos/a0303_CAR_AvalInvest.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2016.

também chamados de concorrentes. Diz-se que os projetos são mutuamente excludentes quando a aceitação de um implica na rejeição de outro(s) (ASSAF NETO; LIMA, 2014; RESENDE; SIQUEIRA, 2004; ROSS et al., 2015).

Dentre um conjunto de projetos, aquele que apresenta a maior TIR não necessariamente possui o maior VPL, o que implica que cuidados devem ser tomados ao uso indiscriminado da TIR em escolhas envolvendo projetos mutuamente excludentes. Tal cuidado deve ser ainda maior em casos nos quais o fluxo de caixa muda de sinal mais de uma vez, situação onde pode haver múltiplas taxas internas de retorno. Além disso, para o caso de projetos de longo prazo diversos custos de oportunidade podem ser levados em conta (TAVARES, 2016<sup>12</sup>).

No caso de decisões envolvendo projetos mutuamente excludentes com diferentes escalas de investimento e/ou com diferentes padrões de fluxo ao longo do tempo, o ideal é analisar a TIR do fluxo de caixa incremental visando evitar a escolha do projeto que apresente a maior TIR e simultaneamente proporcione menor lucratividade. Uma hierarquização equivocada de projetos pode ser estabelecida em projetos que se diferenciam pela sua vida útil ou pela dimensão do investimento exigido (escalas diferentes). Sendo assim, o fluxo incremental reside na construção de um novo fluxo baseado na diferença entre os dois projetos (diferença de investimento e dos fluxos gerados), para o posterior cálculo da TIR e, baseado nesta nova TIR obtida, é que a decisão sobre o investimento deve ser tomada (FONSECA; BRUNI, 2003).

Para casos em que o custo de oportunidade do capital é diferente ao longo dos anos, ou seja, não é o mesmo para todos os fluxos, é necessário o emprego de uma complexa média ponderada destas taxas para obter um número comparável à TIR. Se essa estrutura temporal de taxas de juros for relevante, há dificuldade para utilização deste critério (FONSECA; BRUNI, 2003).

#### 2.2.1.5 Método da Taxa Interna de Retorno Modificada (TIRM)

A taxa interna de retorno modificada (TIRM ou MIRR – *Modified Internal Rate Return*) representa a atualização do fluxo de caixa descontado dos valores negativos ao longo dos períodos de investimentos, por meio de taxas de juros e a atualização do fluxo de caixa

---

<sup>12</sup> TAVARES, C. **Métodos para a análise de investimentos**: uma abordagem crítica. Célio Tavares Consultoria em Finanças. Divinópolis, 2004/2016 Disponível em: <[http://ctavares.com.br/index.asp?modulo=flex\\_texto&conteudo=146](http://ctavares.com.br/index.asp?modulo=flex_texto&conteudo=146)>. Acesso em: 16 mar. 2016.

positivo usando uma taxa de reinvestimento ou taxa de risco aplicada a valor futuro (EVANGELISTA, 2006).

A TIRM permite a fixação de taxas de reinvestimento mais realistas para os fluxos de caixa intermediários, levando a um cálculo mais correto do rendimento anual do projeto (SAMPAIO FILHO, 2008).

A TIRM é basicamente igual à TIR, exceto pelo fato do fluxo de caixa do projeto ser reinvestido na empresa. Entretanto, a TIRM assume que o rendimento obtido a partir do projeto avaliado não é reinvestido no mesmo projeto, mas é destinado a um "fundo de dinheiro" geral da empresa, através do qual a mesma consegue rentabilidade a partir de juros. Não se sabe exatamente quanto de juros será obtido, sendo utilizado o custo de capital da empresa como uma boa suposição (TAVARES, 2016).

A TIRM procura corrigir os problemas estruturais relacionados às questões das raízes múltiplas ou inexistentes, das taxas de financiamento e de reinvestimentos dos lucros, bem como dos fluxos de caixas incomuns com os quais a TIR convencional não é capaz de lidar. Neste método moderno, o fluxo de caixa é modificado, trazendo os fluxos negativos para valor presente e levando os fluxos positivos para valor futuro no último período do fluxo, considerando a TMA. Com os valores concentrados no instante inicial e final, a TIRM é calculada pela Equação 10 (CANDIAN, 2008).

$$TIRM = \left[ \left( \frac{VF_E}{VP_1} \right)^{\frac{1}{\Delta n}} \right] - 1 \quad (10)$$

Onde: TIRM – Taxa interna de retorno modificada;

$VF_E$  – Valor futuro das entradas do fluxo de caixa;

$VP_1$  – Valor presente do investimento;

$\Delta n$  – Variação de período;

A utilização desta ferramenta evidencia quais os lucros são remunerados a uma taxa condizente com a realidade da empresa e os investimentos são financiados a taxas compatíveis com as do mercado, propiciando uma taxa interna de retorno mais realista (CANDIAN, 2008).

O procedimento da TIRM transforma qualquer fluxo de caixa num fluxo de apenas dois pontos (inicial e final) cuja TIR pode ser calculada, refletindo a verdadeira taxa de retorno, ou taxa de retorno de longo prazo de um projeto (BARBIERI; ÁLVARES; MACHLINE, 2007).

O método da TIRM extingue os problemas da existência de múltiplas taxas de retorno e dos pressupostos referentes às taxas de reinvestimento, além de eliminar os problemas matemáticos decorrentes da possibilidade de existência de raízes múltiplas nos fluxos de caixa não-convencionais. Entretanto, apesar de sua superioridade este método é pouco utilizado pelas empresas nas tomadas de decisões, muito provavelmente pela indisponibilidade de funções para esse fim nas calculadoras financeiras (SAMPAIO FILHO, 2008).

Embora matematicamente corretas, a existência de múltiplas taxas que podem ocorrer no método convencional da TIR não tem significado financeiro relevante para o processo de decisão de investimento, sendo o método da Taxa Interna de Retorno Modificada adotado para contornar estas deficiências. A TIRM utiliza em seus cálculos taxas de investimento para reaplicação dos fluxos de caixa intermediários mais compatíveis com o mercado (KASSAI, 1996; SAMPAIO FILHO, 2008).

O método da TIRM resgata a vantagem da facilidade de interpretação dos resultados na forma de taxa, viabilizando a comparação entre as diversas taxas de mercado e obtenção de uma taxa de retorno do investimento mais realista (KASSAI, 1996).

O critério de decisão para esta ferramenta diante de um projeto de investimento dependerá do valor de TMA, onde serão aceitáveis valores de TIRM iguais (indiferente) ou superiores. Para o caso de valores de TIRM inferiores ao valor de TMA, o determinado projeto será recusado (SAMPAIO FILHO, 2008).

As vantagens no emprego da TIRM concentram-se na eliminação dos problemas matemáticos por causa da existência de raízes múltiplas devido às taxas de financiamento e reinvestimento divergentes da realidade do mercado. Há também a facilidade de interpretação dos resultados em forma de taxa, possibilitando simples comparações entre as diversas taxas praticadas no mercado (EVANGELISTA, 2006).

Embora a TIRM apresente um cálculo fácil e direto e os resultados sejam mais realistas, estes dificultam o entendimento por parte dos gestores, levando-a a ser menos empregada do que a TIR convencional (CANDIAN, 2008).

#### 2.2.1.6 Método do Custo-Benefício (C/B)

O método do Custo-Benefício (C/B), também denominado de Benefício-Custo, pode ser empregado para quaisquer análises econômicas, sejam elas pequenas ou grandes, particulares ou governamentais (HIRSCHFELD, 2000).

O método custo-benefício também é conhecido como análise de investimento privado, ou ainda, como índice de lucratividade, e consiste na razão entre benefício e custo (Equação 11) de um investimento no presente ou distribuído uniformemente ao longo da vida útil do equipamento (SAVI, 2010).

$$C/B = \frac{B}{C} \Leftrightarrow CB = \frac{BAUE}{CAUE} \quad (11)$$

Onde: C/B – Custo/Benefício;

C – Valor presente do custo;

B – Valor presente do benefício;

BAUE – Método do Benefício Anual Uniforme Equivalente;

CAUE – Método do Custo Anual Uniforme Equivalente.

A relação C/B também pode ser calculada pela razão entre o Método do Benefício Anual Uniforme Equivalente (BAUE – também denominado como VAUE: Valor Anual Uniforme Equivalente) e o Método do Custo Anual Uniforme Equivalente (CAUE), como mostra a Equação 11. Vale lembrar que o CAUE corresponde à soma do custo anual de recuperação de capital (CRC) com os custos anuais de manutenção (CM), ambos obtidos calculando-se o valor anual para seus respectivos fluxos de caixa (SAVI, 2010).

O C/B é traduzido como a soma dos valores presentes dos fluxos de caixa futuros dividido pelo investimento inicial. Em geral o custo benefício indica quanto será obtido a valor presente para cada unidade investida (FONSECA; BRUNI, 2003).

Pode-se definir os benefícios como as avaliações específicas de receitas, faturamentos, dividendos e tudo mais que tende a beneficiar o empreendimento previsto. Por outro lado, os custos são avaliações específicas de dispêndios, gastos, despesas, pagamentos e tudo mais que tenda a endividar o empreendimento (HIRSCHFELD, 2000).

De forma ampla o método benefício-custo pode abranger, além dos ganhos determinísticos (como o valor resultante da cobrança de um serviço), os ganhos sociais, cuja determinação é mais delicada (HIRSCHFELD, 2000).

O método benefício-custo pode ser aplicado em qualquer instante ao longo de um dado período. Por exemplo no instante inicial zero, instante final, ou instantes periódicos entre zero e “n”, atentando-se para que os períodos possuam o mesmo intervalo (HIRSCHFELD, 2000).

Com relação à interpretação dos resultados, se o benefício/custo for igual ou maior que 1 a alternativa é considerada indiferente e viável, respectivamente. Caso contrário deve-se negar a proposta de investimento. Vale ressaltar que dentre as alternativas positivas deve-se escolher àquela de maior valor, assegurando-se assim maiores benefícios. Quanto maior for a relação benefício/custo maior será a rentabilidade do investimento, levando-se em conta que esta decisão seja tomada para alternativas que possuam o mesmo valor inicial (EVANGELISTA, 2006).

Assim como a TIR, o C/B mede a taxa de retorno obtida, mas não dá uma medida do lucro absoluto. Esta característica pode levar a decisões de investimento incorretas e, portanto, recomenda-se a utilização desta técnica em paralelo à outra, provendo maior assertividade na decisão.

Esta técnica é considerada um dos critérios apropriados para a avaliação social de projetos, por explicitar benefícios e custos sociais no mesmo fluxo de caixa tomado separadamente, fornecendo assim o retorno para cada unidade monetária despendida. Apesar dessas vantagens, esta técnica apresenta dificuldade operacional na manipulação de múltiplos projetos. Para sua correta interpretação exige-se que os resultados sejam ordenados do maior para o menor, facilitando a visualização do projeto mais vantajoso (JUSTO, 2008<sup>13</sup>).

O método do custo-benefício apresenta dificuldades ao se trabalhar com tempos de vida útil distintos, podendo se tornar muito extenso devido à utilização do mínimo múltiplo comum na vida do investimento (JUSTO, 2008).

Segundo Fonseca e Bruni (2003) o VPL será sempre positivo quando o C/B também for maior que zero. Ainda de acordo com os autores, outra característica a se destacar no C/B é que essa ferramenta ignora as diferenças de escala dos projetos. Em casos específicos (quando há limitação de recursos iniciais para aplicação em ambos projetos) o C/B se sobrepõe à eficácia do método VPL na análise de múltiplos projetos.

A ferramenta de análise de investimento custo/benefício é geralmente empregada na análise de obras públicas em que o prazo de duração é, geralmente, muito grande e a concessão de benefícios é frequentemente mais delicada do que em empreendimentos privados (ALMEIDA, 2006).

---

<sup>13</sup> JUSTO, W. R. **Finanças em marketing**. Notas de aula. Curso de graduação em Marketing. FADEPE, [2008].

### 2.2.1.7 Método do Tempo de Recuperação de Capital (*Payback*)

O período de Tempo de Recuperação de Capital, comumente chamado de *Payback* é o tempo necessário para que a empresa recupere seu investimento inicial, calculado com base nas entradas de caixa (EHRLICH; MORAES, 2014; GITMAN, 2004). O prazo de retorno de investimento, como também é chamado, se trata do período necessário para que os fluxos de caixa nominais cubram o investimento inicial (ASSAF NETO; LIMA, 2014; SANTOS, 2001).

O método *Payback* mensura o tempo necessário para o capital investido seja readquirido, considerando-se a mudança de valor do dinheiro no tempo (efeito do custo de capital) (PEREIRA, 2006; ROSS et al., 2015).

O *Payback* é um indicador do prazo de recuperação de um investimento, também chamado de *Payout*. Este indicador é utilizado para avaliar a atratividade de um investimento, porém não deve ser utilizado de forma isolada para a decisão dos projetos de investimento (MARQUEZAN; BRONDANI, 2006).

A ferramenta de *Payback* é utilizada em grande parte das análises de investimento, devido principalmente ao seu processamento simples. Essa metodologia se divide em duas categorias: simples e descontada.

A metodologia do *Payback* descontado fornece um valor indicativo do risco do investimento, ou seja, quanto maior for seu valor mais tempo está envolvido, acarretando em maiores riscos. Projetos de tempo de recuperação de capital curtos são menos arriscados. Devido a isso, esta técnica é recomendada para pequenos períodos, ficando menos suscetível às flutuações e riscos do mercado (PEREIRA, 2006).

O *Payback* simples deriva do *Payback* descontado e calcula de forma menos precisa o tempo de retorno do capital investido. Essa metodologia é utilizada apenas para tomada de decisões *a priori* e sem grandes consequências, ou seja, só para efeito de conhecimento ou para nortear uma decisão (SAVI, 2010).

A principal diferença entre os dois métodos de tempo de recuperação de capital é que o *Payback* descontado considera o valor temporal do dinheiro, ou seja, atualiza os fluxos futuros de caixa a uma taxa de aplicação no mercado financeiro (juros), trazendo os fluxos para um valor presente, para depois calcular o seu período de recuperação (FONSECA; BRUNI, 2003).

O processo de decisão baseado na ferramenta de tempo de recuperação de capital se inicia com a definição de um limite de tempo máximo para retorno do investimento (prazo de corte). A definição do prazo de corte é feita de forma arbitrária pelo administrador com base em fatores como o tipo de projeto (expansão, substituição, reforma etc.), o risco que oferece e a relação imaginada entre o período de *Payback* e o valor da ação (GITMAN, 2004).

Após a definição deste prazo analisam-se os fluxos de caixa do projeto, verificando-se o período onde o saldo torna-se igual a zero. Caso o prazo de recuperação de capital for considerado aceitável o projeto é realizado e, naturalmente, para o caso contrário, o projeto é rejeitado (FONSECA; BRUNI, 2003; PAULA, 2009).

Todavia, quando se determina o ciclo de vida do novo investimento, o investidor de risco do projeto compara o tempo que está instintivamente disposto a esperar para alcançar o retorno do investimento (*Payback* desejado).

No cálculo do *Payback* são desconsiderados os valores residuais para posteriores investimentos com o término do projeto (CANDIAN, 2008), sendo realizado conforme a Equação 12 (SANTOS, 2001).

$$P = \frac{I}{R} \quad (12)$$

Onde: P – Valor do período de *Payback*;

I – Investimento inicial;

R – Retorno de capital por período.

De acordo com Marquezan e Brondani (2006), outra maneira de realizar o cálculo do tempo de recuperação de capital seria de forma gráfica. Nesta abordagem os valores de fluxo de caixa são plotados graficamente e, utilizando ferramentas matemáticas de trigonometria (semelhança de triângulos) obtêm-se o valor índice no ponto em que o fluxo de caixa é igual a zero.

O período de *Payback* é amplamente utilizado pelas empresas de grande porte para avaliar projetos novos e pelas empresas de pequeno porte para avaliar a maioria de seus projetos. Tal método que apresenta facilidade de cálculo e simplicidade de medir a capacidade de exposição a risco (GITMAN, 2004; FONSECA; BRUNI, 2003).

Quando utilizado juntamente com outros métodos (VPL e TIR) o *Payback* auxilia, complementando a tomada de decisão, além de possuir grande poder de argumentação quando o investimento é realizado em períodos de incertezas (CANDIAN, 2008).

Embora o método de recuperação de capital seja amplamente utilizado, ele apresenta algumas deficiências como ausência de vinculação com o objetivo de maximização de riqueza, incapacidade de considerar explicitamente o valor do dinheiro no tempo e desconsideração dos fluxos de caixa depois do investimento ser recuperado (GITMAN, 2004).

Candian (2008) destaca que a aplicação do *Payback* é de dificultada em casos onde os fluxos de caixas analisados têm várias inversões de posição (entrada e saída), assim como quando os investimentos iniciais são diferentes.

Outra limitação é que a utilização de um mesmo período de corte na utilização do *Payback* pode levar uma empresa a aceitar muitos projetos de curto prazo, desconsiderando outros com períodos mais longos, mas que possam gerar maior riqueza (CANDIAN, 2008; FONSECA; BRUNI, 2003).

De acordo com Fonseca e Bruni (2003), o uso apenas do *Payback* para tomada de decisão é imprudente, podendo levar a decisões equivocadas devido a possíveis *Paybacks* ilusórios. Tal fato ocorre quando um determinado investimento apresenta um fluxo anual positivo no início (proporcionando um tempo de recuperação de capital baixo), mas que com o decorrer do período começa a apresentar fluxos de caixa negativo. Deste modo, para decisões de longo prazo o método do *Payback* apresenta deficiências graves e, por isso, é comumente usado para decisões de menor impacto (FONSECA; BRUNI, 2003).

Ehrich e Moraes (2014) denotam a popularidade do tempo de recuperação de capital, porém chamam a atenção que este método, no melhor dos casos, apenas demonstra uma medida de ansiedade, não evidenciando nenhuma medida de rentabilidade.

Assaf Neto e Lima (2014) afirmam que apesar de sua utilidade no processo de avaliação de propostas de investimentos, o método do *Payback* deve ser utilizado como uma ferramenta auxiliar nas decisões financeiras de longo prazo devido às suas limitações. Portanto, segundo esses autores, é indispensável o uso simultâneo de outros métodos mais sofisticados quando horizontes maiores são considerados.

### 3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver o processo de branqueamento ECF a partir de polpa kraft deslignificada com oxigênio por meio de uma sequência curta. Essa sequência consiste dos estágios de acidificação (A), dioxidação (D) e peroxidação (P), os quais foram realizados de modo a garantir qualidade à polpa e reduzir custos produtivos, principalmente no que tange a quantidade de reagentes químicos utilizados.

Além do desenvolvimento de uma nova sequência curta de branqueamento, também se avaliou o efeito da deslignificação com oxigênio sobre a sequência de branqueamento ADP através do desenvolvimento da pré-O<sub>2</sub> em diferentes condições e posterior emprego do branqueamento em condições idênticas.

Outro objetivo deste trabalho foi analisar, do ponto de vista econômico, os possíveis ganhos proporcionados pelo uso da sequência de branqueamento ADP em comparação à sequência A/D(E+P)D (referência utilizada por uma indústria do setor de celulose). Foram utilizadas ferramentas de auxílio à tomada de decisão para análises de investimentos (Valor Presente Líquido e *Payback*) com o intuito de analisar a viabilidade econômica de implementação da tecnologia de branqueamento ADP em escala industrial.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Câmpus de Itapeva em parceria com uma empresa do setor de celulose e papel. O desenvolvimento deste trabalho se deu em várias etapas, apresentadas a seguir de modo cronológico:

- i. 2º Semestre de 2013 – Desenvolvimento da sequência de branqueamento ADP no Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da UNESP/Itapeva;
- ii. 1º Semestre de 2014 – Apresentação da proposta de trabalho à empresa parceira, visando o trabalho conjunto entre indústria e universidade;
- iii. 2º Semestre de 2014 – Apresentação dos resultados parciais dos estudos realizados no LCP da UNESP/Itapeva a partir de material fornecido e informações *nominais* do branqueamento praticado pela empresa parceira;
- iv. 1º Semestre de 2015 – Realização da sequência ADP por parte da empresa parceira em seu laboratório de pesquisa e desenvolvimento de modo independente;
- v. 1º Semestre de 2016 – Reprodução com seis repetições das sequências ADP (proposta) e A/D(E+P)D (referência) no LCP da UNESP/Itapeva para estudo estatístico, sendo para tanto utilizados *valores médios efetivamente praticados* pela empresa no branqueamento nos últimos meses que antecederam tal estudo (valores médios calculados e fornecidos pela empresa);
- vi. 1º Semestre de 2016 – Realização de estudo de viabilidade econômica para implantação da sequência de branqueamento proposta em nível industrial;
- vii. 2º Semestre de 2016 – Afirmação da proposição de teste industrial em escala piloto utilizando as melhores condições obtidas em laboratório como parâmetros de implementação mediante análise de viabilidade econômica positiva;
- viii. 2º Semestre de 2016 – Execução em nível laboratorial de deslignificações com oxigênio a diferentes condições e branqueamento ADP sob condições idênticas;
- ix. 1º Semestre de 2017 – Desenvolvimento de estudos com Redes Neurais Artificiais (RNA) a partir de *planilha de dados* fornecida pela empresa parceira para simulação do comportamento das sequências de branqueamento e predição dos resultados obtidos em laboratório (os resultados deste estudo não são apresentados pelo fato da técnica RNA não ter sido adequada para os dados

fornecidos e não ter sido possível encontrar uma relação entre as variáveis e os dados fornecidos);

- x. 1º Semestre de 2017 – Desenvolvimento de estudos estatísticos utilizando intervalos de confiança a partir de *planilha de dados* fornecidos pela empresa parceira para comparação com os valores utilizados nos experimentos no LCP.

#### 4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

##### **4.1.1 Polpas kraft industriais marrom, pré-deslignificadas e acidificadas – estudos iniciais**

Para a realização dos primeiros estudos deste trabalho em parceria com uma empresa do setor de celulose e papel (descrito na etapa ‘iii’), foram utilizadas duas polpas de celulose: a) uma polpa de *Eucalyptus* spp. produzida industrialmente pelo processo kraft e pré-deslignificada com oxigênio em estágio duplo (O/O) e, b) uma polpa pré-deslignificada de *Eucalyptus* spp. já hidrolisada pelo primeiro estágio de branqueamento da fábrica (estágio A<sub>HT</sub> industrial). Além destas duas polpas, também foi coletada em outro momento uma polpa marrom para a realização dos estudos do efeito da deslignificação com oxigênio sobre o processo de branqueamento proposto neste trabalho (descrito na etapa ‘viii’). Ambas as polpas (kraft-O/O e kraft-O/OA<sub>HT</sub>) foram produzidas pela empresa parceira, a qual forneceu também informações das condições empregadas na indústria, as quais foram usadas como base para o desenvolvimento deste estudo.

As polpas industriais kraft-O/O e kraft-O/OA<sub>HT</sub> foram coletadas no início do segundo semestre de 2014, enquanto que a polpa marrom kraft foi coletada ao final do segundo semestre de 2015. Todas as polpas foram centrifugadas com objetivo de atingir teor de umidade uniforme, estável e homogêneo e em seguida foram acondicionadas em sacos de polietileno. Posteriormente, os sacos de polietileno contendo as polpas foram colocados em ambiente refrigerado a temperatura de  $5\pm 2^{\circ}\text{C}$  visando evitar a variação do teor de umidade e o ataque de microorganismos às polpas.

As características iniciais da polpa marrom utilizada para os processos de deslignificação com oxigênio e subsequente branqueamento foram: número kappa de 14,7; alvura de 41,6%ISO e viscosidade de 35,4 cP. A polpa pré-deslignificada (após o estágio O/O) utilizada nos estudos iniciais foi coletada imediatamente após o primeiro estágio de

lavagem alcalina da fábrica e apresentou as seguintes características iniciais: número kappa de 9,4; alvura de 61,3% ISO e viscosidade de 23,1 cP. A polpa pré-deslignificada já hidrolisada pelo processo de acidificação a alta temperatura (estágio A<sub>HT</sub>) apresentou as seguintes características: alvura 59,4% ISO e viscosidade de 18,5 cP.

#### **4.1.2 Polpa kraft industrial pré-deslignificada – estudos estatísticos**

Assim como as polpas marrom, pré-deslignificada com oxigênio (kraft-O/O) e submetida ao estágio ácido (kraft-O/OA<sub>HT</sub>), a polpa pré-deslignificada de *Eucalyptus* spp. utilizada para reprodução das sequências proposta e referência e consequente estudo estatístico (descrito na etapa ‘v’) também foi produzida industrialmente pelo processo kraft pela empresa parceira. Esta polpa foi coletada ao final do segundo semestre de 2015.

De forma análoga, as polpas coletadas quando do início do trabalho, a polpa coletada ao final do segundo semestre de 2015 também foi centrifugada e em seguida acondicionada em sacos de polietileno, os quais foram colocados em ambiente refrigerado a temperatura de 5±2°C.

As características apresentadas pela polpa pré-deslignificada com oxigênio utilizada nesta etapa do trabalho foram: número kappa de 10,3; alvura de 62,0%ISO e viscosidade de 26,3 cP.

## **4.2 METODOLOGIA UTILIZADA**

### **4.2.1 Processos de branqueamento em laboratório – UNESP/Itapeva – estudos iniciais**

Inicialmente as polpas de celulose kraft-O/O e kraft-O/OA<sub>HT</sub> (coletadas no início do segundo semestre de 2014, conforme a etapa ‘iii’) foram submetidas a processos de branqueamento ECF por duas diferentes sequências, denominadas de **sequência referência** (A/D(E+P)D – a qual é utilizada na fábrica da empresa parceira) e **sequência proposta** (ADP – a qual é o principal objetivo de estudo deste trabalho e que se encontra em fase de patenteamento junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI – sob o número de processo BR1020140166920 (UNESP, 2014) e internacionalmente junto ao *The International*

Bureau of World Intellectual Property Organization (WIPO) sob o pedido número WO2015BR5008220150629 (UNESP, 2016).

Como um dos objetivos deste trabalho consistiu em avaliar a viabilidade de implementação da sequência de branqueamento proposta na fábrica da empresa parceira, a sequência de branqueamento da indústria foi utilizada como referência a fim de avaliar de modo comparativo as propriedades finais de cada polpa em função da sequência de branqueamento empregada. As condições gerais de cada estágio do branqueamento segundo as sequências referência e proposta estão descritas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente, sendo que ambas as sequências foram realizadas com e sem a correção da Demanda Química de Oxigênio<sup>14</sup> (DQO). A DQO dos estágios de branqueamento foi corrigida de modo a simular parâmetros industriais (onde a carga orgânica remanescente após a lavagem de um estágio é baseada neste parâmetro), sendo para tanto utilizado um licor negro de DQO conhecida. Os estágios foram corrigidos quanto à DQO por meio da dosagem de um volume do licor negro junto ao licor de branqueamento do respectivo estágio.

Tabela 1 – Condições de branqueamento empregadas nos estudos iniciais de acordo com a sequência referência.

Parâmetros	Unidade	A <sub>HT/D</sub>	(E+P)	D
Temperatura	°C	98	80	80
Tempo de retenção	Minutos	120/15	75	120
pH final	-	3,0	11,0	4,6
Carga de Ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	kg/t a. s.*	Conforme ajuste de pH		
Carga de Álcali (NaOH)	kg/t a. s.*	Conforme ajuste de pH		
Consistência	%	11	12	12
Carga de ClO <sub>2</sub> (como Cl <sub>2</sub> )	kg/t a. s.*	13,15	-	13,15
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	kg/t a. s.*	-	4,45	-

\* a. s. = absolutamente seca.

Os dados apresentados na Tabela 1 representam os valores que *nominalmente* eram utilizados pela empresa parceira quando do início deste trabalho, sendo importante lembrar que temperatura, pH e carga de reagentes oscilam (pela própria característica de um processo industrial de produção) em torno dos patamares apresentados conforme a matéria-prima que está sendo branqueada.

<sup>14</sup> A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é definida como parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica capaz de ser oxidada por meios químicos em uma amostra líquida.

Tabela 2 – Condições de branqueamento empregadas nos estudos iniciais de acordo com a sequência proposta.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>A<sub>HT</sub></b>	<b>D</b>	<b>P</b>
Temperatura	°C	95	70	95
Tempo de retenção	Minutos	120	120	75 e 120
pH final	-	2,5-3,0	5,5-6,0	10,5-11,0
Carga de Ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	kg/t a. s.*	Conforme ajuste de pH		
Carga de Álcali (NaOH)	kg/t a. s.*	Conforme ajuste de pH		
Consistência	%	10	10	10
Carga de ClO <sub>2</sub> * (como Cl <sub>2</sub> )	kg/t a. s.*	-	20	-
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	kg/t a. s.*	-	-	6 e 9

\* a. s. = absolutamente seca.

Para a Tabela 2, no entanto, as condições apresentadas tratam-se daquelas concebidas quando do desenvolvimento da sequência de branqueamento ADP, exceto pelo tempo de retenção (75 minutos) e carga de peróxido de hidrogênio (9 kg/t) aplicados no estágio final de peroxidação, os quais foram utilizados para uma possível adaptação da sequência às restrições da planta industrial da empresa parceira.

Durante os estágios de branqueamento foram realizadas análises de pH final dos estágios, obtidos os números kappa de acordo com o método TAPPI T 236 om-99, alvura por meio da norma TAPPI T 525 om-92, reversão de alvura a seco de acordo com TAPPI UM 200 (4 h, 105±3°C, 0% U. R.) e viscosidade de acordo com TAPPI T 230 om-99. As peculiaridades de cada estágio de branqueamento são descritas nos itens a seguir.

#### **4.2.2 Processos de branqueamento em laboratório – UNESP/Itapeva – estudos de replicação e análises estatísticas**

As condições utilizadas nos branqueamentos realizados com seis repetições segundo a sequência referência estão apresentadas na Tabela 3. A Tabela 4, por sua vez, apresenta as condições utilizadas para o branqueamento segundo a sequência proposta, também realizada em seis repetições.

O branqueamento segundo a sequência referência para os estudos estatísticos (Tabela 3) foi realizado com cargas diferentes das inicialmente utilizadas (estudos iniciais – Tabela 1) em função da realidade aplicada na indústria nos últimos meses de operação que antecederam

os estudos no laboratório (etapa 'v'). Conforme informações fornecidas pela empresa parceira, os *valores médios* utilizados como carga de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^*$ ) e como carga de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), foram 29,93 quilogramas de dióxido de cloro por tonelada seca de polpa (somando-se as cargas dos estágios  $A_{\text{HT/D}}$  e D final) e 5,06 quilogramas de peróxido de hidrogênio por tonelada seca de polpa, respectivamente. Outra observação é quanto ao pH do estágio D final, já que industrialmente há uma oscilação na faixa de 3,9 a 4,6.

Tabela 3 – Condições de branqueamento empregadas nas repetições para realização dos estudos estatísticos de acordo com a sequência referênciada.

Parâmetros	Unidade	$A_{\text{HT/D}}$	(E+P)	D
Temperatura	°C	98	80	80
Tempo de retenção	Minutos	120/15	75	120
pH final	-	2,5-3,0	11,0	<b>3,9-4,6</b>
Carga de Ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	kg/t a. s.*	Conforme ajuste de pH		
Carga de Alkali (NaOH)	kg/t a. s.*	Conforme ajuste de pH		
Consistência	%	11	12	12
Carga de $\text{ClO}_2^*$ (como $\text{Cl}_2$ )	kg/t a. s.*	<b>14,41</b>	-	<b>15,52</b>
Carga de $\text{H}_2\text{O}_2$	kg/t a. s.*	-	<b>5,06</b>	-

\* a. s. = absolutamente seca.

Tabela 4 – Condições de branqueamento empregadas nas repetições para realização dos estudos estatísticos de acordo com a sequência proposta.

Parâmetros	Unidade	$A_{\text{HT}}$	D	P
Temperatura	°C	95	70	95
Tempo de retenção	Minutos	120	120	<b>75</b>
pH final	-	2,5-3,0	5,5-6,0	10,5-11,0
Carga de Ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	kg/t a. s.*	Conforme ajuste de pH		
Carga de Alkali (NaOH)	kg/t a. s.*	Conforme ajuste de pH		
Consistência	%	10	10	10
Carga de $\text{ClO}_2$ (como $\text{Cl}_2$ )	kg/t a. s.*	-	20	-
Carga de $\text{H}_2\text{O}_2$	kg/t a. s.*	-	-	<b>6</b>

\* a. s. = absolutamente seca.

Na Tabela 4 é possível verificar que as condições de branqueamento utilizadas para a sequência proposta foram praticamente as mesmas utilizadas quando do início deste trabalho (Tabela 2), exceto pelo fato de que o tempo de reação e a carga de  $H_2O_2$  no estágio final de peroxidação foram mantidos em 75 minutos e 6 quilogramas por tonelada seca, respectivamente.

Assim como para os estudos iniciais, ao longo dos estágios de branqueamento para os estudos estatísticos também foram realizadas análises de pH final dos estágios, número kappa (TAPPI T 236 om-99), alvura (TAPPI T 525 om-92), reversão de alvura a seco (TAPPI UM 200), viscosidade (TAPPI T 230 om-99) e viscosidade intrínseca (ISO 5351:2010). As análises de viscosidade intrínseca foram realizadas para uso nos estudos estatísticos envolvendo intervalos de confiança (apresentados adiante na subseção 4.2.8.2 Análises estatísticas – Estudos com intervalos de confiança) para possível comparação dos resultados obtidos em laboratório aos dados fornecidos pela empresa parceira.

#### **4.2.3 Deslignificação com oxigênio (O/O)**

Embora seja uma etapa de pré-branqueamento, os estágios de deslignificação com oxigênio foram realizados apenas na parte final deste trabalho (etapa 'viii'), onde se buscou averiguar a influência deste estágio sobre o processo de branqueamento ADP. Para os estágios de Pré- $O_2$  a polpa marrom industrialmente produzida (coletada ao final do segundo semestre de 2015) foi submetida a diferentes condições de deslignificação com oxigênio de tal modo a se obter polpas com diferentes alvuras e números kappa. A fim de avaliar a influência das variáveis temperatura (T) e pressão de oxigênio (P) aplicadas na pré- $O_2$ , estes parâmetros foram variados de modo randômico (T entre 95 e 110°C e P entre 4,5 e 6,5 kgf/cm<sup>2</sup>). Desta forma, foram confeccionadas 27 amostras com diferentes estados iniciais.

As deslignificações foram realizadas em um reator Regmed rotativo laboratorial, aquecido eletricamente e dotado de 4 reatores individuais com capacidade de 1,5 litros cada. Para cada deslignificação as polpas foram homogeneizadas de acordo com a consistência por meio de água deionizada e hidróxido de sódio, para composição da carga alcalina, em sacos de polietileno. Em seguida foram acondicionadas em cada uma das cápsulas do reator, onde foram progressivamente aquecidas até o patamar desejado, e somente após atingido este patamar o gás oxigênio foi injetado e o tempo de reação iniciado.

Os processos de deslignificação foram conduzidos de modo a simular duplos estágios (O/O), sendo assim coerentes com a condição industrial tomada como base para este estudo. Outros parâmetros utilizados no processo que foram mantidos constantes para todos os tratamentos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições gerais dos estágios de deslignificação (O/O) empregados.

Massa de polpa por cápsula (g a. s. <sup>*</sup> )	100
Consistência (%)	10
Tempo de retenção (minutos)	90
Carga alcalina (kg/t a. s. <sup>*</sup> )	21,1
Sulfato de Magnésio (kg/t a. s. <sup>*</sup> )	1,7

\* a. s. = absolutamente seca.

Ao final de cada processo, o reator foi resfriado pela drenagem do licor e as polpas foram depuradas, uma vez que a depuração na fábrica parceira ocorre após a pré-O<sub>2</sub>, em depurador laboratorial TGM dotado de placa com fendas de 0,2 mm. Em seguida as polpas foram lavadas com água à temperatura ambiente utilizando tela de aço inox de 150 mesh. A polpa celulósica, após lavagem, desfibramento e depuração, foi desaguada em centrífuga, a uma consistência de cerca de 30% e, depois de desagregação, foi armazenada em sacos de polietileno e mantida em ambiente refrigerado para posteriores análises. Pequenas quantidades de polpa foram coletadas para formação de folhas para análises de número kappa e alvura. As polpas resultantes dos 27 processos de deslignificação com oxigênio foram submetidas ao processo de branqueamento pela sequência ADP.

#### **4.2.4 Hidrólise ácida em alta temperatura (A<sub>HT</sub>) e hidrólise ácida seguida de dioxidação (A<sub>HT/D</sub>)**

O estágio de hidrólise ácida em alta temperatura (aqui referido como estágio A<sub>HT</sub> ou simplesmente estágio A) foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de polpa pré-deslignificada industrialmente (para os estudos iniciais e estatísticos deste trabalho) bem como para as polpas cujos estágios de deslignificação com oxigênio foram realizados no laboratório de celulose e papel da UNESP/Itapeva (descrito na subseção 4.2.3).

As condições gerais empregadas no estágio ácido são aquelas descritas nas Tabelas 1, 2, 3 e 4 para as sequências referência e proposta, diferindo-se apenas quanto a utilização de uma

dioxidação final de 15 minutos (em função da sequência empregada). Para a realização da hidrólise ácida o licor de branqueamento contendo  $H_2O$  e  $H_2SO_4$  foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostaticado, onde foi mantido por 120 minutos.

Para a sequência referência, logo após os 120 minutos de hidrólise ácida, os sacos de polietileno foram abertos e rapidamente foram adicionadas dosagens de dióxido de cloro (conforme a Tabela 1/Tabela 3) sem que ocorresse a lavagem, proporcionando assim o estágio  $A_{HT/D}$  (acidificação seguida de dioxidação de 15 minutos).

Terminados os tratamentos, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e de consumo de reagente (para o caso de estágios  $A_{HT/D}$ ). A polpa foi lavada com o equivalente a  $9,0 m^3$  de água por tonelada de polpa absolutamente seca, simulando condições industrialmente aplicadas. Após a lavagem, as polpas foram centrifugadas para eliminar excesso de água e transferidas para sacos de polietileno, onde foram desagregadas e homogeneizadas. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas para posterior análise de alvura, número kappa e viscosidade.

#### **4.2.5 Branqueamento com dióxido de cloro (D)**

Os estágios com dióxido de cloro ( $ClO_2^*$ ) foram efetuados de acordo com as condições apresentadas nas Tabelas 1, 2, 3 e 4 (conforme as etapas desenvolvidas ao longo deste trabalho). Por meio de estudos prévios de branqueamento a partir de pequenas porções de polpa (comumente chamadas de “mini-amostras”), foram determinadas as cargas de ácido/álcali destinados ao ajuste de pH para cada estágio (principalmente para o estágio intermediário da sequência proposta neste estudo) de modo a atingir a faixa de pH requerido conforme estabelecido nas Tabelas 1, 2, 3 e 4.

O branqueamento com dióxido de cloro foi realizado em sacos de polietileno com amostras representativas. Os reagentes que compunham o licor de branqueamento ( $ClO_2^*$ , água deionizada e  $H_2SO_4$  ou  $NaOH$ ) foram adicionadas às polpas à temperatura ambiente e manualmente misturados até homogeneização. Fechados os sacos de polietileno contendo as massas e reagentes homogeneizados, estes foram submetidos ao aquecimento por meio de forno microondas, de tal forma que a temperatura determinada ao estágio fosse rapidamente alcançada. Posteriormente, estas amostras foram encaminhadas a um banho de vapor

termostatizado já pré-aquecido na temperatura de reação desejada, onde foram mantidas pelo tempo estabelecido.

Terminado o estágio, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e consumo de reagente, sendo a polpa lavada com o equivalente a 9,0 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa absolutamente seca, novamente simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi desagregada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posterior análise de alvura, viscosidade e reversão de alvura (apenas para o caso da sequência referência, onde o estágio de dioxidação é o estágio final).

#### **4.2.6 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)**

O estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio foi utilizado como estágio intermediário da sequência referência, conforme estabelecido nas Tabela 1 e 3. Tal estágio foi realizado em sacos de polietileno com amostras representativas. Os reagentes NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e água deionizada (para ajuste da consistência do estágio) que compunham o licor de branqueamento foram adicionados às polpas à temperatura ambiente e manualmente realizada completa homogeneização da massa. Este procedimento visa promover uma melhor interação entre a polpa e os reagentes no sentido de se estabelecer uma condição otimizada para a reação entre eles. Após fechados os sacos de polietileno contendo as polpas, estes foram submetidos ao aquecimento por meio de forno microondas e, posteriormente, foram encaminhados a um banho de vapor termostatizado já pré-aquecido na temperatura de reação desejada, onde foram mantidos pelo tempo de retenção do estágio.

Terminado o estágio, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e consumo de reagente, sendo a polpa lavada com o equivalente a 9,0 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa absolutamente seca. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi desagregada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posterior análise de alvura e viscosidade.

#### **4.2.7 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)**

O estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio foi realizado seguindo-se as condições gerais pré-estabelecidas nas Tabela 2 e 4 (sequência proposta). O estágio final de branqueamento com peróxido de hidrogênio foi realizado em sacos de polietileno com amostras representativas. Os reagentes NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e água deionizada (para ajuste da consistência do estágio) que compunham o licor de branqueamento foram adicionados às polpas à temperatura ambiente, sendo a mistura manualmente homogeneizada, buscando-se alcançar melhores condições de reação. Após fechados, os sacos de polietileno contendo as polpas foram submetidos a aquecimento por meio de forno microondas e, posteriormente, foram encaminhados a um banho de vapor termostaticado, já pré-aquecido na temperatura de reação desejada, onde foram mantidos pelo tempo de retenção do estágio.

O tempo de retenção do estágio de peroxidação foi de 120 minutos, de acordo o processo de patenteamento. Entretanto, como este trabalho teve como objetivo promover a implementação desta nova sequência de branqueamento em uma fábrica, realizou-se o estágio P também a um tempo de retenção de 75 minutos, sendo esta uma limitação imposta pela indústria parceira.

Terminado o estágio, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e teor de residual de peróxido, sendo em seguida a polpa lavada com o equivalente a 9,0 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa absolutamente seca. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminação do excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi desagregada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posterior análise de alvura, viscosidade e reversão de alvura (uma vez que o estágio com peróxido de hidrogênio é o estágio final da sequência proposta).

#### **4.2.8 Análises estatísticas - processos de branqueamento em laboratório - UNESP/Itapeva**

##### **4.2.8.1 Análises estatísticas – branqueamento**

Para realização das análises estatísticas as polpas foram branqueadas pelas sequências referência e proposta (a partir de polpas industrialmente deslignificadas com oxigênio – etapa

‘v’), sendo que cada estágio de cada sequência foi realizado em seis repetições. Cada análise química utilizada (número kappa, viscosidade e alvura) foi realizada em duplicata para cada branqueamento, sendo a dispersão dos resultados em relação à média expressa pelo desvio padrão.

Inicialmente foi utilizado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk cuja hipótese  $H_0$  é de que a amostra provém de uma população normal. O teste F da análise de variância – ANOVA 1 Fator (Efeitos fixos) – foi aplicado, tendo-se como hipótese  $H_0$  que a média dos dados não diferem entre si.

Para evidenciar as diferenças entre os tratamentos, foi utilizado o princípio de letras associadas às médias dos resultados, onde médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si ao nível de significância adotado. O nível de significância adotado para todas as análises estatísticas foi de 5%.

Todos os dados foram organizados em planilhas eletrônicas por meio do software Microsoft Office Excel 2007 (MICROSOFT, 2006), sendo este ainda utilizado para a geração dos gráficos. Todas as análises estatísticas foram realizadas por meio do software estatístico Action Stat (ESTATCAMP, 2016), o qual foi utilizado como suplemento ao software Microsoft Excel.

#### 4.2.8.2 Análises estatísticas – estudos com intervalos de confiança

Para realização das análises estatísticas envolvendo intervalos de confiança (etapa ‘x’), foram utilizados dados de 213 amostras fornecidos pela empresa parceira por meio de planilha eletrônica contendo os valores de diversas variáveis coletadas ao longo de vários meses de operação da indústria, antecedentes à realização do estudo envolvendo esta técnica.

Os dados das 213 amostras foram utilizados para o cálculo das médias e seus respectivos intervalos de confiança para as variáveis: número kappa (após o estágio de deslignificação com oxigênio), alvura final, viscosidade final, carga de peróxido de hidrogênio e carga total de dióxido de cloro ao longo do branqueamento.

Dados obtidos em laboratório para a reprodução da sequência referência (seis repetições), bem como da sequência proposta (também em seis repetições), foram utilizados para o cálculo das médias das mesmas variáveis cujos intervalos de confiança foram calculados com base nas informações da indústria (acima citadas), sendo os valores plotados

em gráficos de barra com os respectivos limites superiores e inferiores dos intervalos de confiança, utilizando-se para tanto um coeficiente de confiança de 95%.

## 4.2.9 Processos industriais de branqueamento

### 4.2.9.1 Configuração atual do branqueamento na planta industrial

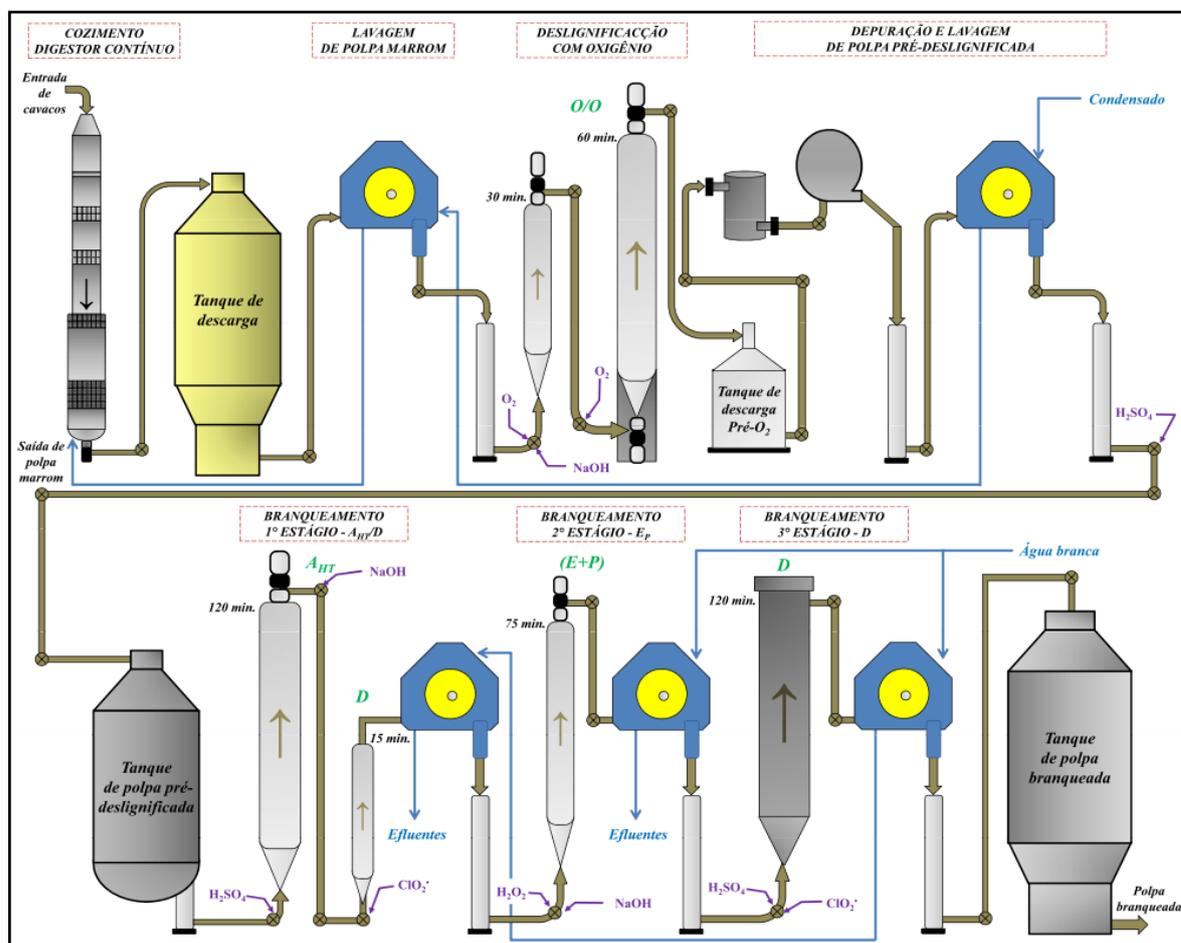
Como um dos objetivos deste trabalho é a realização de um possível teste a nível industrial nos moldes dos processos de branqueamento aqui desenvolvidos (sequência proposta), para melhor compreender como estes se darão em escala piloto, faz-se necessário primeiro descrever como a planta de branqueamento original da empresa parceira funciona. A Figura 15 ilustra de modo simplificado todo o processo de cozimento, deslignificação com oxigênio, branqueamento e lavagem da atual planta industrial da empresa parceira.

De acordo com o esquema apresentado na Figura 15, após o cozimento a polpa marrom é descarregada no tanque de descarga, também denominado de *Blow Tank*, e por meio da despressurização ocorre a dispersão das fibras no licor negro.

A massa de celulose é então bombeada para um filtro lavador de deslocamento onde é lavada com filtrado (licor residual filtrado após a deslignificação com oxigênio) pressurizado de modo a remover o licor negro da polpa marrom e submetê-la ao primeiro estágio de oxigenação na consistência adequada.

Após a primeira etapa de lavagem são inseridos, imediatamente antes à primeira torre ascendente de deslignificação, hidróxido de sódio (NaOH) para ajuste do pH da reação, vapor para ajuste da temperatura e oxigênio (pressão do estágio de 5,8 kgf/cm<sup>2</sup>) para a composição da carga de reagente do primeiro estágio com oxigênio cujo, tempo de retenção é de 30 minutos. Transcorrido o tempo de reação, a polpa recebe uma segunda carga de oxigênio imediatamente antes de entrar na segunda torre de deslignificação, a qual também possui fluxo ascendente. O tempo de retenção do segundo estágio de deslignificação com oxigênio é de 60 minutos e a pressão neste segundo reator é em torno de 4,2 kgf/cm<sup>2</sup>. Após a retenção do segundo estágio de deslignificação a polpa é descarregada em um tanque de despressurização e então é enviada à depuração.

Figura 15 – Esquema simplificado da configuração atual da linha de fibras da indústria parceira.



Na planta industrial da empresa parceira o processo de depuração ocorre logo após o estágio duplo de deslignificação com oxigênio, configuração esta que permite maior rendimento depurado. Na depuração são retirados materiais indesejados de origem fibrosa como feixes de fibras, nós e palitos (pequenas partes de cavaco não cozidos) e materiais não fibrosos como pedras, areia, plásticos, resíduos de corrosão das tubulações e sujeiras de modo geral. Após a depuração a polpa é novamente levada a um lavador, cuja função é “engrossador” (aumentar a consistência, uma vez que esta é baixa logo após a depuração). Sequencialmente, a massa é enviada a outro filtro lavador de deslocamento onde a polpa é lavada com condensado (proveniente do sistema de recuperação química, mais especificamente da etapa de evaporação do licor negro), o qual é utilizado sob pressão de modo a remover o licor de branqueamento com oxigênio da polpa pré-deslignificada e submetê-la ao primeiro estágio de branqueamento na consistência adequada.

Finalizada a lavagem é aplicado ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à polpa para controle de pH antes da mesma ser enviada ao tanque de polpa pré-deslignificada, o qual funciona como tanque de alimentação para o branqueamento.

Na entrada da etapa de hidrólise ácida a alta temperatura (estágio  $A_{\text{HT}}$ ) a polpa recebe a dosagem de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), bem como vapor aquecido e, é então submetida ao tempo de retenção de 120 minutos na torre do respectivo estágio, cujo fluxo é ascendente. Passada a retenção da hidrólise ácida, a polpa é diretamente submetida à torre de branqueamento com dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^*$ ) sem uma lavagem intermediária, o que configura o estágio  $A_{\text{HT/D}}$ . Pouco antes da entrada na torre de dióxido a polpa recebe a dosagem de reagente ( $\text{ClO}_2^*$ ) e permanece em fluxo contínuo ascendente por 15 minutos.

Todo o sistema de lavagem no branqueamento da planta industrial é feito em contracorrente por meio de filtros lavadores de deslocamento, sendo o filtrado de lavagem do 3º estágio de branqueamento (estágio D) usado para lavar o 1º estágio (estágio  $A_{\text{HT/D}}$ ) e o 2º estágio, por sua vez, é lavado com “água branca” (água proveniente da máquina de secagem). Para a lavagem do 3º estágio de branqueamento também é utilizada “água branca” oriunda da máquina de secagem. Os licores residuais da lavagem dos estágios  $A_{\text{HT/D}}$  e (E+P) são destinados à estação de tratamento de efluentes.

Após a lavagem do primeiro estágio (estágio  $A_{\text{HT/D}}$ ) a massa de celulose recebe o hidróxido de sódio (NaOH) (para ajuste de pH), vapor aquecido (para elevação da temperatura) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (para composição da carga de reagente) para então adentrar a torre de branqueamento do 2º estágio – extração alcalina com peróxido. A torre de branqueamento com peróxido de hidrogênio tem fluxo ascendente e o tempo de retenção da celulose em seu interior é de 75 minutos.

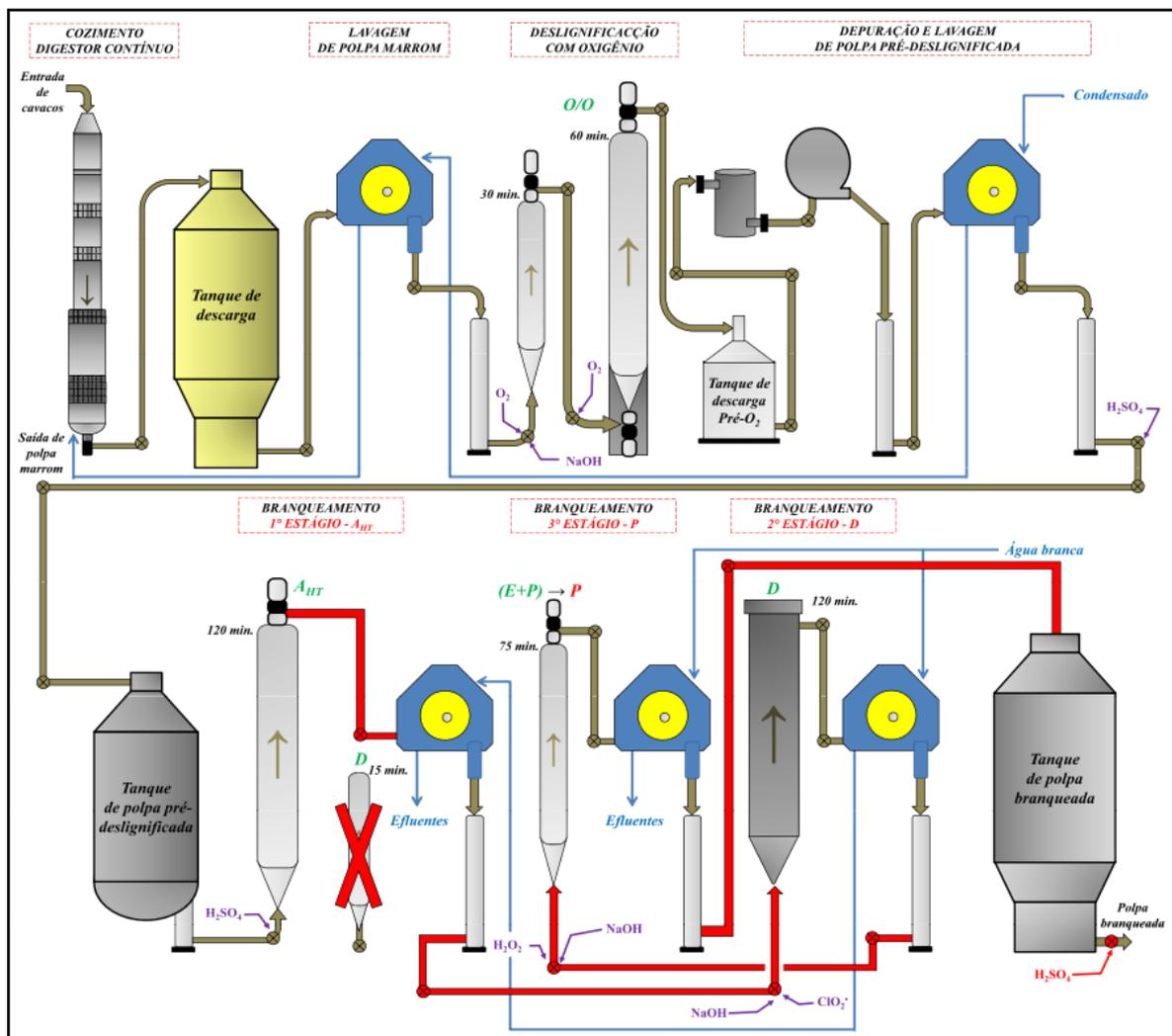
Posteriormente à lavagem do segundo estágio de branqueamento, a polpa de celulose segue para a terceira e última torre de branqueamento, onde inicialmente recebe dosagem de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para ajuste do pH da reação, vapor aquecido de modo a atingir a temperatura desejada no estágio, além do dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^*$ ) que é o principal reagente de branqueamento. A última torre de branqueamento da planta industrial é de fluxo ascendente e proporciona um tempo de retenção de 120 minutos.

Por fim, após a terceira e última etapa de lavagem no branqueamento, a polpa de celulose, que já se encontra branqueada, é enviada para o tanque de polpa branqueada (também conhecida como tanque ou torre de massa branca), de onde é enviada à etapa de secagem da celulose.

#### 4.2.9.2 Configuração proposta para o branqueamento na planta industrial

A proposta de implementação deste trabalho em escala industrial se passa pelas limitações dadas pela configuração da planta de branqueamento já existente. Todo processo de adaptação do branqueamento sob a sequência referência prevê o mínimo de modificações possível, visando, deste modo, atenuar o custo de investimento advindo das alterações. A Figura 16 apresenta de forma destacada as principais modificações a serem realizadas para a implementação da sequência proposta neste estudo na planta industrial.

Figura 16 – Esquema simplificado da configuração proposta para linha de fibras utilizando a sequência de branqueamento proposta (ADP). As tubulações em vermelho destacam as alterações do fluxo da polpa.



Como pode ser observado da Figura 16 (em comparação à Figura 15), todo processo de cozimento e deslignificação com oxigênio não sofrerá alteração alguma. As modificações de fato ocorrerão após a torre do estágio ácido a alta temperatura ( $A_{HT}$ ). É possível também notar que a disposição dos reatores e lavadores não estão alteradas.

Outra restrição a ser considerada diz respeito aos materiais de construção dos reatores (tipos de aço e revestimentos utilizados em sua fabricação), uma vez que o emprego de reagentes altamente corrosivos, como o dióxido de cloro, em um reator não preparado para tal aplicação proporcionaria danos irreparáveis à torre.

Com relação à lavagem, cuidado especial deve ser tomado quanto aos filtrados residuais a serem utilizados em cada lavador, uma vez que a variação do pH é indesejada (pois pode provocar aumento na corrosão).

Diante destas restrições, a solução para empregar a sequência ADP é utilizar-se de novas tubulações. Deste modo propôs-se a utilização das torres de branqueamento e dos respectivos lavadores do modo como é apresentado na Figura 16.

As principais mudanças decorrentes da implementação da tecnologia de branqueamento ADP é a não utilização da torre de branqueamento D de retenção de 15 minutos, assim como a utilização da torre de branqueamento (E+P) (estágio intermediário na sequência referência) como reator do estágio final P (estágio final da sequência proposta).

Assim, como na sequência de branqueamento referência, no início da etapa de hidrólise ácida a alta temperatura (estágio  $A_{HT}$ ) a polpa recebe a dosagem de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) bem como vapor aquecido e é então submetida ao tempo de retenção de 120 minutos na torre do respectivo estágio, cujo fluxo é ascendente. Passada a retenção da hidrólise ácida, a polpa é então enviada para o primeiro filtro lavador de deslocamento.

Todo o sistema de lavagem no branqueamento da planta industrial será mantido inalterado, onde em contracorrente os filtros lavadores trabalham de modo que o filtrado de lavagem do 3º estágio de branqueamento (agora peroxidação – P) é usado para lavar o 1º estágio da nova sequência (hidrólise ácida a alta temperatura –  $A_{HT}$ ) e o 2º estágio (dioxidação – D, na sequência ADP) por sua vez é lavado com “água branca”. Assim como na sequência referência, a lavagem do 3º estágio de branqueamento também utilizará “água branca” oriunda da máquina de secagem e os licores residuais da lavagem dos estágios  $A_{HT}$  e P serão destinados à estação de tratamento de efluentes.

Após a lavagem do estágio ácido, a massa de celulose é acrescida de hidróxido de sódio (NaOH) (para ajuste de pH), vapor aquecido (para elevação da temperatura) e dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) (para composição da carga de reagente) para então adentrar a torre de

branqueamento do 2º estágio – dioxidação. A torre de branqueamento com dióxido trabalhará em fluxo ascendente de modo a promover o mesmo tempo de retenção (120 minutos) ao estágio.

Após a lavagem do segundo estágio de branqueamento, a polpa de celulose segue para a terceira e última torre, onde recebe inicialmente (antes à entrada na torre) dosagem de hidróxido de sódio (NaOH), vapor aquecido e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A última torre de branqueamento da planta industrial será de fluxo ascendente com tempo de retenção de 75 minutos, principal limitação imposta pela planta disponível em relação à sequência idealizada (em processo de patenteamento).

Por fim, após a terceira e última etapa de lavagem no branqueamento, a polpa de celulose branqueada a alto nível de alvura (objetivo de 90±0,5%ISO) é enviada para o tanque de polpa branqueada, e posteriormente à etapa de secagem.

#### **4.2.10 Estudo econômico para implementação industrial**

Para o desenvolvimento de um estudo econômico envolvendo o processo de implementação de uma nova sequência de branqueamento, foram utilizadas como ferramentas de auxílio à tomada de decisão as metodologias de Valor Presente Líquido (VPL) e Tempo de Recuperação de Capital (*Payback*). Para a aplicação dessas metodologias foram utilizadas planilhas eletrônicas por meio do software Microsoft Office Excel 2007 (MICROSOFT, 2006).

Como base para este estudo foram utilizados dados econômicos e produtivos fornecidos pela empresa parceira, assim como os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais desenvolvidos nos estudos estatísticos e pesquisas de fontes confiáveis, conforme apresentado no Quadro 5.

Conforme resumido no Quadro 5, para a análise econômica foram consideradas duas alternativas de projetos mutuamente excludentes, cuja nomenclatura adotada foi: projeto Referência (ou seja, mantendo a fábrica exatamente como está) e, projeto Patente (implementando as modificações da sequência proposta neste estudo).

Foi levado em conta o investimento necessário às modificações da planta de branqueamento industrial, cujo levantamento foi realizado pela empresa parceira, a capacidade aproximada de produção da fábrica (que não será alterada pela modificação, mantendo-se a mesma para ambos os projetos), o consumo e preço de madeira (os quais

também se manterão constantes mediante a modificação da planta), assim como o consumo dos principais reagentes utilizados no branqueamento antes e após as modificações.

Quadro 5 – Informações utilizadas para os cálculos de VPL e *Payback* dos projetos Referência e Patente.

<b>Detalhamento dos Projetos</b>	<b>Referência</b>	<b>Patente</b>
Preço de venda celulose fibra curta branqueada	Variável para cada cenário	
Preço de compra de madeira eucalipto	Mesmo para ambos os projetos	
Consumo aproximado de madeira	Mesmo para ambos os projetos	
Investimento estimado para modificações	Inexistente	Levantamento *
Produção aproximada	Mesma para ambos os projetos	
Consumo aproximado de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\bullet}$ )	Baseado nos valores obtidos em laboratório	
Consumo aproximado de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	Baseado nos valores obtidos em laboratório	
Consumo aproximado de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )	Baseado nos valores obtidos em laboratório	
Consumo aproximado de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (branqueamento)	Baseado nos valores obtidos em laboratório	
Consumo aproximado de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (anteriormente ao processo de secagem)	Baseado nos valores obtidos em laboratório	
Custo relativo de $\text{NaOH}$ (em comparação ao $\text{ClO}_2^{\bullet}$ )	X/6 **	
Custo relativo de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (em comparação ao $\text{ClO}_2^{\bullet}$ )	X/11 **	
Custo relativo de $\text{H}_2\text{O}_2$ (em comparação ao $\text{ClO}_2^{\bullet}$ )	X/7,5 **	
Valor de cálculo atribuído ao $\text{ClO}_2^{\bullet}$	Variável para cada cenário	
Cotação do dólar americano	Cotação feita via internet	

\* Valor aproximado levantado pela empresa parceira. \*\* X é o custo atribuído ao dióxido de cloro.

O consumo de cada reagente foi baseado nos valores obtidos para as sequências referência e proposta nos ensaios laboratoriais empregados ao longo deste trabalho. Para o preço de venda da tonelada de celulose de fibra curta branqueada foram utilizados 3 cenários (valores diferentes), os quais são apresentados nas subseções 4.2.10.1, 4.2.10.2 e 4.2.10.3.

Para a composição do custo envolvendo reagentes de branqueamento foram considerados os valores de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^{\bullet}$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), uma vez que estes são os principais compostos químicos utilizados no branqueamento. Os valores de comércio destes reagentes foram explicitados como custo relativo ao dióxido de cloro por dois motivos: i) o dióxido de

cloro ser o reagente mais oneroso e ii) pelo fato dos valores de comércio praticados pelos demais reagentes serem segredos industriais/comerciais.

De fato, os custos de produção de dióxido de cloro são muito peculiares a cada empresa, uma vez que existem diversas formas de produzir este reagente (vide subseção 2.1.5.1), além dos reagentes utilizados em sua produção poderem ser comercializados a preços diferentes, em função dos acordos comerciais entre vendedores e compradores.

Por fim, para o cálculo de VPL ao longo dos meses, foi considerado que toda a produção seria vendida, gerando assim uma receita mensal. Para composição de cada mês foram considerados 30 dias.

Não foram levados em conta custos com mão-de-obra, energia e manutenção dos equipamentos. Entretanto, de acordo com as modificações previstas pela implementação da sequência proposta, estes custos tendem a permanecer nos mesmos níveis atualmente praticados pela empresa.

Para composição de possíveis comportamentos de mercado, as análises de VPL dos projetos Referência e Patente foram realizadas para diferentes possibilidades (cenários) de preço de venda de celulose de fibra curta branqueada. Para tanto foram admitidos: um cenário com valor médio atualmente praticado pelo mercado (baseado no valor de exportação de fibra curta de eucalipto branqueada para Europa<sup>15,16</sup>), um cenário pessimista (valor de cotação de celulose baixo) e um cenário otimista (valor de cotação de celulose alto). Adicionalmente foi estudado um cenário diferenciado para a estimativa do tempo de recuperação de capital (*Payback*). Os diversos cenários explorados são descritos nas subseções abaixo.

#### 4.2.10.1 Cenário 1 – Preço médio de venda de celulose de fibra curta branqueada

Para o primeiro cenário adotado, o qual previu um valor de médio para o preço de venda de celulose, foram feitas 3 variações em função do custo do reagente dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) (e por proporção, aos demais reagentes), de modo a explorar o impacto dos custos com reagentes sobre cada um dos projetos. Diante do exposto, foram atribuídos um valor baixo,

---

<sup>15</sup> O PAPEL. Indicadores de preços. **Preços das celuloses em dólares sobem em abril de 2017**. Abril, 2017. Disponível em: <[http://revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1493064265\\_4c9c6180c6cbab9f3991705b62047353\\_837075255.pdf](http://revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1493064265_4c9c6180c6cbab9f3991705b62047353_837075255.pdf)>. Acesso em: 03 maio 2017.

<sup>16</sup> BRADESCO. Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos. **Informações Setoriais: Papel e Celulose**. Abril, 2016. Disponível em: <[http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset\\_papel\\_e\\_celulose.pdf](http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf)>. Acesso em: 08 jun. 2016.

um médio e um alto para o reagente dióxido de cloro (estimados de acordo com especulação do valor deste reagente). Contudo, as proporções de custo relativo dos demais reagentes foram mantidas iguais, sendo o peróxido de hidrogênio 7,5 vezes, o hidróxido de sódio 6 vezes e o ácido sulfúrico 11 vezes mais baratos quando comparados ao dióxido de cloro (Quadro 5).

#### 4.2.10.2 Cenário 2 – Preço baixo de venda de celulose de fibra curta branqueada

Para a composição do Cenário 2 foi estabelecido como constante o custo médio atribuído ao reagente dióxido de cloro, sendo explorada a possibilidade pessimista de uma queda significativa do preço de mercado de celulose de fibra curta branqueada. Deste modo, o VPL dos projetos Referência e Patente foi analisado sob circunstâncias adversas.

#### 4.2.10.3 Cenário 3 – Preço alto de venda de celulose de fibra curta branqueada

Para a composição do Cenário 3 foi mantido o custo médio atribuído ao reagente dióxido de cloro, explorando uma possibilidade otimista de um aumento considerável no preço de mercado de celulose de fibra curta branqueada. Deste modo, o VPL dos projetos Referência e Patente foi analisado sob a ótica de maior rentabilidade tangível.

#### 4.2.10.4 Cenário 4 – Cenário menos favorável – Cálculo de *Payback*

O período de *Payback* é o tempo necessário para que o valor dos fluxos de caixa previstos e acumulados seja igual ao valor inicialmente investido. Ou seja, é o tempo que um projeto leva para “se pagar”.

Deste modo, para o cálculo do tempo de recuperação de capital a ser investido para a implementação do projeto Patente foram utilizadas as considerações menos favoráveis exploradas neste trabalho: preço baixo para a venda de celulose e custos altos com os reagentes de branqueamento.

O Quadro 6 apresenta de modo resumido todos os cenários explorados nas análises de viabilidade econômica.

Quadro 6 – Cenários explorados nas análises de viabilidade econômica.

<b>Cenários</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Variações	A/B/C	Não se aplica		
Análise utilizada	VPL	VPL	VPL	<i>Payback</i>
Custo com dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )	Baixo/Médio/Alto	Médio	Médio	Alto
Preço de venda da celulose	Médio	Baixo	Alto	Baixo

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ESTUDO TÉCNICO – BRANQUEAMENTO SEGUNDO AS SEQUÊNCIAS REFERÊNCIA E PROPOSTA

As sequências de branqueamento referência e proposta foram realizadas segundo suas respectivas condições nos estudos iniciais deste trabalho de duas formas: com e sem a correção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) dos estágios e a partir de polpas kraft-O/O e kraft-O/OA<sub>HT</sub>. Os estudos envolvendo processos de deslignificação com oxigênio e subsequente branqueamento pela sequência proposta foram realizados a partir de polpa kraft marrom. Os estudos técnicos realizados com as devidas repetições para o estudo estatístico, por sua vez, foram executados sem correção de DQO e a partir de uma polpa kraft-O/O.

#### 5.1.1 Branqueamentos realizados para os estudos iniciais

Os resultados inicialmente obtidos para as sequências referência e proposta estão resumidamente apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente, onde os estágios foram realizados sem a correção da DQO (os resultados obtidos para os branqueamentos realizados com correção de DQO estão contidos no Apêndice A). Esses resultados foram obtidos a partir de uma polpa kraft pré-deslignificada com oxigênio produzida industrialmente (kraft-O/O).

Tabela 6 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento referência sem o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma *polpa industrial kraft-O/O*.

<b>Parâmetros</b>	<b>A<sub>HT</sub> Lab/D<sub>13,15</sub>*</b>	<b>(E+P)<sub>4,45</sub>*</b>	<b>D<sub>13,15</sub>*</b>
Viscosidade (cP)	18,4	16,8	15,3
Alvura (%ISO)	64,2	74,6	85,1
Alvura Revertida (%ISO)	-	-	83,1
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	2,0
Consumo de Reagentes (%)	99,6	99,3	99,9
pH Final	2,6	11,2	3,1

\* Os valores apresentados em subscrito representam as cargas de ClO<sub>2</sub> (para os estágios A<sub>HT</sub>/D e D) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (para o estágio E+P) empregadas, em kg/t.

Tabela 7 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento proposta sem o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma *polpa industrial kraft-O/O*.

Parâmetros	A <sub>HT Lab</sub>	D <sub>20*</sub>	P <sub>6*</sub> (75 min.)	P <sub>9*</sub> (75 min.)	P <sub>6*</sub> (120 min.)	P <sub>9*</sub> (120 min.)
Viscosidade (cP)	20,1	19,8	16,1	15,3	16,1	15,1
Alvura (%ISO)	63,2	81,7	87,5	87,9	86,6	86,9
Alvura Revertida (%ISO)	-	-	86,7	86,8	85,7	85,8
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	0,8	1,1	0,9	1,1
Consumo de Reagentes (%)	-	98,9	98,3	99,8	99,0	99,1
pH Final	2,8	5,4	12,0	11,9	11,9	11,9

\* Os valores apresentados em subscrito representam as cargas de ClO<sub>2</sub><sup>\*</sup> (para o estágio D) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (para os estágios P) empregadas, em kg/t.

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 6 e 7, é possível notar que os resultados obtidos para as duas sequências empregadas são de modo geral similares, entretanto, pode-se destacar pontos importantes.

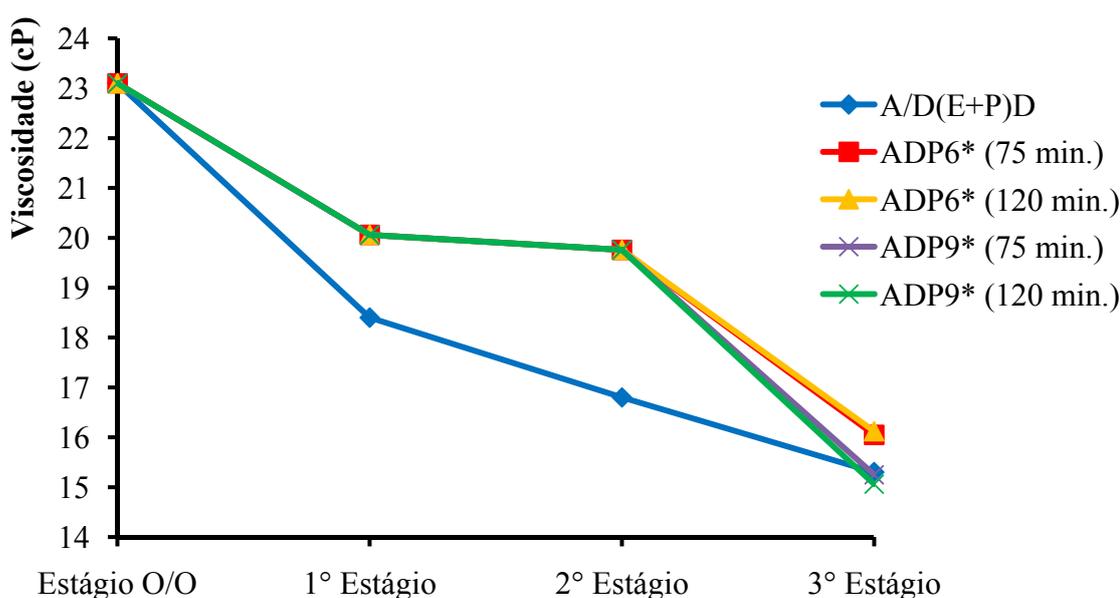
Com relação à preservação dos carboidratos, representados indiretamente pela viscosidade da polpa, os resultados (15,3 cP para a sequência referência e entre 15,1 e 16,1 cP para a sequência proposta) aparentam não serem diferentes entre si, sendo que ambas as sequências alcançaram valores reportados na literatura para polpas de eucalipto branqueadas por sequências ECF (COLODETTE et al., 2005; MILANEZ; COLODETTE; CARVALHO, 2008; OLIVEIRA et al., 2006; PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007).

Embora seja reportado por outros autores que sequências finalizadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentam menores patamares de viscosidade se comparadas às sequências terminadas com ClO<sub>2</sub><sup>\*</sup> (ANDRADE; COLODETTE; OLIVEIRA, 2013; LEE; HUNT; MURRAY, 1994; LOUREIRO et al., 2008; OLIVEIRA et al., (2006); PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007; SANTOS; SANSÍGOLO, 2007; VENTORIM; CARASCHI; SANSÍGOLO, 2007), nos estudos iniciais deste trabalho esse comportamento não se mostrou proeminente, sendo os resultados para a sequência proposta aparentemente similares aos valores da sequência referência.

A Figura 17 apresenta o comportamento da viscosidade estágio por estágio em função das sequências empregadas. Por meio do perfil de viscosidade apresentado, é possível notar, por um lado, que após o primeiro e segundo estágios da sequência referência valores mais baixos de viscosidade são obtidos em comparação à sequência proposta e, com a finalização em estágio de dioxidação, que é mais seletivo, um valor de viscosidade aceitável é obtido ao final da sequência. Por outro lado, podemos também denotar a preservação dos carboidratos

proporcionada pelo estágio D da sequência proposta, o qual é o principal responsável para que valores similares de viscosidade fossem atingidos ao final das sequências, mesmo sendo a sequência proposta finalizada em um estágio de peroxidação (que é menos seletivo).

Figura 17 – Perfil de viscosidade para as sequências referência (A/D(E+P)D) e proposta (ADP) após cada estágio para o branqueamento de *polpa industrial kraft-O/O* sem o emprego de DQO.



\* O número após a identificação da sequência proposta e os valores entre parênteses representam a carga de  $H_2O_2$  e o tempo de retenção utilizados no estágio final P, respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 17, o estágio P final de fato apresenta maior agressividade com relação à degradação dos carboidratos (quando comparado ao estágio  $D_1$  da sequência referência). De acordo com a literatura, diversos são os motivos pelos quais o peróxido de hidrogênio é menos seletivo que o dióxido de cloro. Lachenal (1988) afirma que sob condições alcalinas o peróxido de hidrogênio não é um agente efetivo na deslignificação. Conforme Potůček e Milichovský (2000) e Suess (2010), a decomposição do  $H_2O_2$  é necessária para deslignificar a polpa, entretanto a taxa de decomposição do mesmo deve ser controlada para que sejam alcançados os objetivos do estágio de branqueamento P. Em geral, as espécies intermediárias deste reagente, geradas em condições alcalinas (ânions perhidroxila, hidroxila e superóxido), embora possam contribuir para a deslignificação da polpa, influenciam negativamente o processo de branqueamento ao atacarem também as cadeias de celulose, fato observado nos resultados através da perda de viscosidade apresentada nesse estágio.

Outro motivo descrito pela literatura como sendo a causa de maiores degradações ocorrerem durante o estágio de peroxidação é a presença de metais de transição, os quais são responsáveis por catalisarem reações de degradação do peróxido, formando ânions intermediários cujas atuações sobre a polpa são deletérias (BERRY, 1996a; CARVALHO; CARVALHO; LOUREIRO, 2008; JARDIM; SANTOS, 2015; OWEN; ANDERSON; HOMER, 1996; POTŮČEK; MILICHOVSKÝ, 2000; SIXTA et al., 2006; SUESS, 2010). Para este trabalho, no entanto, este motivo é pouco provável, uma vez que tanto o estágio de hidrólise ácida a alta temperatura ( $A_{HT}$ ), quanto o estágio de dioxidação (D) utilizados anteriormente ao estágio P, são eficientes na remoção de metais (REIS, 2013; VUORINEN et al., 1999).

Contudo, apesar de notoriamente o estágio final P contribuir para uma acentuada queda na viscosidade final da polpa, pode-se, por outro lado, destacar a preservação proporcionada pelo estágio D intermediário, conduzido sob condições otimizadas segundo a sequência proposta.

A explicação para se ter viscosidades finais similares para as duas sequências realizadas está diretamente relacionada à seletividade apresentada pelo estágio D realizado sob as condições otimizadas de acordo com a sequência proposta. É de amplo conhecimento que o dióxido de cloro é um reagente mais seletivo que reagentes como peróxido de hidrogênio, ozônio, etc. (COSTA et al., 2000; JARDIM; SANTOS, 2015; NAVARRO, 2004), sendo que, trabalhando-se em pH mais elevados (4,5-5,5), o dióxido de cloro atua majoritariamente como alvejante (EIRAS; COLODETTE, 2003; MILANEZ; COLODETTE; CARVALHO, 2008).

O motivo pelo qual a sequência proposta não tenha apresentado valores de viscosidade mais baixos (como sugere a literatura) são as condições de branqueamento empregadas na sequência ADP, especialmente com relação ao estágio de dioxidação. Ao se trabalhar com pH mais elevado no estágio D, foi possível conseguir significativa preservação dos carboidratos de tal forma que a degradação causada pelo estágio P final não resultasse em valores de viscosidade críticos ao final do branqueamento.

Sob condições ácidas do branqueamento com dióxido, íons clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) são gerados, uma vez que o ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) está presente no meio reacional (REEVE, 1996b). A presença mais acentuada destes íons em estágios de dioxidação conduzidos sob as condições convencionalmente utilizadas em estágios  $D_1$  (pH próximo a 3,5) é uma das principais diferenças obtidas pelo emprego do estágio D, conforme a tecnologia de branqueamento ADP, já que a formação de clorato representa perda de eficiência na dioxidação (BATALHA et al., 2015; REEVE, 1996b; SUESS, 2010).

Também sob condições mais ácidas (como as condições empregadas no estágio D da sequência referência), ocorre redução de dióxido de cloro em reação com a lignina para ácidos cloroso ( $\text{HClO}_2$ ) e hipocloroso ( $\text{HClO}$ ), como apresentadas pelas Equações 5 e 6 (subseção 2.1.5.2) (REEVE, 1996b). O ácido hipocloroso tem efeito significativo no branqueamento da polpa como foi estudado em branqueamentos com estágios de hipocloração, entretanto sua ação na degradação dos carboidratos é severa e por esse motivo sua formação deve ser evitada (BIERMANN, 1996; HISTED; SANDEL JR.; HURST, 1996; SUESS, 2010). Andrade e Colodette (2010) destacam como aspecto negativo da formação de ácido hipocloroso no estágio de dioxidação a redução da viscosidade da polpa, que ocorre devido à oxidação da celulose.

É interessante notar que a determinação do pH “ideal” de trabalho para um estágio de dioxidação não é uma tarefa simples. Condições alcalinas ( $\text{pH} > 7$ ) favorecem a decomposição do dióxido de cloro em clorito e clorato conforme a Equação 4 (subseção 2.1.5.2). Assim pHs elevados também não conduzirão a uma alta taxa de deslignificação devido a perda de eficiência pela formação de clorato, embora o íon clorito seja eficiente na remoção de cor, levando a efeitos positivos no que tange a alvura. Reis (2013) afirma que o pH do estágio D deve ser mantido sempre abaixo de 7, pois, acima desse valor, pode haver degradação da celulose. Tal fato foi observado no presente estudo, como mostrado na Tabela A4 do Apêndice A, onde trabalhando-se com correção da DQO do estágio o pH do estágio D da sequência proposta foi elevado e os resultados do branqueamento foram comprometidos.

De fato, a modificação do pH no estágio de dioxidação exerce papel fundamental no alveamento da polpa, entretanto é necessário muito cuidado com esse parâmetro. Uma vez ocorrida a presença de ácido hipocloroso, cuja formação se dá a baixos pH, durante o estágio de dioxidação, a elevação do pH do estágio pode promover a coexistência (equilíbrio reacional) deste ácido com seu respectivo sal (hipoclorito), sendo que ambas as espécies não são seletivas no ataque à polpa.

De acordo com Suess (2010), para maximizar a eficácia do dióxido de cloro é importante encontrar condições que desfavoreçam a formação de clorato e favoreçam a destruição da lignina, gerando o mínimo possível de matéria organoclorada. De acordo com o mesmo autor, parece ser quase impossível evitar a geração do subproduto clorato sem impactar negativamente o processo de oxidação da lignina.

Os parâmetros de controle do estágio de dioxidação como temperatura, tempo de retenção e pH têm papel fundamental, principalmente quando considerados conjuntamente, na eficiência do estágio. Ventorim, Colodette e Eiras (2009) deixam claro que uma celulose

exposta ao estágio de dioxidação a uma reação de longa duração, alta temperatura e pH ácido pode sofrer hidrólise dos carboidratos. Perdas significativas de viscosidade, causadas mais provavelmente pelas ações do cloro e do ácido hipocloroso derivado do dióxido de cloro, são ampliadas a altas temperaturas (VENTORIM; COLODETTE; EIRAS, 2009), um dos motivos pelos quais a tecnologia de branqueamento ADP prevê uma temperatura mais branda (70°C) ao estágio de dioxidação.

Durante a primeira etapa deste trabalho, trabalhando-se com uma polpa industrialmente pré-deslignificada com oxigênio, foi alcançada uma viscosidade de 15,3 cP para o branqueamento pela sequência A/D(E+P)D, ao passo que para as quatro variações da sequência ADP foram obtidas viscosidades variando entre 15,1 e 16,1 cP, o que pode ser considerado compatível com os dados da literatura.

Parthasarathy e Colodette (2007) encontraram valores variando de 12,0 a 17,8 cP para diferentes sequências de branqueamento ECF empregadas em polpa kraft de eucalipto, sendo que a polpa pré-deslignificada com oxigênio por eles utilizada tinha viscosidade de 31,0 cP, enquanto que a polpa utilizada nos estudos iniciais deste trabalho tinha viscosidade de apenas 23,1 cP, denotando a seletividade das sequências de branqueamento aqui empregadas. Um estudo desenvolvido por Oliveira et al. (2006) analisou 13 diferentes polpas de eucaliptos escolhidas dentre 100 espécies inicialmente cozidas. As polpas kraft produzidas foram deslignificadas com oxigênio e submetidas a duas sequências ECF de branqueamento (DEDD e DEDP), sendo então encontrados valores de viscosidade de 12,2 a 22,5 cP quando branqueadas pela sequência finalizada com dioxidação, enquanto que valores de 9,6 a 19,3 cP foram reportados para as polpas branqueadas com estágio final de peroxidação.

A partir da comparação das Tabelas 6 e 7, é possível observar que o estágio  $A_{HT}/D$  da sequência referência proporciona um aumento de alvura da polpa de 2,9 pontos (de 61,3 para 64,2%ISO), enquanto que o estágio A conduzido pela sequência patente proporcionou um aumento em alvura de 1,9 ponto (de 61,3 para 63,2%ISO). De fato, estágios de hidrólise ácida comumente não apresentam grandes ganhos em alvura, como amplamente reportado pela literatura (COSTA et al., 2006; PIKKA; VEHMAA, 2002; RABELO et al., 2009; SANTOS; SANSÍGOLO, 2007; VENTORIM; CARASCHI; SANSÍGOLO, 2007; VENTORIM et al., 2009), uma vez que são destinados principalmente à remoção de metais e de ácidos hexenurônicos.

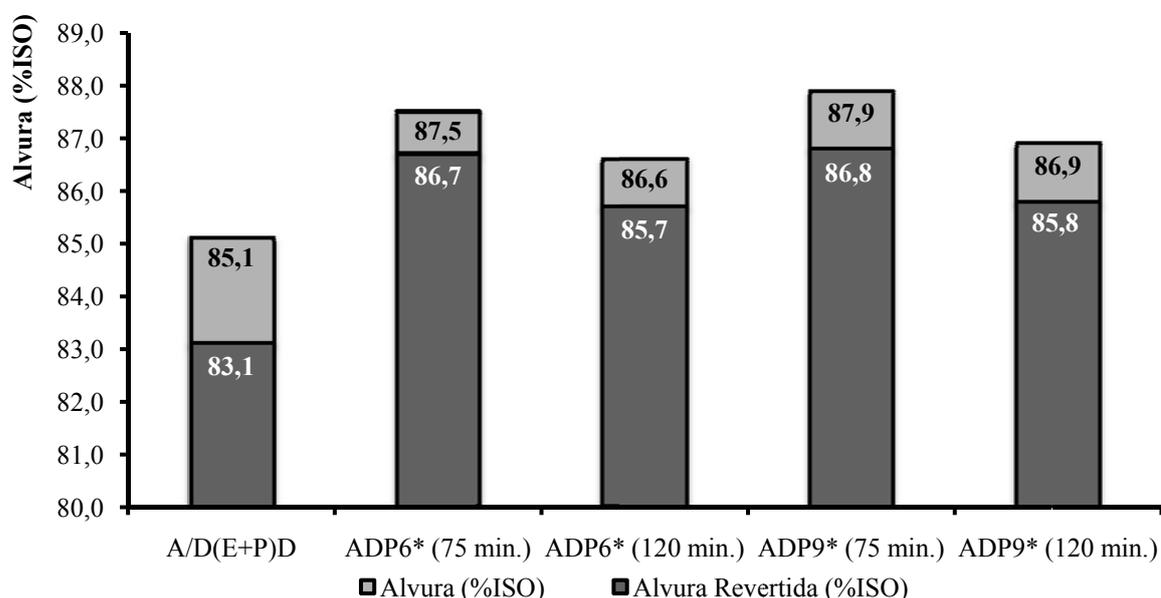
Uma vez que os ácidos hexenurônicos não são substâncias cromóforas (e sim leucocromóforas), ou seja, são compostos que não apresentam coloração no espectro visível, porém podem vir a ser intensamente coloridos mediante alterações químicas, eventuais

ganhos de alvura nesse estágio são provavelmente provenientes da remoção de lignina (COLODETTE; GOMES, 2015b; COLODETTE; SANTOS, 2015; COSTA et al., 2003; ROSENAU et al., 2007).

Apesar de grandes ganhos de alvura nos estágios de hidrólise ácida não serem esperados, especial atenção deve ser dada ao estágio A<sub>HT</sub>/D da sequência referência, onde a combinação do estágio ácido com uma rápida dioxidação de 15 minutos não trouxe grandes benefícios à alvura, mesmo sendo utilizados 50% de toda carga de ClO<sub>2</sub>\* (que corresponde a carga 13,15 kg/t como Cl<sub>2</sub>) da sequência nesse estágio.

Com relação ao alcance da alvura final, inicialmente foram obtidos resultados insatisfatórios por ambas sequências em relação ao objetivo de 90±0,5%ISO (Figura 18). Controles mais rígidos das variáveis dos estágios foram necessários para o alcance desta meta (como será mostrado na subseção 5.1.3), principalmente no que tange ao controle de pH da reação e consumo de reagentes.

Figura 18 – Alvuras finais e revertidas para as sequências realizadas a partir de uma *polpa kraft-O/O*, sem correção de DQO dos estágios.



\* O número após a identificação da sequência proposta e os valores entre parênteses representam a carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o tempo de retenção utilizados no estágio final P.

Um melhor controle do pH da reação dos estágios D de ambas as sequências foi o principal parâmetro melhorado ao longo da continuação deste trabalho. Para a sequência referência o pH do estágio D final foi de 3,1, sendo o valor nominalmente trabalhado na empresa parceira de 4,6, ao passo que para o estágio intermediário de dioxidação na sequência proposta o pH final foi de 5,4 e a faixa idealizada situa-se entre 5,5 e 6,0. O pH em que se

finaliza a reação no estágio de dioxidação tem relação direta com a velocidade de consumo deste reagente e de como ele atua na polpa (deslignificando/alvejando) (HART; CONNELL, 2008; JIANG; BERRY, 2011; REEVE, 1996a), por esse motivo seu controle é tão importante.

Embora a alvura objetivo não fora inicialmente alcançada, foi possível analisar as sequências empregadas, ainda que de modo subjetivo (por não terem sido realizados estudos estatísticos nesta etapa do desenvolvimento do trabalho), comparativamente. Comparando as sequências entre si, as alvuras atingidas foram similares (85,1%ISO para a sequência referência e valores entre 86,6 e 87,9%ISO para a sequência proposta).

Deve-se ressaltar as diferentes cargas de reagentes empregadas pelas duas sequências, principalmente pela significativa economia de dióxido de cloro proporcionada pela sequência proposta (equivalente a 6,3 kg de dióxido de cloro por tonelada seca de polpa branqueada). Tal economia de reagente foi acompanhada de um discreto aumento na dosagem de peróxido de hidrogênio no estágio P final. Será visto adiante, no Estudo Econômico (subseção 5.2), quão significativa é esta economia e como ela positivamente impacta na viabilidade econômica de se implementar o projeto proposto em uma escala industrial.

O consumo de reagentes para o estágio D final da sequência referência foi de 99,9% (Tabela 6), ou seja, houve um residual de dióxido de cloro praticamente nulo. Para o estágio D da sequência proposta o consumo de  $\text{ClO}_2^*$  foi de 98,9% (indicando um residual de 1,1% da carga inicialmente aplicada – Tabela 7). Vários autores afirmam ser importante que haja um residual positivo ao final do tempo de retenção do estágio para o branqueamento com dióxido de cloro, pois se todo  $\text{ClO}_2^*$  for consumido ocorrerá reversão de alvura mais fácil e intensamente (BATALHA et al., 2015; DANILAS, 1988; SMOOK, 2002). De fato tal problema foi observado nos estudos inicialmente realizados quando utilizando correção da DQO, pois sob estas condições o estágio D final da sequência referência não apresentou residual de dióxido de cloro e a sequência apresentou a maior reversão de alvura (2,5%ISO) observada no desenvolvimento deste trabalho (Tabela A2, Apêndice A).

O estágio de dioxidação do branqueamento segundo a sequência ADP é realizado a 70°C, enquanto que a temperatura praticada na indústria parceira segundo a sequência A/D(E+P)D é de 80°C. Temperaturas elevadas aceleram a reação e podem provocar o consumo de todo dióxido de cloro, causando reversão de alvura no reator. Por motivos como este, Reeve (1996b) afirma que 70°C é uma temperatura adequada para um estágio de dioxidação.

Suess e Moodley (2004) e Suess, Lally e Davies (2005) ressaltam que temperaturas mais altas não necessariamente melhoram a alvura em uma dioxidação, pelo contrário, caso

baixas cargas de  $\text{ClO}_2^*$  sejam usadas, a alvura diminui com o aumento da temperatura do estágio. Ademais, trabalhando-se com pH mais elevado o consumo de dióxido de cloro ao longo do estágio é menos acelerado do que em pH mais baixo, deste modo, um tempo de reação mais longo (2 horas) tem importante papel para evitar também níveis residuais de  $\text{ClO}_2^*$  elevados, algo que seria indesejado (PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007).

Hart e Connell (2008) mostraram que identificar o pH ótimo para o estágio de branqueamento D é mais complexo do que pensado inicialmente e relataram que o mesmo é dependente da carga de dióxido de cloro. Jiang e Berry (2011) confirmaram tal dependência ressaltando que o estágio deveria ser operado com pH final próximo ao neutro (pH 6,1) quando cargas típicas de dióxido são aplicadas.

Com relação aos estágios P finais, estes foram conduzidos em duas diferentes cargas de peróxido de hidrogênio (6 e 9 kg/t) e dois diferentes tempos de retenção (75 e 120 minutos). Foram utilizadas duas diferentes cargas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o intuito de verificar a influência da dosagem deste reagente sobre o estágio. Com relação ao tempo de retenção, fora analisada a possibilidade de adaptação da indústria parceira deste estudo (cuja torre do estágio com peróxido de hidrogênio proporciona retenção de 75 minutos) à sequência proposta (cujo estágio final de peroxidação é previsto para ser realizado em 120 minutos).

Analisando os resultados obtidos para a sequência proposta (Figura 18), tem-se que o aumento da carga de peróxido de hidrogênio no estágio P não resulta em ganhos elevados de alvura, sendo conveniente, portanto, empregá-lo com uma carga de 6 kg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por tonelada de polpa. Com relação ao tempo de retenção desses estágios, foi possível notar a potencialidade de realizá-los com tempo de reação de apenas 75 minutos, já que os resultados observados demonstram ser possível atingir níveis de alvura similares aos obtidos em 120 minutos de reação.

A possibilidade de implementar a sequência de branqueamento ADP foi acompanhada com especial atenção, já que o tempo de retenção deste estágio é um fator limitante para a indústria parceira. A necessidade de utilização de maiores tempos de retenção no estágio P implicaria na instalação de um novo reator para esta etapa, o que certamente tornaria o investimento muito menos atrativo.

Um benefício proporcionado pela utilização da sequência de branqueamento O/OA<sub>HTDP</sub> é o aumento da estabilidade da alvura. Como pode ser observado na Figura 18, enquanto a sequência referência apresentou reversão de alvura da ordem de 2,0%ISO, a sequência proposta tal reversão variou entre 0,8 e 1,1%ISO, para as diferentes cargas de peróxido e tempos de retenção do estágio P. Esta tendência de maior estabilidade de alvura

para sequências terminadas em estágios de peroxidação (em comparação com estágios de dioxidação) já é muito bem relatada na literatura (CARVALHO; LOUREIRO; EVTUGUIN, 2012; COSTA et al., 2000; EIRAS; COLODETTE, 2005; EIRAS; COLODETTE; CARVALHO, 2005; EIRAS; COLODETTE; SILVA, 2009; OLIVEIRA et al., 2006; PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007; ROSENAU et al., 2007; SUESS; LALLY; DAVIES, 2005; SUESS; LEPORINI FILHO; SCHMIDT, 2000; SUESS; MOODLEY, 2004).

A diferença entre a reversão de alvura das duas sequências torna-se muito significativa considerando-se que a branqueabilidade alcançada por ambas sequências foi similar e que a demanda de dióxido de cloro foi notadamente menor para a sequência O/OADP. Há ainda que se destacar que, a nível comercial para produção de papel, menores reversões de alvura são interessantes para os produtores, pois mesmo que uma celulose permaneça certo tempo em estoque para posteriormente ser utilizada na fabricação do papel, menores quantidades de alvejantes seriam necessárias para atingir o padrão de alvura desejado ao produto final.

Ainda não há consenso sobre quais os motivos pelo qual a reversão de alvura é minimizada para sequências finalizadas em peroxidação, quando comparadas às sequências finalizadas em dioxidação.

Vuorinen et al. (2005) ponderam que, além de teores residuais de lignina e ácidos hexenurônicos, a quantidade de estruturas oxidadas de polissacarídeos (principalmente as organicamente ligadas ao cloro), extrativos residuais e metais de transição têm sido responsabilizados pela reversão de alvura.

Segundo Eiras e Colodette (2005), a principal causa de reversão da alvura de polpas kraft de eucalipto completamente branqueadas são algumas formas de grupos redutores presentes na polpa branqueada. Rosenau et al. (2007), testando três diferentes sequências de estágios finais de branqueamento, verificaram que uma sequência terminada com os estágios DP leva a um ataque mais efetivo a cromóforos primários, prevenindo assim a formação de novos destes compostos durante o processo de envelhecimento. Oliveira et al. (2006) afirmam que as condições alcalinas usadas no estágio P final, em contraste com as condições ácidas de um estágio D final, é a razão pela qual estágios finais P diminuem a reversão de alvura. Eiras, Colodette e Silva (2009) por sua vez, denotam que estágios alcalinos diminuem a reversão independentemente do conteúdo de organoclorados na polpa (OX).

Carvalho, Loureiro e Evtuguin (2012) compararam a eficiência da remoção de grupos cromóforos presentes nas xilanas remanescentes na polpa após o estágio final de branqueamento e observaram que, embora o estágio final com  $H_2O_2$  se mostrou mais prejudicial à integridade das xilanas do que o estágio final com  $ClO_2^*$ , a polpa branqueada

pela sequência DEDD apresentou conteúdo de estruturas parcialmente oxidadas significativamente maiores do que a polpa branqueada pela sequência DEDP, levando-a a apresentar pior estabilidade de alvura. Segundo os mesmos autores, sob condições alcalinas do estágio final de peroxidação, a maior parte de compostos oxidados degradados são lixiviados, diminuindo a formação de grupos cromóforos durante o processo de envelhecimento.

Oliveira et al. (2006), estudando 13 diferentes polpas relatam que o tipo de madeira influencia muito a estabilidade da alvura. De acordo com estes autores, polpas branqueadas a uma sequência finalizada em estágio P apresentaram uma redução de cerca de 35-40% no conteúdo de grupos carbonila e, conforme seus resultados, foi evidenciada uma correlação entre o conteúdo destes grupos e a estabilidade da alvura.

As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados obtidos para o branqueamento segundo as sequências ECF utilizadas neste trabalho, entretanto, realizadas a partir de uma polpa kraft designificada com oxigênio e hidrolisada pelo estágio ácido industrial (kraft-O/OA<sub>HT</sub>).

Tabela 8 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento referência sem o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma *polpa kraft-O/OA<sub>HT</sub> industrialmente* produzida.

<b>Parâmetros</b>	<b>A<sub>HT</sub> Ind/D<sub>13,15</sub>*</b>	<b>(E+P)<sub>4,45</sub>*</b>	<b>D<sub>13,15</sub>*</b>
Viscosidade (cP)	17,0	15,8	13,0
Alvura (%ISO)	66,4	78,8	88,2
Alvura Revertida (%ISO)	-	-	86,3
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	1,9
Consumo de Reagentes (%)	98,7	97,9	99,8
pH final	2,3	11,3	2,9

\* Os valores apresentados em subscrito representam as cargas de ClO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empregadas.

Como pode ser notado comparando-se os valores apresentados nas Tabelas 6 e 8, assim como nas Tabelas 7 e 9, os resultados obtidos foram muito similares entre si. Há de se destacar uma sensível redução nos patamares de viscosidade alcançados em todos os estágios. Comparando-se a viscosidade obtida após a realização do estágio A<sub>HT</sub> no laboratório com a viscosidade da polpa já hidrolisada industrialmente, fica claro que o tratamento de hidrólise ácida industrial foi mais agressivo, assim, o que se segue para os demais estágios é consequência disso (demonstrado pelas viscosidades finais).

Tabela 9 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento proposta sem o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma *polpa kraft-O/OA<sub>HT</sub> industrialmente* produzida.

Parâmetros	A <sub>HT Ind</sub>	D <sub>20*</sub>	P <sub>6*</sub> (75 min.)	P <sub>9*</sub> (75 min.)	P <sub>6*</sub> (120 min.)	P <sub>9*</sub> (120 min.)
Viscosidade (cP)	18,5	15,1	13,3	13,2	12,9	13,3
Alvura (%ISO)	59,4	78,8	86,1	86,4	87,9	88,1
Alvura Revertida (%ISO)	-	-	85,2	86,1	86,9	87,3
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	0,9	0,3	1,0	0,8
Consumo de Reagentes (%)	-	98,4	98,6	98,8	99,0	99,5
pH Final	-	6,5	12,0	12,0	11,9	11,9

\* Os valores apresentados em subscrito representam as cargas de ClO<sub>2</sub><sup>\*</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empregadas.

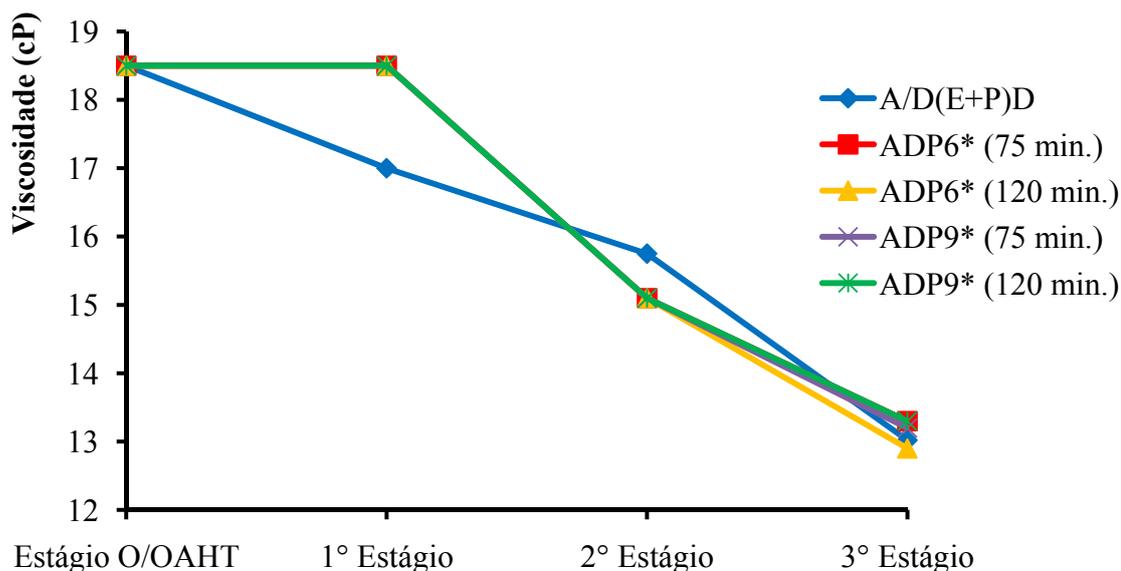
O provável motivo pelo qual o estágio de hidrólise ácida industrial apresenta pior desempenho quanto à seletividade do processo se deve a utilização, por parte da empresa parceira, de ácido residual da geração de dióxido de cloro para a realização deste estágio na planta industrial. Tal material pode conter contaminantes residuais de espécies de cloro, como ácido hipocloroso, por exemplo, espécies estas que podem colaborar para um pior desempenho quanto à preservação dos carboidratos. De fato, o efeito do uso deste subproduto já foi estudado e mostrou-se prejudicial a diversas propriedades da polpa na deslignificação com oxigênio, dentre elas a viscosidade (SANTOS, 2013; SANTOS; VENTORIM; CARASCHI, 2016).

A Figura 19 apresenta o perfil de viscosidade para os estágios realizados a partir da polpa kraft-O/OA<sub>HT</sub>. Neste caso é possível observar um comportamento diferente daquele apresentado na Figura 17, onde o estágio D da sequência proposta exerce importante papel na preservação dos carboidratos. O motivo de tal efeito pode ser associado ao pH final da reação, o qual foi de 6,5 (Tabela 9). Muito provavelmente este pH favoreceu a geração de hipoclorito (em equilíbrio com ácido hipocloroso) no estágio D, o que explicaria a queda acentuada da viscosidade durante este estágio, uma vez que estas espécies de cloro não são seletivas ao reagirem com a polpa (HART; CONNELL, 2008; PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007).

Como pode ser observado nos resultados, o pH do estágio intermediário da sequência proposta exerce importância muito relevante sobre a sequência como um todo, sendo seu controle dentro dos parâmetros estabelecidos essencial para um branqueamento eficiente, uma vez que sabe-se que estágios de peroxidação (como o estágio final da sequência ADP) são

menos seletivos em comparação a estágios de dioxidação (COSTA et al., 2000; JARDIM; SANTOS, 2015; NAVARRO, 2004) e, tratando-se de sequências curtas, a margem para erros ao longo do branqueamento é restrita.

Figura 19 – Perfil de viscosidade para as sequências referência (A/D(E+P)D) e proposta (ADP) após cada estágio para o branqueamento de *polpa industrial kraft-O/OA<sub>HT</sub>* sem DQO.



\* O número após a identificação da sequência proposta e os valores entre parênteses representam a carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o tempo utilizados no estágio final P, respectivamente.

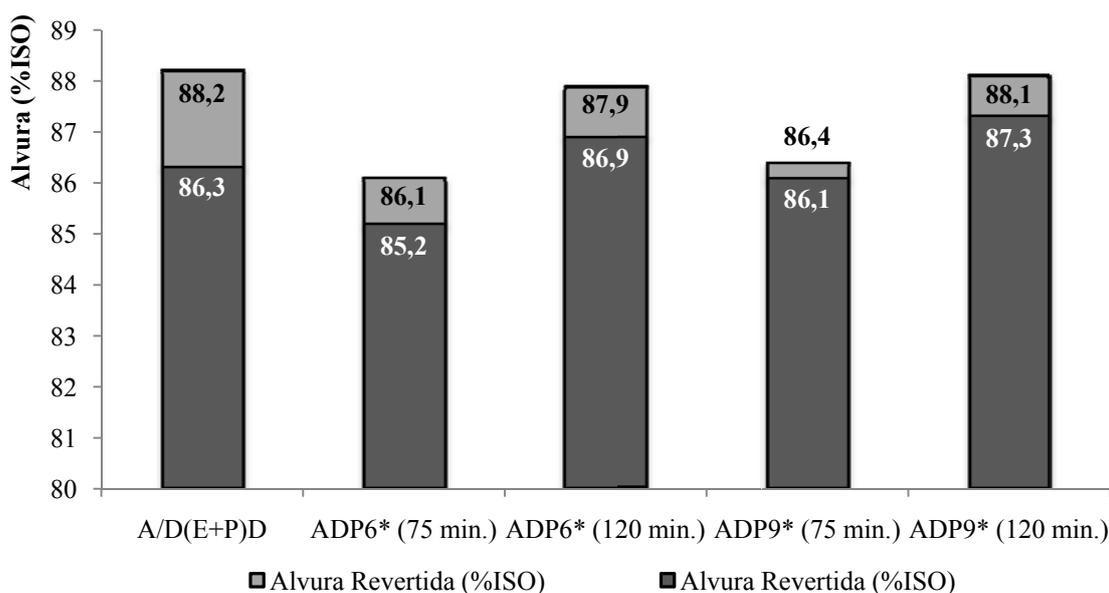
A Figura 20 apresenta os resultados finais de alvura e reversão de alvura obtidos para as sequências empregadas sobre a polpa kraft, deslignificada com oxigênio e industrialmente hidrolisada a quente (polpa kraft-O/OA<sub>HT</sub>).

Se comparadas a Figura 20 e a Figura 18, pode-se observar que o comportamento quanto à reversão de alvura foi muito similar, sendo que a sequência referência, finalizada em dioxidação, apresenta o pior desempenho nesta análise.

A maior diferença apresentada pelas sequências aplicadas à polpa kraft-O/OA<sub>HT</sub> (em relação a polpa kraft-O/O acidificada a quente no laboratório) foi com relação ao alcance da alvura final da sequência referência (88,2%ISO). O principal indício que pode ter favorecido este resultado é o maior nível de deslignificação alcançado por meio do estágio ácido industrial, já que o mesmo é realizado com ácido residual da planta de geração de dióxido de cloro. O uso de ácido residual no estágio ácido pode ser prejudicial à preservação dos carboidratos da polpa, entretanto as mesmas espécies residuais de cloro são também responsáveis por um maior ataque à lignina, tornando-a mais susceptível à solubilização durante o estágio de extração alcalina com peróxido. Pode-se tomar como base para esta

afirmação a comparação entre o nível de alvura atingido após o estágio E+P apresentado na Tabela 6 (74,6%ISO – a partir de uma polpa com estágio ácido realizado no laboratório) ao nível de alvura após o estágio (E+P) apresentado na Tabela 8 (78,8%ISO – a partir de uma polpa com estágio ácido industrial).

Figura 20 – Alvuras finais e revertidas para as sequências realizadas a partir de uma *polpa industrial kraft O/OA<sub>HT</sub>*, sem correção de DQO dos estágios.

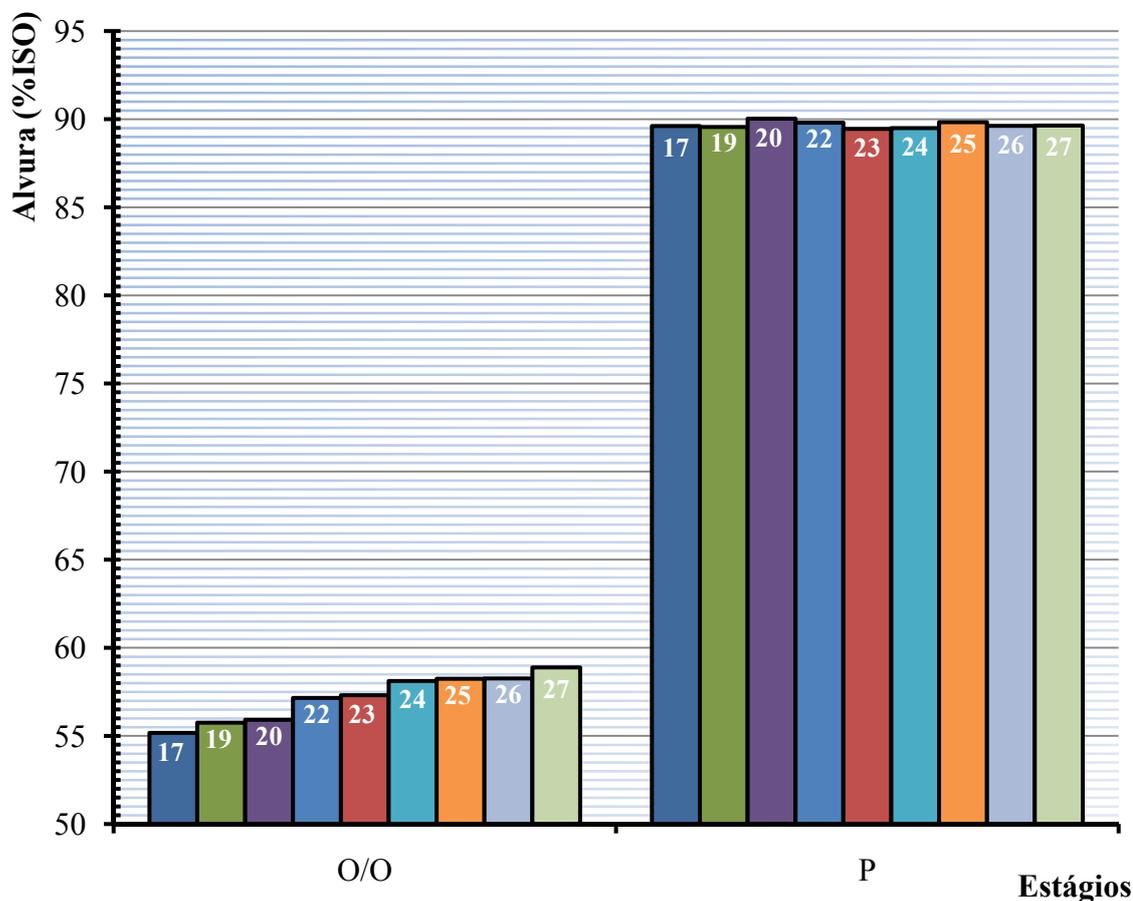


\* O número após a identificação da sequência proposta e os valores entre parênteses representam a carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o tempo utilizados no estágio final P, respectivamente.

### 5.1.2 Branqueamentos realizados para estudo do efeito da pré-O<sub>2</sub> sobre a sequência de branqueamento proposta

A Figura 21 apresenta o resultado de nove dos 27 tratamentos de branqueamento realizados a partir de uma polpa kraft marrom industrial que alcançaram a alvura objetivo de 90±0,5%ISO. Estão apresentadas na Figura 21 apenas as alvuras após os estágios de deslignificação com oxigênio (O/O) e peroxidação (P). A evolução das alvuras de todos os 27 tratamentos pela sequência O/OADP realizadas em laboratório estão apresentadas nas Figuras A1 e A2 do Apêndice A. Os tratamentos foram organizados de forma crescente em função da alvura após o estágio O/O. Outras propriedades controladas/observadas ao longo dos estágios estão apresentadas na Tabela A5 do Apêndice A.

Figura 21 – Alvuras após os estágios de deslignificação com oxigênio (O/O) e peroxidação (P) para nove dos 27 tratamentos de branqueamento pela sequência O/OADP. Os tratamentos foram dispostos em ordem crescente de alvura após o estágio O/O.



\* Os números apresentados nas barras representam o número do tratamento (vide Tabela A5, Apêndice A).

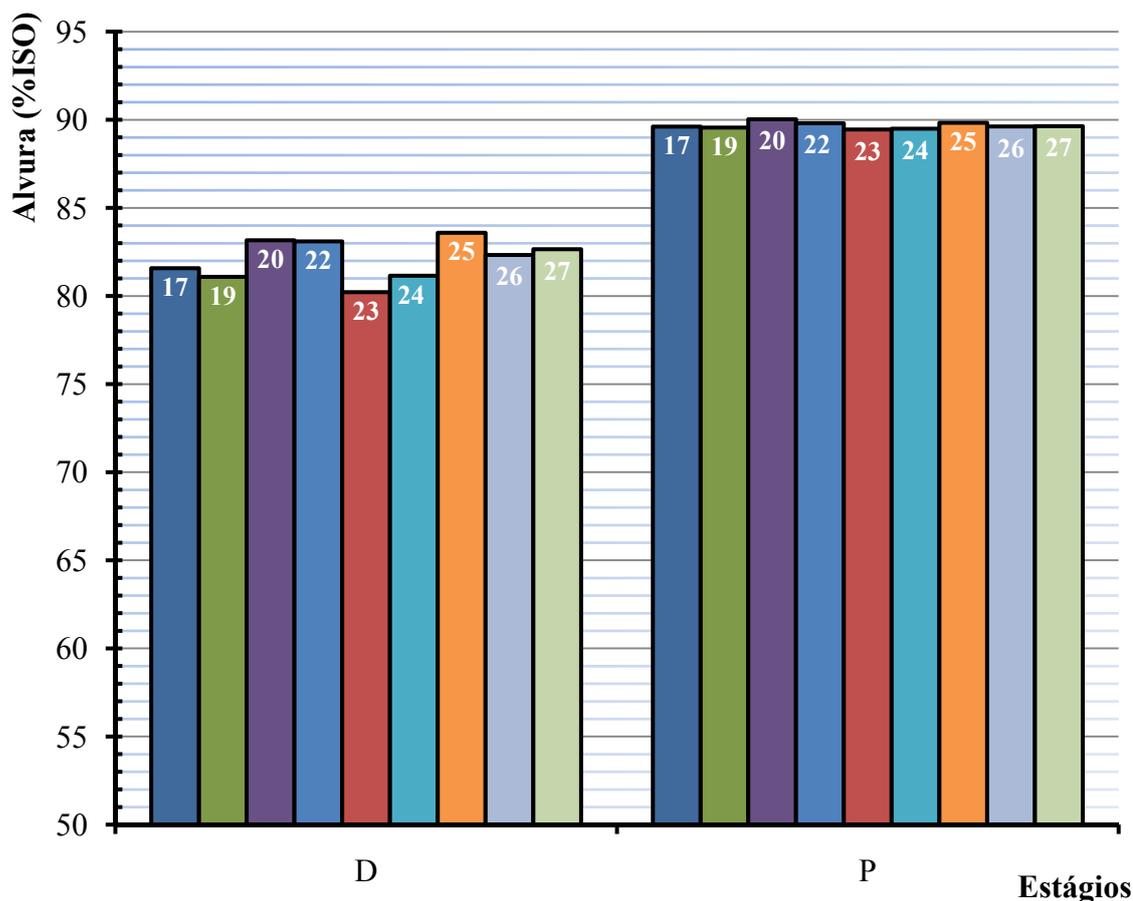
Os resultados de alvura após os estágios de deslignificação para os 27 tratamentos apresentaram-se em uma grande faixa, alcançando valores de 44,5 a 58,9%ISO (Tabela A5). Esses valores estão de acordo com valores descritos na literatura para diferentes condições de pré-O<sub>2</sub> empregadas por diferentes autores (HURST, 2000; LONGUE JUNIOR et al., 2009; SALVADOR et al.; 2001; ZOU et al., 2000).

Como pode ser visto na Figura 21, todos os tratamentos do branqueamento segundo a sequência proposta que atingiram alvura superior a 89,5%ISO tiveram alvura após o estágio de deslignificação com oxigênio igual ou superior a 55,2%ISO, sendo este um indicativo de limite inferior mínimo necessário para êxito ao final do processo de branqueamento conforme os moldes propostos pelo processo ADP. Contudo, ao se observar os resultados dos 27 tratamentos apresentados na Tabela A5 e na Figura A1, nota-se que dois tratamentos (18 e 21 da Tabela A5), mesmo possuindo alvuras superiores a 55,2%ISO após o estágio O/O, não

alcançaram a alvura objetivo proposta neste trabalho. De fato, estes dois tratamentos representam 18,2% do total de polpas avaliadas que tinham alvura acima de 55,2%ISO após a pré-O<sub>2</sub>, o que sugere que não apenas alvura após a deslignificação com oxigênio seja determinante para o sucesso do branqueamento.

Principal responsável no ganho de alvura na sequência ADP, o estágio de dioxidação, também deve ser analisado quanto ao alcance da meta de alvura final. A Figura 22 apresenta a alvura dos nove tratamentos que alcançaram a alvura objetivo após os estágios de dioxidação (D) e peroxidação (P) a partir de uma polpa kraft industrial marrom.

Figura 22 – Alvuras após os estágios de dioxidação (D) e peroxidação (P) de nove dos 27 tratamentos após o processo de branqueamento pela sequência O/OADP. Os tratamentos foram dispostos em ordem crescente de alvura após o estágio O/O.



\* Os números apresentados nas barras representam o número do tratamento (vide Tabela A5, Apêndice A).

É possível notar na Figura 22 que todos os tratamentos que alcançaram alvura  $90 \pm 0,5\%$ ISO tiveram alvura após o estágio D igual ou superior a 80,2%ISO (Tabela A5). Contudo, novamente não se pode afirmar que todas as polpas que atingirem alvura superior a

este patamar após o estágio de dioxidação alcançarão a alvura final objetivo, pois ao se avaliar os resultados apresentados na Tabela A5 (Apêndice A), é possível notar que as polpas dos tratamentos 18 e 21 possuíam alvura igual ou superior a 80,2%ISO após o estágio D e não alcançaram alvura de  $90\pm 0,5\%$ ISO.

Ainda por meio da Figura 22 se pode notar que a alvura após o estágio D apresentou um comportamento não padronizado, uma vez que os tratamentos foram organizados de forma crescente em função da alvura após o estágio de deslignificação com oxigênio. Uma provável explicação para tal comportamento é que as polpas, ao chegarem ao estágio dioxidação, podem apresentar diferentes números kappa (como apresentado na Figura 23) e, conseqüentemente, diferentes teores de lignina e ácidos hexenurônicos.

Algo importante de se notar é o pH final dos estágios D para cada uma das polpas dos tratamentos 17 em diante (Tabela A5, Apêndice A). Todos os tratamentos que alcançaram êxito quanto a alvura objetivo apresentaram pH final do estágio D entre a faixa 5,0 e 6,0 (faixa essa apresentada como ideal para o estágio de dioxidação de acordo com a sequência proposta neste trabalho). As duas polpas anteriormente discutidas que não alcançaram alvura superior a 89,5% tiveram pH após o estágio D inferior a 5,0 ou superior a 6,0.

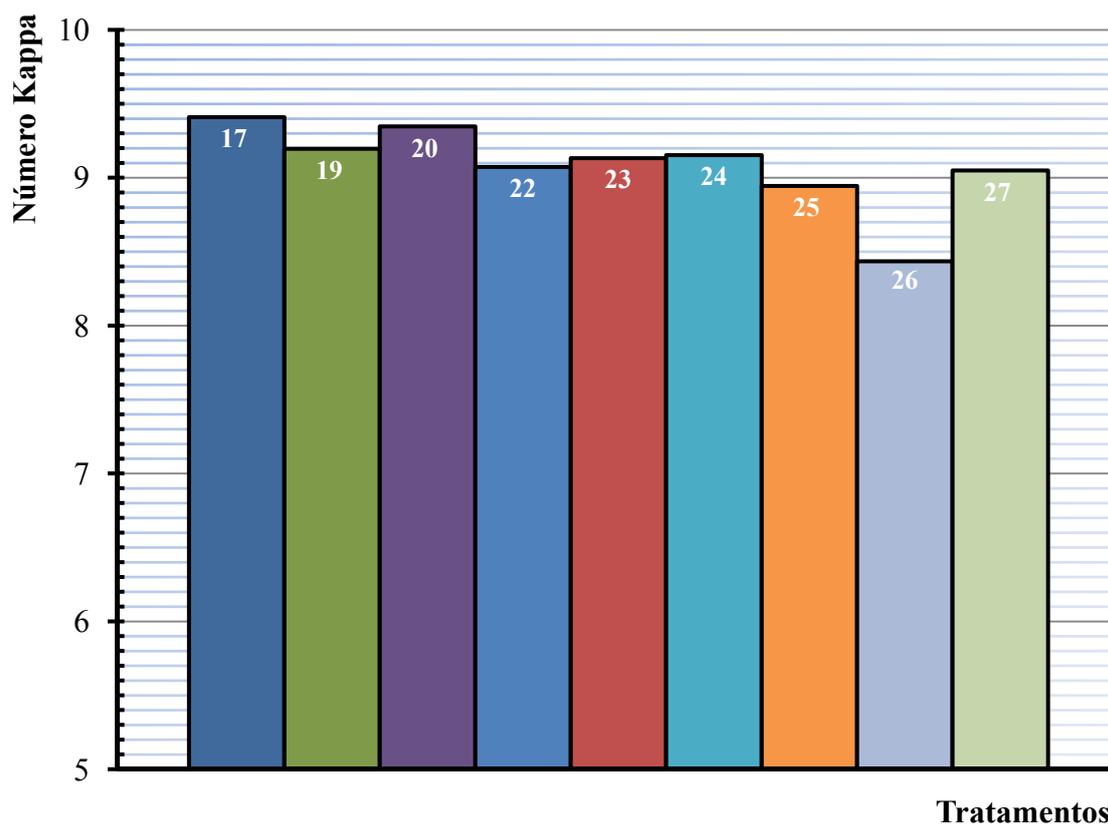
Uma característica importante de ser analisada paralelamente à alvura após o estágio de pré-O<sub>2</sub> é o número kappa atingido após esse estágio. A Figura 23 apresenta o número kappa das polpas que alcançaram a alvura objetivo antes de serem submetidas ao branqueamento, ou seja, após o estágio O/O.

Todos os nove tratamentos que propiciaram alcance da meta de alvura final estão associados a polpas cujo número kappa após o estágio de deslignificação com oxigênio foi igual ou inferior a 9,4. Também é possível notar que apenas quatro dos 27 tratamentos realizados (Tabela A5, Apêndice A) apresentavam número kappa inferior ou igual a 9,4 e não atingiram a alvura objetivo deste trabalho, o que representa 14,8% do total. Esses tratamentos, entretanto, tinham alvura após a pré-O<sub>2</sub> inferior a 55,2%ISO.

Analisando-se conjuntamente os fatores alvura e número kappa após os estágios de deslignificação com oxigênio, é possível constatar (por meio da Tabela A5) que todas as polpas que atingiram a meta de alvura final tinham alvura após o estágio O/O superior a 55,2%ISO e kappa não superior a 9,4. Contudo, ainda assim não podemos assumir que a observação de tais propriedades após o estágio O/O sejam determinantes ao alcance de êxito no branqueamento (Figuras 21 e 23), pois os mesmos dois tratamentos que não alcançaram a alvura de  $90\pm 0,5\%$ ISO ao final do branqueamento apresentaram ambas as características. Entretanto, é importante salientar que estes dois tratamentos (18 e 21) apresentaram pH do

estágio D fora da faixa anteriormente descrita como ideal (5,0-6,0), o que sugere que o controle rígido do pH nesse estágio é de vital importância para o alcance da alvura objetivo.

Figura 23 – Número kappa após os estágios de deslignificação com oxigênio (O/O) de nove dos 27 tratamentos após o processo de branqueamento pela sequência O/OADP. Os tratamentos foram dispostos em ordem crescente de alvura após o estágio O/O.



\* Os números apresentados nas barras representam o número do tratamento (vide Tabela A5, Apêndice A).

Como os estágios de deslignificação foram conduzidos de modo a proporcionar diferentes alvuras e números kappa, é possível assumir que diferentes são os teores e tipos de lignina presentes nas 27 polpas após os estágios com oxigênio. É de conhecimento que as reações de maior importância na deslignificação com oxigênio são a oxidação de grupos fenólicos livres da lignina e a oxidação de cadeias de celulose (COLODETTE; MARTINO, 2015; GELLERSTEDT, 2009; SIXTA et al., 2006; SUESS, 2010). Conforme já descrito na subseção 2.1.1, as reações envolvendo o oxigênio e a polpa podem gerar diversos intermediários como radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), birradical oxigênio ( $\cdot\text{O}_2$ ), ânions hidroperóxidos ( $\text{HOO}\cdot$ ), radicais ânions superóxidos ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) os quais podem reagir diferentemente com a lignina e os carboidratos (ASGARI; ARGYROPOULOS, 1998; GIERER, 1990a, 1990b).

Quimicamente, a deslignificação com oxigênio é iniciada a partir de um ataque eletrofílico em posições da lignina ativadas por espécies radicalares (GIERER, 1985; GELLERSTEDT, 2009). A reação geral do oxigênio com a lignina contendo grupo fenólico livre leva à abertura do anel e à formação de ácidos dicarboxílicos, como ácido mucônico, com produção simultânea de peróxido de hidrogênio e radicais livres altamente reativos (hidroxila –  $\cdot\text{OH}$ , ânion radical superóxido –  $\cdot\text{O}_2^-$ , metanol –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). De acordo com Colodette e Martino (2015), os resíduos da lignina contendo grupos do tipo ácido mucônico são muito mais solúveis em álcali do que a lignina não oxidada original.

De acordo com Sixta et al. (2006), a comparação da relativa estabilidade e susceptibilidade de diferentes estruturas de compostos diméricos quando degradados pelo oxigênio é difícil devido às diferentes condições usadas. Em geral a taxa de oxidação nessas reações é altamente afetada por parâmetros do sistema tais como pH, temperatura, carga de oxigênio e carga de reagentes. De acordo com os autores Johansson e Ljunggren<sup>17</sup> (1990) e Northey<sup>18</sup> (2001) citados por Sixta et al. (2006), sob as condições alcalinas da deslignificação com oxigênio estruturas do tipo estilbeno são rapidamente degradadas, sendo a velocidade de reação do oxigênio com essas estruturas superior a 100 vezes mais rápida do que com estilbenos fenólicos e éteres vinílicos, os quais são degradados ao longo de suas duplas ligações.

Colodette e Martino (2015) destacam também que em condições de alta temperatura e pressão, o grupo fenólico da lignina é desprotonado, gerando o ânion fenolato, o qual fornece a densidade eletrônica requerida para iniciar a transferência de um elétron. De acordo com esses autores, o primeiro passo para a degradação oxidativa de unidades fenólicas da lignina é a abstração pelo oxigênio birradical ( $\cdot\text{O}_2\cdot$ ) de um elétron do ânion fenolato, convertendo-o em radical fenoxila e suas várias formas mesoméricas, ao passo que o oxigênio birradical é convertido em ânion radical superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), que pode ser protonado de modo a originar o radical hidroperóxido ( $\text{HOO}\cdot$ ). Os radicais superóxido e hidroperóxido são fortes oxidantes e

---

<sup>17</sup> JOHANSSON, E.; LJUNGGREN, S. The kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching. Part. 2: The reactivity of 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethoxy-stilbene and  $\beta$ -aryl ether structures. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 5, n. 3, p. 148-154, 1990 apud SIXTA, H.; SÜSS, H. U.; POTTHAST, A.; SCHWANNINGER, M.; KROTZCHECK, A. W. Pulp bleaching. In: SIXTA, H. (Ed.). **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 2, Chap. 7, p. 609-932.

<sup>18</sup> NORTHEY, R. A. A review of lignin model compound reactions under oxygen bleaching conditions. In: ARGYROPOULOS, D. S. **Oxidative Delignification Chemistry**. Washington: Oxford University Press, 2001. v. 1, Chap. 2, p. 44-60 apud SIXTA, H.; SÜSS, H. U.; POTTHAST, A.; SCHWANNINGER, M.; KROTZCHECK, A. W. Pulp bleaching. In: SIXTA, H. (Ed.). **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 2, Chap. 7, p. 609-932.

reagem mais rapidamente com as unidades de lignina que o oxigênio molecular, atacando-a nos locais de alta densidade eletrônica.

Como os processos de deslignificação com oxigênio foram conduzidos em diferentes condições, é muito provável que os 27 diferentes tratamentos tenham gerado diferentes estruturas às polpas que foram submetidas ao branqueamento, pois embora haja uma variabilidade natural e intrínseca a qualquer processo produtivo, diferentes resultados foram alcançados para as polpas submetidas a condições idênticas nos estágios ADP. Sendo assim, é aceitável assumir que a intensidade e a diversidade de reações entre o oxigênio e as espécies geradas durante este estágio com a polpa marrom foram bastante variadas, nos indicando que maiores investigações são necessárias para melhor compreender a influência da pré-O<sub>2</sub> sobre o branqueamento.

### 5.1.3 Branqueamentos realizados para os estudos estatísticos

Os resultados obtidos para as sequências referência e proposta estão resumidamente apresentados nas Tabelas 10 e 11. Esses resultados foram obtidos a partir de uma polpa kraft pré-deslignificada com oxigênio industrialmente produzida (número kappa 10,3, alvura 62,0%ISO e viscosidade de 26,3 cP).

Tabela 10 – Resultados médios obtidos ao longo da sequência de branqueamento referência a partir de uma polpa industrial kraft-O/O.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>A<sub>HT</sub>/D<sub>14,41</sub>*</b>	<b>(E+P)<sub>5,06</sub>*</b>	<b>D<sub>15,52</sub>*</b>
Número Kappa	-	3,69 (0,05)	2,79 (0,22)	-
Viscosidade	cP	21,15 (0,13)	18,50 (0,27)	17,84 (0,35)
Alvura	%ISO	71,97 (0,49)	81,97 (0,65)	89,54 (0,16)
Alvura Revertida	%ISO	-	-	87,23 (0,22)
Reversão de Alvura	%ISO	-	-	2,31 (0,15)
Consumo de Reagentes	%	100,00 (0,00)	71,26 (1,35)	99,14 (0,38)
pH Final	-	2,44 (0,03)	11,49 (0,13)	3,85 (0,11)
Rendimento	%	97,33 (0,53)	99,40 (0,23)	99,55 (0,36)

\* Os valores apresentados em subscripto representam as cargas de ClO<sub>2</sub><sup>\*</sup> (para os estágios A<sub>HT</sub>/D e D) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (para o estágio E+P) empregadas, em kg/t. Os números entre parênteses à frente das médias representam o desvio padrão amostral.

Tabela 11 – Resultados médios obtidos ao longo da sequência de branqueamento proposta a partir de uma polpa industrial kraft-O/O.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>A<sub>HT</sub></b>	<b>D<sub>20</sub>*</b>	<b>P<sub>6</sub>*</b>
Número Kappa	-	5,31 (0,26)	1,96 (0,26)	-
Viscosidade	cP	21,10 (0,91)	19,88 (0,62)	15,83 (0,74)
Alvura	%ISO	63,98 (0,16)	82,56 (0,62)	89,53 (0,20)
Alvura Revertida	%ISO	-	-	88,55 (0,14)
Reversão de Alvura	%ISO	-	-	0,98 (0,22)
Consumo de Reagentes	%	-	86,44 (6,11)	90,10 (3,49)
pH Final	-	2,87 (0,04)	5,24 (0,35)	11,78 (0,09)
Rendimento	%	98,25 (0,61)	98,38 (1,14)	98,77 (0,86)

\* Os valores apresentados em subscrito representam as cargas de ClO<sub>2</sub> (para o estágio D) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (para o estágio P) empregadas, em kg/t. Os números entre parênteses à frente das médias representam o desvio padrão amostral.

Inicialmente vale lembrar que as cargas de reagentes aplicados em cada um dos estágios da sequência referência foram adotadas nos estudos em laboratório para análise estatística com base em uma análise de *valores praticados na indústria* nos meses que se antecederam à realização desta etapa do estudo, e não nos *valores nominais* que planta industrial deveria trabalhar (conforme descrito nas subseções 4.2.1 e 4.2.2).

Para as cargas aplicadas na sequência proposta, no entanto, várias das variáveis de controle foram exploradas quando do desenvolvimento da mesma, com destaque para o pH do estágio intermediário D paralelamente à carga de dióxido de cloro aplicada, visando encontrar a menor carga necessária que fosse possível satisfazer os requisitos mínimos quanto à condição em que a polpa chegaria ao estágio final de peroxidação e, por meio deste, atingir as qualidades exigidas pelo mercado de polpa branqueada. Além disso, mais especificamente para as etapas iniciais deste trabalho em que uma parceria com uma indústria fora formada, algumas variações relacionadas ao tempo de retenção e da carga de peróxido de hidrogênio utilizada no estágio P foram feitas (como abordado na subseção 5.1.1), e baseados nestes resultados, a carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicada nos estudos estatísticos foi de 6 kg/t e o tempo de retenção do estágio de peroxidação de 75 minutos (Tabela 11).

Observando as Tabelas 10 e 11 podemos ver que o consumo de reagentes dos estágios de dioxidação das duas sequências foram bem diferentes. Enquanto para a sequência referência praticamente todo dióxido usado foi consumido, considerando tanto o estágio A<sub>HT</sub>/D quanto o estágio D final, para a sequência proposta há um considerável residual de dióxido ao fim do estágio D intermediário. Mesmo apresentando um desvio padrão elevado, é

notório que há um residual considerável de dióxido ao fim do estágio D da sequência ADP, indicando ser possível ainda diminuir a carga deste reagente ao longo desta sequência.

Como já discutido anteriormente na subseção 5.1.1, o emprego de um pH diferenciado para o estágio de dioxidação pode promover consideráveis ganhos quanto a economia deste reagente, bem como resultados satisfatórios com relação à alvura e preservação dos carboidratos. Ao longo dos estudos estatísticos, um melhor controle do pH das reações de cada estágio foi conseguido, permitindo assim que os resultados esperados para as sequências fossem alcançados.

A Figura 24 apresenta os resultados de número kappa após o segundo estágio das sequências, viscosidade, rendimento global (considerando os 3 estágios das sequências) alvura e alvura revertida para as polpas ao final de cada uma das sequências empregadas, de modo a compará-las estatisticamente.

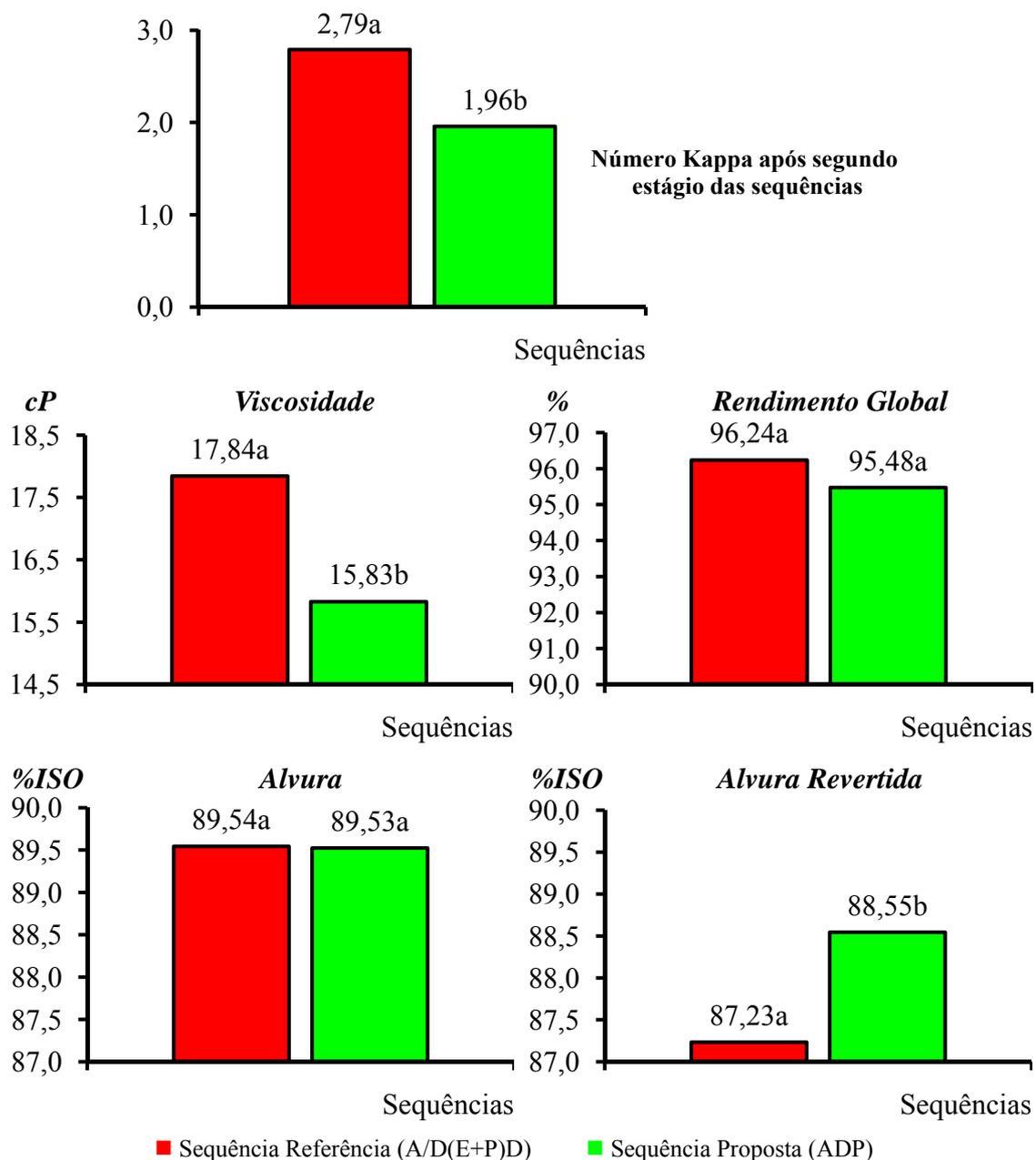
Como visto na Figura 24, o número kappa atingido por cada sequência ao chegar ao final de seu respectivo segundo estágio é diferente, denotando que a sequência proposta atinge um maior nível de deslignificação a partir de seus dois primeiros estágios, mesmo utilizando uma quantidade menor de oxidantes como cloro (cargas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{ClO}_2^*$  como  $\text{Cl}_2$ ). Se considerarmos a sequência proposta, até o segundo estágio utiliza-se apenas os 20 kg/t de dióxido como oxidante, enquanto que para a referência utiliza-se 14,41 kg/t de  $\text{ClO}_2^*$ , mais 5,06 kg/t de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (o que representa 10,57 kg de oxidante como  $\text{Cl}_2$ ), totalizando um montante de oxidantes de 24,98 kg/t.

Como reportado por outros autores e descrito nos estudos iniciais deste trabalho (seção 5.1.1), em geral sequências finalizadas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentam menores patamares de viscosidade se comparadas às sequências terminadas com  $\text{ClO}_2^*$ . Nos estudos estatísticos desenvolvidos neste trabalho esse comportamento também foi mostrado ao se comparar as duas sequências empregadas (diferentemente dos resultados inicialmente alcançados), sendo os valores de viscosidade finais para a sequência proposta (ADP) inferiores aos valores da sequência referência ( $A_{\text{HT}}/D(E+P)D$ ) (aproximadamente 11% menores).

Este resultado corrobora com o que a literatura diz a respeito da inferior seletividade do peróxido de hidrogênio em relação ao dióxido de cloro. Se forem comparados os resultados de viscosidade da sequência referência para os estudos iniciais (15,3 cP), com os resultados encontrados nos estudos estatísticos (17,84), vê-se seu relativo melhor desempenho quando o pH dos estágios foi melhor controlado. Comparando as sequências referência e proposta, entretanto, mesmo os resultados sendo estatisticamente diferentes, ambas as sequências alcançaram valores de viscosidade reportados na literatura para polpas de eucalipto

branqueadas por seqüências ECF (COLODETTE et al., 2005; MILANEZ; COLODETTE; CARVALHO, 2008; OLIVEIRA et al., 2006; PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007).

Figura 24 – Comparação de número kappa, viscosidade, rendimento global, alvura e alvura revertida para as seqüências referência e proposta.



Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% segundo o teste F da análise de variância.

Algo interessante a ser observado quanto à preservação dos carboidratos é que a seqüência proposta neste trabalho propicia um valor final de viscosidade plausível. De fato, a

um nível industrial o valor de viscosidade de 15,83 cP ao final de uma sequência de branqueamento de polpa de celulose destinada à produção de papel é totalmente aceitável.

Ainda na Figura 24, tem-se que ambas as sequências atingem um rendimento global elevado, como esperado para estágios de branqueamento utilizando dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio (COLODETTE et al., 2007a; COSTA et al., 2006). Importante notar também que uma eventual implementação da sequência proposta a nível industrial não alteraria significativamente, conforme os resultados observados no laboratório, a produtividade da planta de branqueamento.

Ainda a partir da Figura 24, podemos observar que ambas as sequências atingiram a alvura objetivo proposta neste trabalho ( $90 \pm 0,5\%$ ISO). Este resultado complementa as discussões abordadas na subseção 5.1.1, onde fora destacado a importância de se controlar de modo mais eficiente o pH de cada estágio. Como pode ser observado nas Tabelas 10 e 11, para os estudos estatísticos os pHs das reações foram melhor controlados para todas as repetições dos experimentos (o que fica denotado pelos baixos níveis de desvio padrão). Além disso, estes permaneceram próximos aos valores idealizados para a sequência proposta, e aos *valores praticados na indústria*, quando da realização destes estudos para a sequência referência.

As discussões abordadas na subseção 5.1.1 no que tange a um controle adequado dos processos de branqueamento e as questões defendidas por autores como Suess (2010), Milanez, Colodette e Carvalho (2008) e Jiang e Berry (2011) no que tange a controle de pH, tempo e temperatura, apóiam os resultados alcançados neste trabalho quanto ao alcance da alvura objetivo ao final do branqueamento.

De fato, vale ressaltar também que para o alcance de alvuras similares à sequência referência na sequência proposta utilizou-se aproximadamente 33% a menos de dióxido de cloro (20 kg/t em relação à 29,93 kg/t). Este resultado é muito significativo, dada a importância econômica que este reagente tem sobre os custos com produtos químicos utilizados no branqueamento (fato que será evidenciado na subseção 5.2). Inicialmente, utilizando-se dos valores de cargas de reagentes que a planta industrial nominalmente trabalhava, a economia de reagentes já se mostrava muito satisfatória e vislumbrava-se que o emprego da sequência ADP poderia trazer significativas economias. Com o estudo estatístico e realizando os branqueamentos baseados nas cargas que efetivamente haviam sido utilizadas na fábrica nos meses que antecederam este estudo, foi possível destacar que tal economia poderia ser ainda maior.

Quanto à reversão de alvura, é possível observar que o comportamento mostrado na Figura 24 apenas repete os resultados inicialmente alcançados neste trabalho, onde a sequência proposta apresenta significativo melhor desempenho (reversão de aproximadamente 1,0%ISO) em relação à sequência referência (reversão de aproximadamente 2,3%ISO).

No presente estudo fica evidente que a sequência de branqueamento ADP apresenta melhor estabilidade de alvura do que a sequência A/D(E+P)D, como já abordado na subseção 5.1.1. Como discutido anteriormente, tal efeito pode ser compreendido pelo fato de sequências finalizadas em peroxidação apresentarem melhor desempenho quanto à reversão de alvura do que sequências finalizadas em dioxidação. Entretanto, não foram realizados estudos ao longo deste trabalho no intuito de justificar o motivo pelo qual tal comportamento ocorre.

Na Figura 25 são apresentados os gráficos dos valores das variáveis obtidas para ambas sequências estudadas nesse trabalho (executadas no laboratório) em comparação aos dados da indústria (fornecidos por meio de *planilha eletrônica*) ao longo dos últimos meses de operação que antecederam o estudo estatístico. Utilizando-se os dados da fábrica foram calculados os intervalos de confiança para cada variável de interesse com coeficiente de confiança de 95%, sendo deste modo estabelecidos os limites superiores e inferiores de cada propriedade analisada (apresentados na forma de linhas tracejadas horizontais na Figura 25).

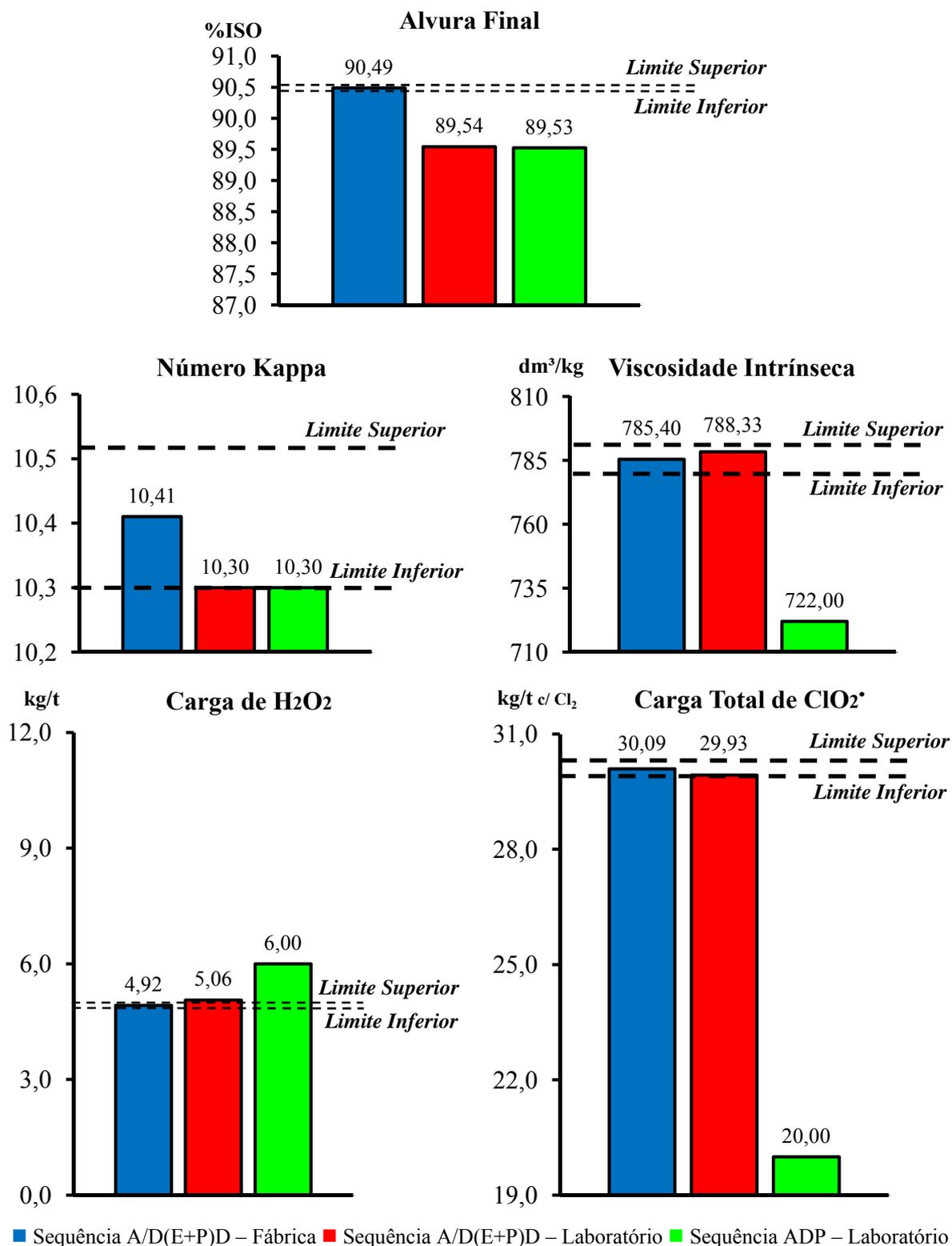
As informações utilizadas para o cálculo do intervalo de confiança referem-se aos *dados de 213 amostras fornecidos pela empresa parceira* deste trabalho, sendo os valores de laboratório calculados a partir das seis repetições realizadas para os estudos estatísticos.

Com relação à alvura dos estudos laboratoriais em relação à média e respectivos limites superior e inferior apresentados, tem-se que, tanto a sequência referência (A/D(E+P)D), quanto a sequência proposta (ADP), apresentaram-se abaixo do limite inferior estipulado com coeficiente de significância de 95%.

Uma vez que os limites superiores e inferiores foram estabelecidos a partir de uma grande amostra (213 amostras realizadas ao longo de vários meses), tem-se que os intervalos de confiança para cada característica analisada são bem restritivos, pois quanto maior a amostra, maior a tendência de estabilização dos parâmetros entorno da média.

Mesmo estando a alvura final das sequências reproduzidas em laboratório abaixo do limite inferior calculado, os valores médios obtidos (89,54%ISO para a sequência referência e 89,53%ISO para a sequência proposta) estão dentro do limite comumente praticado nas indústrias e estipulado como alvura objetivo deste trabalho ( $90 \pm 0,5\%$ ISO).

Figura 25 – Número kappa após a pré-O<sub>2</sub>, viscosidade intrínseca final, alvura final, carga de peróxido de hidrogênio e carga total de dióxido de cloro e seus respectivos intervalos de confiança.



\* As linhas tracejadas indicam os intervalos de confiança a um coeficiente de confiança de 95%.

Os resultados apresentados na Figura 25 indicam que o valor médio do número kappa na indústria após o estágio de deslignificação com oxigênio é de 10,41. Admitindo-se um intervalo de confiança com coeficiente de confiança de 95% o valor do limite inferior é de 10,30, enquanto que o limite superior é de 10,52. Como as duas sequências foram reproduzidas em laboratório a partir da mesma polpa pré-deslignificada com oxigênio, temos que o número kappa apresentado imediatamente antes ao início do branqueamento para ambas as sequências foi o mesmo. É interessante notar que a polpa utilizada nos estudos apresentou número kappa 10,30, estando portando dentro do limite estipulado com 95% de confiança.

Em termos de degradação dos carboidratos, os valores de viscosidade intrínseca apenas repetem o comportamento já observado nas análises de viscosidade segundo o método TAPPI T 230 om-99 (conforme observado na Figura 24), sendo o valor final de viscosidade intrínseca da polpa branqueada pela sequência ADP inferior ao valor final de viscosidade da polpa branqueada pela sequência A/D(E+P)D. Cabe aqui ressaltar que a viscosidade intrínseca final para polpa branqueada pela sequência referência esteve dentro do intervalo de confiança ao coeficiente de confiança de 95%, enquanto que a polpa branqueada pela sequência proposta esteve abaixo do limite inferior calculado.

Uma vez mais vale destacar que o valor final de viscosidade intrínseca para a sequência proposta (ADP) encontra-se em um patamar aceitável para polpas kraft de eucalipto branqueadas por processos ECF de acordo com o trabalho de vários autores (ANDRADE; COLODETTE; OLIVEIRA, 2013; CARVALHO; SILVA; COLODETTE, 2015; RABELO et al., 2009; SANTOS, 2005; SANTOS; SANSÍGOLO, 2007). Outro fato importante é que o valor final médio de viscosidade de 722 dm<sup>3</sup>/kg (atingido pela sequência proposta) está dentro de uma faixa de especificação técnica de qualidade da empresa parceira para polpa branqueada comercializada no mercado.

Quanto ao consumo dos reagentes peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro, pode-se ver que a sequência proposta utiliza-se de uma quantidade maior de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que o limite superior calculado pelo intervalo de confiança. Entretanto, paralelamente a este maior consumo de peróxido ocorre uma severa queda no consumo de ClO<sub>2</sub>, cujo custo é muito maior para a empresa parceira (como será mais claramente discutido na subseção 5.2).

O consumo de peróxido de hidrogênio para a sequência referência desenvolvida no laboratório foi ligeiramente maior que o limite superior calculado com dados da fábrica pelo fato de terem sido realizados os estudos em laboratório a partir de *valores médios* (que eram praticados na planta industrial) *calculados pela empresa parceira* quando do início dos estudos estatísticos, enquanto que o *cálculo dos intervalos de confiança* foi realizado a partir

de uma *planilha de dados* também fornecida pela empresa, porém em um momento posterior (quando do início dos estudos com redes neurais e intervalos de confiança). Para o consumo de dióxido, no entanto, o valor utilizado nos estudos em laboratório para a sequência referência esteve dentro dos limites calculados com base no intervalo de confiança desta variável, embora este também fora baseado nos *valores médios calculados pela empresa*.

Em termos de uma mesma base química, também é interessante ressaltar que o aumento na carga de peróxido (de aproximadamente 5 kg/t para 6 kg/t) para a sequência proposta em relação à sequência referência, representa um aumento equivalente a 1,96 kg de oxidante como  $\text{Cl}_2$ , o que é muito inferior à queda no consumo de dióxido proporcionada (a qual foi de aproximadamente 30 kg/t como  $\text{Cl}_2$  – sequência referência, para apenas 20 kg/t como  $\text{Cl}_2$  – sequência proposta) para o alcance de alvuras finais iguais.

Por fim, cabe ressaltar que os resultados apresentados na Figura 25, demonstram como as características das polpas produzidas em laboratório são similares às produzidas industrialmente, pois mesmo sendo replicados em apenas seis repetições, os resultados de laboratório da sequência A/D(E+P)D são muito parecidos com os resultados médios de meses de operação da indústria.

## 5.2 ESTUDO ECONÔMICO – ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA

Embora o processo de branqueamento de polpas de eucalipto por meio de sequências curtas possa atingir plenamente o teto da alvura comercialmente praticada (90%ISO), o processo em 3 estágios é sempre mais desafiador do que quando utilizando-se sequências maiores de quatro ou cinco estágios (COLODETTE; SANTOS, 2015). É certo que o sucesso quanto à adoção de plantas utilizando tecnologias de branqueamento de polpas de eucalipto por meio de sequências curtas no Brasil tem relação direta com o desenvolvimento dos estágios de hidrólise ácida a quente ( $A_{HT}$ ), dioxidação a quente ( $D_{HT}$ ) ou ainda da combinação destas duas tecnologias (A/D ou D/A) (GOMES et al., 2007; VENTORIM; COLODETTE; EIRAS, 2005; VENTORIM; COLODETTE; EIRAS, 2009).

A menor demanda de dióxido de cloro (EIRAS; COLODETTE, 2003) e a melhoria da estabilidade de alvura (EIRAS; COLODETTE, 2005) da polpa branqueada associadas à tecnologia de dioxidação a quente, tornaram possível eliminar o quarto estágio de branqueamento, comumente instalado nas fábricas convencionais. Contudo, a obtenção de altas alvuras, com uma sequência de três estágios requer muito cuidado na otimização dos

estágios, mesmo quando a sequência contempla um estágio  $D_{HT}$  (MILANEZ; COLODETTE; CARVALHO, 2008).

Neste trabalho, em particular, um dos objetivos consistiu em adaptar uma planta industrial, cuja sequência de branqueamento é a referência, à tecnologia de branqueamento ADP. Para esta fábrica em específico, a utilização desta nova sequência permitiria que um pequeno reator destinado a um processo de dioxidação deixe de ser utilizado (como elucidado na Figura 16). A inutilização de um reator *a priori* não proporciona ganho algum, pelo contrário, pode ser compreendida como depreciação de um capital. Entretanto, visando a implantação de novas linhas de fibras, substanciais quantias de capital de investimento poderão ser economizadas. Milagres et al. (2011), relatam que a instalação de uma planta moderna de branqueamento com cinco estágios (incluindo a etapa de oxigênio) de grande porte (produção de aproximadamente 3000 toneladas por dia) para polpa de eucalipto requer investimentos da ordem de 40-50 milhões de dólares.

Assim como qualquer atividade econômica industrial, a indústria de celulose requisita grande investimento de capital e requer alta produtividade para ser lucrativa. Deste modo qualquer investimento deve ser analisado dos pontos de vista financeiro (disponibilidade de recursos) e econômico (rentabilidade do investimento) e, para tanto, é necessário avaliar os riscos, assim como os possíveis benefícios tangíveis e intangíveis.

Para o cálculo do VPL no cenário 1, sob as variações A, B e C, foram utilizadas as informações apresentadas na Tabela 12. Como pode ser observado nesta tabela, a maioria das variáveis envolvidas no cálculo do VPL dos projetos foram mantidas constantes, sendo os projetos inicialmente analisados pela variação do valor de custo do dióxido de cloro e, por consequência, dos demais reagentes de branqueamento (como explicitado na subseção 4.2.10, todos os custos de reagentes foram baseados no valor do  $ClO_2$ ).

Esta primeira análise teve como intuito elucidar o impacto causado pelo preço dos reagentes de branqueamento sobre a rentabilidade de cada sequência utilizada. Como a principal mudança positiva promovida pela tecnologia de branqueamento ADP consiste na redução significativa da demanda de dióxido de cloro, a variação no preço deste reagente tem papel importante na análise econômica. A Figura 26 apresenta o cálculo do VPL para os cenários 1A, 1B e 1C, onde os preços do dióxido de cloro foram considerados R\$3,00, R\$6,00 e R\$9,00 por quilograma de reagente, respectivamente.

Tabela 12 – Informações utilizadas para o cálculo do Valor Presente Líquido sob os diversos cenários explorados.

Detalhamento dos Projetos	Valores		
	Referência	Patente	Unidade
Preço de venda celulose fibra curta branqueada	750,00 <sup>19</sup>		US\$/t
Preço de compra de madeira eucalipto	235,00 <sup>20</sup>		US\$/t
Consumo aproximado de madeira	1400		t/dia
Investimento estimado para modificações	0	1.200.000,00	R\$
Produção industrial aproximada	700		t/dia
Consumo aproximado de ClO <sub>2</sub> *	30	20	kg/t
Consumo aproximado de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	6	kg/t
Consumo aproximado de NaOH	8	16	kg/t
Consumo aproximado de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (branqueamento)	8,5	8	kg/t
Consumo aproximado de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (anteriormente ao processo de secagem)	0	2,5	kg/t
Custo relativo de NaOH em comparação a ClO <sub>2</sub> *	6		vezes menor
Custo relativo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em comparação a ClO <sub>2</sub> *	11		vezes menor
Custo relativo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em comparação a ClO <sub>2</sub> *	7,5		vezes menor
Valor de cálculo atribuído ao ClO <sub>2</sub> *	<i>Variações A, B e C</i>		R\$
Dias considerados para composição de um mês	30		Dias
Cotação do dólar americano	3,172 <sup>21</sup>		R\$

Analisando a Figura 26, a primeira tendência facilmente notada é que sob todos os cenários e horizontes inicialmente analisados, o projeto Patente apresenta-se vantajoso em

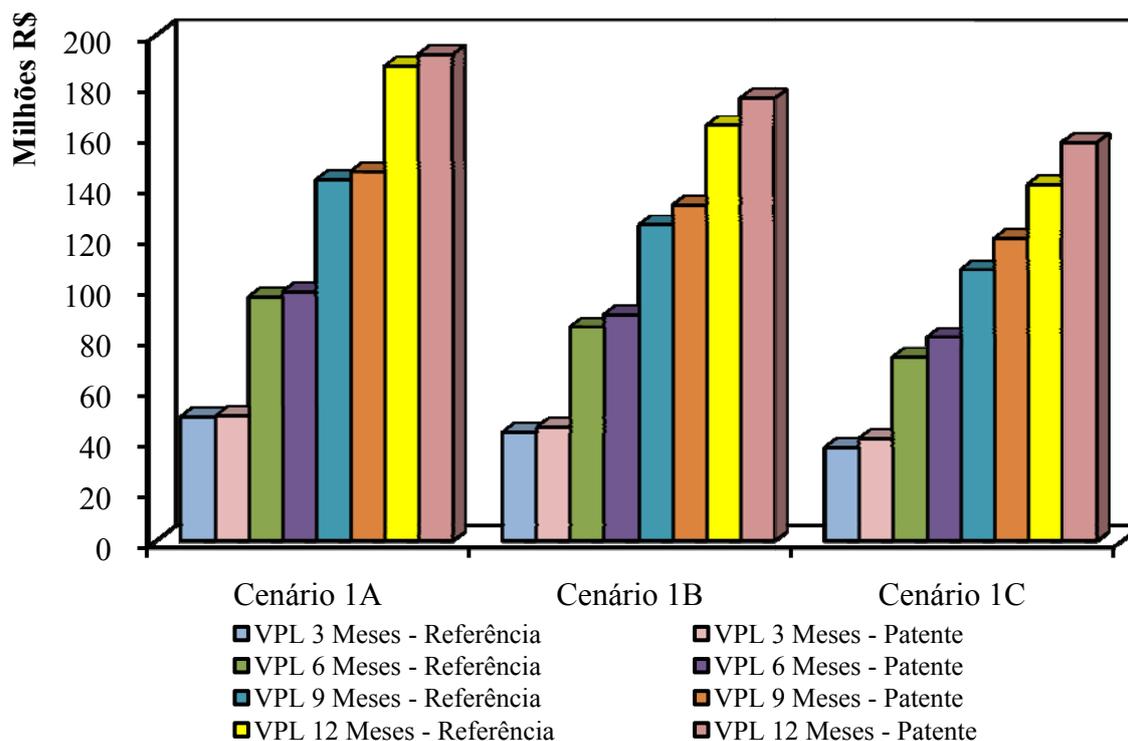
<sup>19</sup> O PAPEL. Indicadores de preços. **Preços das celuloses em dólares sobem em abril de 2017**. Abril, 2017. Disponível em: <[http://revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1493064265\\_4c9c6180c6cbab9f3991705b62047353\\_837075255.pdf](http://revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1493064265_4c9c6180c6cbab9f3991705b62047353_837075255.pdf)>. Acesso em: 03 maio 2017.

<sup>20</sup> BRADESCO. Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos. **Informações Setoriais: Papel e Celulose**. Abril, 2016. Disponível em: <[http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset\\_papel\\_e\\_celulose.pdf](http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf)>. Acesso em: 08 jun. 2016.

<sup>21</sup> Cotação de fechamento de 02 de maio de 2017. Fonte: Banco Central do Brasil. Disponível em: <<http://www4.bcb.gov.br/pec/taxas/batch/taxas.asp?id=txdolar>>. Acesso em 03 maio 2016.

comparação ao projeto Referência, se analisados sob as mesmas circunstâncias (cenários 1A, 1B e 1C) e horizontes (3, 6, 9 e 12 meses).

Figura 26 – VPL dos projetos Referência e Patente sob as condições exploradas para os cenários 1A, 1B e 1C com horizontes de 3, 6, 9 e 12 meses de operação.



Para levar em conta o valor do dinheiro no tempo, qualquer ferramenta da matemática financeira utiliza uma taxa de juros. Normalmente essa taxa de juros é a TMA, ou seja, é uma taxa mínima necessária pra que o investimento torne-se viável e tenha uma lucratividade mínima aceitável em comparação a uma aplicação num investimento de baixo risco (CASAROTTO FILHO; KOPITKE, 2007).

Para os cálculos desenvolvidos neste trabalho, foi utilizada como TMA a taxa SELIC (Sistema Especial de Liquidação e Custódia), que é a taxa básica de juros da economia controlada pelo Comitê de Política Monetária do Brasil (COPOM). A taxa SELIC serve de referência para a economia brasileira, sendo usada nos empréstimos feitos entre os bancos e também nas aplicações feitas por estas instituições bancárias em títulos públicos federais. (ARAÚJO JUNIOR, 2009; GASPAR, 2002).

O VPL apresentado pelos projetos denota quão rentável os mesmos são. A taxa SELIC utilizada foi 11,25% ao ano sendo a mesma considerada no cálculo de VPL, contudo, aqui deve-se destacar a diferença de valores obtidos sob o emprego das duas diferentes sequências.

Ao optar pelo investimento de R\$1.200.000,00 nas modificações necessárias para o uso da tecnologia ADP as expectativas são de que a empresa recupere os investimentos efetuados. Segundo os cálculos realizados, espera-se também que a empresa recupere o que teria auferido se esse capital tivesse sido aplicado no mercado financeiro a 11,25% ao ano e, ainda lhe sobrem, em valores monetários de hoje, a importância de R\$349.296,70, para um horizonte de apenas três meses e sob as premissas apontadas pelo cenário 1A. Se a análise aqui proposta se estender para horizontes de 6, 9 e 12 meses, naturalmente espera-se que com o bom andamento do projeto ganhos ainda mais significativos sejam obtidos. Para os cenários 1B e 1C a perspectiva de ganho também aumenta, já que mesmo tendo custos totais mais elevados, a economia com o reagente dióxido de cloro potencializa os ganhos com a sequência ADP.

Interessante notar que uma crítica com relação ao uso do VPL como ferramenta de auxílio à tomada de decisão é que, se empregada em horizontes maiores, esta pode gerar expectativas de fluxos de caixa futuro assumindo um cenário fixo durante a expectativa do tempo de vida do projeto sem nenhuma contingência (EVANGELISTA, 2006; GIACOMIN, 2008). Por outro lado, um período de três meses, em se tratando de análise de investimento, é um período muito curto e ainda assim o projeto apresenta-se muito atraente. Os valores obtidos nos cálculos de VPL, bem como outras informações referentes aos projetos, estão detalhados nas Tabelas B1 e B2, do Apêndice B.

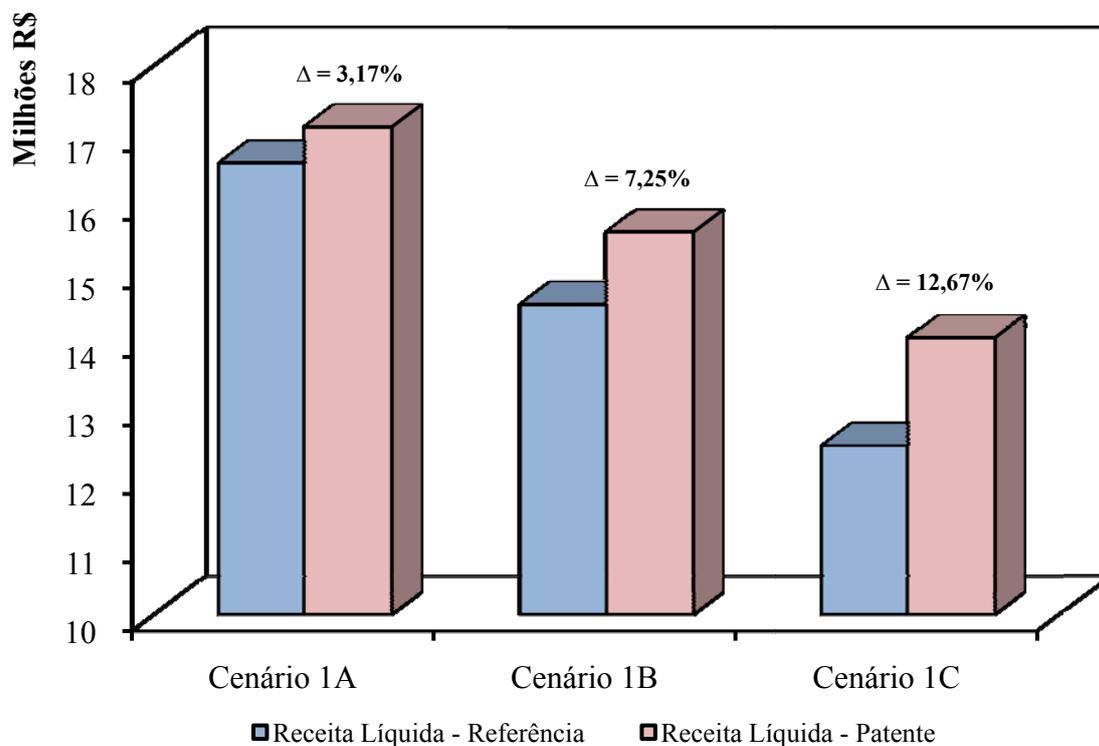
É importante destacar que o retorno esperado por empreender na tecnologia de branqueamento ADP é muito maior do que se o dinheiro necessário ao investimento fosse utilizado para aplicação no mercado financeiro à taxa de 11,25% ao ano (TMA=Taxa SELIC). A fim de melhor compreender tal diferença, caso o dinheiro fosse aplicado à taxa SELIC, após um ano o montante de R\$1.200.000,00 renderia R\$135.000,00 em juros (totalizando um montante de R\$1.335.000,00 em 12 meses).

Quando o resultado apresentado no cálculo do VPL para um projeto é positivo, normalmente aceita-se o projeto, pois neste caso apresenta-se com rentabilidade superior à taxa previamente estabelecida. Naturalmente para o caso de comparação de projetos, quanto maior for o VPL do projeto, mais atrativo ele será. Sendo assim, pode-se observar que implementar a tecnologia de branqueamento ADP (projeto Patente) é mais atraente do que manter a indústria como atualmente está (projeto Referência).

Outra maneira de observar a diferença entre o funcionamento da indústria atual e após uma eventual mudança e implementação da sequência ADP é através da receita líquida

mensal que cada sequência proporcionaria mediante os cenários explorados, onde os custos com reagentes de branqueamento podem ser menores ou maiores (Figura 27).

Figura 27 – Receita líquida mensal sob as circunstâncias admitidas nos cenários 1A, 1B e 1C.



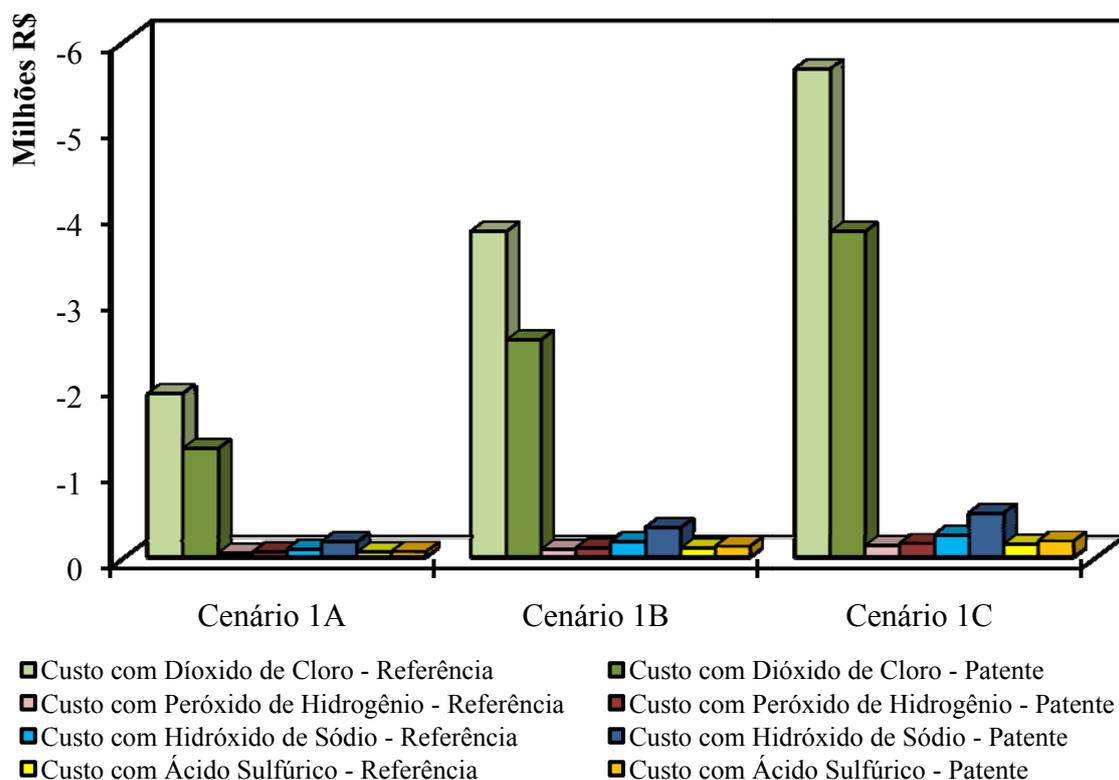
Obviamente, à medida que os custos com reagentes são maiores (cenário 1C), menores são as receitas líquidas. Novamente fica denotado o significativo aumento de lucros proporcionados pelo emprego da tecnologia de branqueamento ADP. Se comparados cenário por cenário, observa-se que embora os custos com reagentes aumentem (cenário 1C) e a receita líquida diminua para ambos os projetos, a diferença entre eles torna-se maior.

Em números, temos para o cenário 1A uma receita líquida mensal de R\$16.586.678,18 para o caso da indústria ser mantida no Projeto Referência e R\$17.112.823,64 caso a indústria passe a empregar a tecnologia ADP em sua planta de branqueamento, totalizando uma diferença mensal de R\$526.145,46, o que representa um aumento de 3,17% na receita líquida. No cenário 1B, a diferença aumenta, sendo a receita líquida sob o Projeto Referência de R\$14.521.996,36 e sob o Projeto Patente de R\$15.574.287,27, chegando a R\$1.052.290,91 (aumento de 7,25% na receita líquida). Ao se analisar a terceira variação de cenário, maior ainda é a diferença. Neste cenário a empresa atualmente conseguiria uma receita mensal líquida de R\$12.457.314,55, ao passo que ao utilizar do branqueamento ADP teria uma

receita líquida mensal de R\$14.035.750,91, totalizando uma diferença de R\$1.578.436,36, ou seja, um aumento da receita líquida em 12,67%.

A constatação do comportamento acima descrito mostra que, mesmo diante de situações adversas, com o aumento de custos devido a reagentes de branqueamento, o emprego da tecnologia de branqueamento ADP é muito atrativo. A Figura 28 apresenta um gráfico que demonstra quais seriam os gastos com dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^*$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mediante os valores admitidos nos cenários 1A, 1B e 1C.

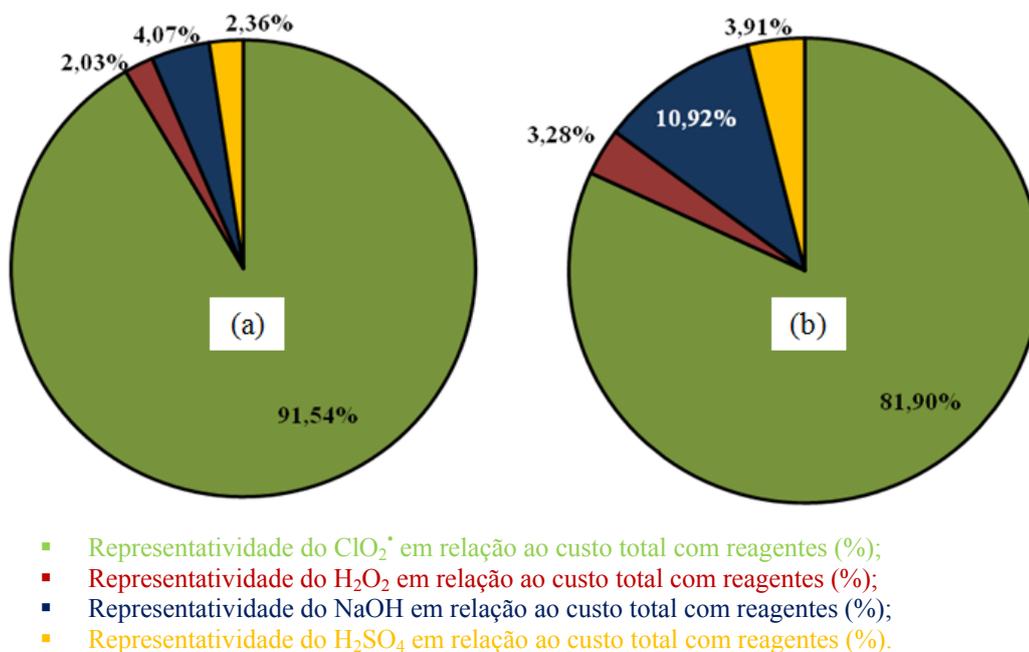
Figura 28 – Custos mensais com  $\text{ClO}_2^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para as variações do Cenário 1 sob as condições empregadas nos projetos Referência e Patente.



Novamente torna-se óbvio que ao passo que o dióxido de cloro apresenta maiores valores, maiores são os gastos com os reagentes (valores dos demais reagentes foram calculados proporcionalmente ao  $\text{ClO}_2^*$ ). O importante de se notar na Figura 28 é quão representativo é o gasto com dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2^*$ ). Do custo total com esses 4 reagentes de branqueamento, o gasto com dióxido representa 91,54% e 81,90% para as sequências referência e proposta, respectivamente (Figura 29a e 29b). Este é sem dúvida o principal

trunfo da tecnologia ADP, que notoriamente proporciona significativa economia no uso desse importante reagente químico.

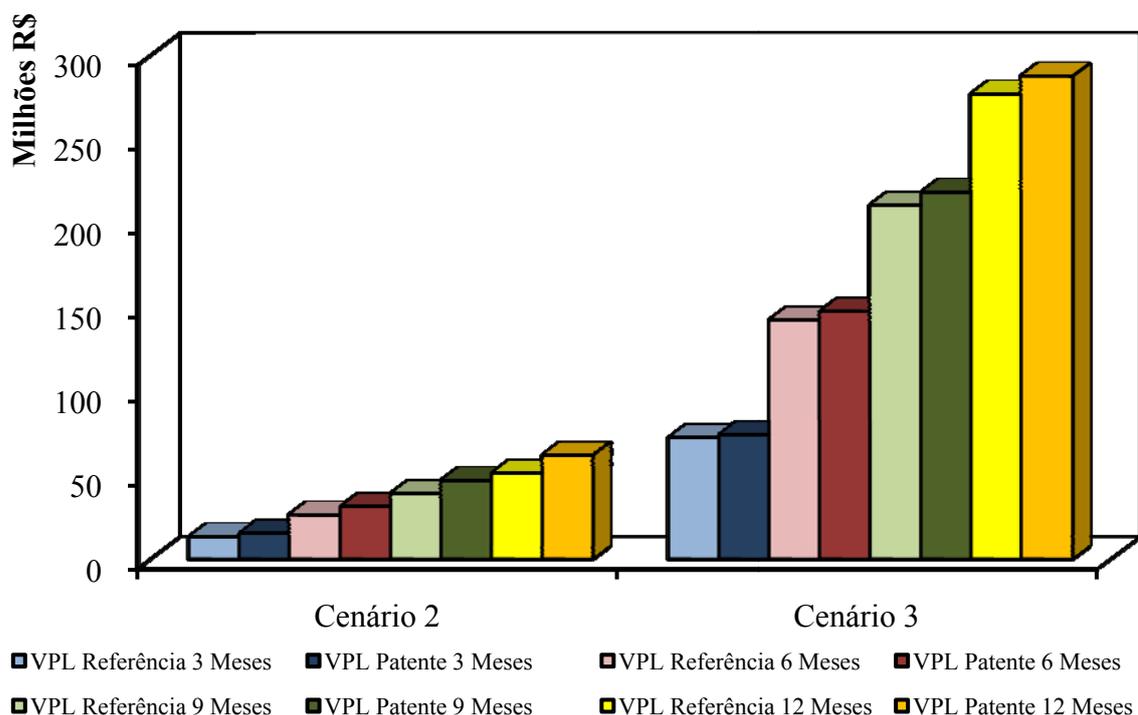
Figura 29 – Representatividade de cada produto químico nos custos com reagentes de branqueamento para o Projeto Referência (a) e para o Projeto Patente (b).



A Figura 30 apresenta os valores de VPL obtidos para os projetos sob as circunstâncias exploradas de acordo com os cenários 2 e 3. As condições gerais consideradas para o cenário 2 são as mesmas apresentadas na Tabela 12, diferindo-se em dois itens: o custo do dióxido de cloro foi fixado no valor médio atribuído (R\$6,00/kg de ClO<sub>2</sub>\*) e, o valor de venda de celulose de fibra curta branqueada considerado foi de US\$600,00/tonelada. Semelhantemente, para o cenário 3 o custo com dióxido de cloro também fora mantido constante a um preço médio (R\$6,00/kg de ClO<sub>2</sub>\*), ao passo que o preço da venda da tonelada de celulose foi extrapolada para US\$900,00.

O intuito do emprego dos cenários 2 e 3 foi demonstrar o comportamento econômico-financeiro da fábrica sob os Projetos Referência e Patente diante de flutuações de mercado, principalmente sob situações adversas (cenário 2). Como boa parte da produção de celulose brasileira é exportada (o que não é diferente para a empresa parceira neste estudo), essa variabilidade nos valores de mercado praticados é bastante comum. Principalmente porque estão associadas às flutuações de mercado, as empresas brasileiras de perfil exportador têm de tomar cuidados extras devido à flutuação do câmbio entre as moedas dólar e real.

Figura 30 – VPL dos cenários 2 e 3 para os projetos Referência e Patente.



Como pode ser notado na Figura 30, para uma situação de mercado favorável ao comércio de celulose a elevados valores, é possível vislumbrar rentabilidades realmente altas para a atividade aqui estudada. Rentabilidades altas são esperadas para empresas cujo maciço investimento de capital são requeridos, como para o caso de indústrias da área de celulose. O fato mais interessante a se destacar na Figura 30 é que, mesmo sob circunstâncias adversas, a atividade econômica de produção de celulose branqueada é ainda muito lucrativa, sendo esta lucratividade superior quando o branqueamento ADP é utilizado.

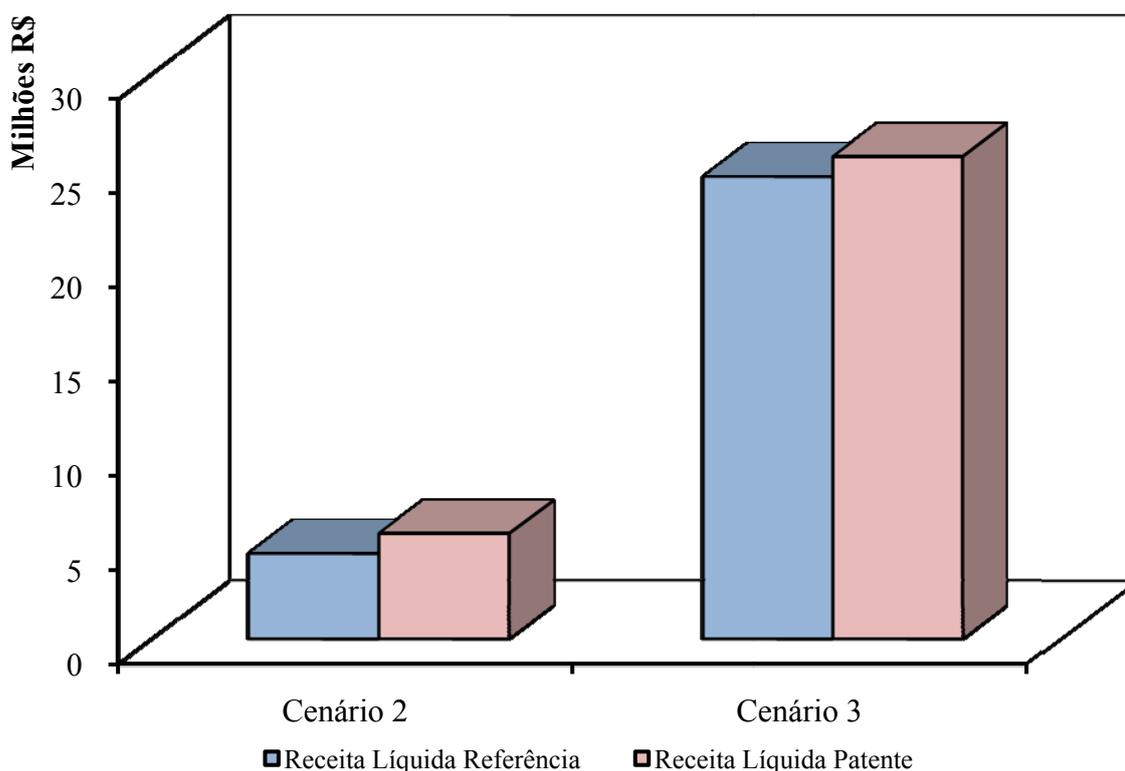
A Figura 31 apresenta as receitas líquidas esperadas para os cenários 2 e 3. Patamares bem diferentes são apresentados uma vez que situações extremas quanto ao valor de mercado da venda da celulose foram estudadas (600,00 US\$/t para o cenário 2 e 900,00 US\$/t para o cenário 3).

Os resultados mostram que estando os valores praticados para a venda de celulose dentro dos limites explorados neste trabalho, rentabilidades mais que satisfatórias para o empreendimento Tecnologia de Branqueamento ADP são possíveis de serem obtidas, mesmo sob circunstâncias adversas. Assim, o investimento inicial estimado em R\$1.200.000,00 pode ser considerado pequeno diante das possibilidades de retorno aqui apresentadas.

Conforme apresentado na subseção 5.1, o branqueamento por meio da sequência ADP proporciona maior estabilidade de alvura. Deste modo é necessário aqui mencionar a

importância de tal estabilidade, principalmente quando avaliada a balança comercial brasileira no que tange à exportação de celulose. O processo de exportação de celulose se dá principalmente por meio marítimo, situação essa que favorece a reversão de alvura devido às possíveis intempéries a que uma carga é submetida ao longo do processo de transporte, que em muitos casos pode ultrapassar meses.

Figura 31 – Receita líquida mensal sob as circunstâncias admitidas nos cenários 2 e 3.



Não é possível prever quantos containeres eventualmente podem ter sua carga desclassificada em função da reversão de alvura, entretanto, fica claro por meio dos estudos desenvolvidos, que essa possibilidade diminui sensivelmente quando é adotada uma sequência que termine em estágio final de peroxidação, como no caso da tecnologia de branqueamento ADP, o que torna o produto advindo desta tecnologia ainda mais interessante.

A fim de melhor avaliar a potencialidade econômica do projeto proposto, outra ferramenta de auxílio à tomada de decisão foi também utilizada: o tempo de recuperação de capital (*Payback*). O *Payback* é uma das maneiras mais práticas para avaliar os riscos e as possibilidades envolvendo a implementação de novos projetos. Através deste método é possível estabelecer em condições normais de operação qual seria o tempo de retorno de investimento para a mudança proposta.

As informações utilizadas para realizar o cálculo do *Payback* estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de cálculo utilizados na obtenção do tempo de recuperação de capital (*Payback*) para a implementação do projeto Patente.

<b>Dados Projeto</b>	<b>Descrição</b>
-R\$ 1.200.000,00	Investimento inicial
-R\$ 1.043.588,00	Custo diário com madeira
-R\$ 126.000,00	Custo diário com dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> *)
-R\$ 5.040,00	Custo diário com peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
-R\$ 16.800,00	Custo diário com hidróxido de sódio (NaOH)
-R\$ 4.581,82	Custo diário com ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
-R\$ 1.431,82	Custo diário com ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) - secagem
-R\$ 1.197.441,64	Custo diário total
R\$ 1.332.240,00	Receita diária com a venda de celulose branqueada
-R\$ 1.200.000,00	Investimento inicial
R\$ 134.798,36	Receita líquida diária
<b>8,90 <i>Payback</i> (dias)</b>	

No cálculo do *Payback* foram consideradas as seguintes peculiaridades: os custos com reagentes foram os mais altos estabelecidos neste trabalho (quilograma do dióxido de cloro a R\$9,00), assim como o menor valor de mercado na venda de celulose (tonelada de celulose branqueada a US\$600,00). A Tabela 13 apresenta resumidamente os cálculos utilizados para se obter o tempo de recuperação de capital.

Como pode ser notado pelos resultados apresentados na Tabela 13, novamente pode-se afirmar que o investimento inicial de R\$1.200.000,00 é pouco significativo diante do tempo necessário para que o retorno do investimento seja alcançado. Considerando que o projeto ADP seja implementado sem maiores problemas, em menos de 9 dias de pleno funcionamento o investimento seria recuperado.

## 6 CONCLUSÃO

A admissão de um novo processo de branqueamento por parte de uma indústria de celulose requer uma série de estudos que vão além daqueles meramente técnicos. A partir deste estudo foi possível concluir que a sequência proposta, descrita pela tecnologia de branqueamento ADP, produz polpa branqueada de qualidade similar à polpa branqueada pela sequência referência (A/D(E+P)D).

Com relação ao alcance da alvura, neste trabalho foi demonstrado que é possível obter polpas de elevadas alvuras a partir da tecnologia de branqueamento ADP utilizando-se polpa de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio. Destaca-se que a sequência proposta nesse trabalho apresentou significativa menor demanda de dióxido de cloro (redução de 33%) para alcance de patamares de alvura iguais aos obtidos pela sequência referência.

A partir dos resultados obtidos também foi possível verificar que, quando branqueada pela sequência ADP, a polpa produzida apresenta um significativo aumento da estabilidade de alvura. A polpa branqueada pela sequência A/D(E+P)D apresentou reversão de alvura de 2,31 ( $\pm 0,15$ ) %ISO, enquanto que a polpa branqueada pela sequência ADP apresentou reversão de 0,98 ( $\pm 0,22$ ) %ISO.

Quanto à preservação dos carboidratos foi observado que a polpa branqueada pela sequência proposta apresenta pior desempenho se comparada à sequência referência, entretanto, o valor de viscosidade ao final da sequência ADP encontra-se ainda em um patamar aceitável para polpas de fibra curta branqueadas e destinadas à produção de papel.

No que tange ao processo de deslignificação com oxigênio, os resultados demonstraram que existe um indício de um valor mínimo de alvura necessário após este estágio de aproximadamente 55%ISO para o alcance da alvura objetivo ao final do processo de branqueamento. Entretanto, estudos complementares devem ser realizados para melhor compreender a influência que a pré-O<sub>2</sub> desempenha sobre o processo de branqueamento através da sequência ADP.

Sob o ponto de vista econômico, os estudos de Valor Presente Líquido (VPL) e tempo de recuperação de capital (*Payback*) permitiram concluir que esta nova tecnologia de branqueamento em três estágios é completamente viável de ser implementada em escala industrial. Mesmo diante do cenário mais adverso estudado, o emprego da sequência ADP pode proporcionar uma receita líquida diária de R\$ 134.798,36, sendo o tempo de recuperação de capital inferior a nove dias de pleno funcionamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AKIM, L. G.; COLODETTE, J. L.; ARGYROPOULOS, D. S. Factors limiting oxygen delignification of kraft pulp. **Canadian Journal of Chemistry**, [Ottawa], v. 79, n. 2, p. 201-210, 2001.

ALLIANCE FOR ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY. **Trends in world bleached chemical pulp production: 1990-2010**. AET International Survey, [S. l.]: AET, 2010. Disponível em: <[http://www.aet.org/science\\_of\\_ecf/eco\\_risk/2010\\_pulp.html](http://www.aet.org/science_of_ecf/eco_risk/2010_pulp.html)>. Acesso em: 11 abr. 2016.

ALMEIDA, G. S. **Metodologia para avaliação econômica de unidades resfriadoras de líquidos por ciclos de compressão e absorção**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

ANDERSON, J. R.; AMINI, B. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Hydrogen peroxide bleaching. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. (Eds.). **Pulp bleaching: Principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996, Chap. 10, p. 413-436.

ANDRADE; M. F.; COLODETTE, J. L.; BATALHA, L. A. R. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Extração alcalina convencional e oxidativa. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, 2015, cap. 5, p. 437-460.

ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L. Influência do último estágio de branqueamento ECF, na branqueabilidade, no refino e nas propriedades da polpa. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 135-146, 2010.

ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, F. L. Evaluation of bleachability on pine and eucalyptus kraft pulps. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, p. 433-439, 2013.

ANDRADE, R. **Análise econômica para substituição de equipamento em uma empresa de transporte marítimo**. 2014. 42 f. Trabalho de Graduação (Tecnologia em Gestão Empresarial) – Faculdade de Tecnologia de São Sebastião, São Sebastião, 2014.

ANDRITZ-AHLSTROM INC. (FINLAND). Kaj O. Henricson. **Acid treatment of pulp at high temperature in connection with bleaching**. US 20010020521 A1, 13 Sep. 2001.

ARAÚJO JUNIOR, J. B. **Modelagem do processo de análise fundamentalista de uma empresa com utilização de vetores autoregressivos**. 2009. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Contábeis) – Universidade de Brasília, Universidade Federal da Paraíba, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasília, 2009.

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

ASGARI, F.; ARGYROPOULOS, D. S. Fundamentals of oxygen delignification. Part II. Functional group formation/elimination in residual kraft lignin. **Canadian Journal of Chemistry**, [Ottawa ], v. 76, n. 11, p. 1606-1615, 1998.

ASSAF NETO, A.; LIMA, F. G. **Curso de administração financeira**. 3. ed. São Paulo: Atlas, 2014. 856 p.

ASSAF NETO, A. Os métodos quantitativos de análise de investimentos. **Caderno de Estudos**, São Paulo, n. 6, p. 01-16, out. 1992. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-92511992000300001&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-92511992000300001&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 10 jun. 2016.

ASSEF, R. **Guia prático de administração financeira: pequenas e médias empresas**. 2. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2003. 153 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Conjuntura Bracelpa**. 64. ed. São Paulo: BRACELPA, mar. 2014. 5 p.

BALMANN, A.; MÜßHOFF, O. Real options and competition: the impact of depreciation and reinvestment. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE ON REAL OPTIONS, 6, 2002, Paphos. **Anais...** Paphos: [s. n.], 2002. Disponível em: <<http://www.realloptions.org/papers2002/BalmanROCompetition.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

BARBIERI, J. C.; ÁLVARES, A. C. T.; MACHLINE, C. Taxa interna de retorno: controvérsias e interpretações. **GEPROS**, [Bauru], vol. 5, p. 131-142, out.-dez. 2007. Disponível em: <<http://revista.feb.unesp.br/index.php/gepros/article/view/184/133>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

BARNA, J.; SALVADOR, E.; PEREIRA, E. R.; COLODETTE, J. L. Branqueamento com peróxido pressurizado e perácidos: uma alternativa para processos ECF e TCF. **O Papel**, São Paulo, v. 57, p. 69-77, 1996.

BARROCA, M. J. M. C.; MARQUES, P. J. T. S.; SECO, I. M.; CASTRO, J. A. A. M. Selectivity studies of oxygen and chlorine dioxide in the pre-delignification stages of a hardwood pulp bleaching plant, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [Washington], v. 40, p. 5680-5685, 2001.

BARROCA, M. J. M. C.; SIMÕES, R. M. S.; CASTRO, J. A. A. Effect of carry-over on the kinetics of chlorine dioxide delignification of an unbleached hardwood kraft pulp. **Appita Journal**, [Carlton], v. 54, n. 2, p. 60-64, 2002.

BATALHA, L. R.; COLODETTE, J. L.; ANDRADE, M. F.; MOUNTEER, A. H. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Deslignificação e branqueamento com dióxido de cloro. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015, cap. 3, p. 353-405.

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

BERRY, R. Section VIII: Pulp bleaching and the environment. Dioxins and furans in effluents, pulp, and solid waste. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. (Eds.) **Pulp bleaching**: Principles and practice. Atlanta: Tappi Press, 1996b, Chap. 3, p. 801-820.

BIERMANN, C. J. Pulp bleaching. In: BIERMANN, C. J. (Ed.). **Handbook of pulping and papermaking**. San Diego: Elsevier Science & Technology Books, 1996, Chap. 5, p. 123-136.

BORGERT, A.; HUNTTEMANN, E. S.; SCHULTZ, C. A. Custo anual uniforme equivalente (CAUE) aplicado à avaliação de veículos populares. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 26, 2006, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Associação Brasileira de Engenharia de Produção, 2006. Disponível em: <[http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2006\\_tr510342\\_7595.pdf](http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2006_tr510342_7595.pdf)>. Acesso em: 16 mar. 2016.

BOUCHARD, J.; WANG, J.; BERRY, R. MgSO<sub>4</sub> vs. Mg(OH)<sub>2</sub> as a cellulose protector in oxygen delignification. **Holzforschung**, Berlin, v. 65, n. 3, p.295-301, 2011.

CANDIAN, F. J. **Planejamento da expansão de sistemas elétricos de distribuição considerando fatores de riscos em análise econômica.** 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia do Câmpus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.

CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Estudo da relação entre condições de polpação e propriedades físico-mecânicas do papel. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 39, n. 3, p.575-584, 2015.

CARVALHO, M. G. V. S.; CARVALHO, N. M. V.; LOUREIRO, P. E. G. Performance of a final hydrogen peroxide stage in the ECF bleaching of Eucalypt D<sub>0</sub>E<sub>OP</sub>D<sub>1</sub> kraft pulps. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 7, n. 8, ago. P. 8-13, 2008. Disponível em: <[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/19\\_ECF%20bleaching.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/19_ECF%20bleaching.pdf)>. Acesso em: 24 mar. 2017.

CARVALHO, M. G. V. S.; LOUREIRO, P. E. G.; EVTUGUIN, D. V. The role of xylan on the brightness gain and stability of eucalypt bleached pulp in relation to the final bleaching stage. In: ABTCP INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS, 45, IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH, 7, 2012, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, 2012.

CASAROTTO FILHO, N.; KOPITCKE, B. H. **Análise de investimentos: matemática financeira, engenharia econômica, tomada de decisão, estratégia empresarial.** 10. ed. São Paulo: Atlas, 2007, 458 p.

COLODETTE, J. L.; GOMES, C. M.; RABELO, M.; EIRAS, K. M. M. Progress in eucalyptus kraft pulp. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 2, 2005, Concepción, Chile. **Proceedings...** Concepción: [s. n.], 2005. Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/icep02/jorge\\_colodette.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/icep02/jorge_colodette.pdf)>. Acesso em: 25 maio 2016.

COLODETTE, J. L.; GOMES, C. M.; RABELO, 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, v. 67, n. 9, p. 88-111, 2006.

COLODETTE, J. L.; GOMES, C. M.; RABELO, M. S.; EIRAS, K. M. M.; GOMES, A. F.; OLIVEIRA, K. D. Eucalyptus kraft pulp bleaching: state-of-art and new developments. **Tappi Journal**, Atlanta, p. 18A-18M, 2008.

COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado.** Viçosa: UFV, 2015a. 816 p.

COLODETTE, J. L.; GOMES, V. J. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Estágio ácido para remoção de ácidos hexenurônicos. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015b, cap. 2, p. 313-352.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; LONGUE JÚNIOR, D.; PEDRAZZI, C. Effect of pulp delignification degree on fiber line performance and bleaching effluent load. **BioResources**, [Raleigh], v. 2, n. 2, p. 223-234, 2007a.

COLODETTE, J. L.; HENRICSON, K. O. The hot acid stage for hexenuronic acid removal. In: HART, P. W.; RUDIE, A. W. (Eds.). **The bleaching of pulp**. 5th ed., Norcross: Tappi Press, 2012, Chap. 5, p. 103-146.

COLODETTE, J. L.; LONGUE JÚNIOR, D.; PEDRAZZI, C.; COLODETE, L. C.; GOMIDE, J. L.; GOMES, C. M. The true importance of oxygen delignification for eucalyptus kraft pulps. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 3, 2007b, Belo Horizonte. **Proceedings...** Belo Horizonte: [s. n.], 2007b. Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/icep03/10\\_Colodette\\_Langue\\_Pedrazzi\\_Colodete\\_Gomide\\_Gomes.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/icep03/10_Colodette_Langue_Pedrazzi_Colodete_Gomide_Gomes.pdf)>. Acesso em: 22 jun. 2016.

COLODETTE, J. L.; MARTINO, D. C. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Deslignificação com oxigênio. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015, cap. 1, p. 267-312.

COLODETTE, J. L.; SANTOS, V. L. S. Seção III: Princípios gerais do branqueamento. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015. p. 173-202.

CONCEIÇÃO, E. S. **Análise de viabilidade econômico-financeira da implantação de um hotel em Bagé**. 2012. 43 f. Monografia (Especialização em Finanças) – Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; FOELKEL, C. E. B. Produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 30, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1997. p. 115-125. Disponível: <<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1997.%20Polpa%20sol%FAvel%20TCF%20de%20eucalipto.pdf>>. Acesso em: 8 abr. 2016.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.; LANDIM, A.; SILVA, C. M.; CARVALHO, A. M. M. L. Nova tecnologia de branqueamento de celulose adaptada ao fechamento do circuito de água. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 1, p.129-139, 2006.

COSTA, M. M.; FONSECA, M. J. O.; PIMENTA, D. L.; COLODETTE, J. L. Branqueamento ECF de baixo investimento para a produção de 1 milhão adt/ano na CENIBRA. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EM CELULOSA Y PAPEL, 2000, Iguazu. **Proceedings...** Iguazu: CIADICYP, 2000.

COSTA, M. M. **Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade de polpa kraft-O<sub>2</sub> de eucalipto**. 2001. 182 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

COSTA, M. M.; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C.A; LEPORINI FILHO, C. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueada de *Eucalyptus* spp. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 2003, Viçosa. **Proceedings...** Viçosa: UFV, 2003. Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/icep01/marcelo\\_costa.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/icep01/marcelo_costa.pdf)>. Acesso em: 23 maio 2016.

COSTA, M. M.; SANTOS, C. A.; GARCÍA, J. C.; BARBERÀ, L.; VILASECA, F.; PÈLACH, M. A.; MUTJÉ P.; COLODETTE, J. L. Low environmental impact bleaching sequences for attaining high brightness level with eucalyptus spp pulp. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 11-22, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322009000100002&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322009000100002&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 17 jun. 2016.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Branqueamento de pastas celulósicas**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, IPT, 1978. n. 3, 66 p.

DANILAS, R. M. Branqueamento de Pastas Celulósicas. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, IPT, 1988. v. 1. Cap. IX, p. 427-512.

DAVIES, D.; DIETZ, T.; SUESS, H. U. A comparison of options to improve brightness stability of chemical pulp. **Pulp & Paper Canada**, [Toronto], v. 110, n. 8, p. T142-T148, 2009.

DESHWAL, B. R.; LEE, H. K. Kinetics and mechanism of chloride based chlorine dioxide generation process from acidic chlorate. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. B108, p. 173-182, 2004.

DE SOUZA, I. J.; BOUCHARD, J., MÉTHOT, M., BERRY, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Carbohydrates in Oxygen Delignification. Part I: Changes in Cellulose Crystallinity. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 28, n. 5, p. 167-170, 2002.

DUARTE, C. L. G.; ALMEIDA, S. F.; ALMEIDA, P. L. P.; ROCHA, J. S. Método do custo anual uniforme equivalente como ferramenta para a substituição de frota. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 27, 2007, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Associação Brasileira de Engenharia de Produção, 2007. Disponível em: <[http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2007\\_TR590444\\_0097.pdf](http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2007_TR590444_0097.pdf)>. Acesso em: 16 mar. 2016.

EHRlich, P. J.; MORAES, E. A. **Engenharia econômica: avaliação e seleção de projetos de investimento**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2014. 177 p.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Estudo das causas de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 4, p. 354-368, 2005.

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

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. Investigation of eucalyptus kraft pulp brightness stability. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 31, n. 1, p. 13-18, 2005.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L.; SILVA, V. L. The role of bound chlorine in the brightness reversion of bleached hardwood kraft pulp. **Química Nova**, [São Paulo], v. 32, n. 1, p. 51-55, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n1/v32n1a10.pdf>>. Acesso em: 08 abr. 2016.

EIRAS, K. M. M.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L. Efeito do conteúdo de lignina lixiviável e de ácidos hexenurônicos da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 2002. [Campinas], **Anais...** [Campinas], 2002, 12p.

EKA NOBEL AB (United States of America). Maria Norell. **Process for the production of chlorine dioxide**. US 4938943A, 10 Oct. 1989, 3 July 1990.

ESTATCAMP. Action Stat, versão 3.1. [S. l.]: Estatcamp Consultoria Estatística em Qualidade, 2016. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/content/download-action>>. Acesso em: 19 jan. 2017.

EVANGELISTA, M. L. S. **Estudo comparativo de análise de investimentos em projetos entre o método VPL e o de opções reais: o caso cooperativa de crédito - Sicredi Noroeste**. 2006. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006. Disponível em:

<<http://bertolo.pro.br/matematica/Tese%20de%20Doutorado%20UFSC.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2016.

FALCONER, L.; MCGRANN, J. M.; PARKER, J.; JONES, R. Analyzing replacement stock alternatives. **Texas AgriLife Extension Service**. The Texas A&M University System. June, [2008]. Disponível em:

<[http://oaktrust.library.tamu.edu/bitstream/handle/1969.1/87863/pdf\\_992.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://oaktrust.library.tamu.edu/bitstream/handle/1969.1/87863/pdf_992.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>. Acesso em: 15 mar. 2016.

FONSECA, Y. D.; BRUNI, A. L. Técnicas de avaliação de investimentos: uma breve revisão da literatura. **Cadernos de Análise Regional**, [Salvador], v. 1, p. 40-54, 2003. Disponível em: <[http://www.infinitaweb.com.br/albruni/artigos/a0303\\_CAR\\_AvalInvest.pdf](http://www.infinitaweb.com.br/albruni/artigos/a0303_CAR_AvalInvest.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2016.

FRANK, A. G.; SOUZA, D. V.; ECHEVESTE, M. E.; RIBEIRO, J. L. D. Sistemática para avaliação multicriterial de investimentos no desenvolvimento de produtos. **Production**, [S. l.], v. 21, n. 4, p. 570-582, 2011. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/pdf/prod/v21n4/aop\\_t6\\_0005\\_0193.pdf](http://www.scielo.br/pdf/prod/v21n4/aop_t6_0005_0193.pdf)>. Acesso em: 10 jun. 2016.

FREDETTE, M. C. Section II: Raw materials. Bleaching chemicals: Chlorine dioxide. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: Principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996, Chap. 2, p. 59-69.

GASPAR, A. **Juros em matéria tributária e inconstitucionalidade da taxa SELIC**. 2002. 51 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Direito) – Faculdade de Ciências Jurídicas, Universidade Tuiuti do Paraná, Curitiba, 2002.

GAVRILESCU, D.; PUITEL, A. C. Bleaching of softwood kraft pulp with oxygen and peroxide. **Cellulose Chemistry and Technology**, [Iași], v. 49, n. 3-4, p. 341-346, 2015.

GELLERSTEDT, G. Chemistry of bleaching of chemical pulp. In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. (Eds.). **Ljunberg textbook: pulp and paper chemistry and technology**. Berlin: De Gruyter, 2009. v. 2, Chap. 5, p. 201-238.

GELLERSTEDT, G.; LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 294, p. 41-51, 1996.

GELLERSTEDT, G. Pulping chemistry. In: HON, D. N. –S.; SHIRAIISHI, N. (Eds.). **Wood and cellulosic chemistry**. New York: CRC Press, 2010, Chap. 25, p. 859-905.

GEVERT, B. S.; LOHMANDER, S. F. Influence of sulfur compounds, manganese, and magnesium on oxygen bleaching of Kraft pulp. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 80, n. 10, p.263-268, 1997.

GIACOMIN, J. H. **Estudo de viabilidade econômico-financeira de uma microcervejaria no estado de Santa Catarina**. 2008. 89 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Ciências Econômicas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GIERER, J. Basic principles of bleaching. Part 1: Cationic and radical processes. **Holzforschung**, Berlin, New York, v. 44, n. 5, p. 387-394, 1990a.

GIERER, J. Basic principles of bleaching. Part 2: Anionic processes. **Holzforschung**, Berlin, New York, v. 44, n. 6, p. 395-400, 1990b.

GIERER, J. Chemistry of delignification. Part 1: General concept and reactions during pulping. **Wood Science and Technology**, [S. l.], v. 19, n. 4, p. 289-312, 1985.

GITMAN, L. J. **Princípios de administração financeira**. 10. ed. São Paulo: Pearson, 2004. 745 p.

GOMES, C. M.; COLODETTE, J. L.; DELANTONIO, N. N. R. N.; MOUNTEER, A. H.; SILVA, C. M. Effect of hot acid hydrolysis and hot chlorine dioxide stage on bleaching effluent biodegradability. **Water Science & Technology**, [London], v. 55, p. 39-46, 2007.

GRUNDFOS. **Chlorine dioxide production systems**. [S. l.]: Grundfos Holding A/S, [2015]. 153 p.

HART, P.; CONNELL, D. Improving chlorine dioxide bleaching efficiency by selecting the optimum pH targets. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 7, n. 7, p. 3-11, 2008.

HAZZAN, S.; POMPEO, J. N. **Matemática Financeira**. 5. ed. São Paulo: Saraiva, 2004. 232 p.

HIRSCHFELD, H. **Engenharia econômica e análise de custos**. 7. ed. São Paulo: Atlas, 2000. 519 p.

HISTED, J. A.; SANDEL JR., L. F.; HURST, M. M. Section IV: The technology of chemical pulping. Hypochlorite and hypochlorous acid bleaching. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. (Eds.). **Pulp bleaching: Principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996, Chap. 9, p. 395-410.

HURST, M. M. The use of oxidized white liquor as a caustic replacement in O, E<sub>O</sub>, E<sub>OP</sub>, and E<sub>2</sub> bleaching stages of Kraft hardwood and softwood pulp. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 83, n. 6, p.1-7, 2000.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Cenários Ibá**. 24. ed. São Paulo: IBÁ, 2016. 8 p. Disponível em: <[http://iba.org/images/shared/Cenarios/Cenarios\\_mai2016.pdf](http://iba.org/images/shared/Cenarios/Cenarios_mai2016.pdf)>. Acesso em: 08 jun. 2016.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório Ibá 2015**. São Paulo: IBÁ, 2015. 80 p.

JARDIM, C. M.; COLODETTE, J. L. Seção IV: Química do branqueamento. Grupos cromóforos da polpa. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, 2015, cap.1, p. 203-215.

JARDIM, C. M.; SANTOS, V. L. S. Seção IV: Química do branqueamento. Reações químicas de branqueamento. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, 2015, cap.2, p. 216-266.

JIANG, Z.-H.; BERRY, R. Near-neutral final chlorine dioxide brightening: theory and practice. **Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes**, Montreal, v. 1, n. 1, p. 14-20, 2011.

JUUTILAINEN, S.; VILPPONEN, A.; PIKKA, O., VUORINEN, T.; HENRICSON, K. Combining chlorine dioxide bleaching of birch kraft pulp with an A stage at high temperature. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1999, Orlando. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1999. v. 2, p. 645-651.

KASSAI, J. R. Conciliação entre a TIR e ROI: uma abordagem matemática e contábil do retorno do investimento. **Caderno de estudos FIPECAFI**, São Paulo, n. 14, p. 1-29, 1996. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-92511996000200003&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-92511996000200003&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 14 jun. 2016.

KREUZ, C. L.; SOUZA, A.; CLEMENTE, A. Custos de produção, expectativas de retorno e de riscos do agronegócio mel no planalto norte de Santa Catarina. **Custos e @gronegócio on line**, [Recife], v. 4, n. 1, p. 46-61, 2013. Disponível em: <<http://www.custoseagronegocioonline.com.br/numero1v4/mel.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2016.

KROTSCHKE, A. W. Pulp washing. In: SIXTA, H. (Ed.). **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 1, Chap. 5, p. 511-560.

KULAS, K. A. **Elemental chlorine free bleaching**. Atlanta: Tappi Press, 1999. 407 p.

LACHENAL, D.; JONCOURT, M. J.; FROMENT, P.; CHIRAT, C. Reduction of the formation of AOX during chlorine dioxide bleaching. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 24, n. 1, p. 14-17, 1998.

LACHENAL, D. Pulp delignification and bleaching with hydrogen peroxide. In: HENDRY, I. F.; HANSENS, W. J. H. **Pulp, Paper and Board**. London: Elsevier Applied Science, 1988, p. 33-36. ISBN 1-85166-173-5.

LAPPONI, J. C. **Projetos de investimento: Construção e avaliação do fluxo de caixa**. São Paulo: Lapponi, 2000.

LEADER, J. P.; LIM, H. H. K.; BYROM, G. B. Medium consistency oxygen delignification in an O(CD)(EO)D bleaching process for radiata pine kraft pulp. **Appita Journal**, [Carlton], v. 39, n. 6, p. 451-454, 1986.

LEE, C. L.; HUNT, K.; MURRAY, R. W. Activated oxygen, a selective bleaching agent for chemical pulps. Part I: laboratory bleaching with isolated and in-situ-generated activated oxygen. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 20, n. 5, 1994.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 302, p. 213-218, 1997.

LI, J.; SHI, C.; LINDSTRÖM, M. E.; HENRIKSSON, G. O grupo metóxi do ácido 4-O-metil-glucurônico é fundamental para a formação de ácido hexenurônico durante a polpação kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 72, n. 1, p. 54-65, 2011.

LIMA, J. D.; SCHEITT, L. C.; BOSCHI, T. F.; SILVA, N. J.; MEIRA, A. A.; DIAS, G. H. Propostas de ajuste no cálculo do *payback* de projetos de investimentos financiados. **Custos e @gronegocio on line**, [Recife], v. 9, n. 4, p. 162-180, 2013. Disponível em: <<http://www.custoseagronegocioonline.com.br/numero4v9/calculo%20payback.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2016.

LONGUE JUNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B.; ANDRADE, M. F. Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira no desempenho do processo Kraft. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 37, n. 84, p.405-413, 2009.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; MARTINO, D. C. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Branqueamento com peróxido de hidrogênio. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, 2015, cap. 7, p. 479-506.

LOUREIRO, P. E. G.; DOMINGUES, M. R. M.; FERNANDES, A. J. S.; CARVALHO, M. G. V. S.; EVTUGUIN, D. V. Discriminating the brightness stability of cellulosic pulp in relation to the final bleaching stage. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 88, n. 2, p. 726-733, 2012.

LOUREIRO, P. E. G.; FERREIRA, P. J.; EVTUGUIN, D. V.; CARVALHO, M. G. V. S. Effect of the final ECF bleaching stage on eucalyptus kraft pulp properties – a comparison between hydrogen peroxide and chlorine dioxide. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2008, Quebec. **Proceedings...** Quebec: PAPTAC, 2008.

MACEDO, M. A. S.; NARDELLI, P. M. Utilizando opções reais na análise de viabilidade de projetos de investimento agropecuários: um ensaio teórico. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 46, 2008. Rio Branco. **Anais...** Rio Branco: Sober, 2008. Disponível em: <<http://ageconsearch.umn.edu/bitstream/113393/2/368.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

MARQUEZAN, L. H. F.; BRONDANI, G. Análise de investimentos. **Revista Eletrônica de Contabilidade**, Santa Maria, v. 3, n. 1, p. 20-35, 2006. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/contabilidade/article/view/21/3644>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

MARTINO, D. C.; COLODETTE, J. L.; SILVA, T. C. F.; LONGUE JÚNIOR, D.; DE PAULA, D. M. L.; AZEVEDO, M. A. B. Factors affecting bleachability of eucalypt pulp. **BioResources**, [Raleigh], v. 8, n. 1, p. 1186-1198, 2013.

MCDONOUGH, T. J. Oxygen bleaching processes: an overview. **Georgia Institute of Technology**, Appleton, Jan. 1989. Disponível em:  
<<https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/2685/tps-132.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 fev. 2013.

MCDONOUGH, T. J. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Oxygen delignification. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: Principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996, Chap. 1, p. 213-240.

MICROSOFT. Microsoft Office Excel 2007. Version 12.0. [S. l.]: Microsoft Corporation, 2006. 1 CD-ROM.

MILAGRES, F. R.; COLODETTE, J. L.; RABELO, M. F.; CARVALHO, D. M. Branqueamento de polpa de eucalipto com sequências curtas. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 159-166, 2011.

MILANEZ, A.; COLODETTE, J. Condições otimizadas para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto com sequência  $D_{HT}(PO)D$ . **O Papel**, São Paulo, v. 67, n. 4, p. 46-60, 2006.

MILANEZ, A. F.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Condições ótimas para branquear polpa kraft de eucalipto com uma sequência de três estágios. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 36, n. 78, p. 105-113, 2008.

MILLER, B. Bleach stage washers, pumps, and mixers; putting the components together. In: TAPPI SUMMER BLEACHING WORKSHOP, 2002, Saint Augustine. **Proceedings...** Saint Augustine: Tappi Press, 2002. Disponível em:  
<<http://pplant.uga.edu/tappi/Washing%20Pumping%20Mixing.pdf>>. Acesso em: 31 mar. 2016.

MOREIRA, E.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; REGAZZI, A. J.; SACON, V. M. Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 3, 2007, Belo Horizonte. **Proceedings...** Belo Horizonte: [s. n.], 2007. Disponível em:  
<[http://www.eucalyptus.com.br/icep03/22\\_Moreira\\_Colodette\\_Gomide\\_Oliveira\\_Regazzi\\_Sacon.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/icep03/22_Moreira_Colodette_Gomide_Oliveira_Regazzi_Sacon.pdf)>. Acesso em: 21 jun. 2016.

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft**. 2006. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006. Disponível em:  
<<http://locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/3107/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 21 jun. 2016.

NATIONAL COUNCIL FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. **Effects of decreased release of chlorinated compounds**. Durham: NCASI, 2013. 68 p. Disponível em: <[http://www.paperenvironment.org/PDF/chcompounds/CC\\_Full\\_Text.pdf](http://www.paperenvironment.org/PDF/chcompounds/CC_Full_Text.pdf)>. Acesso em: 05 abr. 2016.

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. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

OLIVEIRA, R. L.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M.; VENTORIM, G. The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 3, p. 439-450, 2006.

OWEN, D.; ANDERSON, J. R.; HOMER, G. Section II: Raw materials. Bleaching chemicals: chlorine, sodium hydroxide, hydrogen peroxide, peroxy acids, and ozone. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. (Eds.). **Pulp bleaching: Principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996, Chap. 3, p. 73-90.

PARPALA, H.; DAHL, O.; POHJANVESI, S.; NYMAN, J.; MUSTONEN, E.; JÄKÄRÄ, J.; NIINIMÄKI, J. Use of fully oxidized white liquor as alkali source in oxygen based delignification and bleaching stages. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 2001, [Seattle]. **Proceedings...** [Atlanta]: Tappi Press, 2001. p. 43.

PARTHASARATHY, V. R.; COLODETTE, J. L. Influence of final bleaching stage on ECF brightness development, refineability and pulp properties. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 3, 2007, Belo Horizonte. **Proceedings...** Belo Horizonte: [s. n.], 2007. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/icep03/160Perry.text.pdf>>. Acesso em: 31 maio 2016.

PAULA, J. K. **Uso das técnicas de orçamento de capital nas empresas com ações negociadas na BOVESPA no segmento novo mercado**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Contábeis) – Pontifícia Universidade Católica, São Paulo, 2009.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; MUGUET, M. C. S.; GOMIDE, J. L. O processo AD(EO)D – um novo conceito. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 2, p. 215-224, 2009.

PEREIRA, N. B. C. **A utilização de metodologias de análise de investimentos empresariais voltada para análise de investimentos pessoais.** 2006. 41 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2006. Disponível em: <[http://www.ufjf.br/ep/files/2009/06/tcc\\_fev2006\\_nelsonchelini.pdf](http://www.ufjf.br/ep/files/2009/06/tcc_fev2006_nelsonchelini.pdf)>. Acesso em: 17 mar. 2016.

PEREIRA, W. A.; ALMEIDA, L. S. Método manual para o cálculo da taxa interna de retorno. **Revista Objetiva**, Rio Verde, p. 38-50, 2008. Disponível em: <<http://faculdadeobjetivo.com.br/arquivos/metodomanual.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

PETIT-BREUILH, X.; ZAROR, C.; MELO, R. Hexenuronic acid removal from unbleached kraft eucalyptus pulp by peroxymonosulfuric acid. **Journal of the Chilean Chemical Society**, [Concepción], v. 49, n. 4, p. 355-360, 2004. Disponível em: <[http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0717-97072004000400016&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072004000400016&lng=es&nrm=iso)>. Acesso em: 31 maio 2016.

PIKKA, O.; GRÖTZNER, M.; VIANNA, V.; PIMENTA, L.; RIBEIRO, J. R. A. Reduction of waste from pulp mill fiberline. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 6, 2013, Colonia del Sacramento. **Proceedings...** Colonia del Sacramento: [s. n.], 2013. Disponível em: <[https://www.fing.edu.uy/iiq/6thicep/styles/inc4/downloads/Slides/12\\_Vianna%20Viridiane.pdf](https://www.fing.edu.uy/iiq/6thicep/styles/inc4/downloads/Slides/12_Vianna%20Viridiane.pdf)>. Acesso em: 16 maio 2016.

PIKKA, O.; VEHMAA, J. Ozone bleaching and AHL-stage acid treatment in a modern multichemical bleach plant. In: ANNUAL PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS AND EXHIBITION, 35, 2002, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, 2002.

POTŮČEK, F.; MILICHOVSKÝ, M. Kraft pulp bleaching with hydrogen peroxide and peracetic acid. **Chemical Papers**, [Bratislava], v. 54, n. 6a, p. 406-411, 2000. Disponível em: <[https://www.chempap.org/file\\_access.php?file=546aa406.pdf](https://www.chempap.org/file_access.php?file=546aa406.pdf)>. Acesso em: 24 mar. 2017.

POWE, T. Chlorine dioxide process: the basics. In: TAPPI SUMMER BLEACHING WORKSHOP, 2002, Saint Augustine. **Proceedings...** Saint Augustine: Tappi Press, 2002. Disponível em: <<http://pplant.uga.edu/tappi/CIO2%20Process.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

PRAKASH, D.; KUMAR, S. Gas chromatographic studies of chlorophenols on the substitution of chlorine dioxide in Bamboo. **Innovative Research in Chemistry**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 14-21, 2013.

RABELO, M. S.; SILVA, V. L.; BARROS, D. P.; COLODETTE, J. L.; SACON, V. M.; SILVA, M. R. Branqueamento de polpa celulósica kraft de eucalipto com peróxido ácido ativado por molibdênio. **Química Nova**, [São Paulo], v. 32, n. 5, p. 1095-1098, 2009.

REEVE, D. W. Bleaching technology; Bleaching chemistry. Part 3. In: ADAMS, T.; COWN, B.; EASTY, D. **Pulp and paper manufacture**. Montreal: McGraw-Hill, 1989. Chap. XIV-XV, p. 390-447.

REEVE, D. W. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chlorine dioxide in bleaching stages. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: Principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996a, Chap. 8, p. 379-394.

REEVE, D. W. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chlorine dioxide in delignification. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: Principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996b, Chap. 3, p. 261-290.

REEVE, D.; WEISHAR, K. M.; LI, L. Process modifications to decrease organochlorine formation during chlorine dioxide delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 21, n. 6, p. J197-J202, 1995.

REIS, H. M. Processos de branqueamento e recuperação química. In: SENAI-SP, **Celulose**. São Paulo: SENAI, 2013, v. 1, cap. 3, p. 135-164.

RESENDE, M. A.; SIQUEIRA, J. R. M. Orçamento de capital: uma exposição de aspectos relevantes das técnicas de análise e dos cuidados em sua utilização. In: CONGRESSO VIRTUAL BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO, 1, 2004, [S. l.]. **Anais...** [São Paulo: Instituto Pantex de Pesquisa], 2004. Disponível em: <<http://www.convibra.org/2004/pdf/115.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

ROSENAU, T.; POTTHAST, A.; KOSMA, P.; SUESS, H. U.; NIMMERFROH, N. Isolation and identification of residual chromophores from aged bleached pulp samples. **Holzforschung**, Berlin, New York, v. 61, p. 656-661, 2007.

ROSS, S. A.; WESTERFIELD, R. W.; JAFFE, J.; LAMB, R. **Administração financeira: versão brasileira de corporate finance**. 10. ed. Porto Alegre: AMGH, 2015. 1196 p.

SALVADOR, E.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R. C. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. **O Papel**, São Paulo, n. 62, v. 2, p.75-95, 2001.

SAMPAIO FILHO, A. C. S. **Taxa Interna de Retorno Modificada: Proposta de implementação automatizada para cálculo em projetos não-periódicos, não necessariamente convencionais.** 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado em Administração) – Faculdade de Economia e Finanças, Faculdades IBMEC. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp097698.pdf>>. Acesso em: 17 mar. 2016.

SANTOS, E. O. **Administração financeira da pequena e média empresa.** São Paulo: Atlas, 2001. 252 p.

SANTOS, L. N. D.; BARROCA, G. S.; MALLETT, S. M. S.; FILHO, J. P. S.; MACIEL, P. S. G. Otimização da temperatura do estágio (EPO) – a experiência industrial da Jari. **O Papel**, São Paulo, v. 6, n. 53, p. 63-65, 1997.

SANTOS, R. **Avaliação da deslignificação com oxigênio utilizando residual da planta química do dióxido de cloro do licor branco oxidado.** 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

SANTOS, R. **Produção de polpa solúvel a partir de *Eucalyptus urograndis*.** 2011. 72 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2011.

SANTOS, R.; VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C.; FAVARO, J. S. C. Effect of acid effluent from chlorine dioxide plant in the oxygen delignification. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 6, 2013, Colonia del Sacramento, Uruguay. **Proceedings...** Colonia del Sacramento: [s. n.], 2013.

SANTOS, R.; VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C. Residual acid effect on oxygen delignification. In: PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS AND EXHIBITION, 48, IBEROAMERICAN CONFERENCE ON THE BIOECONOMY, 1, 2015, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, 2015.

SANTOS, R.; VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C. Residual acid effect on oxygen delignification. **O Papel**, São Paulo, v. 77, n. 6, p. 71-76, 2016.

SANTOS, S. R. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada.** 2005. 178f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SANTOS, S. R.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 1, p. 53-63, 2007.

SILVA, V.; LINO, A. G.; RIBEIRO, R. A.; COLODETTE, J. L.; FORSSSTRÖM, A.; WACKERBERG, E. Factors affecting brightness reversion of hardwood kraft pulps. **BioResources**, [Raleigh], v. 6, n. 4, p. 4801-4814, 2011. Disponível em: <[http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_06\\_4\\_4801\\_Silva\\_LRCFW\\_Factors\\_Brightness\\_Reversion\\_HW\\_Kraft/1233](http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_4_4801_Silva_LRCFW_Factors_Brightness_Reversion_HW_Kraft/1233)>. Acesso em: 08 abr. 2016.

SINGH, R. P. **The bleaching of pulp**. 3rd ed. Atlanta: Tappi Press, 1979. 694 p.

SIXTA, H.; RUTKOWSKA, E. W. Estudo cinético abrangente da polpação kraft de *Eucalyptus globulus*. Parte 2: Formação e degradação de ácido hexenurônico. **O Papel**, São Paulo, v. 68, n. 2, p. 68-81, 2007.

SIXTA, H.; SÜSS, H. U.; POTTHAST, A.; SCHWANNINGER, M.; KROTZCHECK, A. W. Pulp bleaching. In: SIXTA, H. (Ed.). **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 2, Chap. 7, p. 609-932.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 3rd ed. Vancouver: Angus Wilde, 2002. 425 p.

SOON, A. W. L. Real options – its implications on venture capitalist's investment decision-making behavior. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE ON REAL OPTIONS, 6, 2002, Paphos. **Proceedings...** Paphos: [s. n.], 2002. Disponível em: <<http://www.realoptions.org/papers2002/WongWorkingPaper.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2016.

STROHHECKER, F. M. **Análise da viabilidade econômica de um empreendimento imobiliário**. 2010. 62 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, 2011. Disponível em: <[http://www.projetos.unijui.edu.br/petegc/wp-content/uploads/tccs/tcc-titulos/2010/Analise\\_da\\_Viabilidade\\_Economica\\_de\\_Um\\_Empreendimento\\_Imobiliario.pdf](http://www.projetos.unijui.edu.br/petegc/wp-content/uploads/tccs/tcc-titulos/2010/Analise_da_Viabilidade_Economica_de_Um_Empreendimento_Imobiliario.pdf)>. Acesso em: 10 jun. 2016.

SUESS, H. U.; LALLY, J.; DAVIES, D. Progress in bleaching to top brightness with low reversion. **Pulp & Paper Canada**, [Toronto], v. 106, n. 10, p. 204-209, 2005. Disponível em: <<http://www.pulpandpapercanada.com/paptac/PDFs/Oct05/brightness.pdf>>. Acesso em: 7 jun. 2016.

SUESS, H. U.; LEPORINI FILHO, C.; SCHMIDT, K. Bleaching of eucalyptus kraft pulp to very high brightness. In: PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS AND EXHIBITION, 33, 2000, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, Tappi Press, 2000.

SUESS, H. U.; MOODLEY, C. Progress in bleaching to top brightness with low reversion. In: AFRICA PULP AND PAPER WEEK, 2004, Durban. **Proceedings...** Durban: TAPPSA, 2004. Disponível em:  
<[http://www.tappsa.co.za/archive2/APPW\\_2004/Title2004/Progress\\_in\\_bleaching/progress\\_in\\_bleaching.html](http://www.tappsa.co.za/archive2/APPW_2004/Title2004/Progress_in_bleaching/progress_in_bleaching.html)>. Acesso em: 07 maio 2016.

SUESS, H. U. **Pulp bleaching today**. Berlin: De Gruyter, 2010. 310 p.

SÜSS, H. U.; NIMMERFROH, N. Hydrogen peroxide in chemical pulp bleaching – an overview. In: ABTCP MEETING, 1996, Vitória. **Proceedings...** Vitória: ABTCP, 1996.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 230 om-99**: Viscosity of pulp (capillary viscometer method). Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 236 om-99**: Kappa number of pulp. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 525 om-92**: Diffuse brightness of pulp ( $d/0^\circ$ ). Atlanta, 1992.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI UM 200**: Brightness loss of bleached pulp, Atlanta, 2012.

TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T.; VUORINEN T. Characterization of 4-deoxy- $\beta$ -L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 272, n. 1, p. 55-71, 1995.

TENKANEN, M.; GELLERSTEDT, G.; VUORINEN, T.; TELEMAN, T.; PERTTULA, M.; LI, J.; BUCHERT, J. Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 25, n. 9, p. 306-311, 1999.

THE INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5351**: Pulps – Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution. [Genebra], 2010.

TORRES, O. F. F. **Fundamentos da engenharia econômica e da análise econômica de projetos**. [S. l.]: Cengage Learning, 2006.

TOUCINI, R. Processos de polpação, lavagem, depuração e secagem da polpa. In: SENAI-SP, **Celulose**. São Paulo: SENAI, 2013, v. 1, cap. 1, p. 59-134.

UNESP. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Brasil). Gustavo Ventorim; Jaqueline Silveira Comelato Favaro. **Processo de branqueamento de celulose e de produção de derivados de celulose**. BR 102014016692-0. 4 jul. 2014, 29 mar. 2016.

UNESP. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Brasil). Gustavo Ventorim; Jaqueline Silveira Comelato Favaro. **Method for bleaching cellulose and producing cellulose derivatives**. WO 2016000056 A1. 4 July 2014, 29 June 2015, 7 Jan. 2016.

VENSON, I. **Estudos em deslignificação de polpas kraft de *Pinus* spp. com oxigênio e peróxido**. 2008. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Química Nova**, [São Paulo], v. 32, n. 2, p. 373-377, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n2/v32n2a19.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2016.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C.; SANSÍGOLO, C. A. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 3, 2007, Belo Horizonte. **Proceedings...** Belo Horizonte: [s. n.], 2007. Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/icep03/24\\_Ventorim\\_Caraschi\\_Sansigolo.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/icep03/24_Ventorim_Caraschi_Sansigolo.pdf)>. Acesso em: 12 abr. 2016.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M. The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching. **O Papel**, São Paulo, v. 70, n. 8, p. 39-50, 2009.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M. The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, [Sundsvall], v. 20, p. 7-11, 2005.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; GOMES, A. F.; SILVA, L. H. M. Kinetics of lignin and HexA reactions with chlorine dioxide, ozone and sulfuric acid. **Wood and Fiber Science**, [Hannover], v. 40, n. 2, p. 190-201, 2008.

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. 187 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

VENTORIM, G.; OLIVEIRA, K. D.; COLODETTE, J. L.; COSTA, M. M. Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, n. 71, p. 87-97, 2006. Disponível em: <<http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr71/cap09.pdf>>. Acesso em: 17 mar. 2016.

VENTORIM, G. **Processos de baixo impacto ambiental para o branqueamento de fibras secundárias.** 1998. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciência florestal) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF bleaching of kraft pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 25, n. 5, p. 155-162, 1999.

VUORINEN, T.; JÄÄSKELÄINEN, A.; LEHTIMAA, T.; TOIKKA, K.; ZHOU, Z. Fundamentals and characteristics of modern hardwood pulp bleaching. In: PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS AND EXHIBITION, 38, 2005, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, 2005.

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

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

## APÊNDICE A – RESULTADOS RELATIVOS AOS ESTUDOS INICIAIS

Os resultados apresentados neste Apêndice serviram de base para o andamento dos estudos técnicos desenvolvidos ao longo deste trabalho. Também serviram de plano de fundo para o delineamento experimental estatístico utilizado.

Tabela A1 – Demandas químicas, alvura final e reversão de alvura de polpas branqueadas segundo as sequências referência ( $A_{HT}/D(EP)D$ ) e proposta ( $A_{HT}DP$ ), sem o emprego de correção da DQO.

Sequência	$ClO_2^*$ como $Cl_2$ (kg/t)	$H_2O_2$ (kg/t)	$Cl_2$ ativo total <sup>2</sup> (kg/t)	Alvura (%ISO)	Reversão (%ISO)
<b>Polpa industrial O/O</b>					
$A_{HT}/D(E+P)D$	26,3	4,5	35,6	85,1	2,0
$A_{HT}DP$ (75 min.) <sup>1</sup>	20,0	6,0	32,5	87,5	0,8
$A_{HT}DP$ (120 min.)	20,0	6,0	32,5	86,6	0,9
$A_{HT}DP$ (75 min.)	20,0	9,0	38,8	86,9	1,1
$A_{HT}DP$ (120 min.)	20,0	9,0	38,8	86,9	1,1
<b>Polpa industrial O/OA<sub>HT</sub></b>					
$A_{HT}/D(E+P)D$	26,3	4,5	35,6	88,2	1,9
$A_{HT}DP$ (75 min.)	20,0	6,0	32,5	86,1	0,9
$A_{HT}DP$ (120 min.)	20,0	6,0	32,5	87,9	1,0
$A_{HT}DP$ (75 min.)	20,0	9,0	38,8	86,4	0,3
$A_{HT}DP$ (120 min.)	20,0	9,0	38,8	88,1	0,8

<sup>1</sup> Os valores apresentados entre parênteses representam os tempos de retenção empregados no estágio P final;

<sup>2</sup> 1 kg/t  $H_2O_2$  = 2,09 kg/t  $Cl_2$  ativo.

Tabela A2 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento referência com o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma *polpa kraft O/O A<sub>HT</sub> industrialmente* produzida.

Parâmetros	$A_{HT}$ ind/ $D_{13,15}^*$	(E+P) <sub>4,45^*</sub>	$D_{13,15}^*$
Viscosidade (cP)	-	17,6	15,4
Alvura (%ISO)	59,6	75,0	85,9
Alvura Revertida (%ISO)	-	-	83,4
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	2,5
Consumo de Reagentes (%)	100,0	99,2	100,0
pH final	2,6	10,9	2,9

\* Os valores apresentados em subscripto representam as cargas de  $ClO_2^*$  (para os estágios  $A_{HT}/D$  e  $D$ ) e  $H_2O_2$  (para o estágio E+P) empregadas, em kg/t.

Tabela A3 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento proposta com o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma *polpa industrial kraft O/O*.

<b>Parâmetros</b>	<b>A<sub>HT lab</sub></b>	<b>D<sub>20*</sub></b>	<b>P<sub>6*</sub> (75 min.)</b>
Viscosidade (cP)	-	20,8	15,9
Alvura (%ISO)	60,5	79,1	86,5
Alvura Revertida (%ISO)	-	-	85,6
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	0,9
Consumo de Reagentes (%)	-	99,5	99,6
pH final	3,1	4,8	11,8

\* Os valores apresentados em subscripto representam as cargas de ClO<sub>2</sub>\* (para o estágio D) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (para o estágio P) empregadas, em kg/t.

Tabela A4 – Resultados obtidos ao longo da sequência de branqueamento proposta com o emprego de correção do valor de DQO a partir de uma *polpa industrial kraft O/O A<sub>HT</sub>*.

<b>Parâmetros</b>	<b>A<sub>HT ind</sub></b>	<b>D<sub>20*</sub></b>	<b>P<sub>6*</sub> (75 min.)</b>
Viscosidade (cP)	-	16,6	15,7
Alvura (%ISO)	59,4	64,6	77,3
Alvura Revertida (%ISO)	-	-	76,2
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	1,1
Consumo de Reagentes (%)	-	98,2	99,6
pH final	-	9,5	11,7

\* Os valores apresentados em subscripto representam as cargas de ClO<sub>2</sub>\* (para o estágio D) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (para o estágio P) empregadas, em kg/t.

Tabela A5 – Resultados obtidos para os estágios de designificação com oxigênio e subsequente branqueamento ADP a partir de uma *polpa industrial kraft marrom*.

Tratamento	Estágios								
	O/O			A		D		P	
	<i>pH Final</i>	<i>Kappa</i>	<i>Alvura (%ISO)</i>	<i>pH Final</i>	<i>Alvura (%ISO)</i>	<i>pH Final</i>	<i>Alvura (%ISO)</i>	<i>pH Final</i>	<i>Alvura (%ISO)</i>
1	12,5	12,0	44,5	3,0	50,8	4,7	70,1	11,3	83,2
2	12,6	11,0	46,9	2,8	52,7	5,1	77,3	11,7	84,6
3	12,5	11,1	48,1	2,7	54,4	4,9	75,5	11,4	85,9
4	12,4	10,0	49,4	2,9	56,3	5,3	77,7	11,5	87,0
5	12,3	10,1	50,5	3,2	57,3	5,9	77,2	11,6	87,7
6	12,1	10,1	50,6	3,0	57,0	5,1	77,6	11,7	87,9
7	12,4	10,1	50,7	3,0	57,3	4,8	78,5	11,6	88,7
8	12,3	10,0	51,4	3,0	57,4	5,5	77,4	11,8	85,8
9	12,4	9,6	51,6	2,9	58,6	6,9	76,4	11,5	87,7
10	12,2	9,6	53,2	2,9	59,5	5,1	80,8	11,6	89,2
11	12,7	9,3	54,2	2,7	60,2	5,6	79,6	11,4	89,3
12	12,1	9,5	54,5	3,1	60,0	5,2	80,5	11,9	87,0
13	12,2	9,2	54,6	3,0	60,0	5,2	79,5	11,8	88,8
14	12,2	9,5	54,8	2,9	60,1	5,0	82,3	11,6	88,4
15	12,2	9,4	54,9	2,8	60,8	6,3	80,5	11,8	88,9
16	11,7	9,3	55,1	2,7	60,9	5,6	80,5	11,7	88,0
17	12,0	9,4	55,2	3,1	61,1	5,3	81,6	11,6	89,6
18	11,8	9,3	55,4	2,8	61,2	6,6	80,2	11,6	89,0
19	11,6	9,2	55,8	3,0	62,6	5,7	81,1	11,6	89,6
20	12,1	9,3	55,9	3,1	61,8	5,9	83,2	11,8	90,0
21	11,5	8,9	57,0	3,1	62,1	4,7	82,6	11,7	88,7
22	11,4	9,1	57,2	2,8	63,1	5,7	83,1	11,4	89,8
23	11,2	9,1	57,3	2,9	62,5	5,4	80,2	11,7	89,5
24	10,8	9,2	58,1	2,6	63,5	5,3	81,2	11,7	89,5
25	11,2	8,9	58,2	2,8	64,3	5,4	83,6	11,5	89,8
26	11,4	8,4	58,3	2,8	63,7	5,2	82,3	11,4	89,6
27	11,1	9,0	58,9	2,9	65,2	5,0	82,7	11,6	89,6

Figura A1 – Evolução da alvura dos 27 tratamentos de branqueamento de uma *polpa industrial kraft marrom* após os estágios de deslignificação com oxigênio (O/O), acidificação (A), dioxidação (D) e peroxidação (P).

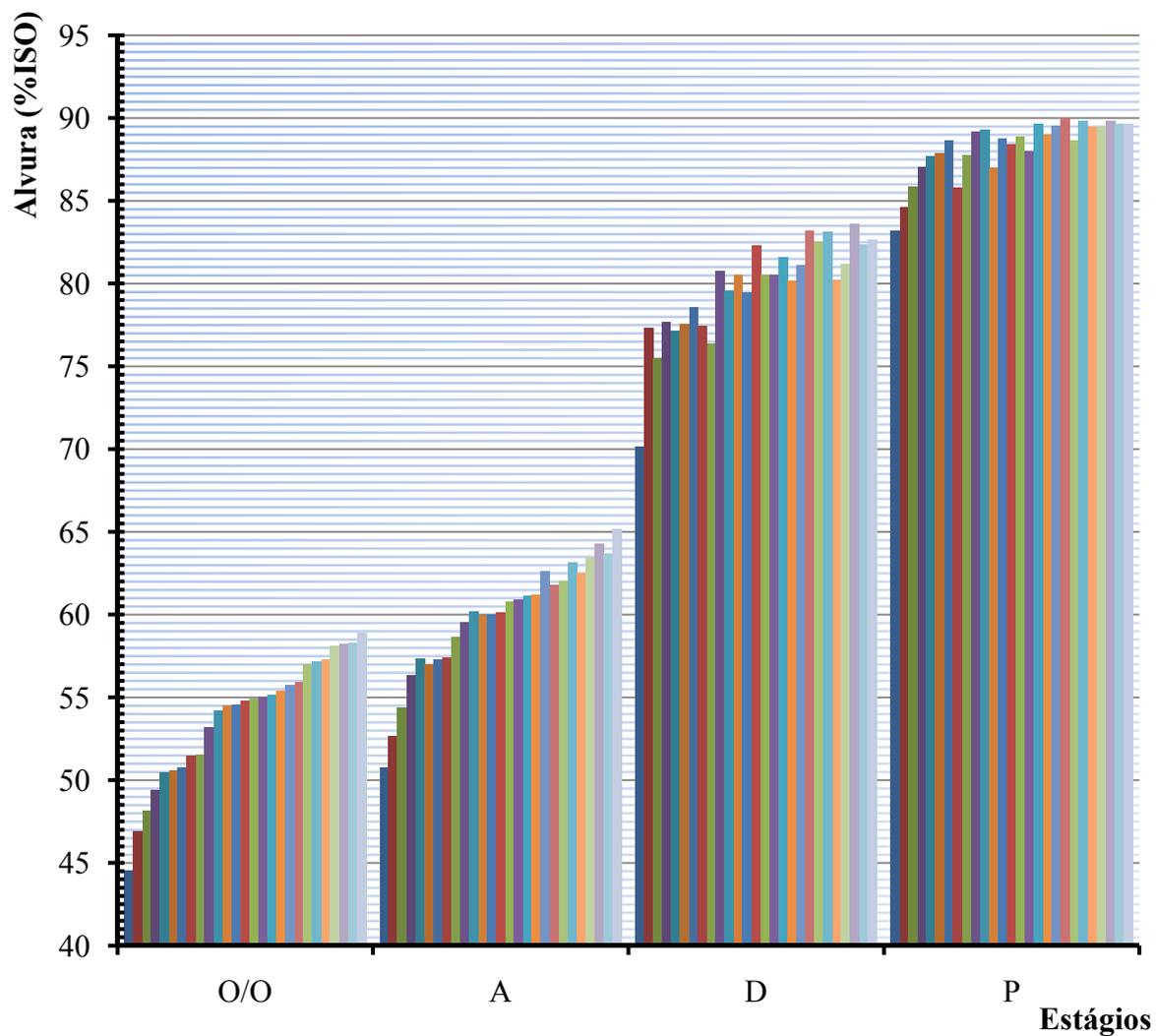
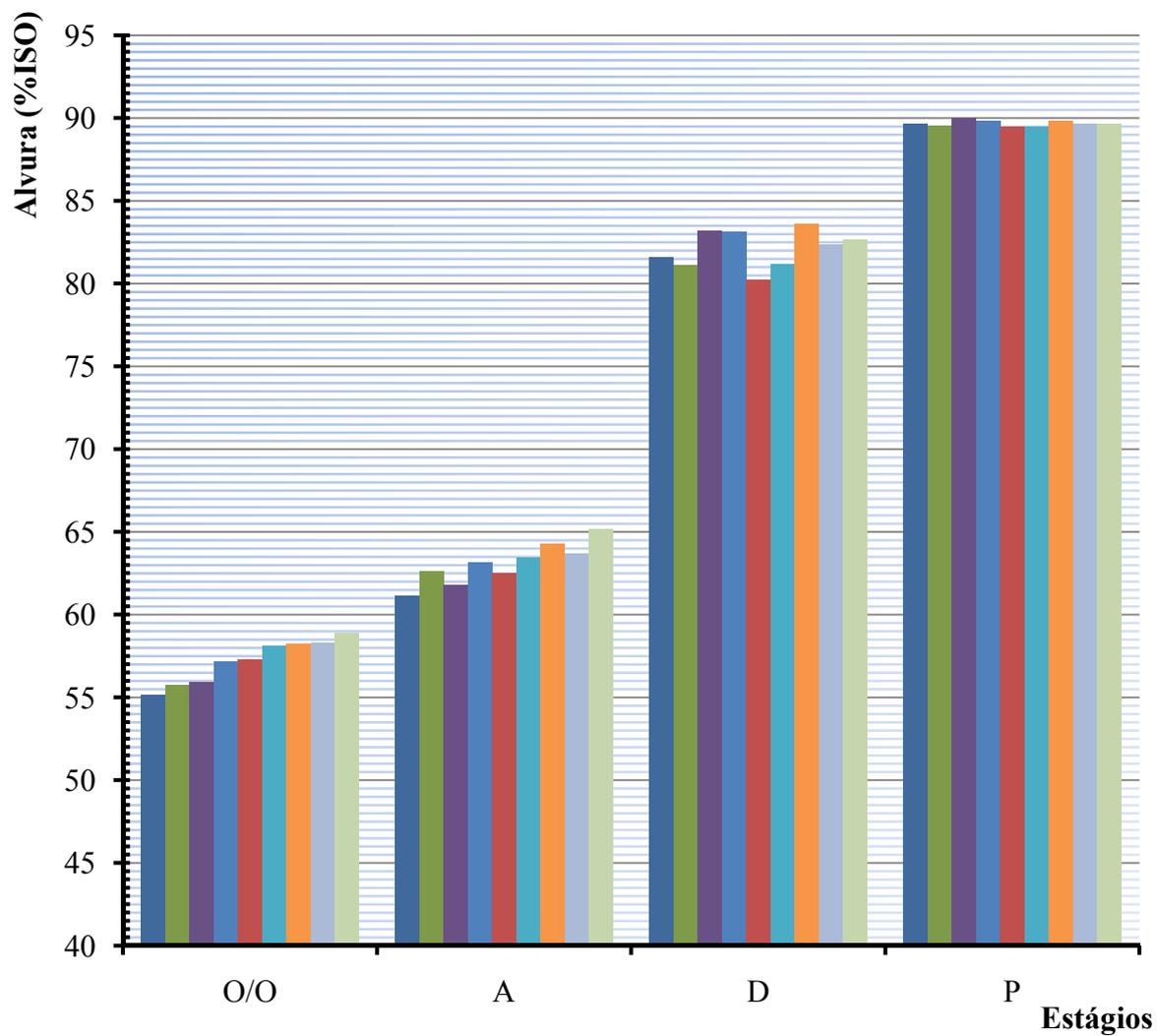


Figura A2 – Evolução da alvura dos nove tratamentos de branqueamento que atingiram a alvura objetivo ( $90 \pm 0,5\%$ ISO) após os estágios de deslignificação com oxigênio (O/O), acidificação (A), dioxidação (D) e peroxidação (P).



## APÊNDICE B – INFORMAÇÕES RELATIVAS AOS CÁLCULOS DE VPL

Tabela B1 – Informações utilizadas nos cálculos de VPL dos cenários 1A, 1B e 1C.

Descrição	Dados dos Projetos					
	Mantendo planta de branqueamento <i>Referência</i>			Implementando sequência <i>Patente</i>		
	Cenário 1A	Cenário 1B	Cenário 1C	Cenário 1A	Cenário 1B	Cenário 1C
Investimento inicial (R\$)	0,00	0,00	0,00	-1.200.000,00	-1.200.000,00	-1.200.000,00
Custo mensal com madeira (R\$/mês)	-31.307.640,00	-31.307.640,00	-31.307.640,00	-31.307.640,00	-31.307.640,00	-31.307.640,00
Custo mensal com dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> <sup>*</sup> ) (R\$/mês)	-1.890.000,00	-3.780.000,00	-5.670.000,00	-1.260.000,00	-2.520.000,00	-3.780.000,00
Custo mensal com peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (R\$/mês)	-42.000,00	-84.000,00	-126.000,00	-50.400,00	-100.800,00	-151.200,00
Custo mensal com hidróxido de sódio (NaOH) (R\$/mês)	-84.000,00	-168.000,00	-252.000,00	-168.000,00	-336.000,00	-504.000,00
Custo mensal com ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) - branqueamento (R\$/mês)	-48.681,82	-97.363,64	-146.045,45	-45.818,18	-91.636,36	-137.454,55
Custo mensal com ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) - secagem (R\$/mês)	0,00	0,00	0,00	-14.318,18	-28.636,36	-42.954,55
Custo mensal com ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) - branqueamento+secagem (R\$/mês)	-48.681,82	-97.363,64	-146.045,45	-60.136,36	-120.272,73	-180.409,09
Custo mensal com reagentes de branqueamento (R\$/mês)	-2.064.681,82	-4.129.363,64	-6.194.045,45	-1.538.536,36	-3.077.072,73	-4.615.609,09
Representatividade do ClO <sub>2</sub> <sup>*</sup> em relação ao custo total com reagentes (%)	91,54%	91,54%	91,54%	81,90%	81,90%	81,90%
Representatividade do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em relação ao custo total com reagentes (%)	2,03%	2,03%	2,03%	3,28%	3,28%	3,28%
Representatividade do NaOH em relação ao custo total com reagentes (%)	4,07%	4,07%	4,07%	10,92%	10,92%	10,92%
Representatividade do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em relação ao custo total com reagentes (%)	2,36%	2,36%	2,36%	3,91%	3,91%	3,91%
Custo mensal (madeira + reagentes) (R\$/mês)	-33.372.321,82	-35.437.003,64	-37.501.685,45	-32.846.176,36	-34.384.712,73	-35.923.249,09
Receita mensal com a venda de celulose branqueada (R\$/mês)	49.959.000,00	49.959.000,00	49.959.000,00	49.959.000,00	49.959.000,00	49.959.000,00
Preço Celulose Fibra Curta Branqueada (US\$/ton)	750,00					
Taxa de juros mensais (Taxa SELIC anual de 11,25%)	0,94%					
Valor de cálculo atribuído ao dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> <sup>*</sup> ) (R\$/kg)	3,00	6,00	9,00	3,00	6,00	9,00
Receita líquida mensal (R\$/mês)	16.586.678,18	14.521.996,36	12.457.314,55	17.112.823,64	15.574.287,27	14.035.750,91
<b>VPL 3 meses</b>	<b>48.841.409,69</b>	<b>42.761.713,11</b>	<b>36.682.016,53</b>	<b>49.190.706,38</b>	<b>44.660.306,50</b>	<b>40.129.906,62</b>
<b>VPL 6 meses</b>	<b>96.334.514,08</b>	<b>84.342.955,70</b>	<b>72.351.397,33</b>	<b>98.190.337,93</b>	<b>89.254.603,39</b>	<b>80.318.868,86</b>
<b>VPL 9 meses</b>	<b>142.516.534,21</b>	<b>124.776.315,60</b>	<b>107.036.096,99</b>	<b>145.837.296,34</b>	<b>132.617.839,87</b>	<b>119.398.383,39</b>
<b>VPL 12 meses</b>	<b>187.423.663,57</b>	<b>164.093.480,99</b>	<b>140.763.298,40</b>	<b>192.168.923,23</b>	<b>174.784.000,30</b>	<b>157.399.077,37</b>

Tabela B2 – Informações utilizadas nos cálculos de VPL dos cenários 2 e 3.

Descrição	Dados dos Projetos			
	Mantendo planta de branqueamento <i>Referência</i>		Implementando sequência <i>Patente</i>	
	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 2	Cenário 3
Investimento inicial (R\$)	0,00	0,00	-1.200.000,00	-1.200.000,00
Custo mensal com madeira (R\$/mês)	-31.307.640,00	-31.307.640,00	-31.307.640,00	-31.307.640,00
Custo mensal com dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> ) (R\$/mês)	-3.780.000,00	-3.780.000,00	-2.520.000,00	-2.520.000,00
Custo mensal com peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (R\$/mês)	-84.000,00	-84.000,00	-100.800,00	-100.800,00
Custo mensal com hidróxido de sódio (NaOH) (R\$/mês)	-168.000,00	-168.000,00	-336.000,00	-336.000,00
Custo mensal com ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) - branqueamento (R\$/mês)	-97.363,64	-97.363,64	-91.636,36	-91.636,36
Custo mensal com ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) - secagem (R\$/mês)	0,00	0,00	-28.636,36	-28.636,36
Custo mensal com ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) - branqueamento+secagem (R\$/mês)	-97.363,64	-97.363,64	-120.272,73	-120.272,73
Custo mensal (madeira + reagentes) (R\$/mês)	-35.437.003,64	-35.437.003,64	-34.384.712,73	-34.384.712,73
Receita mensal com a venda de celulose branqueada (R\$/mês)	39.967.200,00	59.950.800,00	39.967.200,00	59.950.800,00
Preço Celulose Fibra Curta Branqueada (US\$/ton)	600,00	900,00	600,00	900,00
Taxa de juros mensal (Taxa SELIC anual de 11,25%)		0,94%		
Valor de cálculo atribuído ao dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> ) (R\$/kg)		6,00		
Receita líquida mensal (R\$/mês)	4.530.196,36	24.513.796,36	5.582.487,27	25.566.087,27
<b>VPL 3 meses</b>	<b>13.339.691,90</b>	<b>72.183.734,32</b>	<b>15.238.285,29</b>	<b>74.082.327,71</b>
<b>VPL 6 meses</b>	<b>26.311.131,17</b>	<b>142.374.780,23</b>	<b>31.222.778,86</b>	<b>147.286.427,92</b>
<b>VPL 9 meses</b>	<b>38.924.483,73</b>	<b>210.628.147,46</b>	<b>46.766.008,00</b>	<b>218.469.671,73</b>
<b>VPL 12 meses</b>	<b>51.189.634,83</b>	<b>276.997.327,14</b>	<b>61.880.154,15</b>	<b>287.687.846,46</b>