



Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto

Jorge Luiz Colodette, R.C. De Oliveira e José Lívio Gomide *

A. K. Ghosh, U. P. Singh e R. P. Singh **

1. Introdução

A tecnologia de branqueamento de polpa tem vivido momentos de grande turbulência nos últimos dez anos. Os processos convencionais de branqueamento com reagentes clorados são dominantes e deverão ainda manter esta hegemonia por algum tempo, especialmente na América do Norte e no Japão. Apesar de eficientes, tais processos têm sofrido grandes pressões em todo o mundo em função dos potenciais, mas não efetivamente comprovados, efeitos negativos de seus efluentes no meio ambiente. Estas pressões estão ocorrendo de várias formas, sendo mais significativa as mais severas legislações ambientais quanto à descarga de AOX, PCDD's e PCDF's, no efluente, e a crescente demanda, especialmente em alguns países da Europa, para papéis produzidos a partir de polpas livres de cloro (TCF). No Norte da Europa, a substituição dos processos convencionais de branqueamento por tecnologias "mais limpas" já está acontecendo de maneira gradativa, sendo o fim do cloro molecular iminente. Por outro lado, mesmo aqueles países com legislações ambientais menos severas, mas que exportam polpa e papel para a Europa, estão sendo compelidos a alterar suas tecnologias convencionais de

branqueamento para atenderem às demandas do mercado.

As chamadas tecnologias "limpas", que estão disponíveis e que potencialmente podem substituir os processos convencionais de branqueamento, envolvem o uso do oxigênio ou produtos derivados do oxigênio, tais como peróxido de hidrogênio e ozônio. O uso de tais tecnologias poderá conduzir ao fechamento dos circuitos de água na planta de branqueamento e, eventualmente, resultar na tão sonhada "fábrica totalmente livre de efluente" (TEF). Entretanto, as tecnologias baseadas no oxigênio e seus derivados, apesar de tecnicamente comprovadas em escalas de laboratório e industrial, ainda sofrem de alguns inconvenientes que precisam ser trabalhados. Estes incluem o elevado custo de capital para implantação (oxigênio e ozônio), o elevado custo operacional (ozônio e peróxido de hidrogênio) e a degradação da qualidade da fibra que pode ocorrer, especialmente nos processos contendo ozônio.

Nos últimos anos, uma infinidade de estudos tem apresentado potenciais alternativos para solucionar os inconvenientes acima mencionados, especialmente para o branqueamento de polpas de fibra longa, havendo um número apenas limitado de contribuições envolvendo polpas de fibra curta, especialmente de eucalipto (1-7).

A contribuição talvez mais significativa destes estudos foi o desenvolvimento de processos de branqueamento com ozônio e oxigênio em média consistência. Processos em média consistência demandam melhor custo de capital para

implantação e, conseqüentemente, são mais atrativos para a indústria. Outra contribuição significativa foi o desenvolvimento dos chamados processos de cozimento com deslignificação intensiva (MCC, EMCC, ITC, Super-Batch, RDH etc.), que resultaram em substancial decréscimo da demanda de reagentes na operação de branqueamento. Por outro lado, a adequada otimização de variáveis do processo, bem como o uso de aditivos, tem aumentado a eficiência e seletividade do branqueamento com oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, reduzido os requerimentos de reagentes químicos e o ataque às fibras celulósicas durante o branqueamento.

Apesar dos avanços conseguidos nos últimos anos, ainda há espaço para melhoria destes processos de branqueamento. Primeiro, o efeito de íons metálicos na *performance* destes processos é conhecido, mas não suficientemente compreendido. O conteúdo de metais na polpa deve ser tratado como uma das variáveis do processo de branqueamento com oxigênio e seus derivados. Nesse contexto, a instalação e adequada localização de uma etapa de tratamento da polpa com ácido ou quelante se tornam relevantes para reduzir o requerimento de reagentes e aumentar a seletividade do processo. Segundo, o número adequado de estágios de branqueamento, bem como suas localizações numa seqüência de branqueamento contendo somente oxigênio, ozônio e peróxido, pode afetar o requerimento de reagentes e a seletividade do processo; tal assunto é ainda disputado, sendo, aparentemente, dependente do

* Jorge Luiz Colodette, R.C. de Oliveira e José Lívio Gomide são da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

** A.K. Ghosh, U.P. Singh e R.P. Singh são da Universidade do Estado da Carolina do Norte, Estados Unidos.

Trabalho apresentado no 26º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo-SP-Brasil, de 22 a 26 de novembro de 1993. Prêmio Kamyrt do Brasil.

Quadro 1: Condições gerais de branqueamento

Condições de branqueamento	Estágios de branqueamento								
	A	Q	E	Eop	P ₁	P ou P ₂	Z	D ₁₀₀	D
Consistência, %	3,5	3,5	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	70	70	70	95	var.	90	amb.	60	75
Tempo de reação, min	60	60	90	var.	var.	var.	var.	60	210
pH final	2,0	6,0	11,5	var.	var.	var.	var.	3,1	3,5
Fator <i>kappa</i>	-	-	-	-	-	-	-	0,24	-
ClO ₂ , % O.D. como Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	2,28	3,0
NaOH, % O.D.	-	-	1,5	var.	var.	var.	-	-	-
H ₂ SO ₄ , % O.D.	3,0	0,12	-	-	-	-	3,0	-	-
H ₂ O ₂ , % O.D.	-	-	-	var.	var.	var.	-	-	-
O ₃ , % O.D.	-	-	-	-	-	-	var.	-	-
Na ₅ DTPA 40%, % O.D.	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-
Mg, % O.D.	-	-	-	0,05	0,05	-	-	-	-
Na ₂ SiO ₃ 40 Bé, % O.D.	-	-	-	var.	var.	-	-	-	-
O ₂ , % O.D.	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-
Pressão de O ₂ , kg/cm ²	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-

tipo de polpa. Terceiro, o uso de extrações alcalinas simples ou oxidativas nestes processos de branqueamento é matéria controversa tendo em vista seus efeitos "aparentemente" antagonísticos no requerimento de químicos e na qualidade da fibra. Quarto, a necessidade ou não de uma etapa de lavagem da polpa após o branqueamento com ozônio precisa ser melhor estudada dado suas implicações nos custos de capital e operacional do processo. Quinto, o potencial da chamada deslignificação por radicais hidroxila numa etapa de branqueamento com peróxido precisa ser melhor explorado.

O objetivo desta investigação foi clarificar alguns dos aspectos levantados no parágrafo anterior e fornecer subsídios para melhor explorar o potencial do ozônio e do peróxido de hidrogênio em novos processos de branqueamento de polpa *kraft-O* de eucalipto.

2. Materiais e métodos

Foram utilizadas duas amostras de polpa industrial de eucalipto, uma *kraft* convencional (*kappa* 17,5, viscosidade 43,6 cP e alvura 35,2 ISO) e outra *kraft-O* (*kappa* 9,5, viscosidade 27,9 cP e alvura = 45,5 ISO).

As etapas de tratamento ácido (A), quelação (Q), extração (E) e de branqueamento com peróxido (P) foram efetuadas em sacos de polietileno. As extrações oxidativas, reforçadas com oxigênio e peróxido de hidrogênio (Eop), foram efetuadas em amostras de 150g O.D. de

polpa em um misturador de alto cisalhamento *Quantum - Mark IV*. O branqueamento com ozônio foi efetuado em amostras de 35g O. D. num reator rotatório ou em amostras de 600 g O.D. em um reator *Screw-Feeder* desenhado para processos em alta consistência. A lavagem da polpa, após cada etapa de branqueamento, foi efetuada sempre com excesso de água. As variáveis de processo, utilizadas nos vários estágios de branqueamento, estão apresentadas no quadro 1.

As análises de número *kappa*, de alvura, de viscosidade e das propriedades físico-mecânicas das polpas foram efetuadas de acordo com procedimentos padrões da *Tappi*. As alvuras A.D. foram determinadas em folhas manuais secas ao ar e as alvuras O.D. efetuadas nestas mesmas folhas após secagem em estufa a 105±3 °C e 0% de umidade relativa por 60 min. O conteúdo de metais das amostras de polpa *kraft* original e tratada com ácido e quelantes foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica após digestão nitoperclórica das amostras de acordo com o procedimento padrão da *CPPA* e o da polpa *kraft-O* por análise de ativação de neutrons.

As análises de regressão foram efetuadas utilizando-se o programa estatístico SAEG, sendo os melhores modelos escolhidos com base no coeficiente de determinação da regressão e na análise de resíduo. A significância dos coeficientes da regressão foi testada pela teste de F ao nível de 99% de probabilidade.

3. Resultados e discussão

3.1. Branqueamento com peróxido de hidrogênio

Pelo menos dois processos de branqueamento de polpa *kraft* (6, 8) ou polpa *kraft-O* (5,6,8,9), envolvendo somente peróxido de hidrogênio como agente oxidante, estão sendo utilizados atualmente. Dentre estes, talvez o mais conhecido é o processo patenteado com o nome de *lignox*, o qual foi desenvolvido em 1989 pela *Eka Nobel* (9,10). Este processo consiste do pré-tratamento da polpa com um agente quelante na faixa de pH de 5-7 (Q), o qual reduz o efeito negativo de metais de transição, seguido do branqueamento com peróxido de hidrogênio e/ou dióxido de cloro, em seqüências tais como QP, QPP, Q(Ep)D etc. Outros pesquisadores têm demonstrado o potencial deste processo (5,11-14) e várias empresas já utilizaram ou estão utilizando-o industrialmente, incluindo *Munksjo Aspa Bruk* (15), *Metsa-Botnia* (16), *Sodra* (17) etc. Em 1991, um processo similar, para branqueamento de polpa *kraft* e *kraft-O* de eucalipto, entrou em operação na Aracruz Celulose S/A (6), no qual o pré-tratamento da polpa com agente quelante foi substituído por um tratamento ácido (A), em uma seqüência do tipo A(E+O+P)PP. Estudos similares com esta seqüência foram efetuados em laboratório com polpa *kraft* de eucalipto (4,5) e de outras fibras curtas, incluindo um estudo compreensivo com fibras curtas do leste canadense (8).

Embora patentes estejam sendo requeridas para ambos os processos, é importante ressaltar que processos envolvendo acidificação ou quelação da polpa seguidos de branqueamento com peróxido são praticamente tão antigos quanto o uso do peróxido em branqueamento. A aplicação destas técnicas é prática comum no branqueamento de polpas de alto rendimento. Por outro lado, o uso de pré-tratamentos ácidos (18-20) e de quelação (11), em conexão com o branqueamento de polpa *kraft*, tem sido também previamente relatado por outros investigadores.

3.1.1. Acidificação versus quelação

Embora as diferenças entre os dois processos supra citados possam ser resumidas em Q x A (quelante versus ácido), existe muita controvérsia com relação aos resultados do branqueamento de polpa *kraft* e *kraft-O* por estes processos. O pré-tratamento ácido é simples, de baixo custo, eficiente na remoção de manganês

- o principal inimigo do peróxido dentre os metais comuns na polpa (19, 21-23) - mas, infelizmente, também eficiente na remoção do magnésio da polpa (quadro 2). Para ser eficiente, tal tratamento deve ser efetuado em pH abaixo de 2,5 (8), mas valores abaixo de 1 devem ser evitados por resultarem em hidrólise ácida da celulose (24). Por outro lado, quando efetuado em condições ideais, o tratamento com quelantes é ligeiramente mais eficiente na remoção de outros metais de transição além do manganês, tais como cobre, ferro e zinco, enquanto mantendo na polpa fração significativa do magnésio (quadro 2). A manutenção do magnésio na polpa é uma das vantagens do tratamento com quelantes tendo em vista que estes diminuem a degradação dos polisacarídeos durante o tratamento posterior com peróxido, assim evitando quedas substanciais de viscosidade. Recente estudo (8) demonstrou que a branqueabilidade e a viscosidade de polpas *kraft-O* de fibra curta pré-tratadas com ácido ou quelantes não difere grandemente quando sais de magnésio e de DTPA são adicionados no estágio posterior de peroxidação. Outros estudos (9,10) demonstram ser o tratamento com quelante substancialmente mais eficiente. A raiz de toda esta controvérsia pode estar relacionada a diferenças na qualidade da madeira (espécie, idade) e *kappa* inicial da polpa (25,26), tipo de polpa (*kraft*, *kraft-O*, sulfito, mecânica etc.) e, especialmente, diferenças no perfil de íons metálicos das polpas utilizadas nos vários estudos.

Os resultados apresentados no quadro 3 indicam que ambos os tratamentos, ácido e de quelação, melhoram as eficiências de deslignificação e de branqueamento das polpas *kraft* e *kraft-O* com peróxido, se comparados com nenhum tratamento. O efeito de quelação ou acidificação da polpa na deslignificação com peróxido depende do tipo de polpa e também do sistema de estabilização usado no estágio de peroxidação. A maior taxa de deslignificação foi obtido na polpa *kraft* pré-tratada com ácido (64% de redução do número *kappa* para o sistema de estabilização silicato). Entretanto, a polpa *kraft-O* apresentou comportamento diferente, sendo a deslignificação mais eficiente na polpa quelada. Tal diferença pode ser explicada pela ativação da lignina *kraft* durante o tratamento ácido. Tratamentos ácidos têm sido sugeridos (19, 27) como ativadores da lignina via clivagem de ligações éter e formação de novas estruturas de fenóis

Quadro 2: Efeito de pré-tratamento de polpa *kraft* e *kraft-O* de eucalipto com DTPA¹ (Q) e com H₂SO₄² (A) em seus conteúdos de metais

Metal ppm	Polpa <i>kraft</i>			Polpa <i>kraft-O</i>		
	Original	Quelada	Acidificada	Original	Quelada	Acidificada
Ferro	36,6	33,1	36,2	45,4	29,3	43,2
Cobre	1,6	1,5	1,6	16,9	0,80	2,10
Cobalto	-	-	-	0,02	0,06	0,05
Manganês	6,5	1,9	2,4	321	1,2	1,7
Zinco	-	-	-	3,3	< 0,10	0,15
Magnésio	480	195	48,1	172	69,4	22,6

livres. De fato, um pequeno aumento na quantidade de grupos fenólicos livres na lignina *kraft* foi observado por Gellerstedt (28), quando a polpa foi tratada com ácido. A ocorrência de tais clivagens é mais provável na polpa *kraft* do que na polpa *kraft-O* em razão da maior acessibilidade e quantidade de lignina na primeira e, especialmente, porque a primeira possui em média 2,5 vezes mais fenólicos livres do que a segunda (32). O efeito de estabilizadores na eficiência de deslignificação é mais pronunciado para a polpa *kraft* do que para a polpa *kraft-O*, sendo o silicato de sódio ou a combinação Mg+silicato preferível. A eficiência de branqueamento das polpas *kraft* e *kraft-O* com peróxido foi superior nas amostras queladas independentemente do sistema de estabilização utilizado.

Os valores de viscosidade das amostras tratadas com ácido foram em todos os casos inferiores aos da polpa quelada. Tal resultado pode ser explicado pela maior eficiência do tratamento quelante na remoção dos metais de transição enquanto mantendo na polpa o magnésio

que protege a viscosidade (quadro 2). O fato de que os benefícios dos sistemas de estabilização empregados (Mg, silicato ou magnésio+silicato) são mais óbvios para a polpa acidificada do que para a polpa quelada corrobora com esta hipótese. A adição de magnésio só é relevante no caso da polpa tratada com ácido, enquanto que o uso do silicato é recomendável para as polpas tratadas com ácido ou quelantes. Isto ocorre porque nas amostras de polpa não tratadas e queladas a quantidade de magnésio existente na polpa é suficiente para proteger a viscosidade, sendo supérfluo a adição de quantidades extras deste metal. No entanto, o uso do silicato é benéfico em todos os casos porque este atua, provavelmente, por um mecanismo diferente daquele do magnésio. O uso da combinação Mg+silicato para proteção de viscosidade só é recomendado no caso da polpa tratada com ácido.

Uma análise global dos resultados do quadro 3, incluindo número *kappa*, viscosidade e alvura, sugere o pré-tratamento de quelação e o sistema de estabilização silicato como os mais indicados para as

Quadro 3: Efeito de pré-tratamentos de polpa *kraft*¹ e *kraft-O*² de eucalipto com DTPA³ e com H₂SO₄⁴ (A) em suas branqueabilidades num subsequente estágio de peroxidação⁵

Sistema de estabilização	Resultados após o estágio de peroxidação ⁵								
	Polpa original			Polpa quelada			POLPA ACIDIFICADA		
	Nº <i>kappa</i>	Visc. cP	Alvura, ISO	Nº <i>kappa</i>	Visc. cP	Alvura, ISO	Nº <i>kappa</i>	Visc. cP	Alvura, ISO
Polpa <i>kraft</i>									
Nenhum	12,5	20,6	51,6	8,9	30,0	65,5	8,9	15,9	48,6
Mg	12,3	21,9	52,5	8,4	30,6	67,8	7,6	17,5	54,9
Silicato	11,2	33,3	60,2	7,7	28,9	73,1	6,3	19,3	66,7
Mg + Silicato	11,3	33,6	60,1	7,6	29,1	73,2	6,4	22,3	66,4
Polpa <i>kraft-O</i>									
Nenhum	7,4	15,8	58,6	5,9	10,5	80,6	7,3	9,5	66,1
Mg	7,3	16,2	59,8	6,2	11,4	81,1	6,7	11,3	74,5
Silicato	7,3	24,3	66,1	6,3	17,8	80,9	6,6	18,3	74,5
Mg + Silicato	7,3	3,8	65,9	6,2	18,3	80,7	6,6	19,3	74,3

1 Polpa *kraft*: *kappa* 17,5; viscosidade 43,6 cP e alvura 35,2 ISO

2 Polpa *kraft-O*: *kappa* 9,5, viscosidade 27,9 cP e alvura 45,5 ISO

3 Tratamento de quelação: 0,5% Na₂DTPA 40%, 70 °C, 60 min, pH 6, consist. 3,5%

4 Tratamento de ácido: 3% H₂SO₄, 70 °C, 60 min, pH 2, consist. 3,5%

5 Peroxidação: polpa *kraft*: 2% H₂O₂, 90 °C, consist. 10%, álcali e tempo de reação otimiza.

Polpa *kraft-O*: 2,5% H₂O₂, 98 °C, consist. 10%, álcali e tempo de reação otimiza.

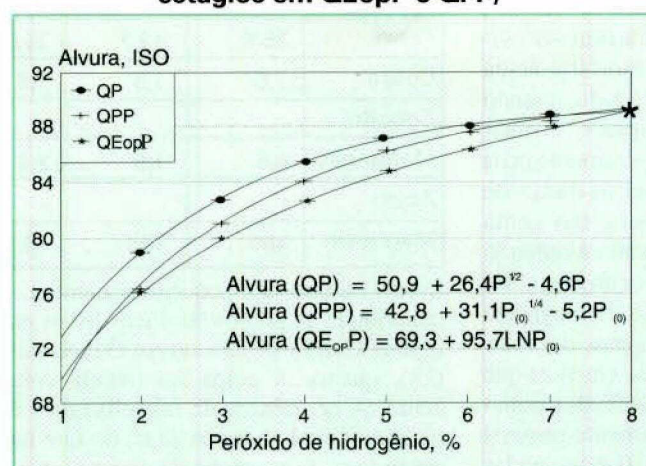
polpas *kraft* e *kraft-O* em questão. Entretanto, esta conclusão não deve ser aplicada de maneira genérica. Por exemplo, em outro estudo realizado pelo mesmo autor (5) com polpa *kraft-O* laboratorial de eucalipto não foram detectadas diferenças significativas entre pré-tratamentos ácidos e de quebração quando magnésio foi adicionado no subsequente estágio Eop das seqüências QEopP e AEopP. Outros estudos de laboratório (8) e experiência industrial (6) demonstram que o tratamento ácido pode ser muito eficiente quando um adequado sistema de estabilização é aplicado no subsequente estágio de peroxidação. O uso de sistemas de estabilização do peróxido em polpas pré-tratadas com quelantes tem sido encorajados por alguns autores (12,14), para inativar o ferro e o cobre remanescente (14), enquanto desencorajado por outros pesquisadores (9).

3.1.2. Distribuição do peróxido

Fundamentalmente, existem dois fatores de vital importância no branqueamento com peróxido: 1) manutenção da estabilidade do peróxido através de um rigoroso controle de metais de transição no sistema; e 2) manutenção de elevada concentração de peróxido durante toda a reação de branqueamento. O primeiro objetivo pode ser alcançado através do pré-tratamento da polpa com ácido ou quelante e da utilização de adequados sistemas de estabilização do peróxido. Por outro lado, a manutenção de elevada concentração de peróxido durante a reação pode ser conseguida pela aplicação de altas quantidades do reagente e/ou pelo branqueamento em alta consistência. A opção mais prática e mais fácil de readaptar em linhas de branqueamento já existentes é a de se utilizar elevadas cargas de peróxido em um único estágio. Tal procedimento favorece a deslignificação por radicais hidroxila, especialmente quando adequado controle de temperatura e pH, e adequada estabilização do peróxido são exercidos, de tal forma que o branqueamento termine com elevado residual do reagente. Tal residual pode ser consumido, por exemplo, na torre de polpa branqueada de alta densidade, resultando em adicionais pontos de alvura.

Os resultados apresentados na figura 1 demonstram claramente tal princípio. Para uma mesma carga de peróxido, a seqüência QP em geral resultou em maiores alvuras que as seqüências QPP e QEopP, indicando que a distribuição equitativa do peróxido em duas etapas é

Figura 1: Efeito da dosagem de peróxido no branqueamento de polpa *kraft-O* pelas seqüências QP, QEopP e QPP, condições otimizadas de álcali, temperatura, consumo de peróxido e tempo de reação. (Distribuição equitativa do H_2O_2 entre estágios em QEopP e QPP)



detrimental à eficiência do processo, por reduzir a concentração do reagente no sistema. Um elevado residual de peróxido, na faixa de 25-45%, foi mantido em todos os experimentos utilizados na geração das curvas de regressão mostradas na figura 1. A manutenção de elevados residuais foi conseguida através de um rigoroso controle da alcalinidade e do tempo de reação durante o branqueamento.

O branqueamento com altos residuais de peróxido tem sido aplicado com sucesso num processo de dois estágios, para polpas de alto rendimento. Tal processo em que a carga total de peróxido é aplicada no segundo estágio permite quase total reutilização do elevado residual do reagente do segundo estágio (alta consistência) para o primeiro estágio (média consistência), tendo em vista o diferencial de consistência entre os estágios. Entretanto, linhas de branqueamento de média consistência não podem utilizar eficientemente as vantagens deste processo, e a instalação de um estágio de branqueamento em alta consistência pode não ser atrativa para muitas fábricas dado o seu elevado custo de capital.

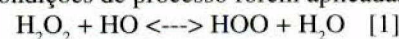
Na prática, no entanto, mais de uma etapa de branqueamento em média consistência é necessária para o branqueamento com peróxido por causa do elevado tempo de reação necessário para consumir o reagente. Em alguns casos, isto implica em divisão da carga de peróxido entre dois ou mais estágios porque a etapa de lavagens entre estágios não pode ser omitida. Por exemplo, para readaptar o processo de branqueamento com peróxido numa seqüência do tipo (CD)EDED, a seguinte estratégia pode ser usada: o

estágio (DC) pode ser readaptado para a remoção de metais (A ou Q), e as duas extrações para o branqueamento com peróxido, numa seqüência do tipo (A,Q)PP. Idealmente, todo o peróxido deveria ser aplicado na primeira extração e omitida a lavagem entre os dois estágios de extração. Quando elevadas alvuras são desejadas, o tempo de retenção das duas torres de extração pode não ser suficiente. Neste caso, estágios de dioxidação ou a torre de alta densidade podem ser usados para a retenção complementar. Para as plantas de branqueamento equipadas com extração oxidativa com oxigênio, o mesmo procedimento é aplicável numa seqüência do tipo (A,Q)EopP.

A utilização de um estágio P ou Eop após o pré-tratamento de acidificação ou quebração é matéria ainda controversa. Os resultados apresentados na figura 1 indicam que a seqüência QEopP produz alvuras similares ou ligeiramente inferiores às obtidas com a seqüência QPP, para uma mesma dosagem de peróxido. O poder oxidante adicional do oxigênio não resultou em nenhum benefício para a seqüência QEopP. Este resultado inesperado pode ser atribuído ao fato da polpa ter sido previamente deslignificada com oxigênio, havendo um número limitado de sítios disponíveis para o ataque pelo oxigênio no estágio Eop. No caso de polpas de *kappa* mais elevadas, tais como *kraft* não deslignificada com oxigênio, os benefícios do estágio Eop serão provavelmente mais evidentes (8).

3.1.3 Deslignificação por radicais hidroxila no branqueamento com H_2O_2

Existe um número limitado de evidências obtidas através de estudos de oxidação de compostos modelos de lignina (29,30), indicando que o peróxido de hidrogênio em meio alcalino (equação 1) pode funcionar como um parcial agente de deslignificação, se adequadas condições de processo forem aplicadas.



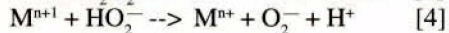
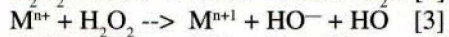
Estudos realizados com compostos modelos de lignina de madeira de fibra longa (29) e de madeira de fibra curta

(30) indicam que somente as estruturas não eterificadas de lignina são passíveis de oxidação pelo peróxido de hidrogênio. Tais unidades são preferencialmente convertidas a o,p-quinonas, as quais são subseqüentemente oxidadas a gás carbônico e derivados de ácidos dicarboxílicos, não resultando em significativa redução do peso molecular da lignina. Entretanto, reações competitivas do tipo *Dakin* ou *Dakin-Like* podem conduzir a clivagem de monômeros terminais, especialmente em lignina de fibras curtas (30). Acredita-se (31) que a fragmentação do anel fenólico e/ou remoção de grupos p-hidroxifenil via reação de *Dakin* é de vital importância para o branqueamento com peróxido em meio alcalino. Tais reações podem contribuir em alguma extensão para reduzir o grau de polimerização da lignina e facilitar a sua solubilização. Entretanto, as reações de *Dakin* e *Dakin-Like* são confinadas somente a unidades de lignina não eterificadas (30,31).

A lignina de polpa *kraft* convencional possui em média cerca de uma unidade não eterificada para cada quatro anéis aromáticos, enquanto que polpa *kraft-O* possui apenas uma unidade não eterificada para cada 10 anéis aromáticos (32). Portanto, a solubilização da lignina pelas reações de *Dakin* e *Dakin-Like* deve ser bastante limitada nestes tipos de polpas.

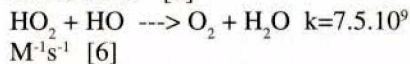
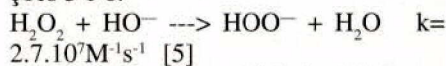
Recentemente, um grande número de estudos (5,6,8,9,10,15,16) tem demonstrado que significativas quantidades de lignina podem ser removidas de polpa *kraft* ou *kraft-O* durante o branqueamento com peróxido. Esta remoção de lignina tem sido atribuída ultimamente à chamada deslignificação por radicais hidroxila. As condições de branqueamento com peróxido que favorecem tal deslignificação, são substancialmente diferentes daquelas concebidas como ótimas no branqueamento de polpas de alto rendimento com peróxido. A importância deste tipo de deslignificação chegou a tal ponto que duas teses de doutorado foram publicadas em 1993 abordando o assunto (33, 34).

A formação de radicais hidroxila, durante o branqueamento, pode ocorrer por várias reações, mas é iniciada predominantemente pela decomposição do peróxido, canalizada por álcali (equação 2) e, especialmente, por metais de transição (equações 3 e 4).

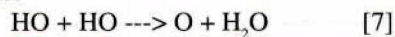


Teoricamente, a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio deve ser máxima num pH por volta do seu pKa que é de 11,9, particularmente em sistemas livres de

Na presença de variadas quantidades e tipos desses metais, é muito difícil de se prever o pH de máxima decomposição do peróxido. Em geral, a taxa de decomposição tende a crescer com o aumento do pH do sistema de branqueamento (21) e, conseqüentemente, também a formação de radicais hidroxila. De uma maneira simplista, pode ser inferido que alta alcalinidade e concentração de metais de transição favorecem a deslignificação por radicais hidroxila. Na prática, no entanto, tal fato não é verificado. Primeiro, porque tais radicais têm vida muito curta e são muito reativos, podendo ser desperdiçados em reações como as mostradas nas equações 5 e 6.

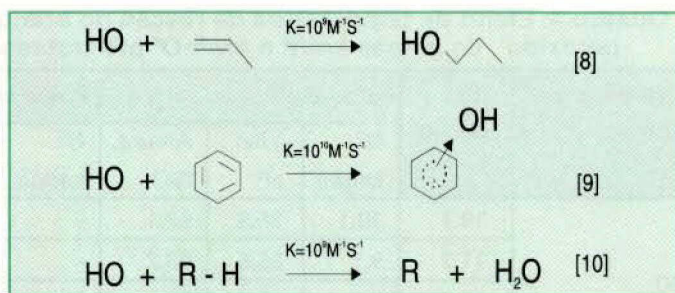


Segundo, porque o aumento da alcalinidade do sistema resulta na redução do potencial padrão de redução do radical hidroxila substancialmente. O potencial de redução do radical hidroxila é de 2,72 V em meio ácido e de apenas 1,90V em meio alcalino. O radical hidroxila é um ácido fraco (pKa 11,7) que se dissocia em meio alcalino dando origem à sua base conjugada, o radical ânion óxido (O^\cdot), de acordo com a equação 7. Este radical ânion tem o potencial de redução de apenas 1,40V, sendo que o aumento do pH aumenta a concentração do mesmo.



Portanto, a geração de radicais hidroxila deve ser feita de uma maneira controlada em baixas concentrações de tal forma a diminuir as reações de 5-7 e favorecer as reações destes radicais com a lignina (equações 8 a 10), cujas taxas de reação são, em geral, 5 a 6 vezes mais rápidas do que com os carboidratos da polpa (33).

De acordo com o que foi discutido acima, a produção controlada de radicais hidroxila é mais facilmente alcançada se a alcalinidade for mantida baixa durante



o branqueamento com peróxido. Existe um limite mínimo de pH, no entanto, de acordo com a equação 1, a partir do qual a ionização do peróxido se torna irrisória e a ação alvejante do mesmo inexistente devido à falta de íons peridróxido. Por isso, uma certa alcalinidade deve ser mantida no sistema para favorecer as reações de alvejamento, típicas do branqueamento com peróxido.

Uma das maneiras de se diminuir a taxa da reação, representada pela equação 7, é pelo decréscimo do pH da reação. No entanto, a própria geração de radicais hidroxila necessita de uma certa alcalinidade, como indiretamente mostrado pelas equações 2 e 4. Uma das alternativas para se resolver tal dilema é pela geração de radicais hidroxila em baixa alcalinidade por termoindução. A desproporcionação homolítica do peróxido de hidrogênio pelo calor é fato bem documentado na literatura (35).

Os resultados apresentados no quadro 4 mostram o efeito significativo exercido pela temperatura no branqueamento com peróxido. A tecnologia convencional de branqueamento com peróxido prevê o uso de temperaturas na faixa de 70°C para maior eficiência. Entretanto, se a alcalinidade do sistema for mantida suficientemente baixa como mostrado no quadro 4, o uso de elevadas temperaturas, que favorecem a formação de radicais hidroxila, resulta em maiores eficiências de deslignificação e de branqueamento, enquanto não afetando significativamente a viscosidade da polpa. Embora não efetivos em reações de branqueamento, os radicais hidroxila ativam a lignina para o subseqüente branqueamento da polpa por íons peridróxido durante a peroxidação (34). Tal mecanismo explica as maiores alvuras obtidas no branqueamento em alta temperatura.

Entretanto, o processo de deslignificação por radicais hidroxila não depende somente do controle de alcalinidade e de temperatura. Outras variáveis tais como o perfil de íons metálicos da polpa, o

Quadro 4: Efeito da temperatura de reação no branqueamento com peróxido¹, de polpas kraft² e kraft-O³ pré-tratadas em DTPA⁴

Temperatura, °C	pH Inicial	Polpa kraft			Polpa kraft-O		
		Nº kappa	Visc., cP	Alvura, ISO	Nº kappa	Visc. cP	Alvura, ISO
50	10,7	10,1	35,9	62,1	-	-	-
	11,2	9,7	35,5	63,2	-	-	-
	11,7	9,3	35,7	63,9	-	-	-
70	10,7	9,2	33,0	64,2	7,7	23,6	68,0
	11,2	8,6	31,8	66,5	7,6	22,6	68,6
	11,7	8,7	31,2	66,3	7,7	24,2	68,3
90	10,7	7,7	27,4	73,1	6,7	19,5	74,6
	11,2	7,9	28,9	71,9	6,8	19,8	74,3
	11,7	8,4	29,3	68,5	7,1	19,8	73,6
98	10,7	-	-	-	5,9	14,9	81,2
	11,2	-	-	-	6,1	15,2	80,9
	11,7	-	-	-	6,3	15,2	79,6

1 Peroxidação: polpa kraft: 2% H₂O₂, 3% Na₂SiO₃, consist. 10%, tempo de reação otimiz. Polpa kraft-O: 2,5% H₂O₂, 3% Na₂SiO₃, consist. 10%, tempo de reação otimiz.
 2 Polpa kraft: kappa 17,5; viscosidade 43,6 cP e alvura 35,2 ISO
 3 Polpa kraft-O: kappa 9,5, viscosidade 27,9 cP e alvura 45,5 ISO
 4 Tratamento de queelação: 0,5% Na₂DTPA 40%, 70°C, 60 min, pH 6, consist. 3,5%

sistema de estabilização empregado no estágio de peroxidação e o tipo de lignina residual existente na polpa são variáveis também significativas.

3.2. Branqueamento somente com ozônio

Teoricamente, deveria ser possível branquear polpa kraft a alvuras de 90 ISO, utilizando-se somente ozônio, dado o elevado potencial padrão de redução deste reagente (2,076V), suplantado apenas pelo Fe₂, Fe₂O e HO (36). Entretanto, os resultados apresentados no quadro 5 indicam que isto não é possível para processos em alta consistência. A partir de uma determinada dosagem, a taxa de consumo de ozônio pela polpa decresce substancialmente e ganhos de alvura apenas irrisórios são observados. Por outro lado, polpas tratadas somente com ozônio tendem a perder a alvura muito facilmente quando expostas ao calor, como mostrado pelos valores de alvura O.D. no quadro 5, fato este já documentado na literatura (7,37). A aplicação de uma extração alcalina após o tratamento com ozônio reduz substancialmente a reversão da alvura, mas afeta negativamente a alvura A.D. da polpa.

O baixo consumo de ozônio observado nas altas dosagens mostradas no quadro 5 pode ser atribuído a razões topográficas. É possível que em alta consistência o gás ozônio tenha dificuldade para alcançar as camadas mais internas

da fibra e remover aquela fração de lignina mais intimamente ligada aos carboidratos da polpa.

3.3. Branqueamento com ozônio e peróxido de hidrogênio

Os resultados discutidos nas seções anteriores, especialmente aqueles da figura 1 e quadro 5, indicam claramente que a obtenção de alvuras acima de 88 ISO, utilizando-se somente peróxido de hidrogênio ou ozônio, não é tarefa fácil. Apesar de ser possível alcançar alvuras de até 90 ISO com seqüências do tipo

QP, QPP ou QEopP, os custos de reagentes se tornam proibitivos nos níveis mais altos de alvura.

Excetuando-se os compostos à base de cloro, existem, atualmente, um número limitado de produtos no mercado capazes de formar com o peróxido de hidrogênio a tão sonhada seqüência TCF para branqueamento de polpa kraft a altas alvuras. Tais produtos podem ser resumidos em enzimas, ácido peracético, ácido permonossulfúrico e ozônio. Embora tenha havido recentes relatos (38) de que o uso do ácido peracético em seqüências do tipo OPPaP pode resultar em polpa branqueada de alvura 90 ISO e de aceitáveis propriedades, a maioria das atenções tem sido devotadas ao ozônio dado o seu elevado potencial de redução e excelente capacidade de deslignificação.

Existem muitas dúvidas nos meios científicos quanto a melhor forma de se combinar ozônio e peróxido numa seqüência de branqueamento para se atingir maior eficiência. Aparentemente, o local mais óbvio para se aplicar o ozônio numa seqüência de branqueamento é imediatamente após a deslignificação com oxigênio, para ativar a lignina da polpa e facilitar o branqueamento posterior (39). Tal estratégia tem sido aplicada com sucesso numa fábrica de celulose norte-americana que utiliza a seqüência OZEoD para branqueamento de polpa de fibra longa (40). Tal seqüência pode ser facilmente readaptada para processos de branqueamento TCF, através da substituição dos estágios Eo e D por um estágio P, dando origem a seqüência OZP. Entretanto, al-

Quadro 5 : Resultados do branqueamento de polpa kraft-O¹ de eucalipto pré-tratada com DTPA³ pelas seqüências OZ e Q(ZE)

Seqüência	Estágios Z & (ZE) ³				
	O ₃ , % O.D.	Tempo de reação, seg.	O ₃ Cons., %	Alvura A.D., ISO	Alvura O.D., ISO
OZ	0,88	201	38	80,5	68,4
	1,00	321	28	80,7	56,7
	1,20	441	24	82,1	64,3
	1,30	681	16	82,4	67,5
Q(ZE)	0,88	201	38	77,0	74,0
	1,00	321	28	77,9	74,5
	1,20	441	24	78,8	74,8
	1,30	681	16	79,4	74,9

1 Polpa kraft-O: kappa 9,5, viscosidade 27,9 cP e alvura 45,5 ISO
 2 Tratamento de queelação: 0,5% Na₂DTPA 40%, 70 °C, 60 min, pH 6, consist. 3,5%
 3 Estágios Z e (ZE): Temp. amb., pH inicial 2, consist. 40%; extração em (ZE): 70 °C, 90 min, consist. 10%, 2% NaOH sem lavagem entre estágios

Quadro 6: Efeito da localização do estágio de queilação e de tratamentos de lavagem e extração alcalina após a ozonização, na performance de várias seqüências de branqueamento - polpa kraft-O (condições otimizadas)

Teste Nº	Seqüência	O ₃ , % O.D.	H ₂ O ₂ , % O.D.	kappa (ZE)	Visc., cP	Alvura A.D.	Alvura O.D.
1	QPZP ¹	0,55	1,00	1,7	12,5	88,7	86,3
2	QP(ZE)P ¹	0,55	1,00	0,8	12,8	89,8	88,0
3	ZP	0,80	1,00	2,4	10,9	85,3	82,4
4	(ZE)P	0,80	1,00	1,0	9,9	85,9	83,3
5	Q(ZE)P	0,80	1,00	1,1	8,7	88,5	86,8
6	(ZE)QP	0,80	1,00	1,0	10,4	89,4	87,0
7	(ZQ)P	0,80	1,00	1,7	10,6	87,9	86,8
8	OZP	0,88	1,00	1,9	8,1	87,8	86,8
9	Q(ZP)	0,88	1,00	-	10,9	88,2	86,3
10	Q(ZE)P	0,88	1,00	0,9	8,1	89,4	87,9
11	(ZE)QP	0,88	1,00	0,8	9,7	91,6	86,6

¹ H₂O₂ distribuído equitativamente entre os estágios P

guns estudos (41) e relatos (32) têm sugerido que a remoção da lignina facilmente extraível da polpa após deslignificação com oxigênio, a qual é altamente reativa, através de um tratamento alcalino, preferivelmente na presença de um oxidante, pode melhorar a eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio. Se o peróxido de hidrogênio for usado para tal propósito, dá-se origem então à seqüência OPZP. Esta seqüência, que foi originalmente sugerida por Kasseb e Gratzl (42) e, mais recentemente corroborada por outros investigadores (41,43), tem sido utilizada por uma fábrica de celulose na Suécia para o branqueamento de fibra curta e fibra longa (17).

3.3.1. Efeito de pré-tratamento com quelantes

Certamente, o branqueamento de polpa pelas seqüências acima discutidas, seja OPZP ou OZP, demanda uma etapa de remoção de metais para se obter o total potencial do peróxido de hidrogênio. A necessidade e/ou localização de uma etapa de remoção de metais é matéria controvertida. No caso da seqüência OPZP, a localização do estágio de remoção de metais é mais óbvia tendo em vista que ele tem que preceder o primeiro estágio de peroxidação, numa seqüência do tipo OQPZP. Entretanto, no caso da seqüência OZP, há dúvidas quanto à necessidade e localização de tal etapa. Desde que

o tratamento com ozônio é feito em condições ácidas, há dúvidas se um tratamento quelante pode contribuir significativamente, se aplicado antes da etapa de ozonização, numa seqüência tal como OQZP.

Os resultados apresentados no quadro 6 indicam que a aplicação de um tratamento de queilação melhora significativamente a performance das seqüências de branqueamento OZP e O(ZE)P. Além disso, os resultados demonstram claramente que tal tratamento deve ser localizado entre os estágios Z e P, confirmando resultados de Carre & Lindstrom (44).

3.3.2. Efeito de tratamentos de lavagem e extração após ozonização

Outro aspecto controvertido é a necessidade ou não de uma etapa de lavagem e/ou extração após a ozonização da polpa. Este assunto tem sido tratado em detalhe por Lindholm (45,46), numa série de artigos, na qual o autor sugere o uso de apenas uma neutralização da polpa, de forma a diminuir a perda de viscosidade típica desta etapa. Entretanto, não é ainda claro, especialmente para polpa kraft de eucalipto, o impacto de tais tratamentos na performance do branqueamento pelas seqüências OZP e OPZP. Os resultados apresentados no quadro 6 indicam que o uso de uma extração alcalina após a ozonização melhora a performance do branqueamento pela seqüência OPZP (testes 1 x 2) e também pela seqüência OZP (testes 3 x 4; 8 x 10 e 7 x 11). Os testes apresentados no quadro 6 foram derivados de extrações alcalinas convencionais. Entretanto, outros estudos demonstram que uma simples neu-

Figura 2: Curvas de alvura 90 ISO em função das dosagens de H₂O₂ no segundo estágio P e de O₃ no estágio Z da seqüência QP(ZE)P

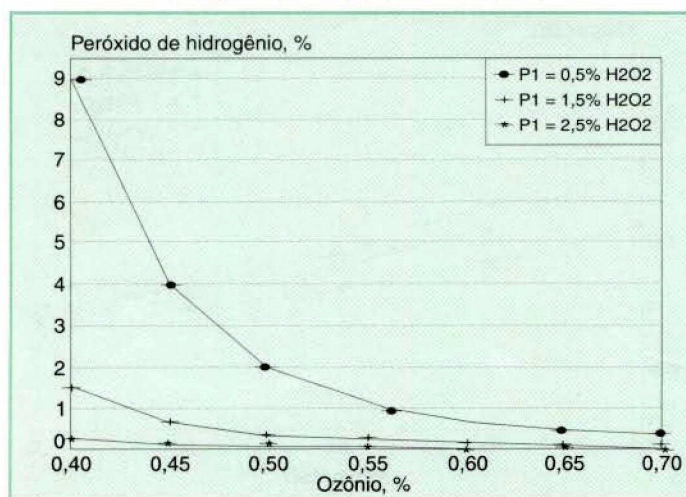
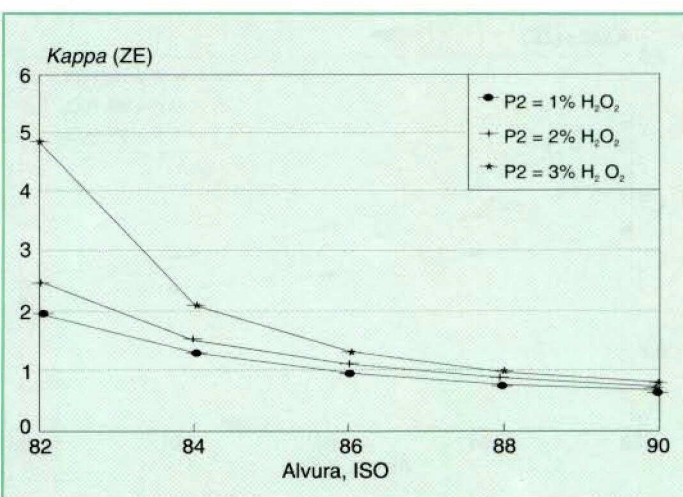


Figura 3: Efeito do kappa (ZE) no branqueamento da polpa com peróxido - seqüência QP(ZE)P



tralização da polpa após ozonização é suficiente para remover o excesso de material oxidado (43).

A decisão de se usar simples lavagem, extração ou neutralização depende exclusivamente de aspectos econômicos. Para ambas as seqüências avaliadas, é possível alcançar a alvura objetivo sem o uso da extração, desde que suficiente quantidade de peróxido seja utilizada no último estágio de peroxidização. Por outro lado, a instalação de uma operação de lavagem após a ozonização parece desnecessária pelo menos para a seqüência OZP (testes 8 x 9). Esta tendência foi também observada para polpa de fibra longa em um estudo mais detalhado desenvolvido pelo mesmo autor (41). De fato, a omissão da lavagem pode ser benéfica porque permite a utilização do poder oxidante de perácidos e peróxido de hidrogênio gerados durante a ozonização da polpa. No entanto, a omissão da lavagem resulta em maior consumo de álcali no subsequente estágio de extração ou de peroxidização. Também aqui, aspectos econômicos devem ser considerados.

3.3.3. Otimização das seqüências QP(ZE)P, O(ZE)P e (ZE)QP

Com base nos resultados discutidos nas seções anteriores, as seqüências OP(ZE)P, O(ZE)P e (ZE)QP foram selecionadas para um estudo de otimização das cargas de reagentes, para branqueamento da polpa *kraft-O* a 90 ISO de alvura. Todas as variáveis do branqueamento foram mantidas constantes como mostrado no quadro 1, sendo variadas apenas as cargas de ozônio e de peróxido de hidrogênio. Um delineamento estatístico em fatorial foi aplicado e análises de

regressão foram empregadas para expressar a alvura em função das dosagens de ozônio e de peróxido. Para a seqüência QP(ZE)P, os seguintes níveis de reagentes foram empregados: 1º e 2º estágios P (0,5-3,0% H_2O_2) e estágio Z (0,2 - 1,0% O_3). Para as seqüências Q (ZE)P e (ZE)QP foram utilizados níveis de peróxido variando de 0,5 a 5%, e de ozônio variando de 0,2 a 1,0%.

Para a seqüência QP(ZE)P, dois modelos foram escolhidos: um expressando a alvura em função da carga de reagentes no 1º estágio P, no 2º estágio P e no estágio Z (nº 2), e outro em função da carga total de peróxido e de ozônio (nº 3), quadro 7. Os coeficientes das variáveis do modelo nº 3 indicam que a dosagem de ozônio é muito mais significativa que a dosagem total de peróxido, enquanto que a dosagem de peróxido é mais significativa no 1º do que no 2º estágio P (nº 2). As curvas de alvura 90 ISO apresentadas na figura 2 indicam que o peróxido é mais eficientemente utilizado quando maiores dosagens são aplicadas no primeiro estágio P, especialmente para as mais baixas dosagens de ozônio.

Existe um número *kappa*-(ZE) máximo acima do qual altas alvuras não são alcançadas, independentemente da carga de peróxido aplicada no 2º estágio P da seqüência QP(ZE)P. De acordo com as curvas apresentadas na figura 3, provenientes dos modelos nºs 4-6 (quadro 7), o aumento da carga de H_2O_2 no segundo estágio P, na faixa de 1-3%, tem muito pouco efeito na alvura. Como demonstrado na figura 3, este valor máximo de número *kappa* deve ser menor do que 1 para eficiente branqueamento da polpa

em questão a 90 ISO de alvura. Considerando-se que para o branqueamento de fibra curta a aplicação de ozônio só se justifica quando altas alvuras são desejadas, um valor máximo de *kappa* (ZE) menor ou igual a 1 deve ser sempre almejado e, portanto, baixas cargas de peróxido devem ser aplicadas no segundo estágio P.

Vale a pena notar que esta mesma tendência foi observada para as seqüências Q(ZE)P e (ZE)QP, conforme mostrado na figura 4 (modelos nº 9-11, quadro 7) e na figura 5 (modelos nº 1416, Quadro 7). O aumento da dosagem de peróxido no estágio P destas seqüências, na faixa de 1-5%, foi pouco significativo para o branqueamento a altas alvuras, sendo a deslignificação com ozônio até um valor máximo de *kappa*-(ZE) menor ou igual 1 necessária para a obtenção de alvuras de 90 ISO (figuras 4 e 5).

As curvas da figura 6 apresentam uma melhor visão da distribuição de cargas entre ozônio e peróxido, para as três seqüências discutidas acima. Como os modelos são logarítmicos para todas as seqüências (modelos nº 3, 8 e 13 - quadro 7) se torna óbvio que existe uma dosagem mínima de ozônio que deve ser usada no estágio Z abaixo da qual a demanda de peróxido no(s) estágio(s) P se torna proibitiva. Mantendo-se a dosagem total de peróxido igual a 1%, as dosagens de ozônio que resultam em alvura 90 ISO, para a polpa em questão, são de 0,65, 0,81 e 0,93%, respectivamente, para as seqüências QP(ZE)P, (ZE)QP e Q(ZE)P. No caso da seqüência QP(ZE)P, a distribuição da carga de peróxido entre os dois estágios P pode ser efetuada como previsto no modelo nº 2 (quadro 7).

Figura 4: Efeito do *kappa* (ZE) no branqueamento da polpa com peróxido - seqüência Q(ZE)P

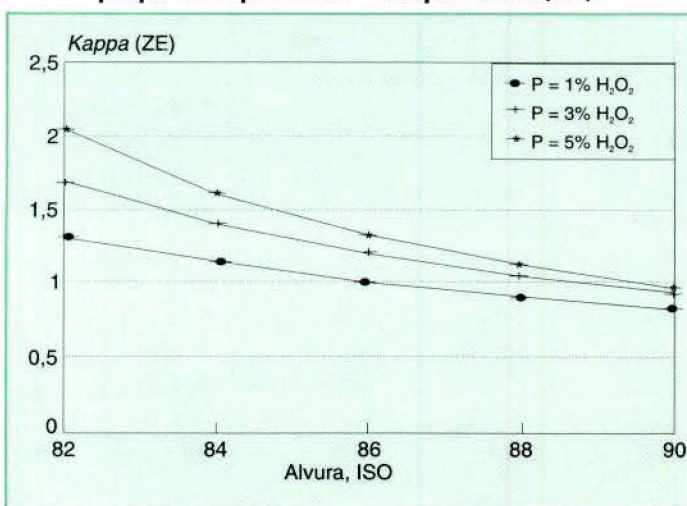


Figura 5: Efeito do *kappa* (ZE) no branqueamento da polpa com peróxido - Seqüência (ZE)QP

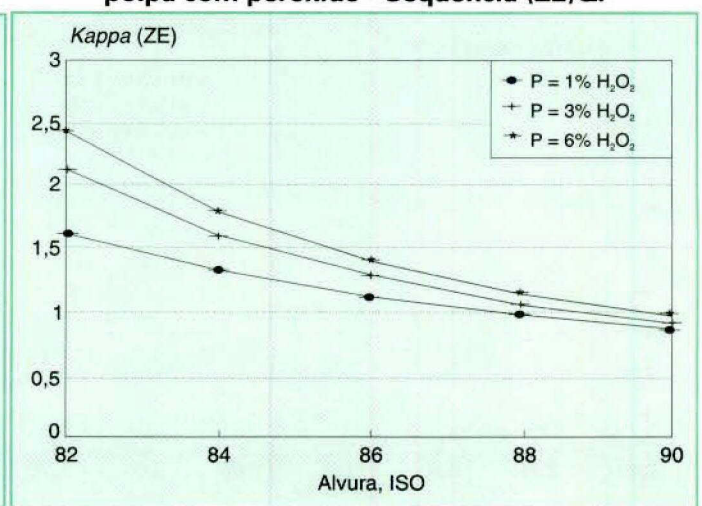


Figura 6: Curvas de alvura 90 ISO em função das dosagens totais de H₂O₂ e de O₃ para as seqüências QP(ZE)P, Q(ZE)P e (ZE)QP

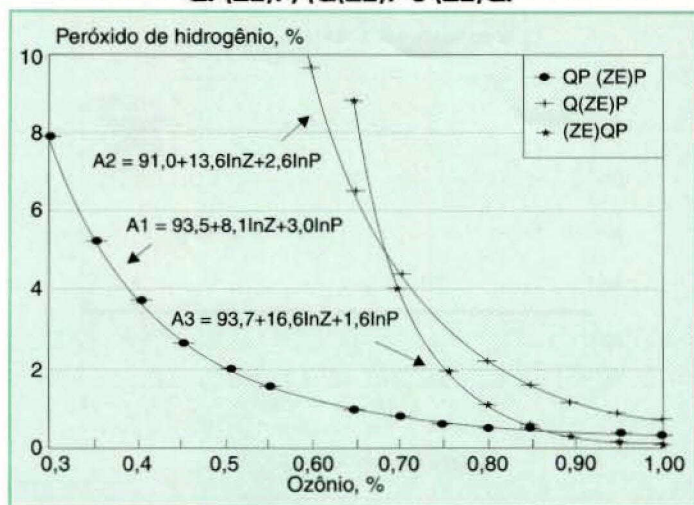
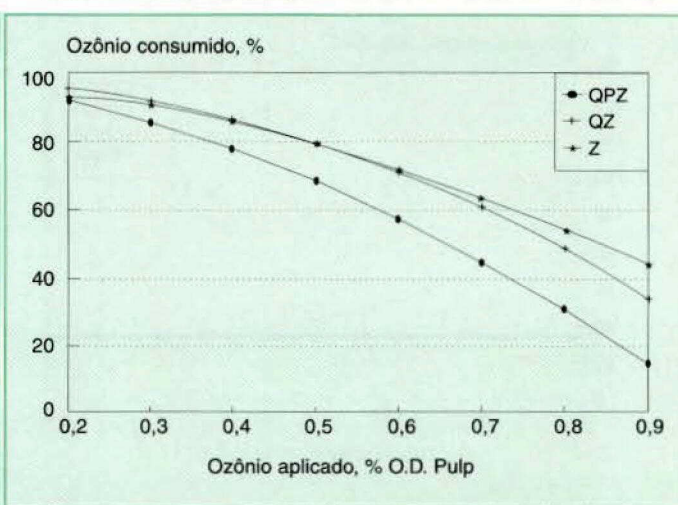


Figura 7: Efeito de pré-tratamentos da polpa no consumo de ozônio



Os resultados apresentados na figura 6 mostram que a ordem de eficiência entre as seqüências estudadas é a seguinte: QP(ZE)P > (ZE)QP > Q(ZE)P. Embora a seqüência Q(ZE)P seja mais eficiente que a seqüência (ZE)QP nas dosagens mais baixas de ozônio, este resultado é de pouco significado porque a obtenção de alvura 90 ISO por esta seqüência, utilizando-se baixas cargas de ozônio, é impraticável devido ao elevado requerimento de peróxido.

Tanto o branqueamento com ozônio quanto o com peróxido são influenciados por metais de transição. Portanto, a localização do estágio quelante é mais lógica no início da seqüência de branqueamento. Os resultados mostrados na figura 6 contradizem esta lógica, pelo menos para as mais altas dosagens de ozônio. Os valores de κ Q(ZE) e (ZE)Q apresentados no quadro 6, para as dosagens de ozônio de 0,80 (testes 5 x 6) e de 0,88 (testes 10 x 11) indicam que a quelação da polpa antes da ozonização se não ajudou também não prejudicou o processo significativamente. Certamente, o tratamento de quelação reduziu o consumo de ozônio durante a ozonização (figura 7), provavelmente pela redução de sua decomposição. A menor eficiência da seqüência Q(ZE)P pode ser explicada talvez pela contaminação da polpa por íons metálicos no curso do branqueamento, entre os estágios Q e P desta seqüência, o que pode ter prejudicado a eficiência do estágio P. Tal hipótese pode explicar os resultados superiores da seqüência (ZE)QP, a qual é imune a tal contaminação. A introdução de íons metálicos na polpa durante o curso do branqueamento tem sido demonstrada em es-

Quadro 7 : Modelos matemáticos utilizados na elaboração dos gráficos, para as várias seqüências

Nº	Seqüência	Modelo	R ²
1	QP	Alvura = 54 + 22,4 * p ^{1/2} - 3,45 * p	99,4
2	QP(ZE)P	Alvura = 101,8 + 2 * P ₁ + 1,1 * ln P ₂ - 10,3 * Z + 12,2 ln Z	97,5
3		Alvura = 93,5 + 8,1 * ln Z + 3,0 * ln P _{tot}	93,8
4		Alvura = 78,1 + 7,78 * (1/KZE), P ₂ = 1% H ₂ O ₂	96,7
5		Alvura = 78,8 + 7,95 * (1/KZE), P ₂ = 2% H ₂ O ₂	98,4
6	Q(ZE)P	Alvura = 80,5 + 7,22 * (1/KZE), P ₂ = 3% H ₂ O ₂	97,3
7		O ₃ consumido = 99,9 - 25,2 * Z - 76,8 * Z ²	99,9
8		Alvura = 91 + 13,5 * ln Z + 2,6 * ln P	99,2
9		Alvura = 68,2 + 17,96 * (1/KZE), P = 1% H ₂ O ₂	85,5
10		Alvura = 72,4 + 16,28 * (1/KZE), P = 3% H ₂ O ₂	85,8
11		Alvura = 74,7 + 14,9 * (1/KZE), P = 5% H ₂ O ₂	82,9
12	(ZE)QP	O ₃ consumido = 96,4 + 12,4 * Z - 91,1 * Z ₂	99,9
13		Alvura = 93,7 + 16,6 * ln Z + 1,6 * ln P	99,6
14		Alvura = 72,6 + 15,16 * (1/KZE), P = 1% H ₂ O ₂	99,8
15		Alvura = 76,1 + 12,63 * (1/KZE), P = 3% H ₂ O ₂	99,6
16		Alvura = 76,7 + 14,00 * (1/KZE), P = 5% H ₂ O ₂	98,4
17	(ZE)QP	O ₃ consumido = 99,3 - 12,5 * Z - 54,2 * Z ₂	99,8

P1 = % H₂O₂ no 1º estágio P; P2 = % H₂O₂ no 2º estágio P; Z = % O₃ em Z; KZE = kappa (ZE)

Figura 8: Efeito da dosagem do ozônio no custo total do branqueamento a 90 ISO pelas seqüências QP(ZE)P, Q(ZE)P e (ZE)QP - fonte de preços A (44)

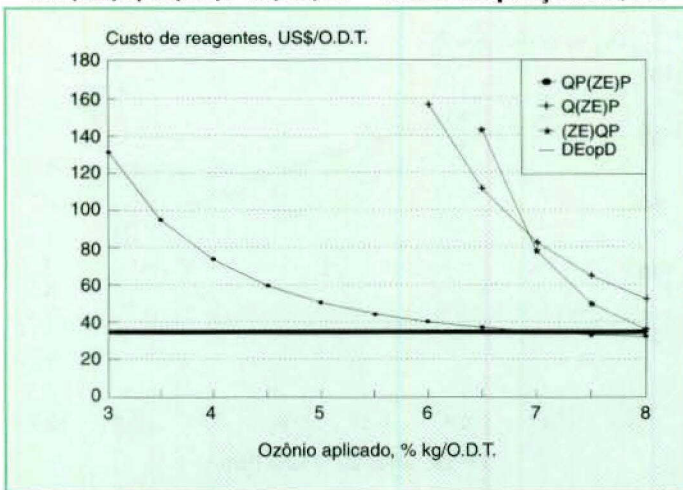
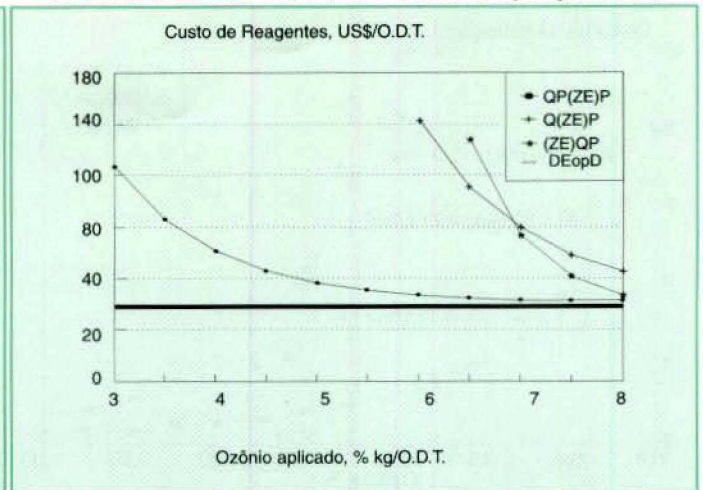


Figura 9: Efeito da dosagem de ozônio no custo total do branqueamento a 90 ISO pelas seqüências QP(ZE)P, Q(ZE)P e (ZE)QP - fonte de preços B (8)



tudos de laboratório (47).

A superioridade da seqüência QP(ZE)P comparado com as outras é perfeitamente explicável com base na teoria proposta por Gellerstedt (32), que recomenda a remoção da lignina facilmente extraível e altamente reativa da polpa antes da ozonização, como uma forma de aumentar as eficiências e seletividade do processo e reduzir o consumo de ozônio. O menor consumo de ozônio pela polpa assim tratada (QPZ), comparado com uma simples quelação (QZ) ou não tratamento (Z), está mostrado na figura 7. Por outro lado, a seqüência QP(ZE)P possui um estágio adicional de branqueamento comparado com as outras, o que aumenta a eficiência do processo. É fato reconhecido que seqüências de branqueamento mais longas são mais efetivas no uso dos reagentes de branqueamento que seqüências curtas.

3.3.4. Análise de custos

Nas figuras 8 e 9, é apresentado uma análise de custos relativa aos reagentes químicos necessários para branquear a polpa em questão a 90 ISO. Nesta análise, os custos das três seqüências acima discutidas para várias aplicações de ozônio, são comparados com os da seqüência convencional ODEopD. O custo de reagentes expressos em dólares americanos foram extraídos de duas fontes diferentes, uma vez que o custo do ozônio é ainda controverso no mercado (quadro 8). Os resultados da figura 8 - Fonte A (44) e figura 9 - Fonte B (8) indicam que a seqüência de menor custo dentre as TCF é a QP(ZE)P, e que o custo desta seqüência decresce com o aumento da carga de ozônio aplicada. A razão para este fato é a substancialmente maior eficiência de branqueamento do ozônio comparado com a do peróxido. De fato,

Quadro 8: Custo unitário e demanda de reagentes químicos para branqueamento de polpa kraft-O¹ de eucalipto a 90 ISO pelas seqüências QP(ZE)P, Q(ZE)P, (ZE)QP e DEopD

Reagente	Demanda de reagentes, kg/O.D.T				Custo Unitário, US\$/kg
	QP(ZE)P	Q(ZE)P	(ZE)QP	DEopD	Fonte B (8)
H ₂ SO ₄	31,2	21,2	31,2	-	0,078
Na ₂ DTPA	2,0	2,0	2,0	-	1,765
H ₂ O ₂	10,0	10,0	10,0	5,0	0,824
NaOH	27,8	24,0	24,0	15,0	0,235
MgSO ₄	5,0	5,0	5,0	5,0	0,274
O ₃	6,5	9,3	8,1	-	1,569
O ₂	-	-	-	4,0	0,094
ClO ₂	-	-	-	20,1	1,000

1 Polpa kraft-O: kappa 9,5, viscosidade 27,9 cP e alvura 45,5 ISO

Quadro 9: Propriedades físico-mecânicas de polpas TCF (alvura 90±1 ISO), expressas na densidade de folha de 594 ± 0.5 kg/m³

Resultados	Polpa kraft-O	Seqüência de branqueamento				
		DEopD	QP(ZE)P	Q(ZE)P	(ZE)QP	QP
O ₃ , % O.D.	-	-	0,65	0,93	0,81	-
H ₂ O ₂ , % O.D.	-	0,5	1,00	1,00	1,00	12,0
ClO ₂ , % O.D.	-	2,01	-	-	-	-
Alvura A.D., ISO	45,5	89,9	90,3	89,9	89,5	90,0
Alvura O.D., ISO	-	87,9	88,1	88,0	87,7	88,0
Viscosidade, cP	27,9	20,3	12,1	8,1	10,1	13,2
Índice de Tração, N.m/g	110	90,1	95,0	97,4	96,4	98,8
Índice de Rasgo, mN.m ² /g	10,4	10,6	10,0	8,5	9,5	9,3
Índice de Estouro, kPa.m ² /g	7,2	5,1	5,9	5,6	6,0	6,1
Esticamento, %	2,7	3,0	3,1	2,9	3,1	3,1
Resist. de Lig. Inter-fibra, J/m ² (*)	10,5	12,3	14,6	12,8	13,6	13,5
"Tensile Energy Absorption", J/m ²	120	118	123	115	121	124
Tensão ao Lim. de Proporc., MPa	25,0	21,1	21,4	22,1	20,2	22,2
Deformação ao Lim. de Proporc., %	0,428	0,519	0,503	0,496	0,503	0,507
Módulo de Elastic. Específ. MN/m.kg	8,9	7,0	7,2	7,7	7,1	7,7

(*) Medida em amostras de polpas não refinadas (densidade = 248-312 kg/m³)

o custo de branqueamento desta seqüência pode ser inferior ao da seqüência referência DEopD, se suficiente quantidade de ozônio for utilizada. Considerando-se a fonte de custo A (figura 8), a ordem de custo de reagentes dentre as seqüências, para se alcançar 90 ISO de alvura, pode ser assim qualificada QP(ZE)P < DEopP < (ZE)QP < Q(ZE)P.

3.4. Qualidade da polpa branqueada

Conforme mostrado no quadro 9, as viscosidades das polpas branqueadas pelos processos TCF foram inferiores à da polpa branqueada pela seqüência convencional DEopP. Entretanto, existe muita controvérsia quanto à validade da viscosidade como um indicador das propriedades físico-mecânicas da polpa. Por isso, amostras de polpa branqueada em condições otimizadas, pelas principais seqüências avaliadas, foram selecionadas para testes físicos. Verifica-se que as polpas branqueadas por processos TCF apresentam propriedades físico-mecânicas comparáveis ou até mesmo superiores às da polpa branqueada pela seqüência convencional DEopD. Destaque deve ser dado à polpa branqueada pela seqüência QP(ZE)P que apresentou uma superioridade de 11% no módulo de elasticidade e de 18% na resistência de ligação entre fibras, quando comparada à polpa branqueada pela seqüência convencional. As polpas branqueadas por processos TCF apresentaram valores de módulo de elasticidade, índice de tração e índice de estouro superiores aos da polpa branqueada pela seqüência DEopD, e menores valores de índice de rasgo. Os menores valores de resistência ao rasgo destas polpas pode ser explicado pelas suas menores viscosidades. Vale a pena notar que a polpa branqueada pela seqüência QP(ZE)P (vis. 12,1 cP) apresentou índice de rasgo muito próximo ao da polpa branqueada pela seqüência convencional (vis. 20,3 cP). Por outro lado, a polpa branqueada pela seqüência Q(ZE)P que tinha baixa viscosidade (8,1 cP), devido ao seu alto requerimento de ozônio (0,93%), resultou no mais baixo índice de rasgo. Tais resultados indicam que existe um valor mínimo de viscosidade abaixo do qual ocorre deterioração da resistência ao rasgo da polpa. Este valor mínimo é de, aproximadamente, 10 cP.

Agradecimentos

Agradecemos o suporte financeiro oferecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil e pelo *National Council For Water and Stream Improvement - EUA*.

4. Referências bibliográficas

1. SOTELAND, N., *Pulp & Paper Mag. Can.* 75(4):91 (1974).
2. COLODETTE, J.L. et al., *O Papel* 51(5):25 (1990).
3. LIMA, M.M. et al., Proc. Tappi Pulping Conf., Toronto, Oct. 14-17, 1990. Book 2, p. 799.
4. MOUNTEER, A.H. et al. Proc. Intl. Pulp Bleach. Conf., Stockholm, June 11-14, 1991. Vol. 3.
5. COLODETTE, J.L. et al., Anais do VI Congresso Latino-Americano de Celulosa y Papel, Torremolinos-Spain, June 23-25, 1992.
6. CLAUDIO-DA-SILVA, E., Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head - USA, March 14-18, 1993.
7. FOELKEL, C.E.B. et al., Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head - USA, March 14-18, 1993.
8. EARL, P.F. & Nguyen, X.T. Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head - USA, March 14-18, 1993.
9. BASTA, J. et al., Proc. 6th Intl. Symp. Wood & Pulping Chem., Melbourne, Apr. 30 - May 3, 1991. p. 237.
10. BASTA, J. et al., Proc. Intl. Pulp Bleach. Conf., Stockholm, June 11-14, 1991.
11. GELLERSTEDT, G. & PETERSSON, I., *J. Wood Chem. Technol.* 2(3): 231 (1982).
12. TROUGHTON, N.A. & Sarot, P., Proc. Tappi Pulping. Conf., Boston, Nov. 1-5, 1992.
13. ALLISON, R. W., *Paperi Ja Puu* 65(2):71 (1983).
14. VAN LIEROP, B. et al., Proc. 79 th CPPA Annual Meet, Montreal, Jan. 26-29, 1993. p. B81.
15. FASTÉN, H. et al., Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head - USA, March 14-18, 1993.
16. KUKKONEN, K. & REILAMA, I., Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head - USA, March 14-18, 1993.
17. MOLDENIUS, S., Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head - USA, March 14-18, 1993.
18. RUHANEN, M. & DUGAL, H.S., *Tappi* 65(9):107 (1982).
19. LACHENAL, D. et al., Proc. Intl. Pulp Bleach. Conf., Portland- USA, May 24-27, 1982.
20. SUSS, H.U. et al., *Das Papier* 43(7):318 (1989).
21. COLODETTE, J.L., *J. Pulp Paper Sci.* 14(6) J126 (1988).
22. DICK, R.H. and ANDREWS, D.H., *Pulp & Paper Can.* 66(3): T201 (1965).
23. KUTNEY, G.W. & EVANS, T.D., *Svensk Papperstidning* 88 (9): R84 (1985).
24. REEVE, D.W., Proc. 70th CPPA Annual Meet, Montreal, Jan. 31- Feb. 3, 1984.
25. INGERUD, L. & BASTA, J., *European Pulp & Paper Week, Bologna, May 19-22, 1992.*
26. ANDERSSON, L. et al. Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head-USA, March 2-5, 1992.
27. LACHENAL, D. & PAPADOPOULOS, J., *Cell. Chem. & Technol.* 22(5): 537 (1988).
28. GELLERSTEDT, G. & LINDFORS, E.L., *Tappi* 70(6):119 (1987).
29. BAILEY, C.W. & DENCE, C.W., *Tappi* 52(3):491 (1969).
30. KEMPF, A.W. & DENCE, C.W., *Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides, Raleigh, May 27-29, 1975. p. 207-216. Uni Publishers Co., LTD., Japan, 1980.*
31. DENCE, C.W., *Chemistry of Delignification with Oxygen and Peroxides, Raleigh, May 27-29, 1975. p. 199-205. Uni Publishers Co., LTD., Japan, 1980.*
32. GELLERSTEDT, G., Proc. of the Ninth Sunds Defibrator Technical Seminar: Living Without Chlorine Compounds- A Necessity in Coming Years, Williamsburg-USA, Nov. 9, 1992.
33. JANSBO, K., Some aspects on the formation and reactions of the hydroxyl radical in bleaching processes. Ph.D. Tece. The Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 1993.
34. HOBBS, G. C., The role of radical species in peroxide bleaching processes. *University of Tasmania, Australia.* 1993.
35. GRATZL, J., Proc. Oxygen Delig. Symp., Toronto, Oct. 17-19, 1990. p. 1.
36. ECKERT, R.C. & SINGH, R.P., *Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides, Raleigh, May 27-29, 1975. p. 229-243. Uni Publishers Co., LTD., Japan, 1980.*
37. LACHENAL, D. *Trends in ozone bleaching: pulp quality aspect.* Proc. Workshop on Emerg. Pulping and Chlorine-Free Bleach. Technol., Raleigh, March 1-4, 1993.
38. TROUGHTON, N.A. et al., Proc. Workshop on Emerg. Pulping. and Chlorine-Free Bleach. Technol., Raleigh, March 1-4, 1993.
39. LACHENAL, D., *Lignin activation: a review.* Proc. Workshop on Emerg. Pulping and Chlorine-Free Bleach. Technol., Raleigh, March 1-4, 1993.
40. NUTT, W.E., Proc. of the Ninth Sunds Defibrator Technical Seminar: Living Without Chlorine Compounds - A Necessity in Coming Years, Williamsburg-USA, Nov. 9, 1992.
41. COLODETTE, J.L. et al., Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head-USA, March 14-18, 1993.
42. KASSEBI, A. & GRATZL, J.S., Proc. Tappi Pulping. Conf., Toronto, Oct. 25-27, 1982. p. 327.
43. DILLNER, B. & TIBBLING, P., Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head-USA, March 14-18, 1993.
44. CARRE, G. & LINDSTROM, L-A., Proc. Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head-USA, March 14-18, 1993.
45. LINDHOLM, C-A., *Paperi Ja Puu* 74(3):224 (1992).
46. LINDHOLM, C.A., *Nordic Pulp & Paper Res. J.* 7(2):95 (1992).
47. JAYAWANT, M.D. & DE GRAW, J., Proc. Workshop on Emerg. Pulping. and Chlorine-Free Bleach. Technol., Raleigh, March 1-4, 1993.