



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CÂMPUS GUARATINGUETÁ

TÂNIA CRISTINA FRIGIERI

**O efeito da lignina residual e dos ácidos hexenurônicos na geração de
organoclorado com dióxido de cloro**

Guaratinguetá

2016

TÂNIA CRISTINA FRIGIERI

O efeito da lignina residual e dos ácidos hexenurônicos na geração de organoclorado com dióxido de cloro

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

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrone

Guaratinguetá

2016

F912e

Frigieri, Tânia Cristina

O Efeito da Lignina residual e dos Ácidos Hexenurônicos na Geração de Organoclorado com Dióxido de Cloro / Tânia Cristina Frigieri – Guaratinguetá, 2016

87 f. : il.

Bibliografia: f. 75-87

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof. Dr Gustavo Ventorim

1. Celulose. 2. Branqueamento. 3. Impacto ambiental Título

CDU 661.728(043)

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

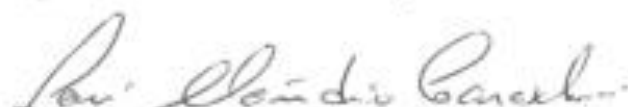
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Orientador / UNESP/Itapeva


Prof. Dr. JOSÉ CLAUDIO CARASCHI
UNESP/Itapeva


Prof. Dr. CRISTIANE INÁCIO DE CAMPOS
UNESP/Itapeva


Profa. Dra. JAQUELINE SILVEIRA COMELATO FAVARO
IFSP/Campus de Itapetininga


Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO
UNESP/Botucatu

Julho de 2016

DADOS CURRICULARES

TÂNIA CRISTINA FRIGIERI

NASCIMENTO	02.02.1984 – ITAJOBÍ / SP
FILIAÇÃO	Macir Mário Frigieri Vilma Aparecida Zerbati Frigieri
2004/2009	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeireira na Universidade Estadual Paulista do Câmpus de Itapeva.
2010/2012	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2012/2016	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Aos meus pais Macir e Vilma e
à minha irmã Thaís

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela minha saúde, discernimento e por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho, sempre me guiando e iluminando meu caminho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo que me auxiliou.

Aos professores, funcionários da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” do Câmpus de Itapeva.

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Gustavo Ventorim, à minha eterna gratidão pela dedicação, pelos conhecimentos compartilhados, pela amizade especial e por acreditar na minha capacidade de realização da nossa pesquisa.

Ao Técnico de Laboratório de Celulose do Câmpus de Itapeva, Anderson, pela ajuda, atenção e dedicação.

Aos meus colegas e amigos Jaqueline, Ivan, Rafael e Bruno por fazerem desta caminhada algo muito gostoso de se viver.

Ao Rodrigo que esteve presente durante estes anos me incentivando a ser uma pessoa forte em relação aos estudos e também perante a enorme falta de minha família, fazendo da sua companhia algo leve e alegre.

À minha família, em especial aos meus padrinhos, Valmis e Marilda, que me ajudaram no início de minha caminhada profissional.

À minha irmã Thaís, que indiretamente e diretamente, colaborou e me ajudou em mais esta conquista.

Aos meus pais, Macir e Vilma, que sempre fizeram de tudo e mais um pouco para que eu e minha irmã pudéssemos sempre estudar, ter educação e conhecimento para nos tornarmos pessoas exemplares. Por suportarem a saudade e a distância e, acima de tudo, compreenderem a minha ausência para a realização de um sonho que se tornou realidade.

À todos, os meus sinceros agradecimentos.

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES).

*“A natureza pode suprir todas as necessidades do homem,
menos a sua ganância.”*

Mahatma Gandhi

FRIGIERI, T. C. **O efeito da lignina residual e dos ácidos hexenurônicos na geração de organoclorados com dióxido de cloro.** 2016. 83 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

RESUMO

A indústria de papel e celulose é uma das que mais colaboram na contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados, principalmente nos processos de branqueamento da polpa. Por isso, o objetivo geral do presente trabalho foi a análise dos organoclorados gerados no efluente de branqueamento (AOX) realizado em duas partes: PRIMEIRA PARTE - produzir três polpas celulósicas proveniente do cozimento kraft, com diferentes quantidades de lignina e ácidos hexenurônicos, e verificar os efeitos que estas têm em relação a geração de AOX no efluente de uma sequência de pré-branqueamento DE. Para a realização deste estudo, foram utilizados cavacos híbridos de *Eucalyptus urograndis* no cozimento kraft. Após, foram separadas três amostras de polpa marrom, em que uma foi produzida a polpa TRL onde foi realizado o tratamento para retirada da lignina e em outra amostra, o tratamento para retirar os ácidos hexenurônicos, para obter a polpa TRH. Nas três amostras de polpas: marrom, TRL e TRH, foi realizado o pré-branqueamento (sequência DE) com diferentes fatores kappa para análise da quantidade de AOX gerado nos efluentes. Nas polpas foram analisados: alvura, teor de lignina e teor de ácidos hexenurônicos. Os resultados obtidos indicaram que a lignina, quando comparada aos ácidos hexenurônicos, é o que gera maior quantidade de AOX no efluente e também maior quantidade de AOX por número kappa inicial de cada polpa. Os ácidos hexenurônicos dificultaram a retirada da lignina insolúvel da polpa e a lignina não influenciou na remoção dos ácidos hexenurônicos da polpa. Em relação a alvura adquirida na polpa, a lignina influencia no decréscimo do ganho de alvura quando comparado ao ácidos hexenurônicos. SEGUNDA PARTE – comparar uma sequência de branqueamento convencional – $OD_0(E+P)D_1P$ e uma sequência curta proposta - $OA_{HT}DP$ através da quantidade de AOX gerado no efluente total de branqueamento. Nesta etapa do estudo, foi utilizada a polpa industrial de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio para dar continuidade a sequência referência $D_0(E+P)D_1P$ e a sequência curta proposta - $A_{HT}DP$, ambas com a alvura objetivo estabelecida de $90 \pm 0,5\%$ ISO. Conclui-se que a sequência referência $D_0(E+P)D_1P$ gerou mais AOX do que a sequência curta proposta - $A_{HT}DP$ e que a reversão de alvura da sequência referência foi 1,57% ISO enquanto que para a

sequência A_{HTDP} foi de 1,88% ISO. Conclui-se, portanto, que a sequência curta proposta A_{HTDP} causou menor impacto ambiental por causa da menor quantidade de AOX gerado no efluente de branqueamento.

PALAVRAS-CHAVES: Celulose. Branqueamento. Impacto ambiental.

FRIGIERI, T. C. **The effect of residual lignin and HexA's the generation of organochlorine with chlorine dioxide.** 2016. 83 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

ABSTRACT

The pulp and paper industry is one that collaborate the most in environmental contamination by organochlorine compounds, mainly in pulp bleaching processes. Therefore, the general objective of this study was the analysis of organochlorines generated in the bleaching effluent (AOX) held in two parts: FIRST PART - produce three pulps from the kraft cooking, with different amounts of lignin and HexA's, and check the effects they have compared the generation of AOX in effluents from a sequence of pre-bleaching. For this study, hybrid chips were used *Eucalyptus urograndis* in kraft cooking. After three samples were separated brownstock, wherein a TRL pulp was produced which was carried out the treatment for the removal of lignin and other sample processing to remove hexenuronic acids, for TRH pulp. All three samples pulps: brownstock, TRH and TRL, pre-whitening (sequence DE) with different kappa factors for analyzing the amount of AOX in effluents generated was performed. The pulps were analyzed: brightness, lignin content and content HexA's. The results showed that lignin compared to HexA's, is what generates greater amount of AOX in the effluent and also increased amount of AOX by initial kappa number of each pulp. The HexA's hindered the removal of insoluble pulp lignin and lignin did not influence the removal of HexA's pulp. Regarding the brightness acquired in the pulp, lignin influences the decrease in brightness gain compared to HexA's. SECOND PART - compare a conventional bleaching sequence - $OD_0(E+P)D_1P$ and a short motion sequence - $OA_{HT}DP$ through the AOX emissions generated total bleach effluent. In this study phase, industrial pulp pre-delignified eucalyptus oxygen was used to continue the reference sequence $D_0(E+P)D_1P$ and short motion sequence - $A_{HT}DP$, both the brightness established goal of 90 ± 0.5 %ISO. It follows that the reference sequence $D_0(E+P)D_1P$ AOX generated more than the short proposed sequence - $A_{HT}DP$ and that the brightness reversion of the reference sequence was 1.57%ISO while for $A_{HT}DP$ sequence was 1, 88%ISO. It follows, therefore, that the short motion sequence $A_{HT}DP$ caused less environmental impact because of the lower amount of AOX generated in the bleach effluent.

KEYWORDS: Cellulose. Bleaching. Environmental impact.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Conversão do ácido 4-O-metilglicurônico em ácidos hexenurônicos durante a polpação kraft.	26
Figura 2 - Consumo de água fresca em diferentes etapas de produção de polpa kraft branqueada.....	31
Figura 3 - Degradação oxidativa de unidades fenólicas da lignina por dióxido de cloro.	33
Figura 4 - Oxidação de estruturas conjugadas ao anel com dióxido de cloro	34
Figura 5 - Substituição e desalquilação de unidades fenólicas e não-fenólicas	34
Figura 6 - Reações de adição de cloro à cadeia lateral da lignina, com formação de produtos organoclorados.	35
Figura 7 - Principais produtos formados pela reação do dióxido de cloro com os ácidos hexenurônicos.....	36
Figura 8 - Mecanismo de degradação ácida dos grupos dos ácidos hexenurônicos ligados a cadeias de xilanas.....	41
Figura 9 - Elementos halogêneos (17) da tabela periódica.....	44
Figura 10 - Compostos organoclorados reconhecidamente persistentes e tóxicos já encontrados em efluentes de branqueamento.	45
Figura 11 - Classificação do AOX do efluente proveniente de uma sequência convencional de produção de pasta e branqueamento kraft.	46
Figura 12 - Obtenção das três amostras de polpa	50
Figura 13 - Esquema da análise dos resultados	61
Figura 14 - AOX total gerado nos estágios de pré-branqueamento (DE) nos diferentes fatores kappa.....	62
Figura 15 - Quantidade de AOX gerado por número kappa inicial da polpa.....	64
Figura 16 - Os principais sítios de ataques eletrofílicos na lignina	65
Figura 17 - Estrutura dos ácidos hexenurônicos.....	65
Figura 18 - Teor de lignina insolúvel em relação aos fatores kappa após o estágio de extração alcalina	66
Figura 19 - A relação entre a lignina insolúvel que reagiu na sequência de pré-branqueamento DE com a quantidade de AOX gerado no efluente.....	67
Figura 20 - Teor de ácidos hexenurônicos em relação aos fatores kappa após o estágio de extração alcalina	68

Figura 21 - Alvura da polpa nos diferentes fatores kappa após o estágio de dióxido de cloro (D)	69
Figura 22 - Alvura da polpa nos diferentes fatores kappa após o estágio de extração alcalina (DE).....	71
Figura 23 - Quantidade de AOX referente a cada estágio de branqueamento da sequência referência D ₀ (E+P)D ₁ P	72
Figura 24 - Quantidade de AOX referente a cada estágio de branqueamento da sequência proposta A _{HT} DP	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Indicadores de performance ambiental (kg.tsa ⁻¹)	48
Tabela 2 - Condições gerais empregadas na polpação	50
Tabela 3 - Condições gerais para a remoção da lignina	51
Tabela 4 - Condições gerais para a remoção dos ácidos hexenurônicos	52
Tabela 5 - Quantidade de dióxido de cloro para o branqueamento em diferentes fatores kappa.....	53
Tabela 6 - Condições do branqueamento com dióxido de cloro	54
Tabela 7 - Condições gerais para a etapa de extração simples.....	55
Tabela 8 - Métodos utilizados nas análises da polpa e do efluente	55
Tabela 9 - Condições gerais de branqueamento	57
Tabela 10 - Métodos utilizados nas análises da polpa e do efluente	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(E+P)	Estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio
a.s.	Absolutamente seca
A/D	Estágio de branqueamento ácido e após dióxido de cloro sem lavagem
AA	Álcali ativo
A_{HT}	Estágio de hidrólise ácida em alta temperatura
AOX	Halogênios orgânicos adsorvíveis (<i>Adsorbable Organic Halides</i>)
Cl₂	Cloro elementar
ClO₂	Dióxido de cloro
D	Estágio de branqueamento com dióxido de cloro
D₀	Primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro
D₁	Segundo estágio de branqueamento com dióxido de cloro
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ECF	Livre de cloro elementar (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
FK	Fator kappa
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
HexA	Ácidos hexenurônicos
ISO	<i>International Standard Organization</i>
Na₂O	Óxido de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
O	Estágio de branqueamento com oxigênio
OX	Organoclorados na polpa
P	Estágio com peróxido de hidrogênio
ppm	Parte por milhão
SCAN	<i>Scandinavian Pulp, Paper and Board</i>
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TCF	Totalmente livre de cloro (<i>Totally Chlorine Free</i>)
TRH	Tratamento de retirada dos ácidos hexenurônicos
TRL	Tratamento de retirada da lignina
tsa	Tonelada de celulose seca ao ar
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1 RELAÇÃO LIGNINA E ÁCIDOS HEXENURÔNICOS COM A FORMAÇÃO DO AOX NO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO (PARTE 1 - ANÁLISE DO AOX EM TRÊS DIFERENTES AMOSTRAS DE POLPAS CELULÓSICA)	23
2.1.1 Polpação kraft na formação da lignina residual e do ácidos hexenurônicos	24
2.1.1.1. Lignina residual	24
2.1.1.2 Ácidos hexenurônicos.....	25
2.1.2 Efeito do branqueamento na formação do AOX no efluente	28
2.1.3 Sequências de branqueamento ECF	31
2.1.3.1 Reações do dióxido de cloro com a lignina e o ácidos hexenurônicos.....	31
2.1.3.2 Extração alcalina.....	37
2.2 SEQUÊNCIA CURTA NA FORMAÇÃO DE AOX NO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO (PARTE 2 - ANÁLISE DO AOX EM SEQUÊNCIA CURTA DE BRANQUEAMENTO)	38
2.2.1 Sequências de branqueamento curta e convencional.....	39
2.2.1.1 Reações do oxigênio com a polpa	39
2.2.1.2 Tratamento ácido	41
2.2.1.3 Peróxido de hidrogênio.....	42
2.2.2 AOX no efluente de branqueamento	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1. MATERIAL (PARTE 1- ANÁLISE DO AOX EM TRÊS DIFERENTES AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA)	49
3.2. MÉTODOS.....	49
3.2.1 Polpação	50
3.2.2 Tratamento para remoção seletiva da lignina da polpa	51
3.2.3 Tratamento da remoção seletiva do ácidos hexenurônicos da polpa.....	52

3.2.4 Pré-branqueamento	53
3.2.4.1 Branqueamento com dióxido de cloro (D)	53
3.2.4.2 Extração alcalina.....	54
3.2.5 Métodos de análise da polpa e do efluente	55
3.2.6 Lignina insolúvel (conhecida como lignina Klason).....	56
3.2.7 Determinação do teor de ácidos hexenurônicos	56
3.3 MATERIAIS (PARTE 2 – ANÁLISE DO AOX EM SEQUÊNCIA CURTA DE BRANQUEAMENTO)	57
3.4 MÉTODOS.....	57
3.4.1 Hidrólise ácida em alta temperatura (A_{HT}).....	58
3.4.2 Branqueamento com dióxido de cloro (D)	58
3.4.3 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P).....	58
3.4.4 Branqueamento com peróxido de hidrogênio convencional (P)	59
3.4.5 Análise da polpa e do efluente.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 PRÉ-BRANQUEAMENTO (PARTE 1 – ANÁLISE DO AOX EM TRÊS DIFERENTES AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA)	61
4.1.1 AOX após as sequências DE	62
4.1.2 Número kappa	63
4.1.3 Lignina insolúvel	66
4.1.4 Ácidos hexenurônicos.....	68
4.1.5 Alvura	69
4.2 SEQUÊNCIA CURTA PROPOSTA (PARTE 2 – ANÁLISE DO AOX EM SEQUÊNCIA CURTA DE BRANQUEAMENTO).....	72
4.2.1 AOX nas sequências $D_0(E+P)D_1P$ e $A_{HT}DP$	72
4.2.2 Reversão de alvura.....	75
5. CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1. INTRODUÇÃO

Mundialmente, adotou-se uma consciência crescente da escassez de água, iniciando uma nova fase com ênfase para questões ambientais, que dominam os cenários jurídicos, políticos, econômico e administrativo de vários processos industriais.

A crise hídrica atual no país está na contramão do crescimento da indústria de celulose e papel. Segundo Ibá (2016) no período de Janeiro a Maio deste ano, a produção de celulose alcançou 7,5 milhões de toneladas, um aumento de 10,4% comparado ao mesmo período de 2015.

Este setor, mesmo tendo contribuído com a eficácia no uso racional da água, ainda continua com o aprimoramento da tecnologia para a redução dos recursos hídricos e para menor poluição destes.

Com base na CNI (2013) as empresas de celulose e papel sabem da importância da preservação da água, pois além de seu valor ambiental e social, a água tem uma atuação direta no crescimento econômico e na competitividade das empresas.

Com base nessas informações, os critérios básicos para avaliar a qualidade ambiental na área da indústria de papel e celulose são: a utilização sustentável das florestas, a quantidade de água fresca captada, o conteúdo de fibras recicladas, o uso de cloro e dióxido de cloro no processo de branqueamento, os padrões de emissões químicas e biológicas e a influência final dos compostos organoclorados (AOX). Este último, segundo Corazza (1996), são os compostos organoclorados presentes em efluentes de indústrias de celulose que utilizam cloro elementar e/ou compostos à base de cloro em sua etapa de branqueamento da polpa celulósica.

Mountheer (2015) define AOX como a medida de quantidade de cloro ligado à compostos orgânicos e é um método desenvolvido para avaliar o impacto ambiental de efluentes de sequência de branqueamento que incorporam reagentes à base de cloro.

Principalmente nos anos 1980, a fase de branqueamento da indústria celulósica tornou-se a grande preocupação por causa da geração do efluente com grande quantidade de AOX, sendo este um sério problema na área ambiental (LOPES, 2012).

Os AOX são resultados da reação entre a lignina residual das fibras da madeira e os compostos à base de cloro usados no branqueamento da polpa celulósica (PESSOA, 2007). Segundo Suess et al. (2000), o AOX também é fortemente dependente da quantidade de ácidos hexenurônicos da polpa.

De acordo com Suzano (legislação) apud Oliveira (2011), foi em 1986 com a Política Nacional de Meio Ambiente (Lei 6.938/81) que pressões ambientalistas internacionais mais as exigências do mercado, impuseram a substituição do cloro elementar no processo de branqueamento da celulose, devido a constatação de compostos organoclorados no efluente.

O AOX presente no efluente podem causar riscos enormes em termos de carcinogenicidade¹, mutagenicidade² e toxicidade aguda³ e crônica⁴ a diversos organismos aquáticos (PESSOA, 2007). Além disso, Ruas (2008) afirma que o descarte do efluente contendo compostos refratários⁵ tornou-se tema preocupante, pois existe a genotoxicidade⁶, que persiste na degradação biológica e potencialidade de bioacumulação de contaminantes na biota.

Na busca da melhoria na qualidade do efluente sem a influência na qualidade da polpa final, Colodette e Santos (2015) afirmam que a tendência das sequências de branqueamento é de se tornarem cada vez mais curtas, pois atualmente para polpa kraft de eucalipto previamente deslignificadas com oxigênio, apenas três estágios de branqueamento são suficientes.

A fim de analisar a formação do AOX no efluente e propor uma sequência curta de branqueamento para a diminuição da formação do mesmo, o presente trabalho foi dividido em duas partes para melhor entendimento.

Desta forma, o objetivo geral do presente trabalho foi analisar a quantidade de AOX gerado no efluente de branqueamento, sendo que:

PRIMEIRA PARTE – Análise do AOX em três diferentes amostras de polpas celulósicas - produzir três polpas celulósicas proveniente do cozimento kraft, com diferentes quantidades de lignina e ácidos hexenurônicos, e verificar os efeitos que estas têm em relação a geração de AOX no efluente de uma sequência de pré-branqueamento DE.

¹ É uma substância que tem a propriedade responsável pela indução do câncer (AVATEC, 2015).

² Eleva as taxas espontâneas de danos ao material genético (DNA) (MOUNTEER, 2015).

³ Exposição de curta duração e absorção rápida do agente tóxico, com efeito observado em 24 a 96 horas (MOUNTEER, 2015).

⁴ Exposições repetidas durante mais de 10% do ciclo de vida do organismo-teste até sintomas se manifestarem, em consequência do acúmulo do tóxico ou da adição de efeitos por exposições repetidas (MOUNTEER, 2015).

⁵ São moléculas muito grandes e isso impede que sejam biodegradáveis, ou seja, os microorganismos não conseguem degradá-las (PILUSKI e HOTZA, 2008).

⁶ Ação de qualquer agente físico, químico ou biológico que produz efeitos tóxicos e genotóxicos, sobre o material genético (AMARAL et al, 2007).

SEGUNDA PARTE – Análise do AOX em sequência curta de branqueamento

– comparar uma sequência de branqueamento convencional – $OD_0(E+P)D_1P$ e uma sequência curta proposta - OA_{HTDP} através da quantidade de AOX gerado no efluente de branqueamento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A indústria de papel e celulose é uma das que mais colaboram com contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados, principalmente com uma grande gama de compostos originados nos processos de branqueamento da polpa (FREIRE et al., 2000).

De acordo com Martins (2008) a preocupação ambiental com a poluição das águas e com a quantidade de efluente gerado pelas indústrias, a caracterização dos efluentes de celulose, no que diz respeito à matéria orgânica, é importante e se dá pelos parâmetros de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carga de compostos halogenetos orgânicos adsorvíveis (AOX).

Nos vários estágios para a produção de celulose branqueada, a planta de branqueamento é a que gera maior quantidade de efluentes líquidos com alta carga poluente. Desta forma, alternativas para a redução do consumo de água, da geração de efluentes e sobretudo da poluição ambiental são de extrema importância (COSTA et al., 2006).

Lima et al. (1994), afirmam que o branqueamento é o principal ponto para se obter reduções da cor, DBO e DQO e AOX dos efluentes gerados, sem comprometer a qualidade das polpas. O mercado internacional tem aumentado as suas exigências, como, por exemplo, as regulamentações restritivas à presença de organoclorados nas polpas e nos efluentes.

2.1 RELAÇÃO LIGNINA E ÁCIDOS HEXENURÔNICOS COM A FORMAÇÃO DO AOX NO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO (PARTE 1 - ANÁLISE DO AOX EM TRÊS DIFERENTES AMOSTRAS DE POLPAS CELULÓSICA)

A lignina residual, caracterizada pela lignina que não é totalmente removida no processo de polpação kraft, e os ácidos hexenurônicos gerados durante a polpação, são retirados principalmente no processo de branqueamento nos estágios de cloração e extração (SEZGI et al., 1991; CHAKAR et al., 2000; CHAI et al., 2001).

2.1.1 Polpação kraft na formação da lignina residual e do ácidos hexenurônicos

De acordo com Almeida et al. (2008) a não formação do ácidos hexenurônicos e a eficiência da retirada da lignina no processo de cozimento kraft é muito importante. Pois com a diminuição dos teores destes compostos no branqueamento, menor o consumo de reagentes químicos e menor a poluição gerada no efluente nas etapas de branqueamento (AOX e OX – organoclorados presentes na polpa).

2.1.1.1. Lignina residual

Em 1838, após submeter a madeira a tratamento químico com ácido sulfúrico concentrado, Anselme Payen descobriu a lignina. Peter Klason, em 1907, afirmou que a lignina era uma substância macromolecular e depois de 10 anos, anunciou que a lignina teria relação com o álcool coniferílico e que eram unidos por ligações éter (ZANUNCIO; COLODETTE, 2011).

Hoje, a lignina é caracterizada como classe de compostos aromáticos que contêm um sistema heterogêneo e ramificado, sem a repetição de sua unidade. Por conta disso, é um sistema totalmente amorfo que está ligado quimicamente às hemiceluloses (COLODETTE et al., 2015).

Do ponto de vista morfológico da madeira, a lignina está localizada em maior concentração na lamela média na fibra quando comparada a concentração da lignina na parede secundária, pois a parede secundária possui maior espessura (KLOCK et al., 2005). A lignina pode representar cerca de 20-30% do peso da madeira (COLODETTE et al., 2015).

A degradação da lamela média para a individualização das fibras é o principal objetivo da polpação kraft da madeira. Neste processo, é removida as hemiceluloses presentes nas paredes das fibras da madeira e grande parte da lignina, aproximadamente 90-95%, por causa disso, a elasticidade das fibras aumenta (TUTUS et al., 2010; BAJPAI, 2012). Os 5-10% restantes de lignina são responsáveis pela cor marrom da polpa kraft e do papel não-branqueado (BAJPAI, 2012).

Conforme Ferreira (2000) a polpação deve ser encerrada no momento adequado que não tenha perda de rendimento com a degradação química dos carboidratos e, no

mesmo momento, que possua um baixo teor de lignina residual para que haja um menor custo possível no processo de branqueamento.

Após a polpação, a lignina se divide em fração não-lixiviável de maior massa molar e em fração lixiviável em álcali. Esta contém menor massa molar e grupos fenólicos livres, possibilitando reações radicalares (EIRAS et al., 2003).

Segundo Eiras et al. (2003), 90% da lignina lixiviável em álcali é eliminada no estágio de pré-O₂, já os ácidos hexenurônicos não são eliminado neste estágio de branqueamento. No caso da lignina não-lixiviável, em média de 40-60% são eliminadas na pré-O₂.

A lignina, até a década de 80, era considerada a principal estrutura que consumia maior quantidade de reagentes químicos no branqueamento da polpa celulósica. Na década seguinte, descobriram que os ácidos hexenurônicos também tinham uma parcela significativa, representando de 3 a 6 unidades do número kappa da polpa marrom das folhosas (GELLERSTEDT; LI, 1996).

2.1.1.2 Ácidos hexenurônicos

Os ácidos hexenurônicos são formados durante a polpação alcalina e têm atraído grande atenção por causa de seus efeitos no branqueamento, como o aumento de produtos químicos utilizados para branquear, na ligação com metais de transição (Mn, Cu, Fe, Co etc.) e a alvura final alcançada (CHAI et al., 2001).

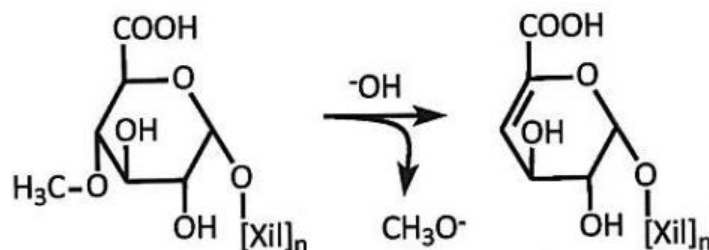
Na polpação kraft e na etapa de branqueamento da polpa celulósica, além da presença da lignina, são também importantes as estruturas derivadas de carboidratos como, a mais importante, ácido 4-deoxihex-4-enurônicos, enopiranosidurônico, o qual é produto da hidrólise sobre o ácido glicurônico e está ligado na posição 4 da xilana (TELEMAN et al., 1995).

Segundo Klock et al. (2005) as hemiceluloses estão associadas com a celulose na parede celular e são formadas por cinco principais açúcares neutros, as hexoses: glucose, manose e galactose; e as pentoses: xilose e arabinose. Algumas hemiceluloses contêm adicionalmente ácidos urônicos.

Os ácidos hexenurônicos, mostrados na Figura 1, são formados através da modificação parcial dos ácidos 4-O-metil-glicurônicos, que é um grupo lateral na xilana,

uma das principais hemiceluloses nas madeiras de folhosas e também nas coníferas (VUORINEN et al., 1999; CHAKAR et al., 2000; GOMIDE et al., 2005).

Figura 1- Conversão do ácido 4-O-metilglicurônico em ácidos hexenurônicos durante a polpação kraft.



Fonte: Adaptado de (JIANG et al., 2000).

As xilanas são mais concentradas nas madeiras de folhosas do que nas coníferas, por isso, resultam em maior quantidade de ácidos hexenurônicos na polpa quando submetidas ao cozimento kraft (OLIVEIRA, 2004).

Madeiras de eucalipto com altos teores de ácidos 4-O-metilglicurônicos nas cadeias de xilanas apresentaram menor remoção na polpação kraft, pois estes ácidos diminuem a despolimerização terminal que ocorre nas xilanas durante o cozimento (CHAI et al., 2001). Os grupos ácidos hexenurônicos resultantes são relativamente estáveis para o tratamento alcalino (MAGATON et al., 2011).

Assim, essa estabilidade das xilanas pode ser explicada pelo fato dos ácidos 4-O-metilglicurônicos protegerem as cadeias de xilanas ao serem convertidos em ácidos hexenurônicos nas condições alcalinas e a altas temperaturas da polpação kraft (JIANG et al., 2000; VOLLHARDT; SCHORE, 1994). Silva et al. (2001) também explicam que a presença dos ácidos hexenurônicos preserva o rendimento da polpa por protegerem as xilanas das reações de despolimerização terminal.

Pettersson et al. (2002), Valchev et al. (2007) e Clavijo et al. (2012), afirmam que em diferentes condições de cozimento kraft, em diferentes tipos de folhosas, a concentração de ácidos hexenurônicos depende de vários fatores como tempo de cozimento, temperatura e carga de álcali.

No processo de cozimento, a formação de ácidos hexenurônicos é favorecida, principalmente, pela alta concentração de álcali, mas conseqüentemente resulta em uma polpa com menor quantidade de xilanas e também dos ácidos hexenurônicos (PEDRAZZI, 2009; COLODETTE et al., 2001). No entanto, quando a carga de álcali

efetivo é baixa, a temperatura passa a ter maior importância para a sua formação (PEDRAZZI, 2009).

Em relação à quantidade de ácidos hexenurônicos em folhosas, seu teor aumenta lentamente no início do cozimento, ou seja, na etapa de aquecimento (SIMÃO et al., 2005a). Por conta disso, a temperatura deve ser baixa nas fases inicial e final do cozimento, pois é nessa fase que as xilanas são mais degradadas. A temperatura é muito importante, pois com sua elevação há o aumento mais rápido da taxa de despolimerização dos polissacarídeos e uma baixa taxa de deslignificação, além de que a baixa temperatura (155°C) de cozimento melhora a seletividade do cozimento (FANTUZZI NETO, 1997).

Simão et al (2005a) estudaram que para produzir menor quantidade de ácidos hexenurônicos o cozimento tem que ter altas temperaturas (175°C) e alta alcalinidade, mas estas condições extremas diminuem o rendimento, degradando a celulose e reduzindo a resistência da polpa.

Por causa de sua dupla ligação conjugada com a carbonila do ácido, os ácidos hexenurônicos, presentes nas cadeias laterais das hemiceluloses das polpas celulósicas, reagem com os agentes eletrofílicos do branqueamento - como o cloro elementar (Cl₂), o ozônio (O₃) e o perácido -, influenciando no processo de branqueamento, resultando em maior consumo de reagentes e na reversão de alvura⁷ (SILVA et al., 2001; PEDRAZZI et al., 2011).

Em polpas kraft derivadas de folhosas, previamente deslignificadas com oxigênio, mais da metade do número kappa da polpa pode derivar de ácidos hexenurônicos, que são na verdade, parte dos carboidratos da polpa (SILVA et al., 2011). Pimenta (2010) afirma que 60% do número kappa é correspondente aos ácidos hexenurônicos e não somente à lignina e que a descoberta dos ácidos hexenurônicos tem mudado as tendências de tecnologia de branqueamento nos últimos 10 anos.

Simão et al. (2005a), Ventorim e Colodette (2006), Costa e Colodette (2007) e Muñoz (2011) também afirmam que o número kappa é constituído basicamente de ácidos hexenurônicos e lignina residual. No estudo de Granström (2001), foi constatado que 25-30% no número kappa da polpa de madeira de fibra curta é devido a presença do ácidos hexenurônicos. Simão et al (2005b) explicam que os ácidos hexenurônicos afetam a determinação do número kappa, pois ele reage com permanganato de potássio. O estudo

⁷ A luz e/ou calor é o que induz a reversão de alvura da polpa branqueada. A intensidade da reversão decorre dos fatores ambientais e da natureza química da polpa, onde é influenciada pela matéria-prima, processo de fabricação, entre outros (EIRAS et al., 2005).

realizado por Gellerstedt e Li (1996) demonstra que o ácido hexenurônico tem cerca de 3-7 unidades kappa.

Os ácidos hexenurônicos são mais significativos na reversão de alvura do que outras estruturas de lignina e demais compostos (SEVASTYANOVA et al., 2006). Apesar de a lignina apresentar grande quantidade de grupos coloridos (cromóforos) e os ácidos hexenurônicos serem incolor (substâncias leucocromóforas), estes porém podem vir a ser coloridos mediante alterações químicas por hidrólise e/ou oxidação (COLODETTE; SANTOS, 2015). A permanência dos ácidos hexenurônicos na polpa branqueada provoca reações formando produtos coloridos, causando a reversão de alvura (LI et al., 2011; LOMBARDI, 2013).

Devenyns e Chauveheid (1997) apud Ventrone et al. (2009) e Montecinos (2011) afirmam que os ácidos hexenurônicos também produzem efeitos negativos sobre branqueamento, devido a sua estrutura com ligações insaturadas, juntando-se também com os metais que resulta em aumento da reversão de alvura na polpa produzida.

No estágio de hidrólise ácida a quente, os ácidos hexenurônicos são hidrolisados em meio ácido, resultando em compostos cromógenos. Por outro lado, os ácidos hexenurônicos que permanecem na polpa branqueada sofrem hidrólise ácida durante a secagem, enfardamento, armazenamento e estocagem da polpa, dando origem a cromógenos e cromóforos (JARDIM; COLODETTE, 2015). Estes compostos representam sério problema para polpas transportadas a longas distâncias, antes de convertidas em papel, resultando na reversão de alvura (SEVASTYANOVA et al., 2006).

2.1.2 Efeito do branqueamento na formação do AOX no efluente

O branqueamento da polpa celulósica é um processo que consiste em uma sequência de tratamentos, utilizando produtos químicos para a eliminação da lignina e outras substâncias que apresentam coloração, para a obtenção da alvura desejada (PINHEIRO, 2005). Este processo tem que ocorrer com a mínima degradação química e mecânica das fibras da madeira para que não ocorra a perda do rendimento e visando sempre o menor custo e mínimo impacto ao meio ambiente (DENCE; REEVE, 1996). Em resumo, processo de branqueamento tem que ser eficiente e seletivo, com baixo custo e gerar efluentes de qualidade satisfatória (COLODETTE; SANTOS, 2015).

O cloro elementar (Cl_2), quando aplicado no primeiro estágio de branqueamento, é um excelente agente químico para a remoção da lignina residual da polpa. Além disso, contribui para a obtenção de polpas com alvuras elevadas e estáveis (GOMES, 2010). O cloro promove grande eficiência na despolimerização oxidativa da lignina e, em consequência, a formação de novos grupos fenólicos. Por conta disso, este reagente foi utilizado como agente de branqueamento em diversas sequências (REEVE, 1996). No entanto, mas a reação com cloro também resultou na formação de dioxinas e outros compostos organoclorados, resistentes à degradação biológica e que tem efeitos tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos em organismos (SPRINGER et al., 2000).

Conforme Oliveira (2010) e Gonçalves et al. (1999), a utilização do cloro elementar (Cl_2) no processo de branqueamento representa grande perigo à saúde pública e, por esta razão, houve a sua progressiva eliminação o que ocasionou uma evolução nos processos de branqueamento.

Segundo Reeve (1996) e Gomes (2010) foi no começo da década de 1980 que estudos comprovaram os impactos desfavoráveis do branqueamento com o cloro elementar, tanto na qualidade final da polpa como na qualidade do efluente gerado.

Por conta destes resultados, as autoridades da maioria dos países, estabeleceram limites para a descarga de carga orgânica das fábricas de celulose. A medida inicial para uma diminuição do nível de AOX é a eliminação do cloro como a primeira fase de branqueamento e a sua substituição por dióxido de cloro. Outras medidas seriam a diminuição do número kappa após a polpação e deslignificação com oxigênio, para diminuir a demanda de cloro ativo como dióxido de cloro e o baixo fator kappa⁸ na etapa D_0 para diminuir a demanda por cloro ativo (SUESS, 2010).

Por conta das pressões ambientais, pelo uso do cloro elementar, surgiu o branqueamento ECF (Livre de cloro elementar). Com a completa substituição do cloro por dióxido de cloro, houve uma melhoria significativa na qualidade do efluente, ou seja, minimizando os níveis de AOX. Com isso, novas tecnologias foram desenvolvidas e implementadas, a fim de substituir o cloro elementar, tais como o estágio A/D seguido do estágio de dióxido de cloro (COLODETTE; SANTOS, 2015).

⁸ É um parâmetro muito difundido para tal controle, que leva em consideração as variações do número kappa na entrada do branqueamento, permitindo-se dosar com maior eficiência o dióxido de cloro necessário ao primeiro estágio (TESSIER; SAVOIE, 2002).

ECF é o processo de branqueamento da polpa celulósica dominante mundialmente desde 1990 e produz uma polpa com bom rendimento, alta resistência e alta estabilidade de alvura, sendo por isso o método de produção escolhido pela maioria das indústrias (SUESS, 2010).

No início da década de 90, a eliminação do cloro no branqueamento foi a maior discussão na Europa Ocidental e o novo foco foi eliminar o dióxido de cloro com a utilização do processo de branqueamento TCF (Totalmente livre de cloro), que retirou totalmente o uso de cloro ou qualquer outro composto contendo cloro em sua composição. Por conta disso, os reagentes como ozônio, oxigênio, peróxido de hidrogênio e perácidos foram introduzidos nas sequências de branqueamento TCF (ANDRADE, 2011).

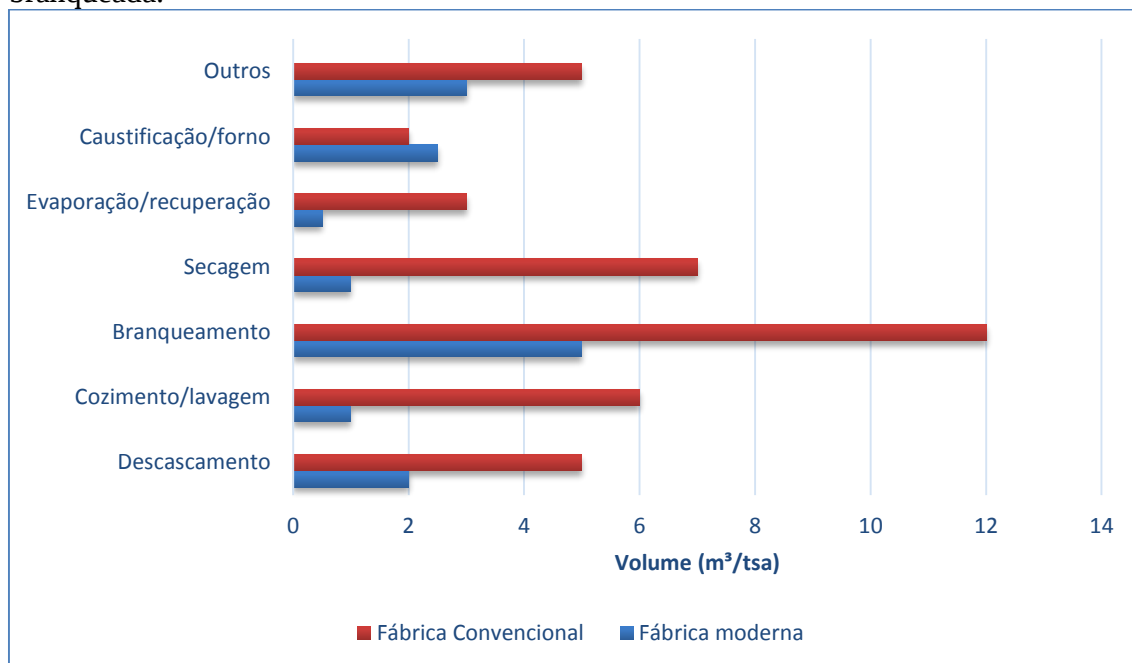
No entanto, por volta de 1996, a produção TCF teve uma parada brusca (ALMEIDA et al., 2008), pois as polpas decorrentes deste processo não atingiram a qualidade desejada, apresentando resistências e alvuras inferiores às das polpas do processo ECF. Outra questão foi o custo de produção da polpa TCF ser muito elevado quando comparado com o processo convencional (SOUZA, 2001). Ainda e os agentes de branqueamento ditos “não poluentes” são também menos seletivos, dando origem a uma acentuada despolimerização da celulose e, portanto, causando decréscimo no rendimento e na resistência físico-química das polpas celulósicas (REEVE, 1996).

Outro aspecto negativo no processo TCF, é que este requer o corte de mais árvores, uma vez que este processo necessita de 5 a 11% a mais fibras para produzir a mesma quantidade de polpa ECF. Com isso, o processo TCF apresentava maiores gastos com energia elétrica e uma maior produção de poluentes no ar, pois gera 12% a mais de emissões de dióxido de carbono e aumenta em 10% o consumo de combustível fóssil (ALMEIDA et al., 2008).

O processo TCF, segundo Mounteer (2015), também pode elevar os níveis de DBO e DQO nos efluentes, devido à maior degradação das fibras da madeira.

O branqueamento da celulose é portanto, ainda hoje, a etapa de produção que gera a maior carga poluente. Sendo em algumas fábricas a responsável pela geração de mais de 50% dos efluentes líquidos, pois em grande parte, isso acontece por conta do maior consumo de água nessa etapa de produção, podendo ser observado na Figura 2 (INCE et al., 2011).

Figura 2 - Consumo de água fresca em diferentes etapas de produção de polpa kraft branqueada.



Fonte: Adaptado de (INCE et al., 2011).

Na Figura 2, pode-se observar que fábricas modernas reduziram mais da metade o consumo de água fresca no processo de branqueamento da celulose. Ainda assim, Momenti (2006) afirma que esta é a etapa do processo na fabricação da celulose branqueada que mais necessita de água e, conseqüentemente, é o processo que mais produz quantidade de efluentes.

2.1.3 Sequências de branqueamento ECF

No branqueamento da polpa celulósica, são usados reagentes químicos específicos para a remoção da lignina e dos ácidos hexenurônicos da polpa. Porém, o processo não é totalmente seletivo, com a indesejável remoção de hemiceluloses da polpa (PEDRAZZI et al., 2011).

2.1.3.1 Reações do dióxido de cloro com a lignina e o ácidos hexenurônicos

Em 1946 foi a primeira vez que o dióxido de cloro (ClO_2) foi utilizado no branqueamento de polpa celulósica, sendo um grande avanço na área, apesar de sua

toxicidade e alta reatividade em sua fase gasosa. O dióxido de cloro reage especificamente com a lignina, não degradando os polissacarídeos nas condições normais de branqueamento (REEVE, 1996).

Conforme Barroca et al. (2001), Gomes (2006) e Oliveira (2010) a substituição do cloro por dióxido de cloro no primeiro estágio do processo ECF, foi uma maneira eficiente de reduzir a carga poluidora do efluente no processo de branqueamento, obtendo uma ampla utilização do dióxido de cloro na indústria de celulose. Ainda segundo Rapson e Strumila (1979) e Batalha et al. (2015), sua ampla utilização no branqueamento pode ser atribuída à sua alta seletividade de reação com a lignina, preservando assim, os carboidratos e a resistência da polpa celulósica.

No início do branqueamento, o dióxido de cloro reage muito rapidamente, já que os sítios reativos da lignina estão disponíveis. Quando estes sítios são consumidos, as reações subsequentes se tornam muito lentas (SUESS, 2010).

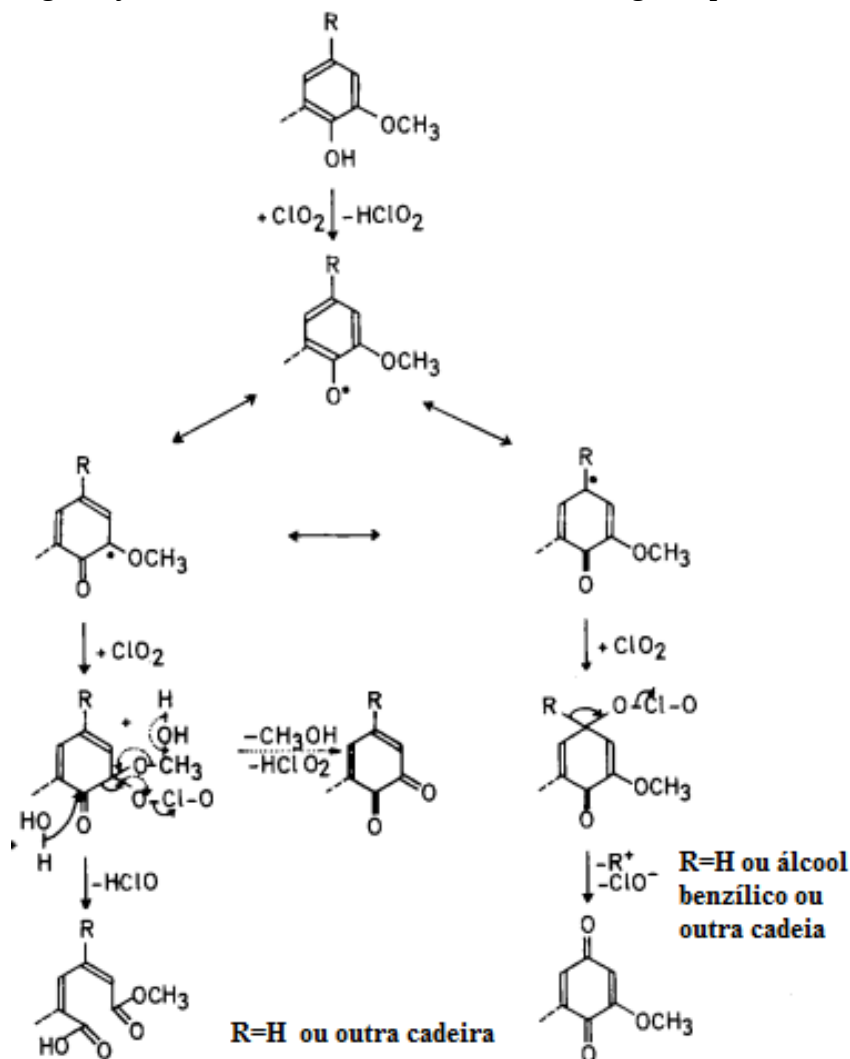
Na prática, a oxidação da lignina com dióxido de cloro, mesmo adicionando alta quantidade deste reagente, não há remoção adicional de lignina. Assim, a lignina oxidada precisa ser removida através de uma etapa de extração (SUESS, 2010).

Os ácidos hexenurônicos, além de não serem retirados no processo anterior de branqueamento (pré-O₂), são responsáveis por significativo consumo de dióxido de cloro durante o branqueamento (JIANG et al., 2000), ainda que a velocidade da reação da lignina com o dióxido de cloro seja duas vezes maior que a reação com os ácidos hexenurônicos (VENTORIM, 2004).

Esta semelhante relação da reação com o dióxido de cloro ocorre porque os ácidos hexenurônicos, tanto quanto a lignina, possuem uma ligação dupla carbono-carbono, a qual contribui para o consumo de dióxido de cloro no branqueamento (SUESS, 2010 e COLODETTE; HENRICSON, 2012).

O dióxido de cloro, por ser um agente eletrofílico, ataca principalmente os anéis aromáticos das estruturas da lignina e reage indiretamente com os ácidos hexenurônicos. Estes ácidos reagem com a formação de intermediários do dióxido de cloro, dando origem a produtos de degradação, como ácidos dicarboxílicos clorados e não clorados (VUORINEN et al., 1996 e OLIVEIRA, 2004), como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Degradação oxidativa de unidades fenólicas da lignina por dióxido de cloro.

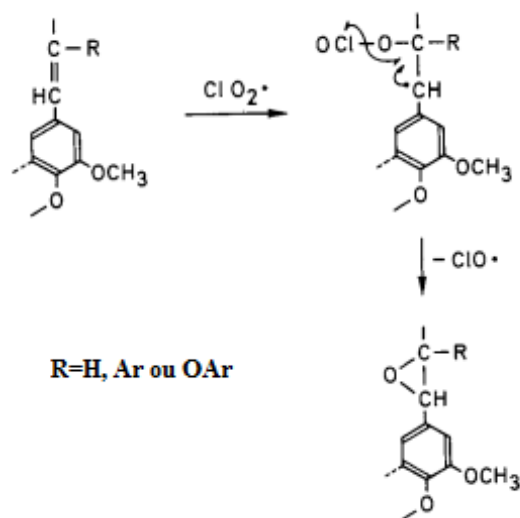


Fonte: Adaptado de (GIERER, 1986).

A oxidação de estruturas conjugadas ao anel com dióxido de cloro exibe um mecanismo diferente. O ataque eletrofílico inicial na dupla ligação olefínica formando o oxirano com eliminação de monóxido de monocloro. Então, em contraste com íons clorônio, os quais atacam centros reativos do anel aromático e cadeia lateral conjugada, produzem principalmente produtos degradados clorados e o dióxido de cloro promove oxidação sem formação de estruturas cloradas (GIERER, 1986).

Entretanto, durante as reações com dióxido de cloro é reduzido para ácidos cloroso e hipocloroso (Figura 3) ou monóxido de monocloro (Figura 4). O monóxido de monocloro reage com dióxido de cloro em excesso produzindo clorato e ácido hipocloroso. Esses reagentes, junto com produtos em equilíbrio, cloro elementar, podem atuar na cloração mesmo usando dióxido de cloro puro.

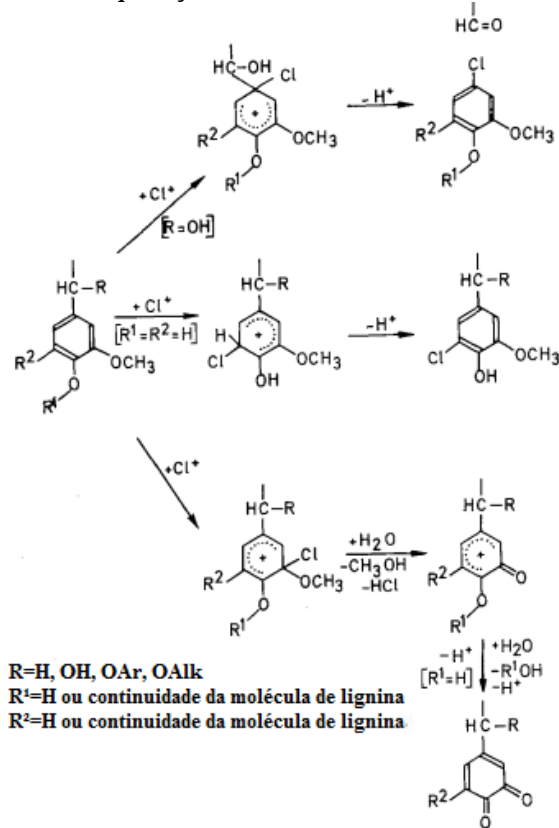
Figura 4 - Oxidação de estruturas conjugadas ao anel com dióxido de cloro



Fonte: Adaptado de (GIERER, 1986).

Segundo Gierer (1986) a cloração de estruturas olefílicas envolve o ataque eletrofílico inicial por íon clorônio, como visto para as estruturas aromáticas na Figura 5 que é a substituição e desalquilação de unidades fenólicas e não-fenólicas da lignina.

Figura 5 - Substituição e desalquilação de unidades fenólicas e não-fenólicas

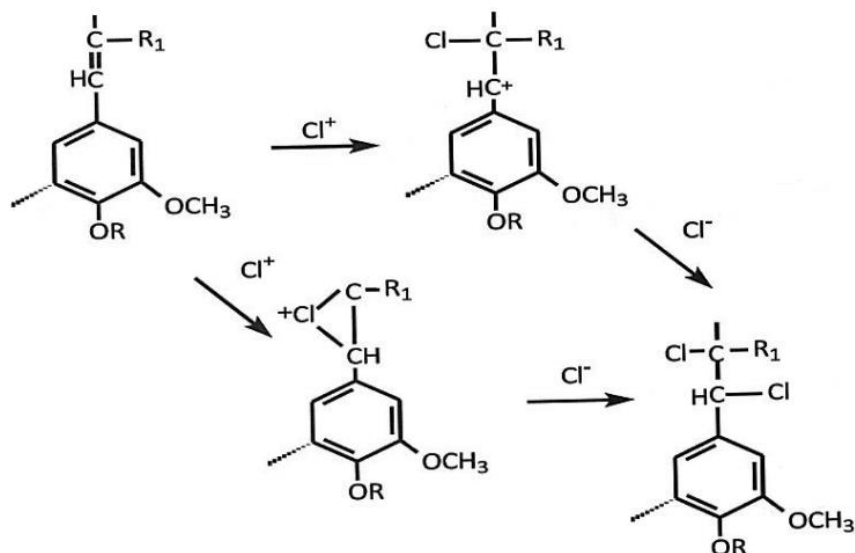


Fonte: Adaptado de (GIERER, 1986).

Conforme Gierer (1986) a vantagem de usar cloro e dióxido de cloro simultaneamente ou sequencialmente pode ser atribuída a interação de reações de substituição e oxidação proporcionada por esses dois reagentes de branqueamento. Além disso, a natureza radicalar do dióxido de cloro é capaz de varrer radicais cloro prevenindo a introdução de grupos carbonila na celulose e hemicelulose.

O dióxido de cloro reage com a lignina residual da polpa produzindo o ácido hipocloroso e íon clorito simultaneamente e, com o pH baixo, promove a conversão do ácido hipocloroso em cloro e esse cloro é responsável pela formação do AOX, mostrado na Figura 6 (KARIM, 2011).

Figura 6 - Reações de adição de cloro à cadeia lateral da lignina, com formação de produtos organoclorados.

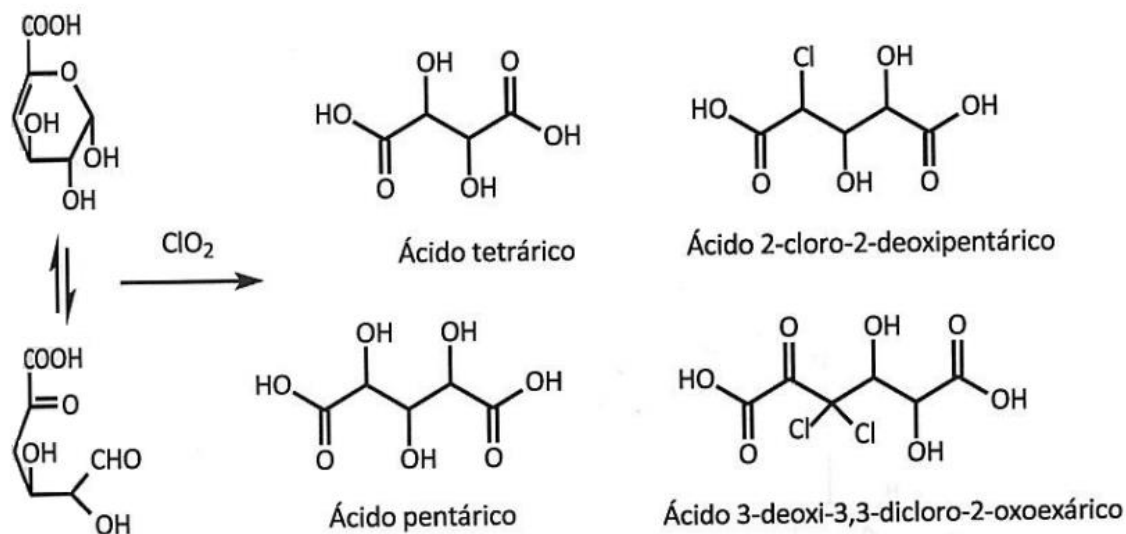


Fonte: Adaptado de (HISE, 1996).

No processo de branqueamento com o dióxido de cloro existem espécies ativas derivadas como o cloro e o ácido hipocloroso e são estes que degradam os ácidos hexenurônicos (COSTA; COLODETTE, 2007) e os principais produtos produzidos durante a degradação dos ácidos hexenurônicos pelos intermediários do dióxido de cloro são: ácidos 2-cloro-2-deoxipentárico e 3-deoxi-3,3-dicloro-2-oxihexárico e ácidos tetrárico e pentárico (Figura 7) (TÖRNGREN; GELLERSTEDT, 1997 apud VOURINEN et al., 1996).

O material clorado é o que produz a matéria organoclorada do efluente do branqueamento (AOX) como mostrado na Figura 7 (ALMEIDA et al., 2008).

Figura 7 - Principais produtos formados pela reação do dióxido de cloro com os ácidos hexenurônicos.



Fonte: (VUORINEN et al., 1999).

Com o aumento do pH nos estágios subsequentes de dioxidação, observou-se um decréscimo na geração de subprodutos dos ácidos hexenurônicos (VUORINEN et al., 1996 e ALMEIDA et al., 2008). Desta maneira, o resultado desses compostos corresponde estequiometricamente, à quantidade de ácidos hexenurônicos consumida durante a reação do cloro produzido no estágio com o reagente químico, dióxido de cloro (VUORINEN et al., 1999).

A remoção destes ácidos da polpa celulósica, resulta em uma significativa redução do consumo de dióxido de cloro durante o branqueamento (VUORINEN et al., 1996) e por isso, os ácidos hexenurônicos devem ser removidos da polpa celulósica antes do branqueamento (CLAVIJO et al., 2012).

Os ácidos hexenurônicos e outras estruturas derivadas dos carboidratos podem apresentar diferentes branqueabilidades, comparadas com a lignina residual, por causa dos vários reagentes químicos de branqueamento (COSTA; COLODETTE, 2002).

Os reagentes de branqueamento capazes de retirar os ácidos hexenurônicos são os reagentes eletrofílicos como cloro, ozônio entre outros. Outra maneira de removê-los é utilizando estágios de hidrólise ácida a altas temperaturas (VUORINEN et al., 1996).

Ragnar (2004) também afirma que nas indústrias de branqueamento de celulose, as duas tecnologias utilizadas para a remoção do ácidos hexenurônicos são a hidrólise ácida e o dióxido de cloro em altas temperaturas. A hidrólise ácida é proposta para ser efetuada antes do estágio inicial de dióxido de cloro convencional com lavagem

intermediária da polpa ou antes do estágio inicial de dióxido de cloro em altas temperaturas sem lavagem intermediária da polpa.

2.1.3.2 Extração alcalina

A extração é considerada como um complemento essencial nos estágios oxidativos de branqueamento (OLIVEIRA, 2004), pois frequentemente realizada com hidróxido de sódio, seu objetivo é de remover os componentes coloridos da polpa que se tornam solúveis em soluções alcalinas diluídas mornas (BERRY, 1996), isto é, dissolve a lignina cloradas e oxidadas, resinas, ácidos graxos e produtos ácidos gerados em etapas anteriores do branqueamento (RUAS, 2008).

Conforme Oliveira (2004) e Pedrazzi et al. (2009) quando ocorrerem tratamentos oxidativos, como cloração, dioxidação e ozonólise na polpa, esta deve ser tratada com álcali para a dissolução e hidrólise da lignina que foi oxidada. Em decorrência disso, Berry (1996) afirma que a extração alcalina é sempre feita após a lavagem de uma reação de reagentes químicos oxidantes e, além disso, resulta em decréscimo da demanda de reagentes oxidantes em estágios subsequentes.

A oxidação da lignina com dióxido de cloro gera duas frações de lignina, a de baixa massa molar, que é facilmente solubilizada com água e é removida na própria lavagem da sequência de branqueamento e a fração de lignina que possui massa molar relativamente alta e não dissolve nas condições ácidas do estágio de dioxidação, porém é solúvel sob condições alcalinas (COSTA et al. 2009).

Segundo Andrade et al. (2015) existe uma pequena fração de lignina, possivelmente unida aos carboidratos da polpa, que após a dioxidação não solubiliza em meio ácido ou alcalino. Essa lignina será removida nos estágios finais da sequência de branqueamento, na fase chamada de alvejamento.

Conforme Ruas (2008), nesta etapa de extração, são utilizados produtos químicos altamente reativos e seletivos com a lignina, para que haja eficiência no processo, mesmo assim, Oliveira (2004) afirma que a celulose também sofre oxidação e, por causa disso, também sofre a ação do álcali.

Andrade et al. (2015) afirma que a extração alcalina é um estágio seletivo, não causando significativa degradação da celulose. Outros benefícios da extração alcalina incluem melhorias de estabilidade de alvura, opacidade, maciez e algumas propriedades mecânicas da polpa.

Oliveira (2004) também considera que na extração alcalina há estabilização da alvura por meio da eliminação de carbonilas formadas nos estágios de branqueamento com pH ácidos. Para que ocorra a eficiência da extração alcalina usa-se oxidantes como: hipoclorito, peróxido de hidrogênio, oxigênio ou a combinação do oxigênio com o peróxido de hidrogênio.

De maneira geral, a extração promove uma limpeza da polpa, pois no caso de polpas para dissolução, a extração alcalina tem a função de purificar a celulose porque atua removendo as hemiceluloses presentes no meio.

2.2 SEQUÊNCIA CURTA NA FORMAÇÃO DE AOX NO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO (PARTE 2 - ANÁLISE DO AOX EM SEQUÊNCIA CURTA DE BRANQUEAMENTO)

A indústria de celulose, apesar da significativa melhora na qualidade do efluente de branqueamento, ainda considera uma maior redução do consumo do dióxido de cloro durante o processo de branqueamento ECF, pois a cada dia, as legislações ambientais são cada vez mais rígidas e por causa dos altos custos de instalação da planta de produção de dióxido de cloro (ClO_2) (GOMES, 2006).

As pesquisas atuais têm como objetivo principal reduzir os números de estágios na sequência de branqueamento, já que o custo da empresa é de 10 milhões de dólares para cada estágio (MILANEZ et al., 2008; MILAGRES et al., 2011). Segundo Milanez et al. (2008) investimentos de 40 a 50 milhões de dólares são aplicados para a instalação de uma planta moderna de branqueamento de polpa de *Eucalyptus spp.* de cinco estágios com aproximadamente três mil toneladas por dia de polpa branqueada produzida. De acordo com Pimenta (2010) a sequência curta é um forte apelo financeiro do menor custo de capital.

Conforme Pimenta (2010) as sequências curtas de três estágios são uma realidade comercial, pois associada aos grandes desenvolvimentos dos equipamentos de lavagens junto com a hidrólise ácida dos ácidos hexenurônicos, com menor número kappa, tem se consolidado como alternativas das novas plantas de branqueamento, seja na tecnologia A/D ou D.

Colodette et al. (2008) verificaram que polpas de eucalipto pré-deslignificadas com oxigênio, de apenas três estágios de branqueamento, são suficientes com a sequência $D_0(DP)D$. A adição de um quarto estágio é utilizada para a produção de polpas de alta alvura e baixa reversão de alvura.

A sequência curta, de acordo com Suess et al (2005), no entanto, apresenta baixa alvura da polpa, além de qualidade inferior e maior quantidade de reagentes químicos utilizados em um único estágio de branqueamento.

Dixon et al. (1992) afirmaram que sequências curtas reduzem o custo de capital, otimização de reagentes de branqueamento, baixo custo de vapor e controle flexível do processo. Dyer e Ragauskas (2002) complementam as vantagens da redução de estágios em sequências de branqueamento, desde que sejam usadas tecnologias apropriadas, uso de catalisadores no branqueamento com peróxido de hidrogênio e deslignificação com oxigênio e a utilização de árvores com menor teor de lignina.

Milagres et al. (2011) e Milanez et al. (2008), pesquisaram a utilização de sequências curtas de branqueamento em eucalipto nos processos ECF e TCF para alcançarem alvuras de 90% ISO e com melhor qualidade do efluente de branqueamento.

2.2.1 Sequências de branqueamento curta e convencional

Por conta de pressões ambientais e econômicas, a indústria de papel e celulose implantou novas práticas de branqueamento como a substituição do cloro pelo dióxido de cloro e a deslignificação com oxigênio (AKIM et al., 2001).

De todas as novas tecnologias desenvolvidas nas últimas décadas, foi a pré- O_2 que teve melhor impacto, resultando menores valores de cor, DQO e AOX no efluente de branqueamento (COLODETTE et al., 2007).

2.2.1.1 Reações do oxigênio com a polpa

Gomes (2006) afirma que o objetivo da deslignificação com oxigênio é reduzir o teor de lignina residual da polpa antes da entrada no branqueamento, acarretando menor consumo de cloro ativo. Desta forma, este estágio de branqueamento é visto como uma

das melhores alternativas de redução da carga de poluente de uma planta de branqueamento, pois o efluente é enviado para o ciclo de recuperação do licor negro.

Em 1960, o processo de branqueamento por oxigênio surgiu e teve seu estudo aperfeiçoado após dez anos. O oxigênio tem a vantagem de eliminar a maior parte da cor e demanda de oxigênio dos efluentes das fábricas além de ser um alvejante de maior poder que o cloro (ALMEIDA et al., 2008).

A deslignificação com oxigênio é indicada pela competição entre reações do oxigênio com a lignina e com os carboidratos da polpa celulósica. Em meio alcalino, a alcalinidade produz reação de quebra de moléculas de lignina, principalmente aquela lignina situada superficialmente e na primeira camada da célula, fragmentando-a e removendo-a das fibras celulósicas com maior seletividade, em razão da cinética de reação ser menos favorável para a oxidação dos carboidratos. No entanto, a oxidação dos carboidratos é favorecida à medida que decresce o número kappa (ALMEIDA et al., 2008 e JARDIM; SANTOS, 2015).

O pré-branqueamento com oxigênio, no processo ECF, permite a remoção de cerca de 50% da lignina, possibilitando uma grande redução da carga de efluentes (ALMEIDA et al., 2008). Mas, para tanto, tem a desvantagem de ocorrer a degradação de celulose, resultando na deterioração da polpa, menor viscosidade e resistência das fibras (DENCE; REEVE, 1996).

A deslignificação com oxigênio melhora com o aumento do teor de lignina lixiviável e diminui com o aumento do teor de ácidos hexenurônicos (EIRAS et al, 2003), pois os ácidos hexenurônicos por não reagirem com o oxigênio, não são removidos no estágio de deslignificação com oxigênio e sua presença diminui muito a eficiência deste estágio de branqueamento além de permanecerem na polpa (VUORINEN et al., 1996; AKIM et al., 2001).

Por reduzir o teor de lignina residual já no início do branqueamento, a deslignificação com oxigênio resulta em menor consumo de reagentes químicos nas sequências seguintes (GOMES, 2006), maior alvura com quantidade equivalente de produto químico, menores sequências de branqueamento, menor consumo de água, maior potencial de reciclagem do efluente da pré-O₂ no licor de lavagem da polpa marrom e conseqüentemente menor quantidade de efluentes gerado (DENCE; REEVE, 1996; AKIM et al., 2001).

Pelo fato do efluente poder ser reciclado, Soteland (1988) afirma que apesar de escuro e rico em matéria orgânica, este efluente não apresenta problemas ambientais, já que é totalmente recuperado dentro do sistema fabril.

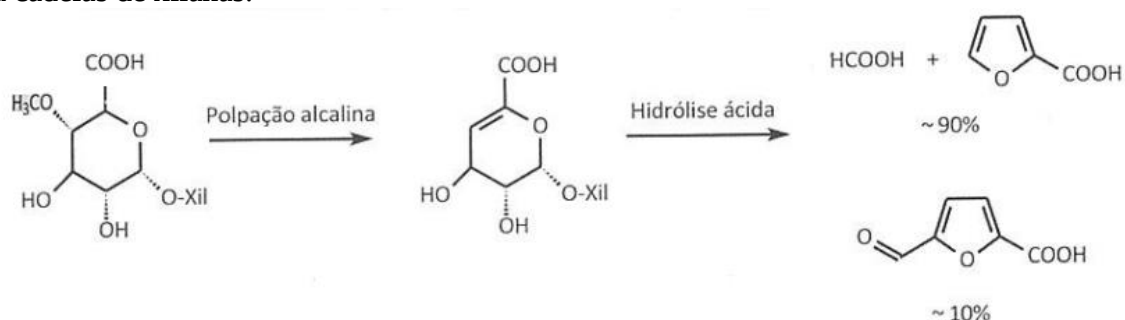
2.2.1.2 Tratamento ácido

Dois anos antes de detectar os ácidos hexenurônicos na polpa, Maréchal (1993), provou que o tratamento ácido em temperatura entre 90-110°C, com pH 2, 3 e 5 fez com que a polpa tivesse uma significativa redução no número kappa.

Depois da descoberta dos ácidos hexenurônicos, Telemam et al. (1996), verificaram que tratamento ácido à quente é eficiente em polpas de folhosas que contêm quantidades significativas de ácidos hexenurônicos. Segundo Colodette e Gomes (2015), aproximadamente a metade da quantidade de ácidos hexenurônicos na polpa pode ser removida no estágio ácido, sem que haja efeitos negativos no rendimento e na viscosidade da polpa final.

Na hidrólise ácida, de acordo com Vuorinen et al. (1996), os grupos de ácidos hexenurônicos são quantitativamente formados em derivados do furano, como o ácido 2-furoico (~90% dos produtos) e 5-carboxi-2-furaldeído (~10% dos produtos), que são solúveis em água, mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Mecanismo de degradação ácida dos grupos dos ácidos hexenurônicos ligados a cadeias de xilanas.



Fonte: Adaptado de (VUORINEN et al., 1996).

A quantidade de derivados de furanos no hidrolisado ácido está correlacionada linearmente com a redução do número kappa no estágio ácido, para polpa kraft de folhosas, marrons ou deslignificadas com oxigênio (VUORINEN et al., 1996).

Após o estágio ácido normalmente utiliza-se o branqueamento com dióxido de cloro, pois há uma apreciável economia deste reagente por conta da eficiente remoção dos ácidos hexenurônicos no tratamento ácido (VUORINEN et al., 1999; COSTA, 2001; COLODETTE; GOMES, 2015).

Por causa da redução do dióxido de cloro inicial no branqueamento, há um menor conteúdo de cloro residual (EIRAS et al., 2005). Em consequente, conforme Costa e Colodette (2002), Eiras e Colodette (2003) e Suess (2010), resulta em um efluente com menor quantidade de compostos organoclorados (AOX) quando comparado a processos de branqueamento convencionais sem o estágio ácido.

O menor conteúdo de cloro residual ligado organicamente na polpa, por causa do menor teor de ácidos hexenurônicos, resulta em polpas menos propensas à reversão de alvura (EIRAS et al., 2005), ou seja, com maior estabilidade na alvura final da polpa (COLODETTE; GOMES, 2015).

2.2.1.3 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio oxida, solubiliza e modifica os grupos cromóforos da lignina. É um reagente fácil de usar, com baixo custo, produz efluente livre de cloro, por não conter cloro neste estágio de branqueamento, o que pode ser reciclado no sistema de recuperação química (DENCE; REEVE, 1996).

Segundo Colodette (1981), como é um oxidante muito poderoso, mais forte do que o cloro elementar e o permanganato de potássio, o peróxido de hidrogênio é um reagente muito utilizado em aplicações industriais e tem vantagem de não se decompor em produtos poluentes.

Conforme Oliveira (2004) e Longue Júnior et al. (2015) o peróxido de hidrogênio retira parcialmente a lignina e transforma os grupos cromóforos em grupos carboxílicos incolores, atuando assim com a função de deslignificação e alvejamento.

Em condições alcalinas, como é normalmente usado, o peróxido de hidrogênio reage com o íon hidroxila (HO^-) para formar o ânion perhidroxila (HOO^-). Este ânion é um nucleófilo forte, é responsável, principalmente, pelo efeito alvejante no branqueamento (SÜSS et al., 1996) e não tem efeito direto na degradação dos carboidratos da polpa (OLIVEIRA, 2004).

No branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, existem dois tipos de reações competitivas. A primeira reação é com a lignina que tem efeito positivo

e justifica a alvura da polpa. A segunda reação é a decomposição do peróxido de hidrogênio em água, oxigênio e ânion hidróxido, provoca prejuízo significativo ao desenvolvimento do peróxido e à qualidade da polpa (LONGUE JÚNIOR et al., 2015).

Segundo Oliveira (2004), em meio alcalino, o peróxido de hidrogênio se decompõe gerando radicais livres que atuam no processo de deslignificação e degradação da polpa. O peróxido de hidrogênio decomposto gera reações que escurecem a polpa, principalmente quando há o consumo total do reagente, deixando um excesso de álcali no meio, por isso há um rigor com o pH, a temperatura e com a presença de metais entre outros parâmetros (COLODETTE, 1990).

Uma das principais causas da baixa eficiência do estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio é pela presença de íons metálicos de transição contidos na polpa. A decomposição do peróxido de hidrogênio é, primeiramente, induzida por íon de metais de transição; em seguida, é catalisado por formas insolúveis do ferro, manganês e, em menor extensão, pelo cobre (COLODETTE; DENCE, 1988; OLIVEIRA, 2004).

Os íons metálicos causam diminuição da concentração do peróxido disponível no meio, inibindo as reações de branqueamento e, com isso, resulta em consumo adicional do peróxido de hidrogênio para recuperar a alvura perdida (LONGUE JÚNIOR, 2015).

O peróxido de hidrogênio por ter caráter alvejante, é colocado no final da sequência de branqueamento (OLIVEIRA, 2004) o que aumenta a estabilidade de alvura da polpa (COLODETE et al., 2008) e pode ser um substituto parcial de reagentes clorados de branqueamento, o que proporciona uma redução da quantidade de organoclorados formados e na cor do efluente. O peróxido de hidrogênio tem ainda a grande vantagem de diminuir a cor do efluente (COLODETTE, 1981).

2.2.2 AOX no efluente de branqueamento

Independente do processo de fabricação, Mounteer (2015) afirma que os efluentes são misturas complexas, representando inúmeros compostos químicos, derivados de materiais extraídos da polpa celulósica durante as diversas etapas do branqueamento.

O AOX provém do termo inglês *Adsorbable Organic Halogen*, onde a letra X da nomenclatura representa os elementos halogêneos. O parâmetro AOX representa assim a soma de todos os compostos orgânicos halogenados solúveis em água e absorvíveis em carvão ativado (MÜLLER, 2003).

Segundo Martins (2009) os halogêneos são os elementos que contêm 7 elétrons na última camada, camada externa, estando organizados na tabela periódica na coluna (Família dos Halogênios) sendo estes o flúor, o cloro, o bromo, o iodo e o astato, como pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 - Elementos halogêneos (17) da tabela periódica

				18 2 He 4,00
14	15	16	17	
6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2
14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9
32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	35 Br 79,9	36 Kr 83,8
50 Sn 119	51 Sb 122	52 Te 128	53 I 127	54 Xe 131
82 Pb 207	83 Bi 209	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)

Fonte: Adaptado de (FERREIRA, 2016).

Deste modo, estes elementos estão a um elétron de completarem a última camada de valência e atingirem, assim, a estabilidade. Esta característica faz com que os elementos halogêneos sejam “agressivos” na tentativa de obter este último elétron, tornando-os bastante eletronegativos e com elevado potencial de reação com outros elementos (MARTINS, 2009).

Segundo Bijan e Mohseni (2004) os compostos organoclorados são formados a partir do resultado de reações químicas entre o cloro (Cl_2) ou dióxido de cloro (ClO_2) e a lignina remanescente na polpa após a polpação. O potencial carcinogênico dos compostos organoclorados aumenta à medida que aumenta o número de átomos de cloro por moléculas.

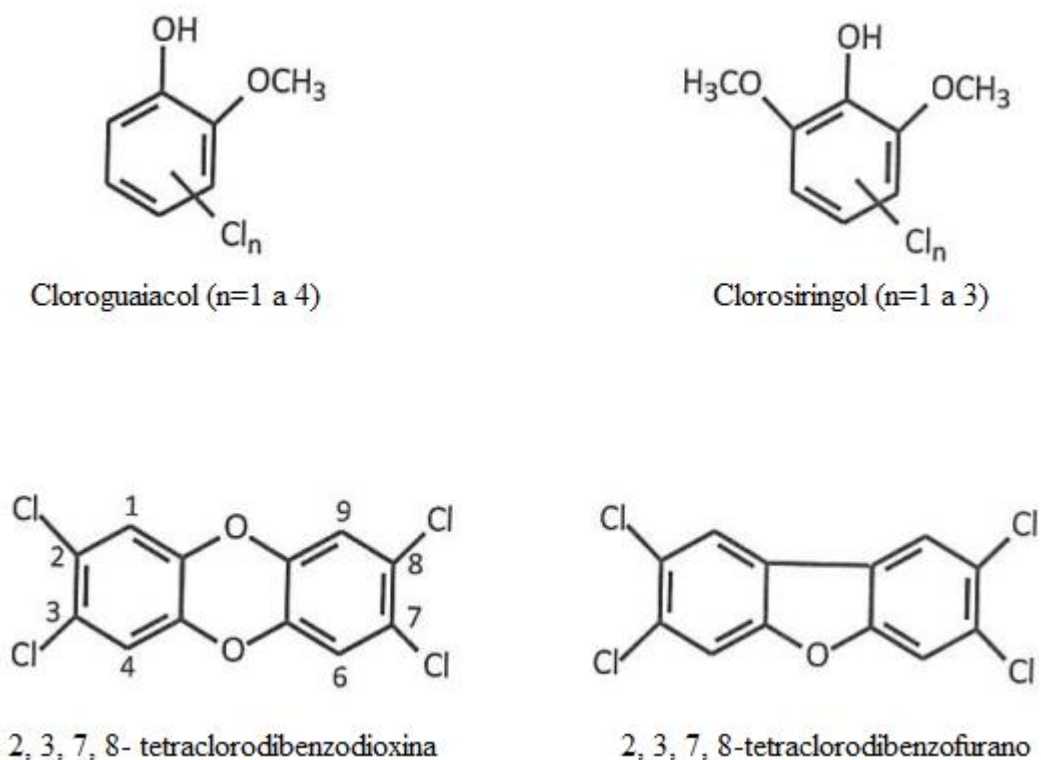
Novas pesquisas na área de branqueamento de pastas celulósicas tornaram-se necessárias com a crescente preocupação com o meio ambiente com o objetivo de adequar combinações dos agentes branqueadores de forma a reduzir ainda mais os impactos ambientais (DENCE; REEVE, 1996; GONÇALVES et al., 1999).

Nas últimas décadas, a indústria de celulose empregou novas tecnologias, visando reduzir o impacto negativo dos efluentes sobre o meio ambiente e, em especial, reduzir a

formação de AOX, em resposta às pressões do mercado e às novas regulamentações (MOUNTEER, 2015).

O AOX, pode incluir clorofenóis, clorobenzenos, cloroguaicóis, dibenzofuranos e dibenzodioxinas, entre outros (Figura 10).

Figura 10 - Compostos organoclorados reconhecidamente persistentes e tóxicos já encontrados em efluentes de branqueamento.



Fonte: (US EPA, 2006 apud MOUNTEER, 2015).

Compostos, como a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-dioxina (2,3,7,8,-TCDD) e 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-furano (2,3,7,8-TCDF), são potencialmente bioacumulativos em certos organismos aquáticos e o Homem é o consumidor desses produtos alimentares (DENCE; REEVE, 1996).

Outros compostos, segundo Springer et al. (2000), têm despertado o interesse quanto aos potenciais efeitos contaminantes do efluente, como os hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), fitoesteróides e ácidos graxos clorados. Pessoa (2007) complementa que dentre os compostos poluentes tem os ácidos resinosos, hidrocarbonetos clorados, clorofórmio, fenóis, catecóis, dioxinas, furanos, cloratos,

guaiacóis, vanilinas, seringóis entre outros. Esta quantidade de compostos é diretamente proporcional à quantidade de cloro utilizada no branqueamento da polpa celulósica.

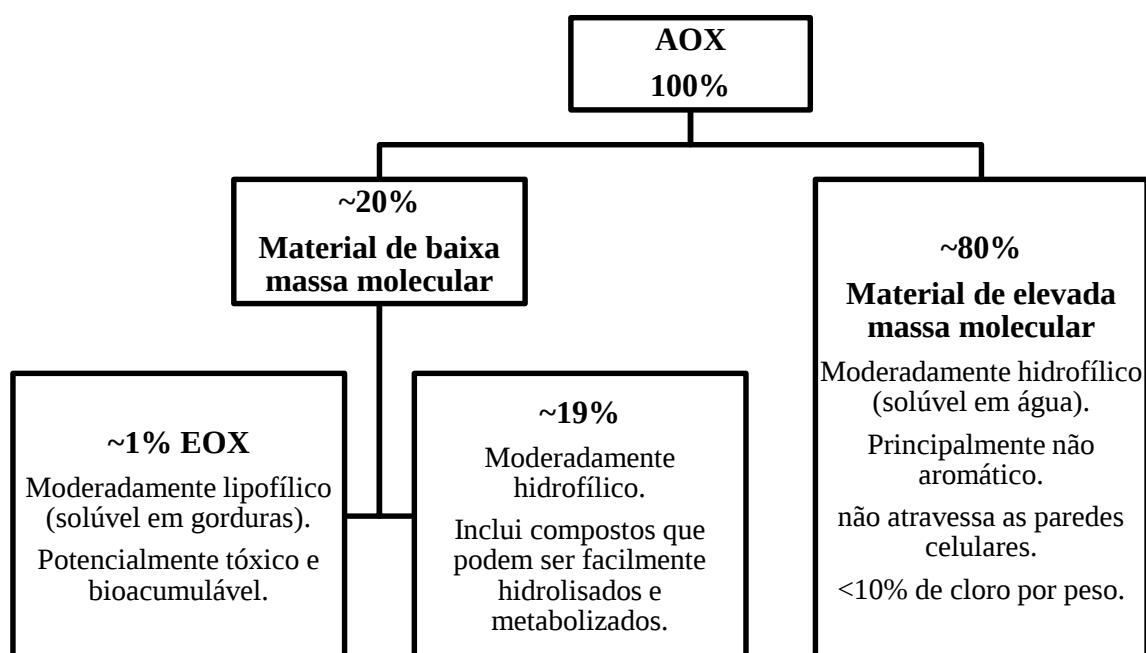
De acordo com Kostamo et al. (2004) a implementação de inovadoras sequências de branqueamento, sem uso de cloro molecular como agente oxidante, a carga de AOX decresceu em torno de 48 a 65% e a formação de compostos clorados diminuíram consideravelmente.

No início da década de 80, Oikari e Nakari (1982) estudaram que efluentes gerados em indústrias de polpa kraft branqueada e não-branqueada enfraquecem as funções vitais de peixes expostos a esses efluentes e no ano seguinte, Burton et al. (1983) afirmaram que espécie de larvas de pesca, após 72 horas de exposição no efluente descartado pelas indústrias de polpa kraft, também morrem.

O uso de cloro elementar nos processos de branqueamento tem relação direta com diversos compostos organoclorados de baixo, médio e elevada massa molecular, sendo alguns deles de difícil degradação natural (DENCE; REEVE, 1996).

A classificação físico-química do material orgânico clorado dos efluentes provenientes de uma sequência convencional de produção e branqueamento da pasta kraft é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Classificação do AOX do efluente proveniente de uma sequência convencional de produção de pasta e branqueamento kraft.



Fonte: Adaptado de (CARVALHO, 2005).

Compostos de alta massa molecular ($MM > 1.000 \text{ g.mol}^{-1}$), são atribuído principalmente à lignina fortemente oxidada, com altos teores de estruturas olefínicas e grupos carboxílicos. Os oligossacarídeos e, ou, polissacarídeos se originam, sobretudo, da degradação das hemiceluloses (SAVANT et al., 2006).

Segundo Dence e Reeve (1996) o material orgânico de alta massa molecular, devido ao seu tamanho, têm dificuldade de penetrar na membrana das células dos organismos e, portanto, contribuem pouco para o efeito tóxico e mutagênico do efluente, mas conferem muita cor aos efluentes de branqueamento e existem suposições que sejam inativos biologicamente.

Os compostos de baixa massa molecular ($MM < 1.000 \text{ g.mol}^{-1}$) podem ser classificados em três grupos: ácidos, compostos fenólicos e compostos neutros. Os compostos fenólicos e alguns dos ácidos são produtos de degradação e fragmentos oxidados originários da lignina residual na polpa (SAVANT et al., 2006).

Os materiais orgânicos de baixa massa são hidrofóbicos e por ter uma grande capacidade de penetração em membranas celulares, são os que mais contribuem para os efeitos mutanogênicos e para a bioacumulação. Estes compostos são conhecidos por se acumularem na cadeia alimentar, em especial no tecido adiposo dos animais que ocupam níveis tróficos elevados (GUAGLIANONI; PIRES, 1997).

Os efeitos tóxicos dos AOX, conforme Savant et al. (2006) vão desde efeitos cancerígenos, mutanogênicos aos problemas causados por exposição crônica (lesões no fígado, nos pulmões e nos rins, redução de peso, fadiga, perda de apetite, efeitos no sistema nervoso central) e por exposição aguda (desordens do sistema imunitário e do sistema reprodutor, desenvolvimento fetal anormal).

Em relação à severidade da toxidade dos compostos de AOX, Pessoa (2007) comenta que doze países Europeus impuseram limites de descarga para os efluentes AOX provenientes das fábricas de celulose.

Waissman (2001) na Tabela 1, afirma que desde 1990 os níveis de AOX já sofreram redução de cerca de 96,6%, como resultado do fechamento do circuito de efluentes na unidade de branqueamento e melhorias tecnológicas no próprio processo.

Tabela 1 - Indicadores de performance ambiental (kg.tsa⁻¹)

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
DQO	104	42,3	31	26,9	24,7	23,9	25,0	32,5	20,2	15,4	18,1
DBO	21,12	4,98	1,92	2,26	1,96	1,9	2,08	3,32	1,68	1,43	1,58
AOX	-	2,9	0,91	0,69	0,3	0,22	0,27	0,26	0,12	0,10	0,11

Fonte: Adaptado de (WAISSMAN, 2001).

No Brasil não há parâmetros na legislação para os valores de descarga do AOX, sendo que cada uma das fábricas é sujeita aos limites individuais de descarga (OLIVEIRA, 2011). Entretanto a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece limites máximos para alguns compostos organohalogenados possivelmente presentes nas águas superficiais (DUARTE et al., 2009). No caso da Suzano Papel e Celulose o limite para descarte do efluente de branqueamento da polpa celulósica é de 1,83 kgAOX.t⁻¹ (SUZANO, 2010 e 2014).

A emissão máxima AOX recomendado pela Comunidade Européia é de 0,25 kgAOX.t⁻¹ (CHAIR et al., 2002).

Na PARCOM (*Paris Convention for Prevention of Marine Pollution for Land Based Sources and Rivers*, 1995) 12 países fizeram o acordo de ter o limite de emissão de 1,0 kgAOX.t⁻¹ de celulose branqueada quimicamente. Este limite foi, gradualmente, decaindo para 0,3-0,5 kg.t⁻¹. Contudo, apesar destas medidas diminuïrem a quantidade de descarga de AOX, é ainda importante que estes compostos sejam removidos ou degradados, em virtude dos efeitos tóxicos que provocam (PESSOA, 2007).

Carey et al. (2002) apud Ruas (2008), num trabalho de revisão científica em relação à padronização dos limites de lançamento de AOX nas indústrias, relataram que algumas regiões do mundo estão gradualmente estabelecendo restrições em relação à emissão de compostos organoclorados: nos Estados Unidos (até 1,0 kg AOX por tsa), no Japão (até 0,8 kg AOX por tsa) e na União Européia (até 0,4 kg AOX por tsa).

Com o objetivo de diminuir a quantidade de AOX produzida nos efluentes de branqueamento, as principais modificações do processo adotadas pelas fábricas podem ser divididas entre aquelas que reduzem a quantidade de lignina residual na polpa que entra no branqueamento, o que permite reduzir a dose dos reagentes de branqueamento e as que substituem o cloro elementar por outros agentes de branqueamento (MOUNTEER et al., 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme divisão estabelecida em relação aos assuntos abordados no presente trabalho, a metodologia também inclui duas etapas para melhor entendimento dos processos realizados:

3.1. MATERIAL (PARTE 1- ANÁLISE DO AOX EM TRÊS DIFERENTES AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA)

Para a realização deste estudo, foram utilizados cavacos híbridos proveniente do cruzamento entre *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, que resulta no *Eucalyptus urograndis*, provenientes de plantação de reflorestamento na cidade de Capão Bonito, estado de São Paulo, com sete anos de idade.

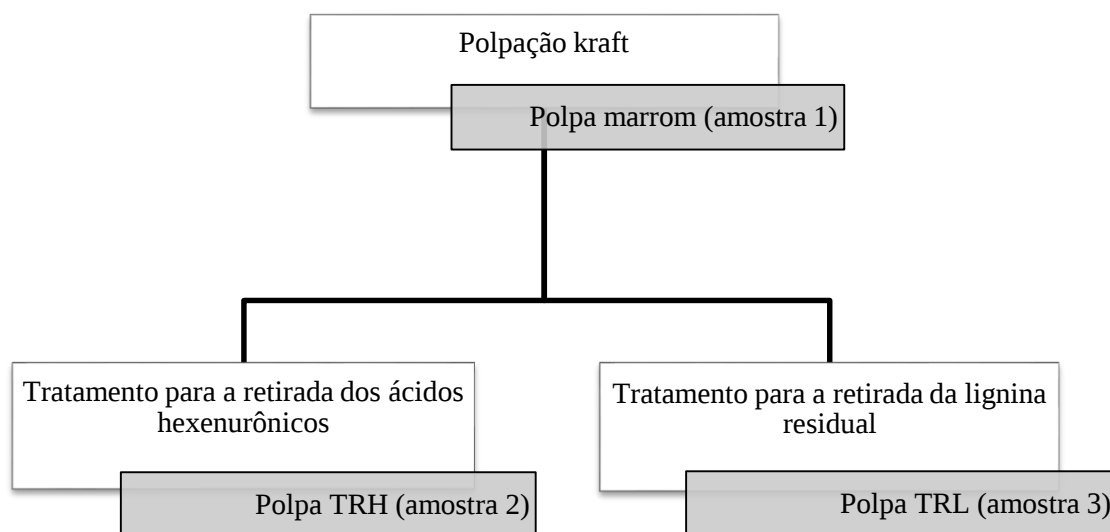
Os cavacos foram classificados em peneira com aberturas de 32 x 32 mm e de 16 x 16 mm, nas normas SCAN-CM 40:94, e classificados manualmente para eliminar pedaços de casca, cavacos com defeitos de corte e madeiras com nós. Após a seleção, os cavacos foram secos ao ar livre para obter homogeneização de sua umidade e, em seguida, foram armazenados.

3.2. MÉTODOS

A partir dos cavacos selecionados, foi realizada a polpação kraft para obtenção da polpa marrom e após os tratamentos para adquirir as polpas após tratamento para retirada dos ácidos hexenurônicos (TRH) e a polpa após tratamento para a retirada da lignina (TRL), conforme esquematizado na Figura 12.

Na Figura 12, nota-se o início do processo com a polpação kraft em que houve a produção da polpa marrom (amostra 1) e a partir desta, foram realizados tratamentos para a obtenção da polpa TRH (amostra 2), com baixo teor de ácidos hexenurônicos, e a polpa TRL (amostra 3), com baixo teor de lignina.

Figura 12 - Obtenção das três amostras de polpa



A seguir são descritos os processos de polpação e os tratamentos das polpas e após o pré-branqueamento das três amostras.

3.2.1 Polpação

Os cozimentos kraft foram realizados em digestor rotativo da marca REGMED Modelo AU/E-20, com quatro reatores individuais de capacidade de 1,5 litros cada, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro. Desta forma, foram inseridos nas cápsulas, os cavacos, o licor de cozimento e a água para obtenção de polpas com número kappa 15, conforme as condições de polpação kraft apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições gerais empregadas na polpação

VARIÁVEL	CONDIÇÕES
Massa de cavacos (g a.s.)	100
Álcali (%AA como Na ₂ O)	20
Sulfidez (%)	30
Relação licor: madeira (L:kg)	4:1
Tempo até a temperatura máxima (min)	60
Tempo de cozimento (min)	60
Temperatura máxima (°C)	170

Após os cozimentos, a polpa marrom foi retirada das cápsulas e lavada com água à temperatura ambiente, utilizando uma tela de aço inox de 0,06 mm (150 mesh).

A individualização das fibras foi realizada em liquidificador laboratorial do fabricante METVISA Tipo LQ-25, em consistência muito baixa. A depuração da polpa celulósica, para a remoção dos rejeitos da polpa obtida, foi realizada em depurador laboratorial fabricado pela TMP[®] Máquinas e Sistemas LTDA dotado de placa com fendas de 0,2 mm. A polpa marrom, após lavagem, desfibramento e depuração, foi desaguada em centrífuga, até uma consistência de aproximadamente 30% e, em seguida, armazenada em sacos plásticos de polietileno.

A polpa marrom obtida no cozimento foi dividida em três amostras, das quais uma não foi modificada, a segunda foi realizada a remoção da lignina, a terceira, a remoção dos ácidos hexenurônicos.

3.2.2 Tratamento para remoção seletiva da lignina da polpa

Este tratamento foi realizado com a polpa marrom, proveniente do cozimento kraft, para a remoção da maior quantidade de lignina possível da polpa para a obter a polpa com tratamento de remoção da lignina (TRL) realizada nas condições apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições gerais para a remoção da lignina

VARIÁVEL	CONDIÇÃO
Massa de polpa (g a.s.)	100
Consistência (%)	10
Temperatura (°C)	105
Tempo (min)	180
O ₂ (kg.t ⁻¹)	20
NaOH (kg.t ⁻¹)	28
H ₂ O ₂ (kg.t ⁻¹)	10
Cu (ppm*)	25

* 1g de cobre por 1t de polpa celulósica

As condições para o tratamento da remoção da lignina foram conforme Ventorim (2004). O experimento foi conduzido em um reator/misturador Regmed. As cargas de

água, hidróxido de sódio e o cobre foram adicionados em temperatura ambiente na polpa, enquanto que o oxigênio foi adicionado no reator depois de a polpa ter atingido a temperatura preestabelecida (105°C).

A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, sob agitação intermitente; após completada a reação, a pressão foi aliviada, a polpa foi descarregada em uma caixa com peneira de 150 mesh e foram extraídos 300 mL do licor residual para análise de pH.

Em seguida, a amostra da polpa que obteve o tratamento da remoção da lignina (TRL) foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Após a formação da polpa, foram confeccionadas duas folhas para análises.

3.2.3 Tratamento da remoção seletiva do ácidos hexenurônicos da polpa

Segundo Ventorim (2004) a remoção do ácidos hexenurônicos da polpa marrom foi efetuada num reator/misturador Regmed com a segunda amostra da polpa marrom, nas seguintes condições (Tabela 4):

Tabela 4 - Condições gerais para a remoção dos ácidos hexenurônicos

VARIÁVEL	CONDIÇÃO
Massa de polpa (g a.s.)	100
Consistência (%)	10
Temperatura (°C)	110
Tempo (min)	180
H ₂ SO ₄ (kg.t ⁻¹)	15

A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e com o reagente H₂SO₄ foi aquecida até a temperatura desejada sob efeito de agitação constante.

A polpa de tratamento para remoção dos ácidos hexenurônicos (TRH) foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Após a formação da polpa, foram confeccionadas duas folhas para análises.

3.2.4 Pré-branqueamento

Na sequência convencional de branqueamento $D_0(E+P)D_1P$, estudada na segunda parte do presente trabalho, há o exemplo da divisão da sequência, onde $D_0(E+P)$ são os dois estágios conhecidos como pré-branqueamento e D_1P os estágios de alvejamento.

Conforme esta divisão da sequência de branqueamento, foi realizado o pré-branqueamento com os estágios D (dióxido de cloro) e E (extração alcalina) para obter a quantidade de AOX gerado no efluente destes dois estágios.

3.2.4.1 Branqueamento com dióxido de cloro (D)

Obtidas as três amostras de polpa celulósica, sendo estas a polpa marrom, a polpa TRL e a polpa TRH, foram analisados os números kappa de cada uma e o cálculo (Equação 1) para obter as quantidades de dióxido de cloro para os fatores kappa de 0,16, 0,18, 0,20, 0,22 e 0,24.

$$\text{Quantidade de } ClO_2 \text{ como } Cl_2 (kg.t^{-1}) = n^{\circ} \text{ kappa} \times \text{fator kappa} \times 10 \quad (\text{Equação 1})$$

Após o cálculo utilizando a Equação 1, onde os números kappa iniciais da polpa marrom, TRL e TRH utilizados foram 14,9, 7,5 e 9,2, respectivamente, foram obtidas as quantidades de dióxido de cloro para cada etapa do branqueamento com as três diferentes amostras (Tabela 5).

Tabela 5 - Quantidade de dióxido de cloro para o branqueamento em diferentes fatores kappa

		Quantidade de dióxido de cloro (kg.t ⁻¹)		
		Polpa marrom	Polpa TRH	Polpa TRL
Fator kappa	0,16	23,8	14,7	12,0
	0,18	26,8	16,5	13,5
	0,20	29,8	18,4	15,0
	0,22	32,8	20,2	16,5
	0,24	35,8	22,0	18,0

O estágio de branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 300 g de polpa. O licor de branqueamento contendo ClO_2 , H_2O , H_2SO_4 foi adicionado à polpa em temperatura ambiente de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 - Condições do branqueamento com dióxido de cloro

VARIÁVEL	CONDIÇÕES
Consistência (%)	10
Temperatura (°C)	60
Tempo (min)	30
H_2SO_4 (kg.t^{-1})	4*
pH final	2,5-3,0

* O H_2SO_4 é utilizado apenas nas etapas de branqueamento com dióxido de cloro na polpa que foi tratada para a retirada a lignina e na polpa marrom para ajuste do pH.

Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostatizado, onde foi mantido pelo tempo estabelecido (Tabela 6). Terminado o tratamento, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH, consumo de dióxido de cloro e análise do AOX.

A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posterior análise de alvura, número kappa, ácidos hexenurônicos e lignina Klason.

3.2.4.2 Extração alcalina

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 270 g de polpa absolutamente seca. Foi adicionado à polpa uma mistura de água para ajuste da consistência e NaOH para a realização do estágio de extração alcalina, conforme Tabela 7. Após a mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de microondas até 70 °C e transferida para um banho de vapor termostatizado.

Tabela 7 - Condições gerais para a etapa de extração simples

VARIÁVEL	CONDIÇÕES
Consistência (%)	10
Temperatura (°C)	70
Tempo (min)	60
NaOH (kg.t ⁻¹)	10
pH final	>12

Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e AOX. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posterior análise de alvura, número kappa, ácidos hexenurônicos e lignina Klason.

3.2.5 Métodos de análise da polpa e do efluente

Os métodos empregados na análise das polpas foram conduzidos conforme as normas técnicas da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), *Scandinavian Pulp, Paper and Board* (SCAN) e referência da literatura de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8 - Métodos utilizados nas análises da polpa e do efluente

PARÂMETROS UTILIZADOS	METODOLOGIA
Confecção de Folhas	TAPPI - 205 sp 95
Número kappa	TAPPI - 236 om 99
Alvura	TAPPI - 525 om 92
Ácidos hexenurônicos	VUORINEN et al., 1996
Lignina insolúvel	GOMIDE; DEMUNER, 1986
AOX	SCAN Standard - W 9:89

3.2.6 Lignina insolúvel (conhecida como lignina Klason)

Inicialmente, pesou-se 0,300 g (base seca) de polpa e reagiu em 3,0 mL de ácido sulfúrico 72% (v/v), em banho-maria, com temperatura mantida a 30°C, durante uma hora. A seguir, o material foi transferido para cápsulas de penicilina de vidro sinterizado, diluído em 84 mL de água destilada e fervido sob pressão por uma hora. Realizou-se a filtração do material em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado, lavando-se o material residual (lignina insolúvel) com água deionizada.

O cadinho foi colocado em estufa a 105°C ± 3°C até a obtenção de peso constante. O teor de lignina insolúvel foi determinado pela relação entre a massa de lignina e a massa inicial de madeira livre de extrativos ou polpa, expresso em porcentagem (Equação 2).

$$Lignina\ insolúvel\ (\%) = \frac{Ps - Ps(cadinho)}{Ps} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Ps = peso seco da amostra (g)

Ps (cadinho) = peso seco do cadinho onde é colocada a amostra (g).

3.2.7 Determinação do teor de ácidos hexenurônicos

Análises dos teores dos ácidos hexenurônicos na polpa marrom foram realizadas segundo Vuorinen et al. (1996).

$$AHex = 253,76 \times \log(abs_{215}) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

Abs₂₁₅ = valor da absorbância da solução a 215 nm.

3.3 MATERIAIS (PARTE 2 – ANÁLISE DO AOX EM SEQUÊNCIA CURTA DE BRANQUEAMENTO)

Nesta fase do estudo, foi utilizada uma polpa industrial de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio. As características iniciais da polpa foram: número kappa de 9,5, alvura de 63,9% ISO e viscosidade de 25,2 cP.

3.4 MÉTODOS

A partir desta polpa industrial deu-se continuidade ao branqueamento em duas sequências distintas. A primeira, foi uma sequência convencional comumente utilizada em indústrias de celulose – OD₀(E+P)D₁P – e a segunda uma sequência curta proposta - OA_{HT}DP, ambas com a alvura objetivo estabelecida de 90± 0,5%ISO.

A sequência OD₀(E+P)D₁P foi referência para a sequência curta proposta OA_{HT}DP nas análises da qualidade da polpa e da quantidade de AOX no efluente.

Os estágios foram simulados em laboratório. Foram adotadas condições operacionais constantes em cada estágio, conforme a Tabela 9, alterando-se as dosagens de NaOH e H₂SO₄ para atingir o pH requerido em cada um dos estágios.

Tabela 9 - Condições gerais de branqueamento

Condições	Sequência convencional				Sequência curta		
	D	(E+P)	D	P	A _{HT}	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min)	30	60	180	120	120	120	120
Temperatura (°C)	60	70	70	95	95	70	95
pH final	-	-	-	-	3,0	5,5	-
NaOH (kg.t⁻¹)	-	8	-	8	-	8	10
H₂SO₄ (kg.t⁻¹)	4	-	-	-	6	-	-
ClO₂ (kg.t⁻¹) c/ Cl₂	15	-	8	-	-	20	-
H₂O₂ (kg.t⁻¹)	-	3	-	3	-	-	6

Fator kappa utilizado de 0,16.

Os estágios de branqueamento foram realizados em sacos de polietileno com amostras representativas de polpa. O licor de branqueamento foi adicionado à polpa em

temperatura ambiente. A quantidade de NaOH ou H₂SO₄ para o controle do pH requerida, foi determinada em estudo prévio com mini amostras de polpa. Após o término da reação, amostras foram extraídas do licor residual para análise de pH e AOX. Após cada estágio, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 mL de água por grama de polpa absolutamente seca.

3.4.1 Hidrólise ácida em alta temperatura (A_{HT})

A hidrólise ácida em alta temperatura foi efetuada em saco de polietileno com amostra de 300 g a.s. (absolutamente seco) de polpa. O licor de branqueamento contendo H₂O e H₂SO₄ 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 termostatizado, onde foi mantido por 120 min. Terminado o tratamento, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e AOX. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posterior análise de alvura e número kappa.

3.4.2 Branqueamento com dióxido de cloro (D)

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado conforme as condições da Tabela 9 e metodologia do item 3.2.4.1.

3.4.3 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostra de 270 g a.s. de polpa. Foi adicionado à polpa: água para ajuste da consistência, NaOH e H₂O₂ para o branqueamento e ajuste do pH. Após a mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de microondas até 70 °C e transferida para um banho de vapor termostatizado, onde foi

mantida por 60 min. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e AOX. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posteriores análises.

3.4.4 Branqueamento com peróxido de hidrogênio convencional (P)

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de aproximadamente 150g a.s. de polpa proveniente do estágio D. O licor de branqueamento contendo H_2O_2 , NaOH e água destilada. Após mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas e transferida para um banho de vapor termostatzado, onde foi mantida pelo tempo de reação estipulado. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e AOX. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posteriores análises.

3.4.5 Análise da polpa e do efluente

Os métodos empregados na análise das polpas foram conduzidos conforme as normas técnicas da TAPPI, SCAN e referências da literatura de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10 - Métodos utilizados nas análises da polpa e do efluente

PARÂMETROS UTILIZADOS	METODOLOGIA
Confecção de Folhas	TAPPI - 205 sp 95
Número kappa	TAPPI - 236 om 99
Alvura	TAPPI - 525 om 92
Reversão de Alvura	TAPPI UM 200 (4 h, 105±3 °C, 0% U.R.)
Ácidos hexenurônicos	VUORINEN et al., 1996
Lignina insolúvel	GOMIDE; DEMUNER, 1986
AOX	SCAN Standard - W 9:89

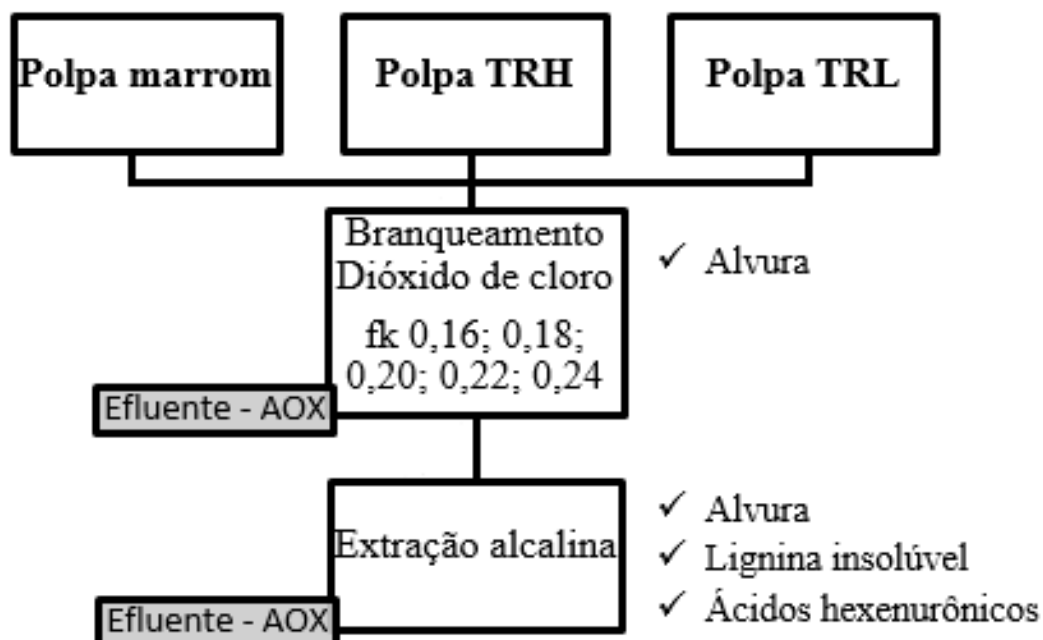
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram divididos em duas partes para uma melhor organização do conteúdo, mas há uma ligação entre os dois estudos, sendo assim, os resultados analisados foram interligados na discussão do presente trabalho.

4.1 PRÉ-BRANQUEAMENTO (PARTE 1 – ANÁLISE DO AOX EM TRÊS DIFERENTES AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA)

O pré-branqueamento, estágio com dióxido de cloro em diferentes fatores kappa e o estágio de extração alcalina, foram obtidas as três amostras: polpa marrom, polpa TRH e polpa TRL com número kappa de 14,9; 9,2 e 7,5 respectivamente. Os resultados das análises da polpa foram divididos na determinação da alvura, ácidos hexenurônicos e da lignina insolúvel solúvel em ácido. Nos efluentes foram realizadas as análises de AOX, conforme esquematizado na Figura 13.

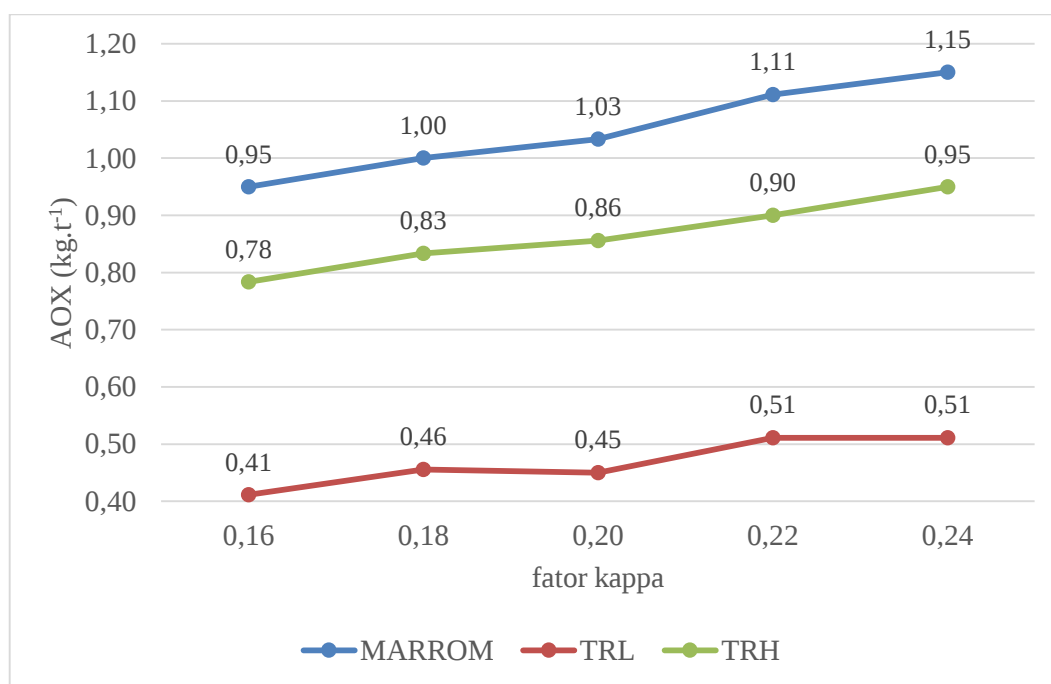
Figura 13 - Esquema da análise dos resultados



4.1.1 AOX após as sequências de pré-branqueamento DE

Os efluentes foram coletados após o estágio de branqueamento de dióxido de cloro (D) e também após a extração alcalina (DE) da mesma sequência do pré-branqueamento. Os efluentes coletados foram para análise da quantidade de AOX total gerado no pré-branqueamento das três diferentes amostras de polpa celulósica (Figura 14).

Figura 14 - AOX total gerado nos estágios de pré-branqueamento (DE) nos diferentes fatores kappa



Sendo que, quanto maior o fator kappa maior a quantidade de dióxido de cloro utilizado no branqueamento. Na Figura 14 observa-se que com o aumento do fator kappa, maior é a quantidade de AOX produzido no efluente, semelhante a resultados encontrados em estudos Klein e Strunk (1994) e Petit-Breuilh et al. (2004).

Pode-se observar também que o valor total de AOX da polpa marrom foi maior quando comparados aos valores das polpas TRH e TRL, o que era esperado pelo fato da polpa marrom conter maiores teores de lignina e de ácidos hexenurônicos quando comparado as polpas que passaram por tratamento da remoção da lignina (TRL) e tratamento para a remoção dos ácidos hexenurônicos (TRH).

A polpa TRH, que contém lignina, não apresenta grande diferença quando comparada a polpa marrom, o que indica que a lignina foi o que gerou maior quantidade

de AOX. Já a polpa TRL, que contém ácidos hexenurônicos, apresentam resultados bem abaixo as duas outras amostras de polpas, mostrando que os ácidos hexenurônicos produzem menor quantidade de AOX no efluente quando comparado a lignina.

A polpa marrom produz maior quantidade de AOX comparada a polpa TRH, pois quando foi realizado o tratamento ácido para a retirada dos ácidos hexenurônicos, implicou também na retirada de uma parte da lignina, podendo ocasionar esta diferença nos dados observados na Figura 14 e pelo fato dos ácidos hexenurônicos também contribuírem para a formação do AOX.

Com o aumento do fator kappa, pode-se perceber o aumento da quantidade de AOX nas três amostras de polpa, o que é justificado por Costa e Colodette (2007) e Pimenta (2010) que afirmam que sequências com maior consumo de dióxido de cloro possuem maior a quantidade de AOX gerado no efluente, pois ocorre o aumento da concentração de Cl_2 e/ou HOCl (ácido hipocloroso) e, conseqüentemente, do AOX.

O resultado da polpa marrom com fator kappa 0,18 ($1,0 \text{ kg.t}^{-1}$) mostra que o total de AOX coincidem com os dados de Barroca et al. (2001) em que a soma do total de AOX após a sequência DE foi de $0,99 \text{ kg.t}^{-1}$. Estes valores conferem com a média dos limites impostos pelos regulamentos ambientais que descrevem $1,0 \text{ kg AOX.t}^{-1}$ de celulose branqueada após a planta de tratamento. Considerando que os valores citados foram medidos em efluentes que não passaram por nenhuma forma de tratamento.

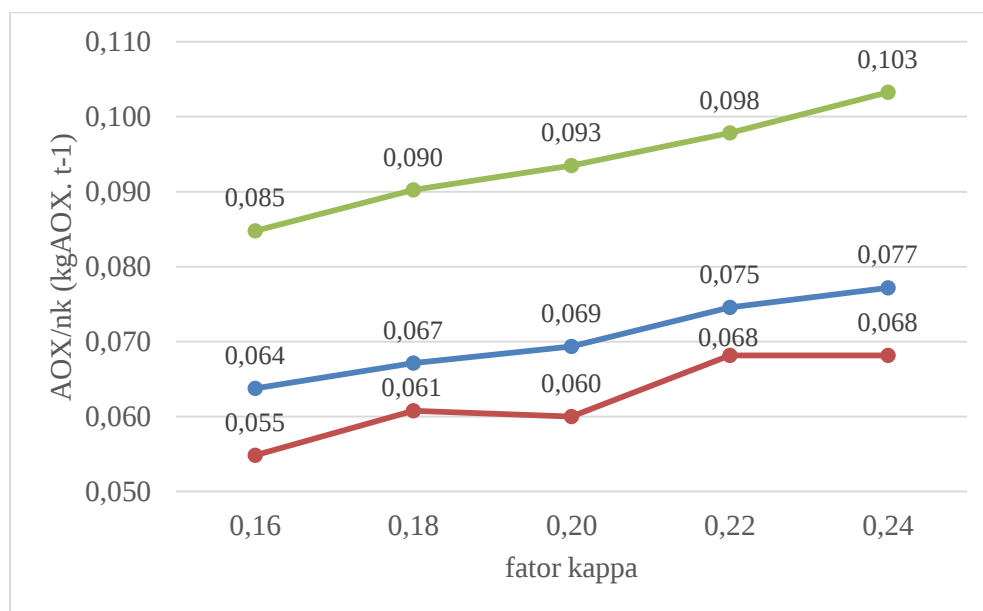
Assim, verifica-se que esse parâmetro, mesmo antes do tratamento, já se enquadraria nos limites preconizados pela legislação norte-americana.

4.1.2 Número kappa

O número kappa é basicamente formado de ácidos hexenurônicos e lignina residual. A partir disso, foram realizadas análises da quantidade de AOX formado no efluente de branqueamento das três amostras de polpa em relação ao número kappa inicial destas: marrom (14,9), TRL (7,5) e TRH (9,2).

A razão da geração de AOX total no efluente da sequência de pré-branqueamento em relação ao número kappa inicial de cada uma das três polpas foram analisados na Figura 15.

Figura 15 - Quantidade de AOX gerado por número kappa inicial da polpa



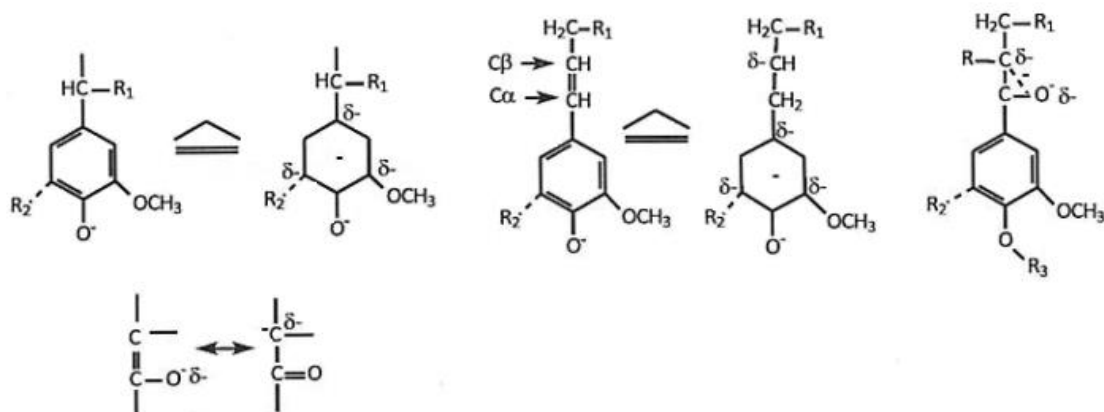
Na Figura 15, observa-se que quanto maior o fator kappa, maior foi a razão AOX por número kappa nas três amostras analisadas.

A polpa TRH possui maiores valores da razão de AOX por número kappa quando comparada a polpa marrom, pois não possui ácidos hexenurônicos, sendo assim, o dióxido de cloro reage apenas com a lignina, produzindo maior quantidade de AOX por número kappa.

Levando em consideração que a lignina e os ácidos hexenurônicos são os que constituem o valor do número kappa da polpa, pode-se observar na Figura 15 que a formação do AOX ocorre em maiores quantidades na reação do dióxido de cloro com a lignina (polpa TRH) do que quando comparada aos ácidos hexenurônicos (polpa TRL). Isso ocorre, segundo Ventrone et al. (2009), por que o dióxido de cloro é um agente eletrofílico que ataca principalmente os anéis aromáticos das estruturas da lignina.

A lignina possui muito mais sítios de ataque, observados na Figura 15, do que os ácidos hexenurônicos que possuem apenas uma dupla ligação entre carbonos, ou seja, um sítio de ataque, que é onde ocorre o ataque eletrofílico do cloro produzido no estágio de dióxido de cloro, mostrado na Figura 16.

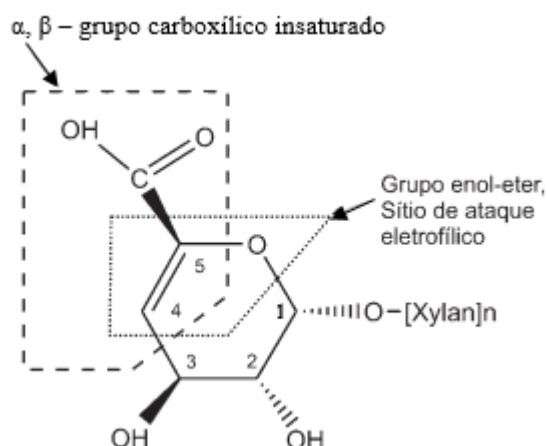
Figura 16 - Os principais sítios de ataques eletrofílicos na lignina
Sítios eletrofílicos (δ^-)



Fonte: Adaptado de (GIERER, 1990).

Na Figura 17 os ácidos hexenurônicos, que possuem apenas um sítio de ataque onde é atacado pelo cloro produzido no estágio de dioxidação.

Figura 17 - Estrutura dos ácidos hexenurônicos



Fonte: Adaptado de (JIANG et al., 2000).

Estes sítios de ataque representados na Figura 17, são o porquê que a lignina possui maior reatividade ao dióxido de cloro quando comparado ao ácidos hexenurônicos e consequentemente, a maior produção de AOX formado no estágio com o dióxido de cloro.

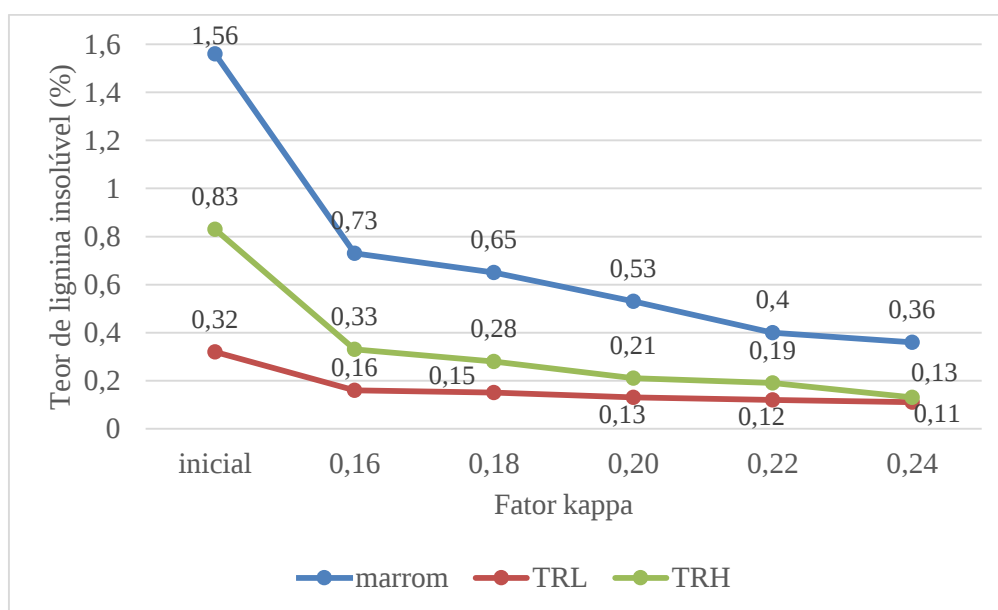
O total de AOX formado durante os estágios de pré-branqueamento DE, com seus respectivos fatores kappa, divididos pelos valores de número kappa inicial de cada amostra de polpa, nos mostra que o principal responsável pela maior formação de AOX é a lignina.

4.1.3 Lignina insolúvel

Após o estágio de extração simples, também foram feitas as análises de lignina insolúvel. Os teores de lignina foram comparados a quantidade de dióxido de cloro utilizado no branqueamento.

A Figura 18 demonstra o teor de lignina insolúvel em relação aos diferentes fatores kappa após os estágios DE (pré-branqueamento).

Figura 18 - Teor de lignina insolúvel em relação aos fatores kappa após o estágio de extração alcalina



Na Figura 18, nota-se que quanto maior o fator kappa, maior o decréscimo de lignina insolúvel.

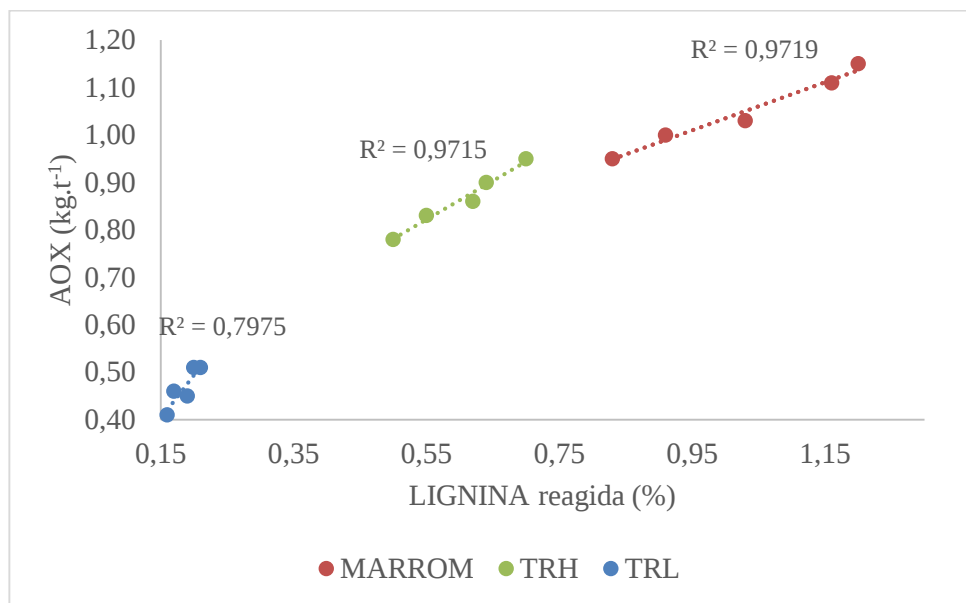
Pode-se analisar que a polpa TRH teve maior diferença entre a polpa inicial e a polpa utilizando o fator kappa 0,24, o que resultou em decréscimo da lignina referente a 84,3%.

A redução do teor de lignina insolúvel entre polpa inicial e polpa com fator kappa 0,24 foi de 77% para a polpa marrom e a 65,6% para a polpa TRL.

A polpa TRH foi a que obteve maior deslignificação, pois possui lignina e não possui ácidos hexenurônicos, o que facilita a maior remoção da lignina. Já a polpa TRL, por possuir pequena quantidade de lignina, foi a que obteve a menor diferença, pela dificuldade de remoção da lignina.

A quantidade de lignina insolúvel que reagiu com dióxido de cloro e foi extraída da polpa após a sequência de pré-branqueamento DE nos diferentes fatores kappa foi relacionada com a geração de AOX no efluente do branqueamento em suas respectivas amostras como observado na Figura 19.

Figura 19 - A relação entre a lignina insolúvel que reagiu na sequência de pré-branqueamento DE com a quantidade de AOX gerado no efluente



Na Figura 19, observa-se que as polpas que contêm maior quantidade de lignina insolúvel (polpa marrom e TRH, respectivamente) foram as que tiveram maior quantidade de lignina reagida e removida e consequentemente, as que geraram maiores quantidade de AOX no efluente.

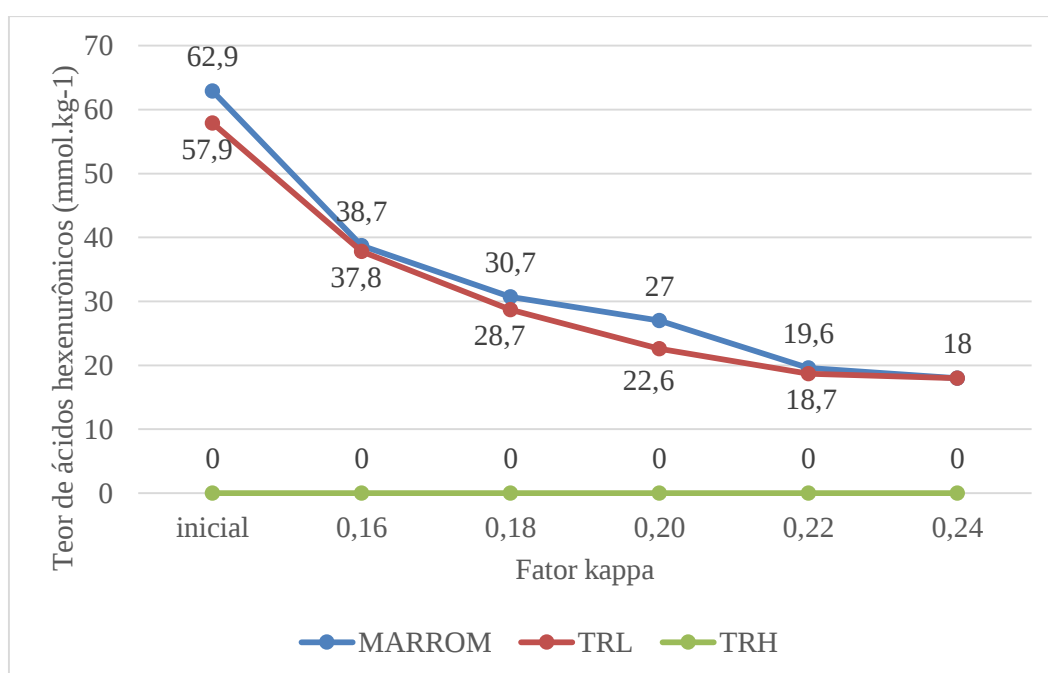
As cinco amostras de diferentes fatores kappa da polpa marrom e TRH, obtiveram um crescimento próximo a linearidade, onde pode-se observar através do R^2 (0,9719 e 0,9715, respectivamente).

Já a polpa TRL, por não obter uma quantidade de lignina suficiente para uma análise exata, obteve pontos distantes, onde o R^2 encontra-se menor quando comparado as duas outras polpas.

4.1.4 Ácidos hexenurônicos

Nas folhas confeccionadas com a polpa da extração simples, foram realizadas análises do teor de ácidos hexenurônicos. A Figura 20 observa-se estes resultados referente as três amostras nos diferentes fatores kappa do branqueamento com o dióxido de cloro.

Figura 20 - Teor de ácidos hexenurônicos em relação aos fatores kappa após o estágio de extração alcalina



Nas análises do teor de ácidos hexenurônicos (Figura 20), observa-se um decréscimo nos resultados obtidos da polpa marrom e da polpa TRL conforme aumenta a quantidade de dióxido de cloro nos estágios de branqueamento. Os ácidos hexenurônicos não reagem diretamente com o dióxido de cloro, mas reagem com o cloro formado durante o estágio consumindo o reagente e produzindo os organoclorados no efluente de branqueamento.

Sendo que a polpa marrom e a polpa TRL possuem semelhante quantidade de ácidos hexenurônicos (Figura 20) observa-se que, apesar da polpa marrom possuir inicialmente maior quantidade de ácidos hexenurônicos, as linhas caminham pareadas até o resultado idêntico no fator kappa 0,24 de teor de 18 mmol.kg⁻¹.

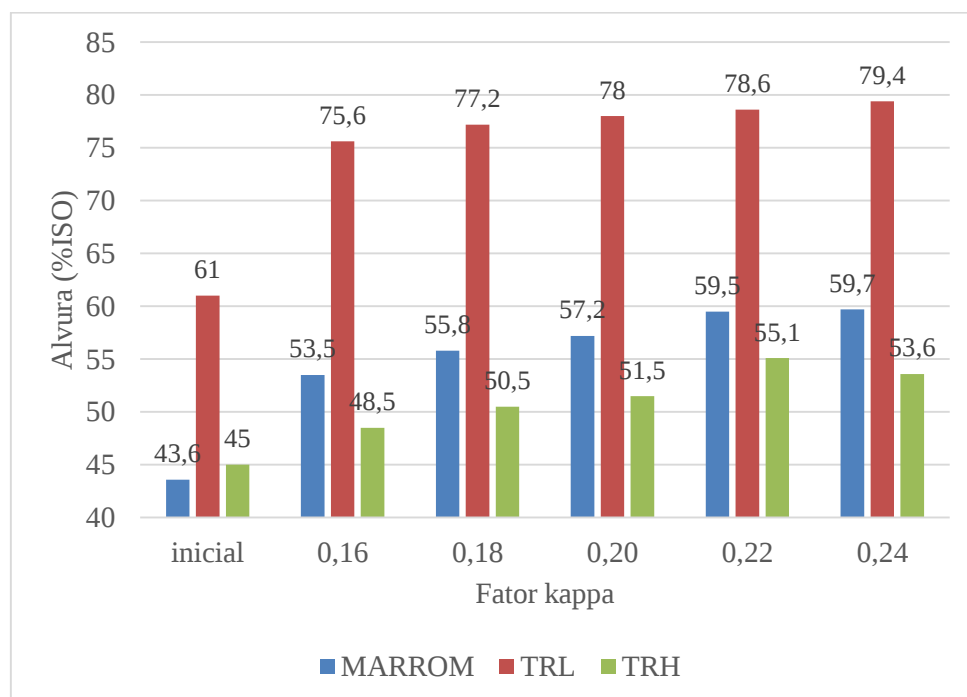
Esta pequena diferença entre as duas amostras, segundo Ventorim (2004), ocorre pelo fato da lignina ter uma velocidade de reação com o dióxido de cloro de $34,7 \text{ mmol.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, enquanto que os ácidos hexenurônicos possuem a velocidade de $13 \text{ mmol.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Isso significa que a polpa TRL, por não possuir lignina e sim ácidos hexenurônicos, apresentam a mesma tendência de comportamento que a polpa marrom pelo fato do cloro, gerado no estágio de dióxido de cloro, reagir lentamente com os ácidos hexenurônicos quando comparado com a reação do cloro com a lignina.

A polpa TRH não obteve valores de ácidos hexenurônicos, pois o tratamento para a retirada destes foi eficiente podendo constatar que a lignina não influencia negativamente na retirada dos ácidos hexenurônicos.

4.1.5 Alvura

As análises de alvura após o estágio de branqueamento com o dióxido de cloro em diferentes fatores kappa e após a extração simples são mostradas nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 - Alvura da polpa nos diferentes fatores kappa após o estágio de dióxido de cloro (D)



Na Figura 21, observa-se que quanto maior a quantidade de dióxido de cloro no branqueamento, maior é a alvura adquirida. Apesar do aumento constante do reagente dióxido de cloro realizadas nas três diferentes polpas celulósicas, as alvuras não obtiveram um acréscimo constante, pois não obtém toda a retirada da lignina em um único estágio de branqueamento e, com isso, observa-se que a alvura tende a permanecer mais elevada conforme aumenta-se o fator kappa.

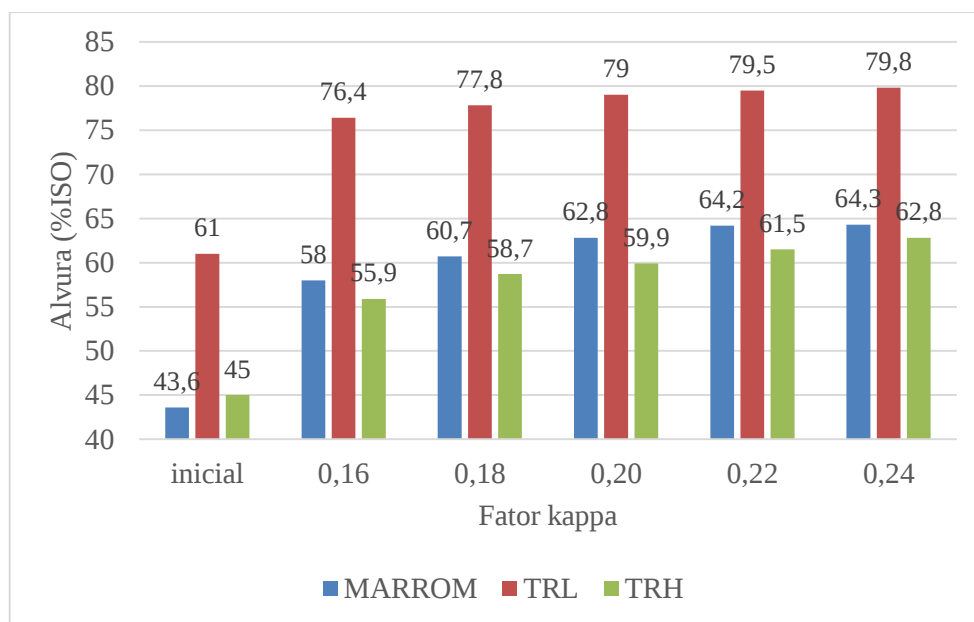
Os maiores ganhos de alvura são visualizados entre as polpas iniciais das três amostras e suas respectivas polpa no fator kappa 0,24, sendo a polpa TRL a que obteve uma maior variação de 18,4%ISO. Isso ocorre por que a polpa TRL é isenta de lignina.

A polpa TRH obteve a variação de 8,6 %ISO e a polpa marrom de 16,1 %ISO. Comparando a polpa TRL com a polpa TRH, observa-se uma significativa diferença na alvura, o que se justifica pelo fato da lignina ser um material cromóforo e o ácidos hexenurônicos classificados como substâncias leucocromóforas, ou seja, não obtêm cor no seu estado natural, tornando mais difícil o branqueamento na polpa TRH que tem uma maior concentração de lignina residual.

Na Figura 21, a relação da diferença de alvura entre as polpas TRH e TRL com a polpa marrom, ocorre pelo fato dos ácidos hexenurônicos serem responsáveis pelo consumo de dióxido de cloro durante o estágio de dioxidação (JIANG et al., 2000), o que posiciona a polpa marrom entre as polpas TRH e TRL, pois possui tanto lignina quanto ácidos hexenurônicos.

Após o estágio D foram feitas as extrações alcalina nas polpas, onde as alvuras estão demonstradas na Figura 22.

Figura 22 - Alvura da polpa nos diferentes fatores kappa após o estágio de extração alcalina (DE)



Em relação à Figura 22 observa-se uma continuação no comportamento da alvura nas amostras, pois na extração simples é feita a retirada das ligninas cloradas e oxidadas que foram geradas em etapas anteriores, completando assim o pré-branqueamento. Com isso, nota-se que quanto maior a quantidade de dióxido de cloro utilizada nos processos de branqueamento, maior a alvura na sequência final de pré-branqueamento DE.

O ganho de alvura entre a polpa que contém lignina (TRH) com a polpa marrom são semelhantes durante o incremento do fator kappa no branqueamento, isto por que quando foi realizado o tratamento para a retirada do ácidos hexenurônicos, um pouco da lignina também é removida. O fato da polpa TRH e a polpa marrom ficarem próximas na alvura final, em todos os fatores kappa, mostra que a lignina é realmente o que mais afeta na alvura da polpa.

Já a polpa TRL, que tem ácidos hexenurônicos, por não possuir lignina, possui maior alvura após a sequência DE.

A polpa que obteve maior diferença na variação da alvura a polpa inicial e a polpa utilizada o fator kappa 0,24, do estágio D (Figura 22) para o estágio E (Figura 22), foi a polpa TRH. Os valores da variação foi de $\Delta = 8,6\% \text{ISO}$ (estágio $D_{0,24}$) para o estágio E ($fk = 0,24$) de $\Delta = 17,8\% \text{ISO}$. Isso ocorreu por que a polpa TRH possui lignina, esta que foi fragmentada e modificada no estágio D e removida com maior eficiência no estágio E.

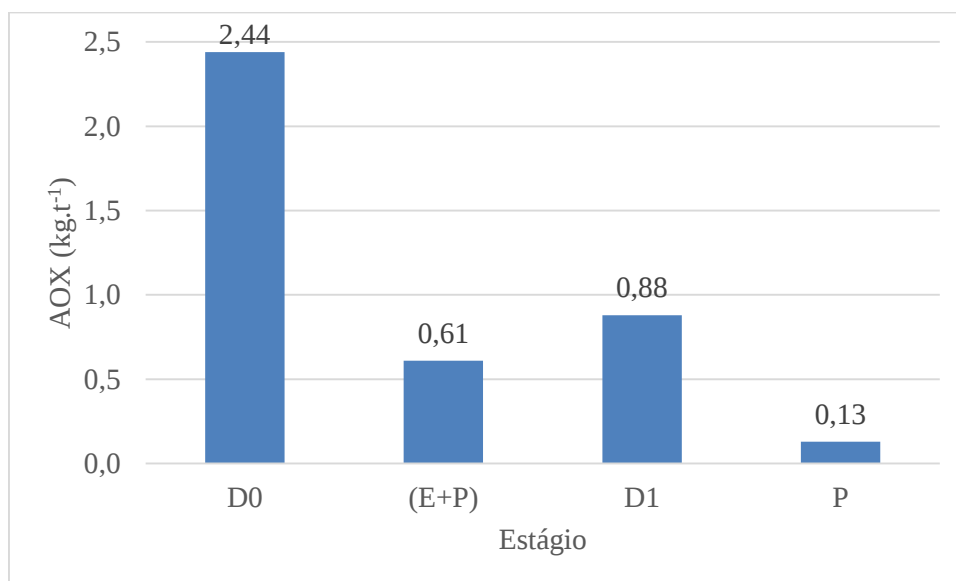
4.2 SEQUÊNCIA CURTA PROPOSTA (PARTE 2 – ANÁLISE DO AOX EM SEQUÊNCIA CURTA DE BRANQUEAMENTO)

Nesta etapa do presente trabalho, a partir da polpa celulósica industrial com pré-O₂, foram realizadas a sequência referência D₀(E+P)D₁P e a sequência curta proposta A_{HT}DP, a fim de analisar a quantidade gerada de AOX produzida nos efluentes do branqueamento de cada sequência e sua respectiva reversão de alvura

4.2.1 AOX nas sequências D₀(E+P)D₁P e A_{HT}DP

Na Figura 23, observa-se a quantidade gerada de AOX em cada estágio de branqueamento da sequência D₀(E+P)D₁P.

Figura 23 - Quantidade de AOX referente a cada estágio de branqueamento da sequência referência D₀(E+P)D₁P



A sequência referência D₀(E+P)D₁P, observada na Figura 21 - com quatro estágios de branqueamento - obteve 75% de AOX gerado na sequência de pré-branqueamento D₀(E+P). Este resultado foi similar ao de Gomes (2006) que analisou a sequência D(E+P)D e constatou que o efluente da sequência D(E+P), obteve 79,5% do teor de AOX total da sequência completa de branqueamento.

Segundo Barroca et al. (2001), que também analisou o AOX gerado nos primeiros estágios D₀E, o resultado encontrado foi que D₀E gerou 0,99 kg AOX.t⁻¹, o que resultou 82,5% de AOX no efluente da sequência inteira D₀E₁D₁E₂D₂ e, com isso, confirmou que a maioria dos compostos organoclorados formados no efluente de uma sequência de cinco estágios industriais são gerados no D₀ e na extração alcalina.

Referente aos resultados encontrados da porcentagem de AOX no efluente de branqueamento, observa-se que quanto maior o número kappa da polpa inicial utilizada, maior é a quantidade gerada de organoclorados nos dois primeiros estágios de dióxido de cloro e extração, como visto anteriormente na Figura 13.

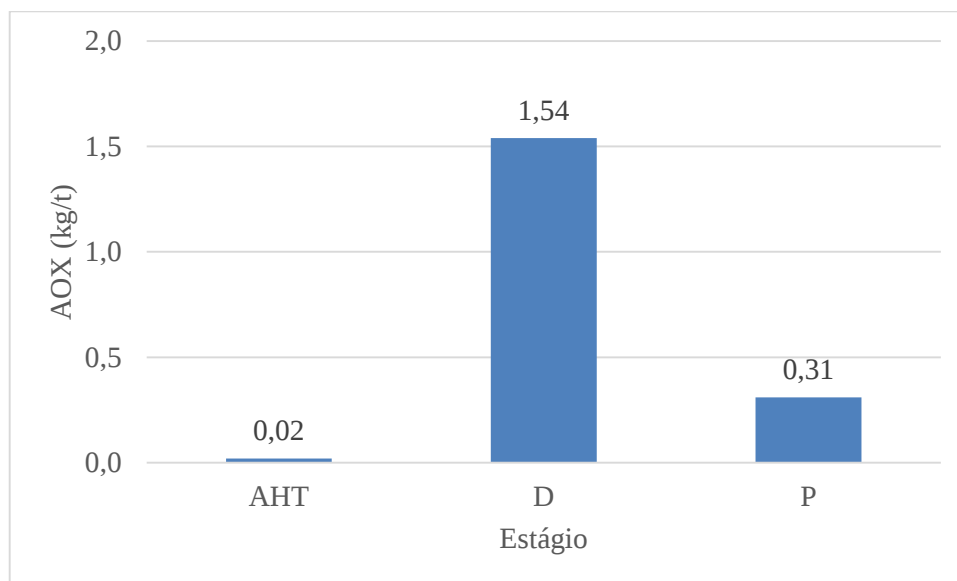
Conforme Figura 23, o total de AOX na sequência completa de branqueamento D₀(E+P)D₁P foi de 1,02 kg.t⁻¹, um valor um pouco menor ao encontrado na pesquisa de Costa et al. (2006), que utilizou uma polpa com o mesmo valor do número kappa inicial, obteve 1,12 kg AOX.t⁻¹ na sequência de branqueamento D(E+O+P)DD. Isso pode ter ocorrido por conta do último estágio da sequência da literatura ser de dióxido de cloro, o qual gera mais AOX, quando comparado com o estágio de peróxido de hidrogênio, utilizado no presente trabalho.

Ainda sobre a Figura 23, pode-se notar que os estágios D₀ e D₁ são os que mais produzem AOX de acordo com Silva (2001), onde o D₀ produz 2,44 kg.t⁻¹ e estágio D₁ 0,88 kg.t⁻¹, o que significa aproximadamente 82% da formação do AOX em relação a sequência inteira. Este fato ocorre por que a lignina e os ácidos hexenurônicos quando reagem com o dióxido de cloro produzem, através do ácido hipocloroso, o cloro. Este que é o responsável pela formação de AOX no efluente.

Nos estágios de alvejamento (E+P) e P, houve uma quantidade significativa de AOX gerado, pois a lignina oxidada no estágio de dióxido de cloro, mesmo adicionando alta quantidade deste reagente, não é removida totalmente. Deste modo, a lignina oxidada é removida na etapa de extração gerando AOX no efluente.

Em relação a sequência proposta A_{HT}DP, mostrada na Figura 24, observa-se uma pequena produção de AOX no primeiro estágio da sequência de branqueamento, idêntica a literatura de Gomes (2006), com o valor de 0,02 kgAOX.t⁻¹ em relação a sequência ADE.

Figura 24 - Quantidade de AOX referente a cada estágio de branqueamento da sequência proposta A_{HT}DP



A comparação dos estágios de dióxido de cloro das Figuras 23 e 24, mostra que na sequência referência deste trabalho - D₀(E+P)D₁P – o D₀ teve 2,44 kg AOX.t⁻¹ enquanto o D da sequência proposta A_{HT}DP obteve 1,54 kg AOX.t⁻¹. Um dos fatores é que na sequência A_{HT}DP, conforme Ventrone (2004), no estágio D o dióxido de cloro não reage com os ácidos hexenurônicos, pois estes já foram hidrolisados pelo ácido sulfúrico (estágio ácido) da etapa anterior. E também, pode-se considerar que foi removida parte da lignina solubilizada em meio ácido gerando menor AOX.

Outro fator é a quantidade de lignina e ácidos hexenurônicos que contêm cada polpa, isto é, o número kappa. A polpa após a pré-O₂ possui número kappa de 9,5, enquanto que a polpa depois do estágio ácido, o número kappa da polpa é de 6,0. Como visto anteriormente na Figura 15, quanto maior o número kappa, maior a quantidade de lignina ser retirada, portanto, maior a quantidade de AOX gerado no efluente.

Após o estágio ácido, há uma menor quantidade de ácidos hexenurônicos na polpa quando comparada a polpa após a pré-O₂. Conforme Petit-Breuilh et al. (2004) quanto menor a quantidade de ácidos hexenurônicos na polpa, menor a quantidade de AOX gerado no efluente.

Em relação a estes resultados, Barroca (2001) afirma em seu trabalho que as modificações mais eficientes, para diminuir a formação de AOX, tem que ser realizadas durante os estágios D₀ e extração.

4.2.2 Reversão de alvura

A reversão de alvura foi analisada após último estágio das sequências de branqueamento $D_0(E+P)D_1P$ e da sequência proposta $A_{HT}DP$. Os resultados encontrados para a sequência $D_0(E+P)D_1P$ foi a reversão de alvura 1,57% ISO enquanto que para a sequência $A_{HT}DP$ foi de 1,88% ISO, resultados que segundo Mokfienski et al. (2008) estão na média de reversão de alvura de 1,6-2,2% ISO.

A sequência $D_0(E+P)D_1P$ com 1,57% ISO obteve resultados menores do que Venter et al. (2009) que com a mesma sequência de branqueamento encontrou a reversão de alvura de 2,2% ISO.

Eiras e Colodette (2003) afirmam que os ácidos hexenurônicos têm forte ligação com a reversão de alvura da polpa e a sequência $A_{HT}DP$ apesar ter apresentado um estágio ácido no início da sequência de branqueamento, que favorece a eliminação dos ácidos hexenurônicos, obteve uma reversão de alvura maior do que a sequência referência deste trabalho - $D_0(E+P)D_1P$.

Este fato ocorreu, pois a sequência referência $D_0(E+P)D_1P$, tem dois estágios de extração, sendo assim Lachenal e Nguyen-thi (1993) e Oliveira et al. (2006) explicam que o estágio de peróxido de hidrogênio em meio alcalino transforma a carbonila em carboxila causando maior estabilidade aos grupos presentes na celulose, ou seja, gerando uma menor reversão de alvura.

5. CONCLUSÃO

Retornando aos objetivos, o AOX gerado no efluente do pré-branqueamento (sequência DE) na primeira parte do trabalho foi provocado em maior quantidade pela lignina.

Conclui-se que lignina é o que gera maior quantidade de AOX por número kappa quando comparado aos ácidos hexenurônicos.

Os ácidos hexenurônicos dificultaram a retirada da lignina insolúvel da polpa e a lignina não influenciou na remoção dos ácidos hexenurônicos da polpa.

A alvura adquirida na polpa, a lignina influencia no decréscimo do ganho de alvura quando comparado ao ácidos hexenurônicos.

A polpa marrom e a polpa TRH foram as que tiveram maior quantidade de lignina reagida e removida respectivamente e, conseqüentemente, as que geraram maiores quantidade de AOX no efluente.

Em relação a quantidade de AOX, gerado na segunda parte do presente trabalho, pode-se concluir que a sequência referência $D_0(E+P)D_1P$ obteve maior produção de AOX quando comparado a sequência curta proposta - A_{HTDP} .

A sequência $D_0(E+P)D_1P$ obteve a reversão de alvura 1,57% ISO enquanto que para a sequência A_{HTDP} foi de 1,88% ISO.

Conclui-se, portanto, que a sequência curta proposta A_{HTDP} causou menor impacto ambiental por causa da menor quantidade de AOX gerado no efluente de branqueamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIM L. G.; COLODETTE, J. L.; ARGYROPOULOS D. S. Factors limiting oxygen delignification of kraft pulp. **Canadian Journal of Chemistry**, Canadá, v. 79, p. 201-210, 2001.

ALMEIDA, A. M.; PINHEIRO, A. R. O.; CARNEIRO, R.; SILVA, R. C. **Processos limpos no branqueamento de polpa celulósica**. 2008. 51 f. Departamento de Engenharia Química - ênfase em fabricação de celulose e papel. Faculdade de Telêmaco Borba, Telêmaco Borba, 2008.

AMARAL, A. M.; VOLTOLINI, J. C.; BARROS, L.; BARBÉRIO, A. Avaliação preliminar da citotoxicidade e genotoxicidade da água da bacia do rio Tapanhon (SP – Brasil) através do teste Allium (Allium Cepa). **Revista Brasileira de Toxicologia**. v. 20, p. 65-72, dez. 2007.

ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L.; BATALHA, L. A. R. Branqueamento de polpas químicas para papel: extração alcalina convencional e oxidativa. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.) **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. seq. V, cap.5, p. 339-460.

ANDRADE, M. The fiber line of the future for eucalyptus kraft pulp. Keynote Presentation, In: INTL. COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 5. 2011. **Colloquium...** Porto Seguro: 2011.

AVATEC, Avaliações Técnicas Ambientais. **Carcinogenicidade**. Disponível em: http://www.avatec.com.br/v3/m_perg_resp.asp?id=229&g=1. Acesso em: 24 mai. 2015.

BAJPAI, P. **Biotechnology for pulp and paper processing**. 1. ed. Springer Science & Business Media, 2012.

BARROCA, M. J. M. C.; SECO, I. M.; FERNANDES, P. M. M.; FERREIRA, L. M. G. A. ; CASTRO, J. A. A. M. Reduction of AOX in the Bleach Plant of a Pulp Mill. **Environmental Science & Technology**. Coimbra, v. 35, n. 21, p.4390-4393, set. 2001.

BATALHA, L. R.; COLODETTE, J. L.; ANDRADE, M. F.; MOUNTEER, A. H. Branqueamento de polpas químicas para papel: Deslignificação e branqueamento com dióxido de cloro. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.) **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. seq. V, cap. 3, p. 355-405.

BERRY, R. Oxidative alkaline extraction. In: DENCE, C.W.; REEVE, D. W. (Ed.) **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, p. 291-320, 1996.

BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. **Water Science & Technology**, v. 50, n. 3, p. 173-182, 2004.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Indústria de celulose e papel brasileira anuncia investimentos**. São Paulo – SP, Jun 2010. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/198>>. Acesso em: 03 jun. 2015.

BURTON, D.T. et al. Effects of treated b leached kraft mill effluent on eggs and prolarvae of striped bass (*Morone saxatilis*). **Water Res. Bull.** v.19, n.6, p.869-879, 1983.

CARVALHO, S. I. M. **Propriedades da matéria orgânica macromolecular provenientes de efluentes de fábricas de pasta de papel**. 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2005.

CELBI – Celulose Beira Industrial S. A. **Declaração Ambiental 2011**. (Folheto). Figueira da Foz, Portugal, 2011.

CHAI, X.-S.; LUO, Q.; YOON, S.-H.; ZHU, J. Y. The fate hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 27, n. 12, p. 403-406, 2001.

CHAIR, J. C.; HALL, E.; McCUBBIN. **Review of scientific basis for AOX effluent standard in British Columbia, minister of water, land and air protection in British Columbia**. Québec, 2002.

CHAKAR, F; ALLISON L.; RAGAUSKAS, T.; MCDONOUGH, J.; SEZGI, U. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. **Tappi Journal**, v. 83, n.11, p. 62-68, 2000.

CLAVIJO, L.; CABRERA, M. N.; KUITUNEN, S.; LIUKKO, S., RAUHALA, T.; VUORINEN, T. Changes in a eucalyptus kraft pulp during a mild acid treatment at high temperature. **O Papel**, v. 73, n. 4, p. 59-64, 2012.

CNI, Confederação Nacional da Indústria. **Gerência Executiva de Meio Ambiente e Sustentabilidade Água, Indústria e sustentabilidade**: Bracelpa – Recursos hídricos no setor de Celulose e Papel, 2013.

COLODETTE, J. L.; DENCE, W. C. **Mecanismo de decomposição e de estabilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas mecânicas**. 21º Congresso anula de Celulose e Papel da ABTCP. São Paulo, 21-25 nov. 1988.

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-the-art and new developments. **Tappi Journal**, v. 7, n. 2, p. 18, 2008.

COLODETTE, J. L.; GOMES, V. J. Branqueamento de polpas químicas para papel: estágio ácido para remoção de ácidos hexenurônicos. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.) **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. seq. V, cap.2, p. 313-352.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, D. M. Composição anatômica e química dos materiais lignocelulósicos: Composição química de materiais lignocelulósicos. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.) **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. seq. I, cap.2, p. 31-57.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRARD, R.; JAASKELAINEN, A.; ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on Eucalyptus kraft pulp yield, quality and bleachability. **Tappi Journal**, p. 1-8, Aug. 2001.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; LONGUE JÚNIOR, D.; PEDRAZZI, C. Effect of pulp deslignification degree on fiber line performance and bleaching effluente load. **Bioresouces**, v. 2, n. 2, p. 223-234, 2007.

COLODETTE, J. L.; HENRICSON, K. The hot acid stage for hexenuronic acid removal. In: Peter Hart. (Org.). **The Bleaching of Pulp**. 5ed. 2012, p. 103-140.

COLODETTE, J. L.; SANTOS, V. L. Princípios gerais do branqueamento. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.) **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. seq. III, p. 173-200.

COLODETTE, J.; FAIRBANK, M. G.; WHITING, P. The effect of pH control on peroxide brightening of stonegroundwood pulp. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 16, n. 2, p. J53-J57, 1990.

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

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº357**, p. 58-63, 17 mar. 2005.

CORAZZA, R. I. **Inovação Tecnológica e Demandas Ambientais: Notas Sobre O Caso Da Indústria Brasileira De Papel E Celulose.** 1996. 151 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

COSTA, M. M. **Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade de polpa kraft-O₂ de eucalipto.** 2001, 182 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. **The effect of kraft pulp composition on its bleachability.** TAPPI - International Pulp Bleaching Conference, 2002

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. The impacto of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability. **Brazilian Journal of Chemical Engineering.** v. 24, n. 01, p. 61-71, jan. – mar. 2007.

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 de circuito de água. **Revista Árvore.** Viçosa-MG, v. 30, n. 1, p. 129-139, 2006.

COSTA, M. M.; SANTOS, C. A.; GARCIA, D. C.; BARBERÁ, L.; VILASECA, M.; PÉLACH, M. A.; MUTJÉ, P.; COLODETTE, J. L. Low environmental impact bleaching sequences for attaining high brightness level with *eucalyptus spp* pulp. **Brazilian Journal Chemical Enginnering,** v. 26, n. 1,p. 11-22, 2009

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice.** 1. ed. Atlanta: Tappi Press. 1996.

DIXON, S. A.; MILLER, W.; BENNETT, P.; GENCO, J. M. Short Sequence DEOD Bleaching of Southern Softwood. In: Tappi Pulping Conference, 1992, Boston. **Anais...** Boston: TAPPI, 1992. 131-157p.

DUARTE, A. C. E.; RÖRIG, L. R.; AMARAL, M. D.; VIEIRA, M. G. V.; DADAM, L. Compostos Organo-Halogenados Adsorvíveis (AOX) na água de abastecimento público dos municípios de Itajaí e Navegantes-SC. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology,** v. 13, p 11-17, 2009.

DYER, T. J.; RAGAUSKAS, A. J. **Developments in bleaching technology: focus on reducing capital, operating costs** Institute of Paper Science and Technology Atlanta, Georgia. 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Arthur_Ragauskas2/publication/27544890_Developments_in_bleaching_technologyfocus_on_reducing_capital_operating_costs/links/548d4a560cf225bf66a2a0bf.pdf> Acesso em: 18 de nov. 2014.

EIRAS, K. 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.; CARVALHO, A. M. M. L. Estudo das causas de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. **Cerne**. Lavras - MG, v. 11, n. 4, p. 354-368, out./dez. 2005.

EIRAS, K. M. M.; MOUNTEER, A.H.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. Efecto del contenido de hexasy de lignina lixiviable en la performance de la fase-O de uma pasta. **El Papel**, Palafrugell, v.107, n.10, 2003.

FANTUZZI NETO, H. **Dissolução de constituinte químicos da madeira de Eucalyptus grandis durante a polpação Kraft convencional e modificada**. 1997. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

FERREIRA, C. R. S. **Otimização do perfil de temperatura na polpação RDH de Eucalyptus sp.** 2000. 80 f. Tese (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

FERREIRA, M. L. **Foram adicionados quatro novos elementos à Tabela Periódica**. Site Observador - Química. 4 jan. 2016. Disponível em: <http://observador.pt/2016/01/04/adicionados-quatro-novos-elementos-tabela-periodica/>. Acesso em: 16 mar. 2016.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. v. 23, n. 4, 2000.

GELLERSTEDT, G., LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, v. 294, n. X, p. 41-51, 1996.

GIERER, J. Basic principles of bleaching. **Holzforschung**, v. 44, n. 5-6, p. 388-399, 1990.

GOMES, F. J. B. **Aperfeiçoamento do branqueamento de polpa kraft da mistura de madeira de Pinus spp. e Eucalyptus spp. pela sequência OQD*(PO)D e OQD*(PO)DP**. 2010. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

GOMES, C. M. **Tratabilidade dos efluentes de branqueamento de polpa Kraft de Eucalipto com tecnologias de hidrólise ácida/dióxido de cloro à quente**. 2006. 154 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. **Calidad de lãs maderas de clones de *Eucalyptus* de Brasil para La producci3n de celulosa Kraft**. II Coloquio Internacional sobre Celulosa de Eucalipto, Chile, 24-26 mai. 2005.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determina3o do teor de lignina em material lenhoso: M3todo Klason modificado. **O Papel**, v.47, n.8, p.36-38, 1986.

GONÇALVES, S. M.; HENRIQUES, J. A. P.; FOELKEL, C. **Avalia3o ecotoxicol3gica e mutag3nica de efluentes gerados no branqueamento da celulose**. 32º Congresso Anual de Celulose e Papel ABTCP, S3o Paulo, 1999.

GRANSTRÖM, A.; ERIKSSON, T.; GELLERSTEDT, G.; RÖÖST, C.; LARSSON, P. Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 16, n. 1, p. 18-23, 2001.

GUAGLIANONI, L. G.; PIRES, E. C. **Compostos organoclorados em efluentes da ind3stria de papel e celulose degradam anaerobiamente?** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanit3ria e Ambiental. Anais do Congresso, Foz do Iguaçu, 1997.

HISE, R. The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 2: Chlorination. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. (Ed.). **Pulping bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi, 1996. P. 241-159.

IBÁ, Cen3rios. **Boletim mensal da Ind3stria Brasileira de 3rvores**. 2016. Dispon3vel em: <http://www.revistaopapel.org.br/publicacoes.php?id=2276>. Acesso em: 02 jul. 2016.

INCE, B. K.; CETECIOGLU, Z.; INCE, O. Pollution prevention in the pulp and paper industries. In: BRONIEWICZ, E. (Ed.). **Environmental management in practice**. Rijeka, Croacia: InTech, 2011, p. 223-246.

JARDIM, C. M.; COLODETTE, J. L. Qu3mica do branqueamento: Grupos crom3foros da polpa. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.) **Branqueamento de polpa celul3sica: da produ3o da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. seq. IV, cap.1, p. 203-216.

JARDIM, C. M.; SANTOS, V. L. S. Qu3mica do branqueamento: Rea3o3es qu3mica de branqueamento. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.) **Branqueamento de polpa celul3sica: da produ3o da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. seq. IV, cap.2, p. 217-265.

JIANG, Z. H.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

KARIM, R. Effluent loads from different ECF bleaching sequences used in hardwood kraft pulping bleaching. **Current World Enviroment**. v.6, n.2 p. 201 – 206. 2011.

KLEIN, R.J. and STRUNK, W.G. Low kappa factor bleaching – A Low capital strategy to achieve EPA guidelines. In: PULP & PAPER INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1994. **Proceedings...**, 1994, Session 2.3.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3ª ed. – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

KOSTAMO, A., HOLMBOM, B., KUKKONEN, J. V. K. Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. **Water Research**. v.38, p. 972-982, 2004.

LACHENAL, D.; NGUYEN-THI, N. B. Which sequence to choose? In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1993, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: Tappi, 1993. p. 799-804.

LI, J.; SHI, C.; LINDSTRÖM, M.; 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**, v. 72, n.1, p. 54-65, 2011.

LIMA, M. M.; PEIXOTO, M. A. L.; OLIVEIRA, A. C. F.; WACKSLAVOWSKI, A. **Qualidade do efluente em função de diferentes combinações de sequências de branqueamento na Aracruz**. Congresso Anual de Celulose e Papel ABTCP, n. 27, São Paulo, p.195-202, 1994.

LOMBARDI, L. R. **Qualidade da madeira de Eucalipto e Acacia mangium consorciadas para produção de polpa kraft branqueada**. 2013. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; MARTINO, D. C. Branqueamento de polpas químicas para papel: branqueamento com peróxido de hidrogênio. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.) **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. seq. V, cap.7, p. 479-506.

LOPES, D. S. A. **Mecanismos de remoção de AOX de efluentes da indústria de pasta kraft**. 2012. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2012.

MAGATON, A. S.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D.; GOMIDE, J. L. Behavior of eucalyptus wood xylans across kraft cooking. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 31, n. 1, p. 58-72, 2011.

MARÉCHAL, A. Acid extraction of the alkaline wood pulps (kraft or soda/AQ) before or during bleaching, reason and opportunity. **Journal Wood Chemical Technology**, v. 13, n. 2, p. 261-281, 1993.

MARTINS, D. V. R. **Avaliação ecotoxicológica de efluentes de celulose branqueada de eucalipto ao longo do tratamento biológico**. 2008. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

MARTINS, M. B. O. **Avaliação do potencial de formação de AOX na indústria de detergentes**. Dissertação (Mestrado) – Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

MILAGRES, F. R.; COLODETTE, J. L.; RABELO, M. S. CARVALHO, D. M. Branqueamento de polpa de eucalipto com sequências curtas. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 159-166, 2011.

MILANEZ, A. F.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Condições ótimas para branquear polpa kraft de eucalipto com uma sequência em três estágios. **Scientia Forestalis**, v. 36, n. 78, p. 105-113, jun. 2008.

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Relative importance of wood density and carbohydrate content on pulping yield and product quality. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 3, p. 401-413, jul.-set. 2008.

MOMENTI, T. J. **Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica**. 2006. 140f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MONTECINOS, M. A. O. **Efectos de tempos extendidos de cocción en la producción de pulpa kraft de *Eucaliptus***. 2011. 39 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

MOUNTEER, A. H. Impacto ambiental da operação de branqueamento. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Ed.) **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. seq. XII, p. 769-780.

MÜLLER, G. Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble adsorbable organic halogens (AOX) and absorbed organic halogens (AOX-S18) for the assessment of organohalogens in sludges and sediments. **Chemosphere**, v. 52, p. 371-379, 2003.

MUÑOZ, K. V. S. **Evaluación de un método colorimétrico para la cuantificación de ácidos hexenurónicos en pulpa de celulosa de eucalipto y pino.** 2011. 45 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

OIKARI, A.O.J., NAKARI, T. Kraft pulp mill effluent components cause liver dysfunction in trout. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology.** v. 28, n.3, p.226-270, 1982.

OLIVEIRA, P. A. **Estratégias de internalização da gestão ambiental: o caso da gestão hídrica na etapa industrial da produção na Companhia Suzano de Papel e Celulose.** 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

OLIVEIRA, R. L. **Influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas kraft de eucalipto.** 2004. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 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 - MG, v. 30, n. 3, p. 439-450, 2006.

OLIVEIRA, S.C. S. **Influência de um pré-tratamento ácido na branqueabilidade das pastas de *E. globulus*.** 2010. 63 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2010.

PEDRAZZI, C. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpa de Eucalipto para papéis.** 2009. 195 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. O.; MUGUET, M. C. S. Influence of the pulping process and the pulp xylans content on bleachability. **O Papel.** v. 72, n. 5, p. 37-55, may. 2011.

PEDRAZZI, C.; MUGUET, M. C. S.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J.L. o processo AD(EO)D – um novo conceito. **Ciência Florestal,** v. 19, n. 2, p. 215-224, 2009.

PESSOA, J. M. V. **Implementação da tecnologia anaeróbia para a remoção de AOX da corrente de Branqueamento de pastas químicas.** 2007, 72 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2007.

PETIT-BREUILH, X.; MELO, R.; ZAROR, C. Environmental implications of hexenuronic acid removal from *Eucalyptus globulus* kraft pulp using peroxymonosulfuric acid. **Chilean Chemical Society,** v. 65, n. 5, p. 1-8, 2004.

PETTERSSON, E. A. K.; RAGNAR, M.; LINDSTRÖM, M. E. Kraft cooking characteristics and hexenuronic acid concentration of pulps from Eucalypt and other hardwood species. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, v. 17, n. 3, p. 222-227, 2002.

PILUSKI, J. E. A.; HOTZA, D. Caracterização de bauxita ativada antes e depois da saturação com óleo mineral isolante. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1165-1169, 2008.

PIMENTA, L. M. **Aperfeiçoamento da sequência O/OD*(EP)DP para branqueamento de celulose kraft de Eucalipto**. 2010. 22 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

PINHEIRO, P. F. **Influência da composição química da polpa kraft branqueada pelas sequências OD_{HT}(PO)D e OD_{HT}(PO)DP no processo de reversão de alvura**. 2005. 147 f. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

RAGNAR, M. On the theoretical basis for the low bleaching chemical requirement of hot chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, v. 19, n. 1, p. 78-83, 2004.

RAPSON, W. H.; STRUMILA, G. B. Chlorine dioxide bleaching. In: SINGH, R. P. **The Bleaching of Pulp**. Atlanta: Tappi, 1979, p. 113-152.

REEVE, D. W., Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp Bleaching: Principles and Practice**, Eds. Tappi Press: Atlanta, p. 1-24, 1996.

RUAS, D. B. **Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada**. 2008. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SAVANT, D. V.; ABDUL-RAHMAN, R.; RANADE, D. R. Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater, **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1092-1104, 2006.

SCAN - SCANDINAVIAN PULP. Paper and board test methods. Size distribution. Stockholm: 2004.

SEVASTYANOVA, O.; LI, J.; GELLERSTEDT, G. Influence of various oxidizable structures on the brightness stability of fully bleached chemical pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, v. 21, n. 1, p. 49-53, jan. 2006.

SEZGI, U. S., ABUHASAN, M. J., JAMEEL, H., CHANG, H. Effect of anthraquinone in Rapid Displacement Heating (RDH) kraft pulping. In: APPITA ANNUAL GENERAL CONFERENCE, 45, Melbourne, 1991. **Proceedings...** Melbourne: Appita, 1991. v.2. p.213-219.

SILVA, M. M.; MOUNTEER, A. H.; COLODETTE, J. L. Ácidos hexenurônicos. Parte II: Remoção e impacto na branqueabilidade e qualidade de polpa e no processo de branqueamento. **O Papel**, v. 6, n. 77, 2001.

SILVA, V. L.; LINO, A. G.; BIBEIRO, R. A. COLODETTE, J. L.; FORSSTRÖM, A.; WACKERBERG, E. Factors affecting brightness reversion of hardwood kraft pulps. **Bioresources**, v. 4, n. 4, p. 4801-4814, 2011.

SIMÃO, J. P. F.; EGAS, A. P. V., BAPTISTA, C. M. S. G.; CARVALHO, M. G. CASTRO, J. A. A. M. Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* pulp during kraft delignification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p. 2990-2996, 2005a.

SIMÃO, J. P. F.; EGAS, N. A. P. V., BAPTISTA, C. M. S. G.; CARVALHO, A. G. Heterogeneous kinetic model for the methylglucuronic and hexenuronic acid reactions during kraft pulping of *Eucalyptus globulus*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p. 2997-3002, 2005b.

SOTELAND, N. Pretreatment of pulps with chlorine before oxygen delignification. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, n. 3, p. 124-127, 1988.

SOUZA, L. C. **Tratabilidade de efluentes provenientes de duas sequências ECF de branqueamento de celulose kraft de eucalipto**. 2001, 86 f. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SPRINGER, A.M., et al. Uma revisão sobre aspectos ambientais relacionados aos efluentes líquidos das indústrias de celulose e papel. **O Papel**. v. LXI, n.9, p.70-76, 2000.

SUESS, H. S. Bleaching of chemical pulp. In: SUESS, H. S. (Ed). **Pulp bleaching today**. Berlim: De Gruyter, 2010, p. 68-110.

SUESS, H. U.; LEOPORINI FILHO, C. SCHMIDT, K. Bleaching of eucalyptus kraft pulp with low residual of halogenated compounds (OX): ECF Light. **O Papel**. Ano LXI Nº 5. Maio de 2000 p.63-68.

SUESS, H. U.; SCHMIDT, K.; HOPF, B. Short Sequence Bleaching without Penalties - Options for Eucalyptus Pulp. In: APPITA Conference, 2005, Auckland, NZ (2005).

SÜSS, H. U.; NIMMERFROH, N. F.; DEGUSSA, A. G. Hydrogen peroxide in chemical pulp bleaching – a review. In: ENCONTRO BRASILEIRO DA ABTCP. **Anais...** Vitória, ES, 1996.

SUZANO, Papel e Celulose. Relatório de sustentabilidade 2010. Disponível em: <http://ri.suzano.com.br/ptb/s-4-ptb.html>. Acesso em 18 fev. 2016.

_____. Relatório de sustentabilidade 2014. Disponível em: <http://ri.suzano.com.br/ptb/s-4-ptb.html>. Acesso em 18 fev. 2016.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta: 1994 – 1995.

TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T.; VUORINEN, T. Characterisation of 4-deoxy- β -l-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by H and C NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 272, edição 1, p. 55-71, jul. 1995.

TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M.; VUORINEN, T. Identification of the acid degradation products of hexenuronic acid and characterisation of hexenuronic acid substituted xylo-oligosaccharides by NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 280, p.197, 1996.

TESSIER, P.; SAVOIE, M. Brightness reversion of hardwood and softwood kraft pulps during bleaching. **Tappi Journal**, v. 1, n. 8, p. 28-32, 2002.

TUTUS, A; ATEŞ, S.; DENİZ, I. Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and modified kraft methods. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n. 11, p. 1648-1654, mar. 2010.

VALCHEV, I.; SIMEONOVA, G.; NENKOVA, S.; GAIDAROV, J. The bleachability of the beech (*Fagus*) kraft pulp and its correlation to cooking conditions. **O Papel**, v. 68, n. 7, p. 54-61, jul 2007.

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. 173 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

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**, v. 32, n. 2, São Paulo, 2009.

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

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Organic Chemistry**. 2nd edition. New York: W. H. Freeman and Company, 1994.

VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTRÖM, P.; BRUCHERT, J.; TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. International Pulp Bleaching Conference, 1996.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 5, p. 155-162, 1999.

WAISSMAN, V. **Como o marketing verde interfere na imagem de marca da indústria de celulose**: o estudo de caso da Aracruz Celulose S. A. 2001, 202 f. Dissertação (Mestrado) – Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 2001.

ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 35, n. 2, p. 341-347, 2011.