

## Branqueamento com Ozônio em pH Neutro - Um Novo Conceito

### Ozone Bleaching At Neutral pH – A New Concept

Fernando de Carvalho, Denis Asbahr, Antonio A. R. Godoy  
Votorantim Celulose e Papel S.A - Luiz Antônio - São Paulo - Brasil

#### RESUMO

Foi avaliado o efeito do pH da ozonólise, a média consistência, em amostras industriais (fibra curta de eucalipto) de polpa marrom e pré-deslignificada com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>) obtidas na VCP - Unidade Luiz Antônio, tratadas ou não com um estágio de hidrólise ácida (A). O objetivo principal do estudo foi determinar a viabilidade de se elevar o pH da etapa da ozonólise, visando reduzir o custo variável de fabricação. O estágio da ozonólise foi estudado numa ampla faixa de pH (2,5-9,0), considerando-se alguns fatores importantes: (1) número kappa da polpa que entra na ozonólise, (2) tratamento da polpa previamente à ozonólise (hidrólise ácida), (3) tratamento da polpa após a ozonólise (extração, dioxidação) e (4) relação lignina/HexA's que compõe o número kappa. Assim, o pH da ozonólise foi investigado em processos de branqueamento tais como Z/D(EOP)D e AZ/D(EOP)D, Z/E e AZ/E, Z/D(EOP) e AZ/D(EOP). Os resultados foram interpretados com base na eficiência, seletividade da ozonólise e na performance global do branqueamento, medida pelo consumo de reagentes químicos, qualidade da polpa e impacto ambiental. Concluiu-se que o aumento do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0, tem impacto ligeiramente negativo na eficiência e na seletividade do processo, medidas após Z/D(EOP), mas esse efeito não é significativo ao final do branqueamento pela seqüência Z/D(EOP)D. A elevação do pH de 2,5 para 7,0 é justificável ao nível industrial para a unidade de Luiz Antônio, visto que representa significativa redução dos consumos de ácido sulfúrico e soda cáustica para controle de pH na planta de branqueamento. O aumento do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0, tem impacto muito negativo na eficiência e na seletividade dos processos Z/E e AZ/E.

**PALAVRAS-CHAVE:** branqueamento, ozônio, ozonólise, ácidos hexenurônicos, hidrólise ácida.

#### ABSTRACT

It was evaluated the pH effect of medium consistency ozone stage in industrial samples (*Eucalyptus* sp) of brownstock and kraft-O pulps from VCP - Luiz Antônio site, treated or not with a hot acid stage (A). The main objective of this study was to determinate the viability to increase the ozone stage pH looking to decrease variable costs. The ozone stage was studied in the large range of pH (2,5-9,0), thinking of some important factors: (1) kappa number of pulp that enter the ozone stage, (2) lignin versus hexenuronic acid (HexA) relation that set the kappa number, (3) pulp treatment before the ozone stage (acid hydrolysis), and (4) pulp treatment after the ozone stage (extraction or a chlorine dioxide stage). Therefore, the ozone stage pH was investigated in bleaching process, like Z/D(EOP) and AZ/D(EOP), Z/D(EOP)D and AZ/D(EOP)D, Z/E and AZ/E sequences. The results were interpreted based in ozone stage efficiency and selectivity, and global bleaching performance, measured by the chemical bleaching consumption, pulp quality, and environmental impact. In conclusion, increasing the pH of ozone stage from 2,5 to 7,0, has a lightly negative impact in the efficiency and selectivity, measured after Z/D(EOP) sequence, but this effect is not expressive in the end of Z/D(EOP)D bleaching sequence. The increase of pH from 2,5 to 7,0 is justified by the industrial level for Luiz Antônio site, due to the fact that represents expressive reduction of sulphuric acid and caustic soda to control of pH in the bleaching plant. The increase of ozone stage pH from 2,5 to 7,0 has a highly negative impact in the efficiency and selectivity of Z/E and AZ/E processes.

**KEY WORDS:** bleaching, ozone, ozone stage, hexenuronic acids, acid hydrolysis.

## INTRODUÇÃO

É bem documentado na literatura o fato de que o branqueamento com ozônio deve ser efetuado em pH na faixa de 2,5-3,0, já que em valores acima destes ocorre significativa decomposição do ozônio, catalisada por íons  $\text{OH}^-$ , o que resulta em perda de eficiência e seletividade do reagente [1, 2, 3, 4]. A perda de eficiência deriva das perdas de ozônio e a perda de seletividade do ataque aos carboidratos pelos radicais livres ( $\text{HOO}\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$ ) provenientes da decomposição do ozônio.

As conclusões acima foram derivadas em experimentos e experiências industriais realizadas, principalmente, com polpa kraft de fibra longa e de kappa elevado, sendo este número kappa essencialmente constituído de produtos de degradação da lignina. Poucos estudos existem com relação ao efeito do pH da ozonólise em se tratando de polpas de fibra curta de eucalipto de baixo número kappa, sendo este baixo kappa constituído principalmente de ácidos hexenurônicos (HexA's).

Sendo a lignina um propagador de reações radicalares [5], é fácil de entender o impacto negativo que polpas com níveis altos de lignina sofrem mediante uma reação com ozônio em pH acima do ideal. Entretanto, os ácidos hexenurônicos não têm o mesmo comportamento da lignina durante o branqueamento com ozônio, podendo não sofrer os mesmos efeitos quando oxidados pelo ozônio em faixas de pH mais elevadas.

Do ponto de vista prático operacional, o branqueamento de polpa com ozônio tem menor custo se efetuado em valores de pH mais elevados que o considerado ideal (2,5-3,0), já que a polpa que chega a um estágio de ozonólise provém de uma etapa de deslignificação com oxigênio efetuada em meio alcalino. Assim sendo, a operação da etapa de ozônio em pH neutro ou alcalino certamente requer menor consumo de reagentes para ajuste prévio de pH e ajuste posterior de pH, visto que usualmente o estágio de ozônio é seguido por um estágio de extração alcalina.

O estágio da ozonólise foi estudado numa ampla faixa de pH (2,5-9,0), considerando-se alguns fatores importantes: (1) número kappa da polpa que entra na ozonólise, (2) tratamento da polpa previamente à ozonólise (hidrólise ácida), (3) tratamento da polpa após a ozonólise (extração, dioxidação) e (4) relação lignina/HexA's que compõe o número kappa. Os fatores (2) e (3) permitiram determinar a interação entre pH e localização da etapa de ozônio na seqüência. Os resultados foram interpretados com base na eficiência, seletividade da ozonólise e na performance global do branqueamento, medida pelo consumo de reagentes químicos, qualidade da polpa e impacto ambiental.

## REVISÃO DA LITERATURA

### A. Efeito da lignina residual na eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio

Em processos de cozimento kraft, cerca de 97% da lignina da madeira é removida, e cerca de 50% das estruturas da lignina residual são estruturas fenólicas [6]. Este valor é significativamente reduzido quando a polpa é tratada com oxigênio, uma vez que este reage preferencialmente com estruturas de lignina fenólicas, podendo acarretar abertura do anel aromático e formação de estruturas de oxirano, ou, então, eliminação da cadeia lateral [7,8].

A literatura reporta controvérsias quanto ao efeito da lignina na degradação de carboidratos durante o branqueamento com ozônio, pois se encontram citadas as hipóteses de que a lignina pode proteger, assim como acelerar, as reações de degradação.

A hipótese de proteção dos carboidratos é baseada no fato de que o ozônio reage preferencialmente com a lignina ( $10^5$  a  $10^6$  vezes mais rápido) [9, 10] e, ainda, radicais hidroxilas adicionam-se em estruturas aromáticas de lignina cerca de cinco a seis vezes mais rapidamente, em relação à abstração de átomos de hidrogênio em carboidratos [11].

Foi verificado através de estudos em polpas de diferentes números kappa (26, 18, 3 e 0), que a lignina residual de polpa kraft não somente atua como seqüestradora de radicais hidroxilas, mas também como iniciadora das reações que levam à formação de tais radicais, sendo os radicais formados das reações entre o ozônio e a lignina os maiores responsáveis pela degradação de carboidratos da polpa [5].

A investigação do efeito de compostos modelos de lignina na degradação de modelos de carboidratos, observaram que a presença de estruturas de lignina fenólicas pode acelerar a degradação de carboidratos [12]. Por outro lado, estes autores verificaram que a presença de modelos não-fenólicos de lignina retardam a degradação da celobiose, indicando que estruturas fenólicas podem levar à formação de radicais hidroxilas que promovem a degradação de carboidratos.

Estruturas fenólicas e não-fenólicas podem acelerar ou suprimir a degradação de carboidratos durante o branqueamento com ozônio [13]. Para altas concentrações de modelos de lignina, o mecanismo predominante é o de competição entre as reações de ozônio com carboidratos e lignina. Como o ozônio reage preferencialmente com a lignina, acaba ocorrendo uma proteção dos carboidratos. Para baixas concentrações, o mecanismo predominante é o de formação de radicais através de estruturas fenólicas via abstração de hidrogênio de compostos fenólicos ou via formação do ânion fenolato com transferência de um elétron [14]. A degradação via estruturas não-fenólicas se dá devido à formação de radicais hidroxilas via degradação de peróxidos que são gerados durante a ozonólise de compostos modelo de lignina [13]. A eficiência do branqueamento com ozônio também está relacionada à lignina presente na polpa. Entretanto, neste caso, a quantidade de lignina ainda presente na polpa seria o fator de maior importância, uma vez que o ozônio possui elevado potencial de oxidação, sendo capaz de reagir com estruturas de lignina fenólicas e não-fenólicas.

A avaliação da influência do kappa inicial na redução percentual de número kappa durante o branqueamento com ozônio em polpas kraft e kraft-O de coníferas e folhosas mostrou maior eficiência para as polpas inicialmente tratadas com oxigênio, ou seja, polpas que possuíam menores números kappa. Entretanto, em termos de decréscimo de unidades de número kappa, o tratamento com ozônio apresentou maior redução para as polpas kraft [1].

Na avaliação da eficiência do tratamento com ozônio em polpas kraft e kraft-O de diferentes graus de deslignificação, verificaram que as polpas kraft-O foram mais eficientemente deslignificadas pelo ozônio que as polpas kraft [15]. Para estes autores, a explicação para os resultados obtidos seria de que o ozônio é mais eficiente e mais seletivo se houver na polpa menor fração de lignina altamente reativa e facilmente acessível [2,12,13]. Subentende-se como lignina altamente reativa e facilmente acessível aquela fração da lignina que contém estruturas de fenol livre. O ozônio é, provavelmente, mais eficiente e seletivo quando reage somente, ou em maior intensidade, com estruturas de lignina não-fenólicas.

Para polpas kraft (kappa 22) e polpas kraft-O (kappa 16 e 12), tratadas com baixas cargas de ozônio, a deslignificação com ozônio foi mais eficiente para as polpas pré-tratadas com oxigênio. Para dosagens elevadas de ozônio, as polpas kraft e kraft-O não apresentaram diferenças significativas em termos de eficiência, sendo a polpa kraft-O de kappa 16 a mais resistente à degradação de carboidratos [16]. Ainda segundo estes autores, as polpas tratadas com oxigênio deveriam apresentar menores eficiências quando tratadas com ozônio, uma vez que a introdução de grupos retiradores de elétrons do anel fenólico da lignina, como carboxílico e carbonílico, e a remoção de substituintes ativadores, como grupos hidroxílicos fenólicos, durante a deslignificação com oxigênio, deveriam reduzir a reatividade do ozônio com relação à lignina. Entretanto, é possível que a introdução de grupos carboxílicos durante a deslignificação com oxigênio promova maior inchamento da fibra, facilitando o acesso do ozônio à lignina residual na etapa subsequente, resultando numa maior eficiência do tratamento com ozônio [15].

### **A.1. Z/E versus D/E**

Embora o ozônio e o dióxido de cloro reagem tanto com a lignina quanto com os ácidos hexenurônicos, os mecanismos de reação desses dois reagentes são marcadamente diferentes. Enquanto o dióxido de cloro reage primariamente com a lignina, os HexA's são os principais sítios de reação para o ozônio. Tendo em vista que radicais livres não são formados durante a reação do ozônio com os HexA's, o uso do ozônio no branqueamento de polpas ricas em HexA's é um processo muito seletivo. Entretanto, a redução do número do kappa reflete ações diferentes nos branqueamentos Z/E e D/E. O aumento da alvura correlaciona bem como a remoção da lignina, visto que a remoção de HexA's parece não afetar a melhoria da alvura. Quando o ozônio reage com a lignina, o resultado é a formação extensiva de radicais livres, conduzindo a uma severa queda de viscosidade. A remoção de uma unidade de kappa devido a HexA's requer significativamente menos OXE, do que a remoção de uma unidade de kappa devido a lignina. Portanto, o estágio D/Z/E tem uma possibilidade de ser mais seletivo e eficiente na redução do kappa do que os estágios D/E, Z/E, ou Z/D/E na mesma carga de OXE. Assim, a carga do ozônio é um parâmetro crucial e deve ser escolhida de modo que seja bastante para degradar somente os HexA's da polpa. Se uma carga diferente do ozônio fosse escolhida, resultados superiores podem ser obtidos usando alguma das outras alternativas acima [17].

No branqueamento de polpas de fibra curta com ozônio esse reagente é consumido principalmente pelo HexA's que não dão origem a radicais livres no sistema. Quando os HexA's são removidos da polpa antes do branqueamento com ozônio, a perda de viscosidade é maior para polpas de fibra curta que para polpas de fibra longa, o que está de acordo com o fato das ligninas de coníferas propagarem as reações radicalares menos intensamente devido conterem menores teores de grupos fenólicos hidroxílicos [17].

## B. Efeito de metais na eficiência e seletividade do branqueamento de polpas kraft com ozônio

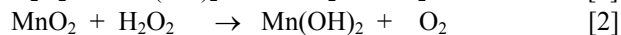
Os metais de transição Mn, Cu, Co e Fe, os quais possuem significativa atividade catalítica sobre oxidantes derivados do oxigênio, encontram-se na polpa kraft, provavelmente, ligados aos grupos de ácidos 4-O-metil glicourônicos e hexenurônicos das hemiceluloses e a grupos carboxílicos da celulose e da lignina. É fato bastante conhecido que a presença de metais de transição pode comprometer o branqueamento de polpas celulósicas com peróxido de hidrogênio, devido à decomposição desse reagente [18,19,20,21]. Entretanto, o efeito de metais no branqueamento com ozônio é ainda bastante controverso.

Segundo alguns autores, o tempo de reação de branqueamento de polpa com ozônio é muito curto e o metal de transição não tem o tempo necessário para atuar [22].

Estudos sobre o efeito de metais de transição na estabilidade do ozônio em soluções aquosas (temperatura de 23 °C e pH 3,0), verificaram que, em baixas concentrações ( $\cong 0,5$  ppm), somente o cobalto decompõe o ozônio significativamente. Em contraste, em concentrações elevadas ( $\cong 3$  ppm), os metais Ca, Cr, Fe, Co, Ni e Cu contribuem para a decomposição de ozônio, e o Fe e Co têm efeito mais pronunciado, quando comparados aos outros elementos. Segundo estes autores, a presença de metais de transição na polpa também contribui para a baixa eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio. As reações de decomposição não apenas consomem ozônio, mas também resultam na formação de radicais que reduzem a viscosidade da polpa [23].

Os metais de transição exercem efeito negativo no branqueamento com peróxido de hidrogênio e, ou, ozônio, pois podem decompô-los, gerando radicais hidroxilas, que são de baixa seletividade em relação à celulose. O manganês, apesar de ser efetivo catalisador da decomposição do peróxido de hidrogênio, não reduz a seletividade do branqueamento com peróxido, ozônio e oxigênio, porque não gera radicais hidroxilas durante a decomposição desses reagentes [24]. No entanto, o ferro e o cobre, além de catalisarem a decomposição desses reagentes, resultam na formação de radicais hidroxilas, ocasionando perda na seletividade [25].

Estudos sobre o efeito de Fe, Cu e Mn, verificaram que o manganês, dependendo da concentração, pode proteger a degradação de carboidratos, mas não influencia a deslignificação [22]. Os resultados de outro estudo também indicam que a presença de Mn diminui a degradação de carboidratos. A explicação para o fato é que parte da degradação da polpa se dá via decomposição do peróxido de hidrogênio pelo manganês com transferência de dois elétrons, isto é, sem gerar radicais livres (equações 1 e 2) [10].



Resultados contraditórios a estes foram observados, onde foi verificado que a produção de radicais hidroxilas durante a ozonólise era aumentada quando se adicionavam Fe, Mn e Cu ao sistema [26].

Estudando a seletividade, a eficiência e os ganhos de alvura em polpas queladas e não-queladas, constataram que, embora a remoção de metais seja desejável, não é absolutamente necessária ao tratamento com ozônio [15].

A avaliação do efeito da adição de metais de transição na aceleração da degradação de carboidratos durante o branqueamento com ozônio em polpa totalmente branqueada pela seqüência DEDED, mostrou que a presença de  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  aumenta substancialmente o consumo de ozônio, indicando que estes metais, provavelmente, aumentam a decomposição do ozônio. Por outro lado, o aumento na degradação de carboidratos foi pequeno. O efeito do  $\text{Mn}^{+2}$  também foi estudado, e os autores constataram que a adição de 100 ppm de  $\text{Mn}^{+2}$  resulta em maior degradação da polpa que a adição de 500 ppm, quando uma mesma quantidade de ozônio é aplicada [22].

## C. Efeito do pH na eficiência e seletividade de branqueamento de polpas kraft com ozônio

O pH da polpa é a variável mais importante durante o branqueamento com ozônio, sendo o pH de 2 a 3 considerado o ideal [3]. Ainda segundo estes autores, a temperatura também tem papel importante, pois o aumento da temperatura proporciona aumento no consumo de ozônio. Idealmente, o estágio Z deveria ser conduzido em temperatura ambiente, mas, em termos industriais, esta prática seria inviável, uma vez que a polpa precisaria ser resfriada.

O efeito do pH tem sido atribuído a três fatores: alto potencial de oxidação do ozônio em meio ácido, baixa decomposição do ozônio em meio ácido e instabilidade dos carboidratos na presença de íons  $\text{H}^+$  [4].

Normalmente, o estágio de ozonólise é realizado em pH na faixa de 2 a 3. Isto porque nesta faixa ocorrem a maior taxa de deslignificação e as menores perdas de viscosidade [1].

Muito pouco se sabe sobre a interação de metais de transição e pH de ozonólise na eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio. A melhor eficiência e seletividade observada quando a polpa é tratada com ozônio em condições ácidas se deve à remoção de metais, sendo o efeito do pH apenas marginal [2]. Segundo estes autores, desde que sejam removidos previamente os metais de transição da polpa, o ozônio poderá ser utilizado em valores mais elevados de pH. Assumindo-se como correta esta afirmativa, valores de pH mais elevados na ozonólise deveriam ser utilizados, pois normalmente o ozônio é aplicado após um estágio alcalino de deslignificação com oxigênio. Pela utilização de menor acidez na ozonólise, o consumo de ácido e de base durante o branqueamento seria substancialmente reduzido, devido às menores oscilações de pH do processo. Adicionalmente, a recirculação dos filtrados do estágio de ozonólise seria facilitada porque tais filtrados seriam mais compatíveis com os da deslignificação com oxigênio e do cozimento.

Estudos mostram que a eficiência e a seletividade do tratamento com ozônio foram negativamente afetadas pelo aumento da concentração de metais e do pH da reação de 2,0 para 6,0. Entretanto, a queda de eficiência e seletividade devida ao aumento do pH foi reduzida quando a polpa continha pequena quantidade de metais de transição[2].

Outro estudo sobre o efeito do pH e de metais no branqueamento com ozônio, constatou que o aumento do pH da ozonólise de 2 para 6 reduz a viscosidade final da polpa em cerca de 17%. No entanto, após tratamento de remoção de metais com 0,5% DTPA e pH 6,0, a perda de viscosidade devido ao aumento de pH reduziu para 11%, indicando que o efeito de metais está relacionado ao efeito de pH da reação. Ainda segundo este autor, a acidificação da polpa antes da ozonólise remove significativas quantidades de metais da polpa e um tratamento ácido adicional não resulta em ganhos significativos de seletividade [27].

O branqueamento realizado com de uma amostra de fibras secundárias, na faixa de pH de 2,5 a 10,0, indicou que maiores ganhos de alvura são obtidos em pH alcalino. Esses resultados, aparentemente contraditórios, não foram explicados pelos autores [28]. Outros estudos relatam que, em geral, o ozônio é mais eficiente em meio ácido, embora para alguns tipos de fibras secundárias, bons resultados são também obtidos em condições neutras ou alcalinas [29].

## MATERIAL E MÉTODOS

### MATERIAL

Foram utilizadas polpas marrom e kraft-O<sub>2</sub> industriais de fibra curta de eucalipto, provenientes da Votorantim Celulose e Papel - Unidade Luiz Antônio, cujas características são relatadas no Quadro I.

Quadro I - Caracterização das polpas

<b>Característica da Polpa</b>	<b>Polpa Marrom</b>	<b>Polpa Pré-O<sub>2</sub></b>
Número Kappa	17,0	9,4
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1123	992
Alvura, % ISO	37,8	56,2
HexA's, mmol/kg	53,2	51,0
HexA's, ud kappa	5,3	5,1
Lignina solúvel, %	0,62	0,78
Lignina Insolúvel, %	1,30	0,60
Metais, mg/kg de polpa:		
Fe	35,9	26,0
Mn	13,9	9,3
Cu	1,9	0,8
Ca	1370	352
Mg	345	327

## MÉTODOS

O branqueamento com ozônio em média consistência (Z) e ozônio e dióxido de cloro em média consistência (Z/D) foram realizados num reator/misturador Mark V (Quantum Technologies) acoplado a um compressor de ozônio (Ozone Cart). A extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio (EOP) foi efetuada num reator/misturador Mark V revestido de teflon. O estágio final de branqueamento com dióxido de cloro (D), bem como a extração alcalina simples (E), foram efetuados em sacos de polietileno. A hidrólise ácida a quente (A) foi efetuada num reator/misturador Mark V de hastelloy (Quantum Technologies). Todas as etapas de branqueamento, bem como todas as determinações foram realizadas em duplicata nas condições gerais de branqueamento apresentadas no Quadro II.

Quadro II – Condições gerais de branqueamento

Condições	Estágios de Branqueamento					
	A	Z	D	E	EOP	D
Consistência, %	12	12	10	10	12	12
Temperatura, °C	95	55	60	60	85	84
Tempo, minutos	120	2	40	90	40	60
Pressão Inicial, kPa	-	-	-	-	200	-
pH Final	3,0	2,5 / 4,0 / 5,5 / 7,0 / 9,0	4,0	11,0	10,6	4,5
O <sub>2</sub> , Kg/tsa	-	-	-	-	6,0	-
O <sub>3</sub> , Kg/tsa	-	4,0	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Kg/tsa	-	-	-	-	5,0	-

Nota 1: As dosagens de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), soda cáustica (NaOH) e dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) estão expressas no Quadros 1A e 2A do Apêndice A.

### Procedimentos Analíticos

As análises da polpa e dos licores residuais de branqueamento foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da TAPPI [30], CPPA [31] e SCAN [32], conforme descrito no Quadro III.

Quadro III – Métodos Analíticos

Número kappa	TAPPI um 245
Viscosidade	TAPPI T230 om 82
Alvura	TAPPI T525 om 86
Reversão de alvura	4 h, 105 C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada
Ácidos Hexenurônicos	Proprietário LCP
Lignina Insolúvel	TAPPI T222 om-88
Lignina solúvel	Goldschmid, O. (1971) In Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions. p. 241-266, Editors K.V. Sarkanen and C.W. Ludwig. Wiley-Interscience, New York, USA.
OX da polpa	SCAN-W9:89
Digestão nitro-perclórica	SCAN-W9:89
Análise de Metais	SCAN-CM 38:96
DQO do efluente	CPPA H.3
Cor do efluente	CPPA H.5
TOC do efluente	Standard Méthods
AOX da polpa e efluente	SCAN-W9:89
Titulação de soluções e residuais de branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725
Titulação do ozônio	Iodometria

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 1. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento de uma polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>) e outra marrom de eucalipto pela seqüência Z/D(EOP)D

No Quadro 1A do Apêndice A e Figuras 1-4 estão apresentadas as condições e os resultados experimentais obtidos para a polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>) e outra marrom de eucalipto pela seqüência Z/D(EOP)D.

**1.1. Polpa Pré-O<sub>2</sub>:** Os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 97% e 30%, respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 9,0. O consumo total de oxidantes (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>) requerido para se obter alvura final de 91% ISO não foi influenciado pelo pH da ozonólise até um valor de 7,0 (Figura 1), contrariamente ao que tem sido divulgado na literatura especializada [3].

Uma avaliação do kappa da polpa medido após (EOP) indica uma ligeira perda de eficiência da ozonólise com o aumento do pH de 2,5 para 9,0, que resultou num aumento do kappa (EOP) de 1,3 para 1,9 (Figura 2).

Por outro lado, a alvura após (EOP) tendeu a crescer com o aumento do pH da ozonólise 2,5 para 5,5 (de 85,9 para 88,2% ISO), decrescendo posteriormente com o aumento do pH acima de 5,5. A menor eficiência de deslignificação em pH elevado foi compensada pela maior eficiência de alvejamento em valores de pH até 5,5.

O teor de lignina solúvel e de HexA's medidos após a ozonólise, que são os principais componentes do número kappa, tenderam a aumentar ligeiramente com o aumento do pH da ozonólise (Figura 2).

Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente com o aumento do pH, havendo uma perda de 67 dm<sup>3</sup>/kg com a elevação do pH de 2,5 para 9,0. A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC não foi influenciada significativamente pelo pH da ozonólise (Quadro 1A – Apêndice A).

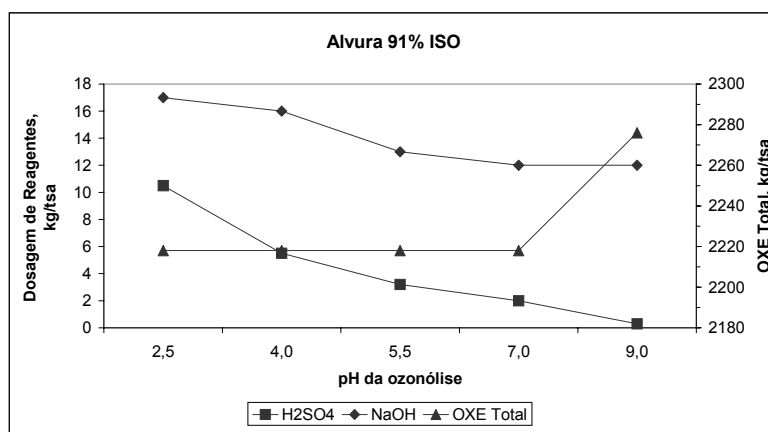


Figura 1. Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e oxidantes pela seqüência Z/D(EOP)D - Polpa Pré-O<sub>2</sub>.

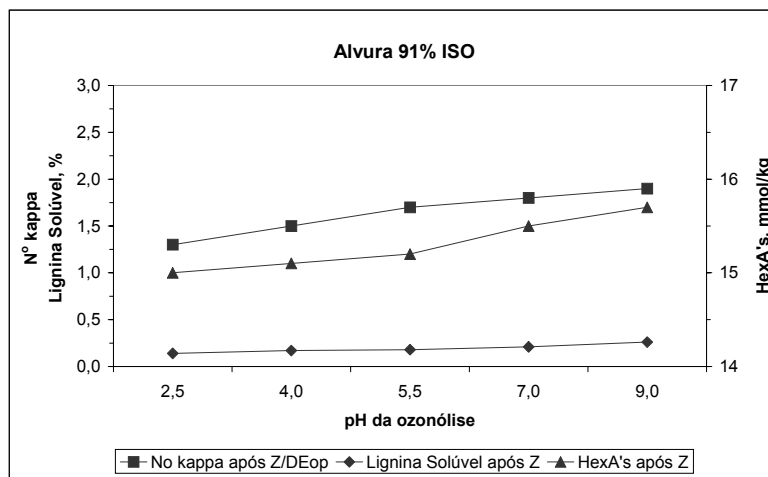


Figura 2. Efeito do pH da ozonólise no número kappa após Z/D(EOP), no teor de lignina solúvel após Z e no teor de HexA's após Z/D(EOP)D - Polpa Pré-O<sub>2</sub>.

**1.2. Polpa Marrom:** Os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 93% e 27%, respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0. O consumo total de oxidantes (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>) requerido para se obter alvura final de 90% ISO não foi significativamente influenciado pelo pH da ozonólise na faixa de 2,5 a 7,0 (Figura 3).

Uma avaliação do kappa da polpa medido após (EOP) indica uma ligeira perda de eficiência da deslignificação com o aumento do pH de 2,5 para 7,0, que resultou num aumento do kappa (EOP) de 1,8 para 2,1 (Figura 4). Por outro lado, a alvura após (EOP) tendeu a decrescer com o aumento do pH da ozonólise, de 84,0 para 83,0% ISO. O teor de lignina solúvel e de HexA's medidos após a ozonólise, que são os principais componentes do número kappa, tenderam a aumentar ligeiramente com o aumento do pH da reação (Figura 4).

Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente como o aumento do pH, havendo uma perda de 21 dm<sup>3</sup>/kg com a elevação do pH de 2,5 para 7,0. A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC não foi influenciada pelo pH da ozonólise (Quadro 1A – Apêndice A).

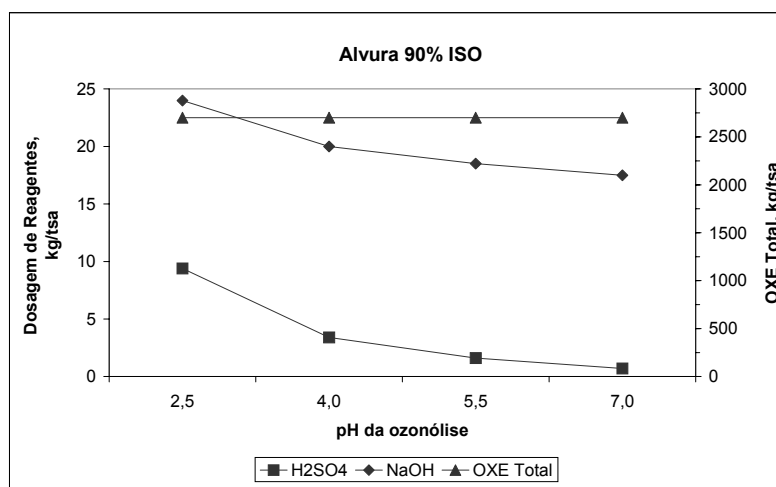


Figura 3. Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e oxidantes pela seqüência Z/D(EOP)D - Polpa Marrom.



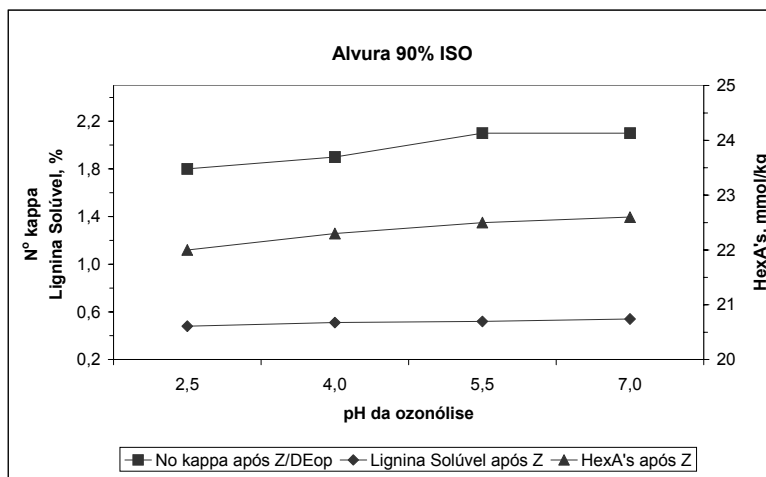


Figura 4. Efeito do pH da ozonólise no número kappa após Z/D(EOP), no teor de lignina solúvel após Z e no teor de HexA's após Z/D(EOP)D - Polpa Marrom.

## 2. Efeito do pH do estágio Z no branqueamento de uma polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>) e outra marrom de eucalipto pela seqüência AZ/D(EOP)D

No Quadro 2A do Apêndice A e Figuras 5-8 estão apresentadas as condições e os resultados experimentais obtidos para a polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>) e outra marrom de eucalipto pela seqüência AZ/D(EOP)D.

**2.1. Polpa Pré-O<sub>2</sub>:** Os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 16% e 12%, respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 9,0 (Figura 5). A economia de ácido sulfúrico foi menor nesse caso em relação aos resultados com a seqüência sem o estágio ácido (Figura 1). O estágio ácido por se requer uma fração significativa do total de ácido necessário, sendo esta etapa totalmente independente do pH da ozonólise. O consumo total de oxidantes (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>) requerido para se obter alvura final de 91% ISO não foi influenciado pelo pH da ozonólise na faixa de 2,5 a 9,0 (Figura 5). Esse resultado não está inteiramente coerente com os valores de número kappa, lignina solúvel e HexA's após AZ/D(EOP) (Figura 6), que tenderam a crescer com o aumento do pH da ozonólise, e com a alvura após AZ/D(EOP) que tendeu a decrescer. Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente com o aumento do pH, havendo uma perda de 29 dm<sup>3</sup>/kg com a elevação do pH de 2,5 para 9,0. A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC não foi influenciada pelo pH da ozonólise (Quadro 2A – Apêndice A).

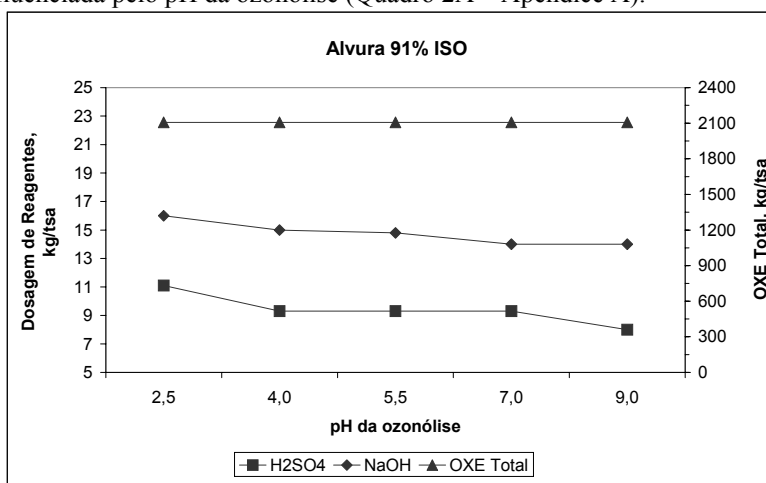


Figura 5. Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e oxidantes pela seqüência AZ/D(EOP)D - Polpa Pré-O<sub>2</sub>.

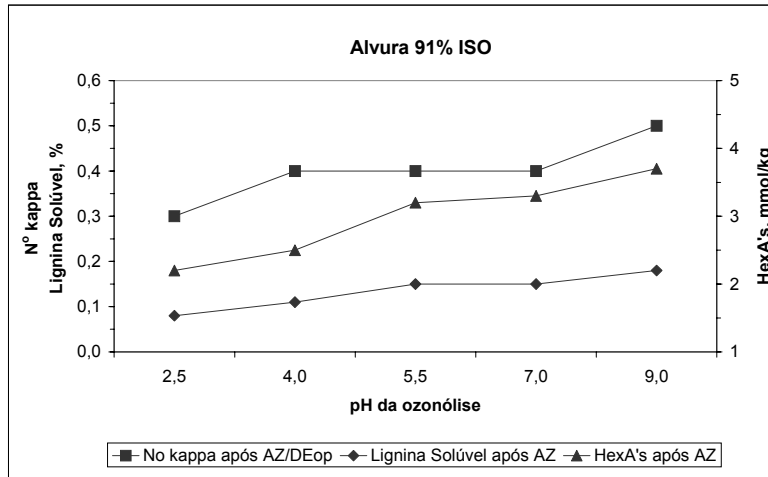


Figura 6. Efeito do pH da ozonólise no número kappa após AZ/D(EOP), no teor de lignina solúvel após AZ e no teor de HexA's após AZ/D(EOP)D - Polpa Pré-O<sub>2</sub>.

**2.2 Polpa Marrom:** Os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 27% e 13%, respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0 (Figura 7). A economia de ácido sulfúrico devido ao aumento do pH da ozonólise foi menor nesse caso em relação aos resultados com a seqüência sem o estágio ácido (Figura 3).

O consumo total de oxidantes (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>) requerido para se obter alvéola final de 90% ISO não foi influenciado pelo pH da ozonólise (Figura 7). Esse resultado não está inteiramente coerente com os valores de número kappa após AZ/D(EOP) (Figura 8) e alvéola (Quadro 2A – Apêndice A) que tenderam a crescer e decrescer, respectivamente, com o aumento do pH da ozonólise.

Os valores de reversão de alvéola e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente como o aumento do pH, havendo uma perda de 20 dm<sup>3</sup>/kg com a elevação do pH de 2,5 para 7,0. A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC não foi influenciada pelo pH da ozonólise (Quadro 2A – Apêndice A).

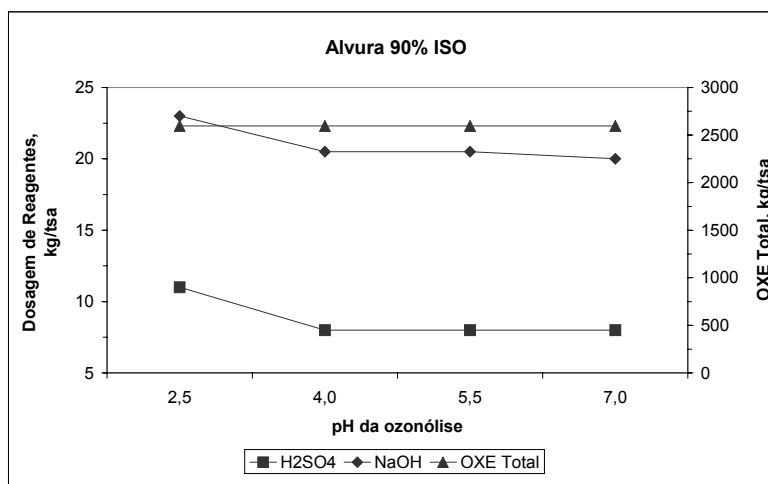


Figura 7. Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e oxidantes pela seqüência AZ/D(EOP)D - Polpa Marrom.

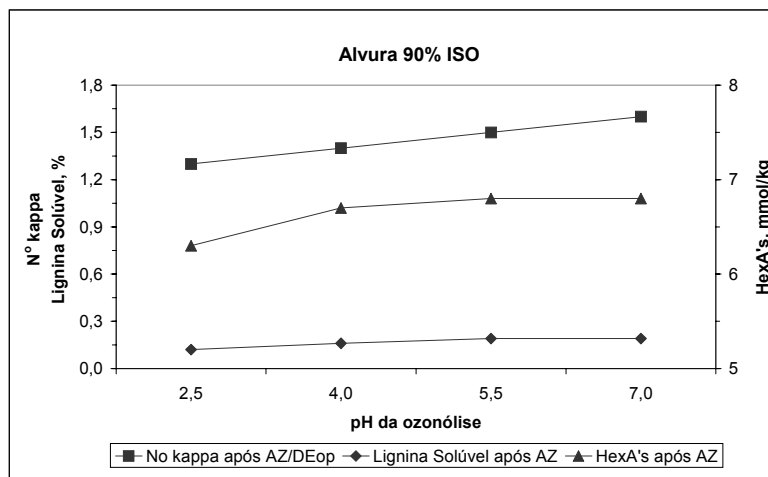


Figura 8. Efeito do pH da ozonólise no número kappa após AZ/D(EOP), no teor de lignina solúvel após Z e no teor de HexA's após AZ/D(EOP)D - Polpa Marrom.

### 3. Efeito do pH do estágio Z e do conteúdo de HexA's no branqueamento de duas amostras de polpa marrom de eucalipto pelas seqüências Z/E e AZ/E.

No Quadro 3A do Apêndice A e Figura 9 estão apresentadas as condições e resultados experimentais obtidos para duas amostras de polpa marrom de eucalipto, uma normal e outra tratada com ácido (A) para remoção parcial dos HexA's, sendo a ozonólise seguida de extração alcalina simples em vez de dioxidação, pelas seqüências Z/E e AZ/E.

Verifica-se que a remoção parcial dos HexA's da polpa por um tratamento ácido resulta em decréscimo substancial da eficiência desta etapa, fato este explicado pela grande preferência do ozônio pelos HexA's da polpa [17] (Figura 9). Por outro lado, quando estes ácidos estão em menor quantidade na polpa, o ozônio tende a reagir mais com os carboidratos, reduzindo assim a seletividade da ozonólise. Esse fato é explicado pela maior formação de radicais livres no sistema quando o ozônio reage com uma polpa contendo alta relação lignina/HexA's, isto é, uma polpa pré-tratada com ácido [17]. A eficiência da ozonólise é medida pela redução do número kappa por kg de O<sub>3</sub> aplicado ao sistema e a seletividade em unidades de viscosidade perdidas por unidade de número kappa removido. Portanto, os maiores valores de seletividade indicam seletividades mais baixas.

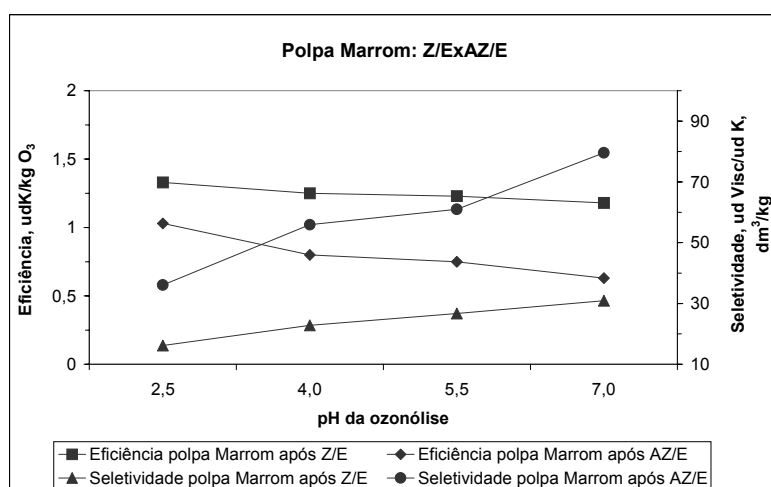


Figura 9. Efeito do pH nos resultados da ozonólise, medida após extração simples (10% consistência, 60 °C, 90 min, pH 11,0), de uma polpa marrom de eucalipto (Z/E) e tratada com ácido (AZ/E)

Contrariamente ao que fora notado anteriormente, para o caso da ozonólise seguida de dioxidação, processos Z/D(EOP) e AZ/D(EOP) (Quadros 1A e 2A, Figuras 1-8), observa-se que a eficiência e a seletividade da ozonólise seguida de simples extração, processos Z/E e AZ/E, decrescem significativamente com o aumento do pH da reação, sendo o efeito negativo mais pronunciado na polpa tratada com ácido, isto é, na polpa contendo menor teor de HexA's (Figura 9). O aumento do pH de 2,5 para 7,0 decresceu a eficiência da ozonólise de 1,33 para 1,18 na polpa marrom ( $\cong 11\%$ ) e de 1,03 para 0,63 na polpa marrom previamente tratada com ácido ( $\cong 40\%$ ). Tendência similar foi observada no caso da seletividade. O fato do aumento do pH ter efeito muito negativo na seletividade da ozonólise, quando esta é seguida de extração simples, e pouco negativo quando esta é seguida de uma dioxidação pode ser explicado pela elevada formação de carbonilas na polpa durante a etapa de ozonólise. Nos casos Z/E e AZ/E as carbonilas geradas nos carboidratos durante a ozonólise são eliminadas na etapa de extração, tendo como consequência uma redução significativa da viscosidade. Quando a ozonólise é seguida de dioxidação, tais como nos processos Z/D(EOP) e AZ/D(EOP), tais carbonilas são oxidadas pelo dióxido de cloro antes da extração (EOP), o que reduz a perda de viscosidade na etapa alcalina.

A eficiência da ozonólise tende a ser maior quando ela é seguida de extração simples em vez de dioxidação, devido à saponificação pelo álcali das estruturas de lignina oxidadas pelo ozônio. A eficiência desta saponificação é tanto maior quanto mais baixo for o pH da ozonólise. Portanto, quando o pH da ozonólise é elevado de 2,5 para 7,0, a eficiência desta etapa, medida após Z/E ou AZ/E, é decrescida significativamente. No caso dos processos Z/D(EOP) e AZ/D(EOP), não ocorre saponificação após a ozonólise pois a etapa seguinte é de dioxidação (etapa ácida), motivo pelo qual o efeito do pH da ozonólise é menos importante. Deve ser notado que a eficiência global da ozonólise é sempre muito maior se esta etapa for seguida de extração alcalina.

A remoção de metais propiciada pelo estágio ácido (Quadro 4A – Apêndice A) não teve impacto positivo na eficiência e seletividade da ozonólise, ou esse efeito foi contrabalançado pelo impacto negativo da remoção dos HexA's.

#### 4. Efeito do pH do estágio Z e da relação lignina/HexA's no branqueamento de uma polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>) e outra marrom de eucalipto, medidos após Z/D(EOP)

No Quadro 1A do Apêndice A e Figura 11 estão apresentados os resultados experimentais obtidos, os quais mostram o efeito do pH na performance da ozonólise, medida após o estágio Z/D(EOP). Verifica-se que muito embora os teores de HexA's das polpas Pré-O<sub>2</sub> e marrom fossem similares, a eficiência e a seletividade da ozonólise foi maior para a polpa marrom devido a seu maior teor de lignina (Figura 11). A eficiência para a polpa marrom variou de 0,92-0,94 enquanto a da polpa pré-O<sub>2</sub> ficou na faixa de 0,69-0,75. Por outro lado, a seletividade para a polpa marrom foi melhor, variando de 15,3-17,4 enquanto a da polpa pré-O<sub>2</sub> variou de 16,2-27,5. A eficiência da ozonólise foi medida pela redução do número kappa por kg de ClO<sub>2</sub> ativo aplicado ao sistema. Para a polpa pré-O<sub>2</sub> o ClO<sub>2</sub> total foi de 10,84 kg/tsa (4 kg/tsa (Z) e 6,84 kg/tsa (D)). Para a polpa marrom o ClO<sub>2</sub> total foi de 16,2 kg/tsa (4 kg/tsa (Z) e 12,2 kg/tsa (D)).

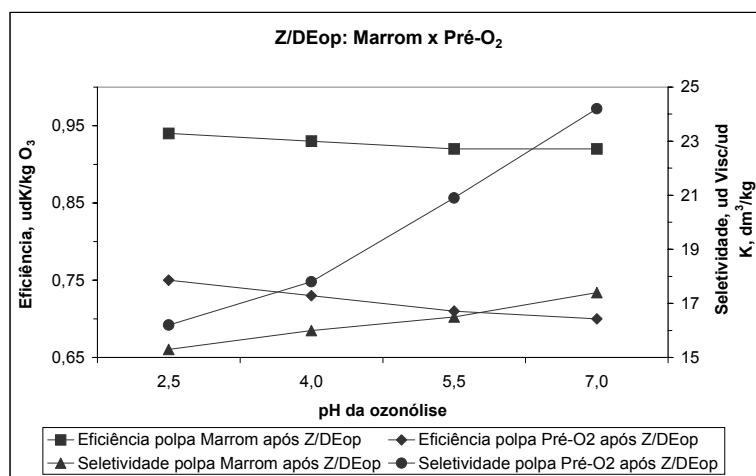


Figura 11. Resultados de eficiência e seletividade da ozonólise, medidos após Z/D(EOP), de uma polpa pré-O<sub>2</sub> e outra marrom de eucalipto.

Observa-se também que a eficiência e a seletividade da ozonólise decrescem ligeiramente com o aumento do pH da reação, sendo o efeito negativo mais pronunciado na polpa pré-O<sub>2</sub>, isto é na polpa contendo menor teor de lignina (Figura 11). O aumento do pH de 2,5 para 7,0 decresceu a eficiência da ozonólise de 0,75 para 0,69 na polpa pré-O<sub>2</sub> ( $\cong$  7%) e de 0,94 para 0,92 na polpa marrom ( $\cong$  2%). Tendência similar foi observada no caso da seletividade. O efeito do pH na eficiência e na seletividade (na faixa de 2,5-7,0) foi pouco significativo, sendo o seu impacto tecnológico ao final do branqueamento de menor importância.

Sobre o efeito do pH na ozonólise para as polpas pré-O<sub>2</sub> e marrom previamente tratadas com um estágio de hidrólise ácida, as mesmas tendências discutidas acima, medidas após AZ/D(EOP) são válidas (Figura 12).

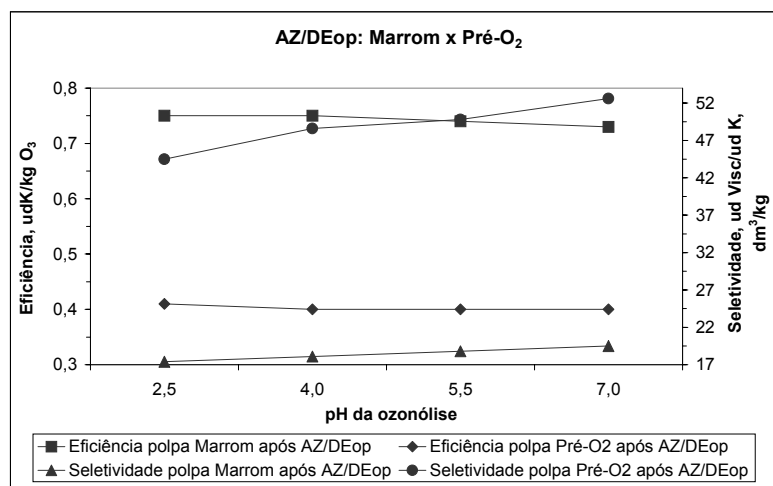


Figura 12. Resultados de eficiência e seletividade da ozonólise, medidos após AZ/D(EOP), de uma polpa pré-O<sub>2</sub> e outra marrom de eucalipto.

As eficiências da ozonólise são menores nas polpas tratadas com ácido em relação àquelas não tratadas (Figura 11). Também as diferenças entre eficiência da ozonólise para polpas marrom e pré-O<sub>2</sub> são muito mais pronunciadas nas amostras tratadas com o estágio ácido (Figura 11 versus Figura 10).

## CONCLUSÕES

- O aumento do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0, tem impacto ligeiramente negativo na eficiência e na seletividade do processo, medidas após Z/D(EOP), mas esse efeito não é significativo ao final do branqueamento pela seqüência Z/D(EOP)D.
- A elevação do pH de 2,5 para 7,0 é justificável ao nível industrial para a unidade de Luiz Antônio, visto que representa significativa redução dos consumos de ácido sulfúrico e soda cáustica para controle de pH na planta de branqueamento, da ordem de 80% e 30%, respectivamente.
- As características dos efluentes combinados não são alteradas significativamente em função do pH da ozonólise.
- As economias de ácido sulfúrico são menores para as seqüências com o estágio ácido, pois o estágio ácido per se requer uma fração significativa do total de ácido necessário, sendo esta etapa totalmente independente do pH da ozonólise.
- A eficiência e a seletividade da ozonólise seguida de simples extração, processos Z/E e AZ/E, decrescem significativamente com o aumento do pH da reação, sendo o efeito negativo mais pronunciado na polpa tratada com ácido, isto é, na polpa contendo menor teor de HexA's.
- A remoção de metais propiciada pelo estágio ácido não teve impacto positivo na eficiência e seletividade da ozonólise, ou esse efeito foi contrabalançado pelo impacto negativo da remoção dos HexA's.

## REFERÊNCIAS

1. LIEBERGOTT, N., VAN LIEROP, B., SKOTHOS, A. A survey of the use of ozone in bleaching pulps - Part 1. **Tappi Journal**, v.75, n.1, p.145-152, 1992.
2. COLODETTE, J.L., SINGH, U.P., GHOSH, A.K. et al. Ozone Bleaching Research Focuses on Reducing high cost and poor selectivity. **Pulp and Paper Journal**, v.67, n.6, p.139-145, 1993.
3. SHACKFORD, L.D., MILLER, W.J., MINAMI, S. TCF bleaching in the modern pulp mill. In: ABTCP International Workshop. São Paulo, 1993. **Anais...**, São Paulo: ABTCP, 1993. n.p.
4. BOUCHARD, J., NUGENT, H.M., BERRY, R. The role of water and hydrogen ion concentration in ozone bleaching of kraft pulp at medium consistency. **Tappi Journal**, v.78, n.1, p.74 -78, 1995.
5. JACOBSON, B., LINDBLAD, P., NILVEBRANT, N. Lignin reactions affect the attack of ozone on carbohydrates. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Estocolmo, 1991. **Anais...**, Estocolmo: SPCI, 1991, p.46-58.
6. LACHENAL, D., SEVILLANO, R. M., GEORGE, J. Understanding the structure of residual lignin. A key to process in pulping and bleaching. In: 3<sup>rd</sup> FORUM ASSOCIATE MEMBERS, Grenoble, 1998. **Anais...**, Grenoble: CTP, 1998, 15p.
7. VAN LIEROP, B. Oxygen delignification: basics and new developments. In: EMERGING PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. **Anais...**, Durham: Tappi, 1995. n.p.
8. GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 2. **Holzforschung**, v.36, n.1, p.43-51, 1982.
9. GODSAY, M.P. **Ozone-cellulose studies: Physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic materials**. New York: Polytechnic Institute of New York, 1985, 239p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Polímeros, Polytechnic Institute of New York) - 1985.
10. CHIRAT, C., LACHENAL, D. Minimizing pulp degradation during totally chlorine free bleaching sequences including an ozone stage. **Pulp and Paper Journal**, v.21, n.9, p.316-321, 1995.
11. EK., M., GIERER, J., JANSBO, K., REITBERGER, T. Study on the selectivity of bleaching with oxygen - containing species. **Holzforschung**, v.43, n.6, p.391-396, 1989.
12. MAGARA, K., IDEDA, T., TOMIMURA, Y. et al. Accelerated degradation of cellulose in the presence of lignin during ozone bleaching. **Pulp and Paper Journal**, v.24, n.8, p.264-268, 1998.
13. KANG, G., ZHANG, Y., NI, Y., HEININGEN, A. Influence of lignins on the degradation of cellulose during ozone treatment. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.15, n.4, p.413-430, 1995.
14. ERIKSSON, T., REITBERGER, T. Formation of hydroxyl radicals from direct ozone reactions with pulps constituents. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 1995, Helsinki. **Anais...**, Helsinki 1995, p.349-354.
15. COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., SALLES, D.V.C., BRITO, A.S.C.H. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, Orlando, 1996. **Anais...**, Orlando: PULP & PAPER, 1996, 20p.
16. SONNENBERG, L.B., POOL, K.M. Studies of high consistency ozone delignification of oxygen bleached pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Vancouver, 1994. **Anais...**, Vancouver: Tappi, 1994, p.101-108.
17. RAGNAR, M. On the importance of radical formation in ozone bleaching. Ph.D. Thesis, KTH. 2000.
18. SMITH, P.K., McDONOUGH, T. J. Transition metal ions catalysis of the reaction of a residual lignin-related compound with alkaline hydrogen peroxide. **Svensk Papperstidning**, n.1, p.106-112, 1985.
19. DEVENYNS, J., DESPREZ, F., TROUGHTON, N. et al. Metals control in TCF bleaching - implications for kraft bleaching sequence design. In: PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. **Anais...**, San Diego: Tappi, 1994. v.1, p.233-247.

20. BROW, D.G., ABBOT, J. Effects of metal ions and stabilisers on peroxide decomposition during bleaching. **Journal Wood Chemistry Technology**, v.15, n.1, p.85-11, 1995.
21. LAPIERRE, L., BOUCHARD, J., BERRY, R.M. et al. Chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps: An overview. PREPRINTS. (**SPRING CONFERENCE - CANADIAN PULP & PAPER ASSOCIATION**, 1995, n.p.
22. KANG, G., NI, Y., VAN HEININGEN, A.R.P. Influence of transition metal ions on high consistency O<sub>3</sub> bleaching. In: PULPING CONFERENCE, Atlanta, 1996. **Anais...**, Atlanta: Tappi, 1996, p.93-97.
23. PAN, G.Y., CHEN, C.L., CHANG, H.M. et al. Studies on ozone bleaching. I. The effect of pH, temperature, buffer system and heavy metal-ions on stability of ozone in aqueous solution. **Journal of Wood Chemistry and Tecnology**, v.4, n.3, p.367-387, 1984.
24. GRATZL, J. S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, Canada, 1990. **Anais...**,1990, p. 1-21.
25. BRYANT, P. Metals management in the fiberline. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM, 1996, Atlanta. **Anais...**, Atlanta: TAPPI, 1996, p.95- 100.
26. GIERER, J., ZHANG, Y. The role of hydroxyl radicals in ozone bleaching process. In:INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY , China, 1993. **Anais...**, China, 1993, p.951-960.
27. GHOSH, A. K. **The role of ozone in multistage TCF bleaching process**. Raleigh: North Caroline University State, 1996, 96p. Tese (Doutorado Wood and paper science, North Caroline University State) - 1996.
28. MUGUET, M., SUNDAR, M. **Ozone bleaching of secondary fibers**. [S.l.: s.n.], Internal Report. 1996. 23p.
29. L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, Jack Kogan, Michelle Steiner. **Method of reducing fluorescence in deinked pulp by treating pulp with ozone and a bleaching agent**. Int. CI6D21C 5/02. US Patent 5,529,660.15 April 1994; 25 june 1996.
30. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta, 1998-1999.
31. CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Technical section standard test methods**. Montreal, 1986.
32. SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **Scandinavian Pulp, Paper And Board Testing Committee**. Stockholm, 1997.

## APÊNDICE A

Quadro 1A. Resultados médios da ozonólise, para a polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>) e outra marrom de eucalipto pela seqüência Z/D(EOP)D.

Resultados e Condições	Polpa Pré-O <sub>2</sub>					Polpa Marrom				
	pH da Ozonólise	2.5	4.0	5.5	7.0	9.0	2.5	4.0	5.5	7.0
<b>Consumo de Reagentes</b>										
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Kg/tsa	10,5	5,5	3,2	2,0	0,3	9,4	3,4	1,6	0,7	
NaOH, Kg/tsa	17,0	16,0	13,0	12,0	12,0	24,0	20,0	18,5	17,5	
ClO <sub>2</sub> , Kg/tsa	9,1	9,1	9,1	9,1	9,9	15,6	15,6	15,6	15,6	
<b>Características da Polpa Original (ver Quadro I)</b>										
Kappa Devido à Lignina	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	11,7	11,7	11,7	11,7	
HexA's Original, %	54	54	54	54	54	31	31	31	31	
Lignina Original, %	46	46	46	46	46	69	69	69	69	
<b>Características da Polpa Após Z</b>										
Lignina Insolúvel, após Z, %	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	1,15	1,15	1,15	1,15	
Lignina Solúvel, após Z, %	0,14	0,17	0,18	0,21	0,26	0,48	0,51	0,52	0,54	
Lignina Total, após Z, %	0,64	0,67	0,68	0,71	0,76	1,63	1,66	1,67	1,69	
HexA's após Z, mmol/kg	15,0	15,1	15,2	15,5	15,7	22,0	22,3	22,5	22,6	
Kappa após Z	-	-	-	-	-	12,8	13,1	13,2	13,3	
<b>Características da Polpa Após (EOP)</b>										
Nº Kappa após (EOP)	1,3	1,5	1,7	1,8	1,9	1,8	1,9	2,1	2,1	
Viscosidade após (EOP), dm <sup>3</sup> /kg	861	851	831	808	786	890	882	877	863	
Alvura após (EOP), % ISO	85,9	86,6	88,2	87,8	87,4	84,0	83,7	83,5	83,0	
Delta Kappa, ud kappa	8,1	7,9	7,7	7,6	7,5	15,2	15,1	14,9	14,9	
Delta Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	131	141	161	184	206	233	241	246	260	
Delta Alvura, % ISO	29,7	30,4	32,0	31,6	31,2	46,2	45,9	45,7	45,2	
Delta HexA's, mmol/kg	36,0	35,9	35,8	35,5	35,3	31,2	30,9	30,7	30,6	
Eficiência, ud K/kg ClO <sub>2</sub> ativo*	0,75	0,73	0,71	0,70	0,69	0,94	0,93	0,92	0,92	
Seletividade, ud Visc/ud K, dm <sup>3</sup> /kg	16,2	17,8	20,9	24,2	27,5	15,3	16,0	16,5	17,4	
<b>Características Polpa Final</b>										
Alvura Final, %ISO	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	90,0	90,0	90,0	90,0	
Viscosidade Final, dm <sup>3</sup> /kg	783	769	752	738	716	850	839	831	829	
Reversão de Alvura, %ISO	3,2	3,4	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	
<b>Características do Efluente Combinado</b>										
OX, mg Cl/kg	148	151	154	154	161	218	221	221	223	
TOC, Kg C/tsa	9,2	9,2	9,2	9,2	9,3	18,4	18,4	18,4	18,3	
DQO, Kg O <sub>2</sub> /tsa	22,2	22,2	22,2	22,2	22,3	27,1	27,2	27,1	27,2	
Cor, Kg Pt/tsa	6,6	6,5	6,5	6,6	6,6	8,1	8,1	8,1	8,1	

\*1 kg O<sub>3</sub> = 1 kg ClO<sub>2</sub> ativo



Quadro 2A. Resultados médios da ozonólise, para a polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>) e outra marrom de eucalipto (ver Quadro I) pela seqüência AZ/D(EOP)D.

Resultados e Condições	Polpa Pré-O <sub>2</sub>					Polpa Marrom				
	pH da Ozonólise	2.5	4.0	5.5	7.0	9.0	2.5	4.0	5.5	7.0
<b>Consumo de Reagentes</b>										
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Kg/tsa	11,1	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	11,0	8,0	8,0	8,0
NaOH, Kg/tsa	16,0	15,0	14,8	14,0	14,0	14,0	23,0	20,5	20,5	20,0
ClO <sub>2</sub> , Kg/tsa	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	14,2	14,2	14,2	14,2
<b>Características da Polpa após A</b>										
Kappa, após A	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	13,5	13,5	13,5	13,5
Viscosidade, após A, dm <sup>3</sup> /kg	923	923	923	923	923	923	1070	1070	1070	1070
Alvura, após A, % ISO	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	39,8	39,8	39,8	39,8
HexA's, após A, mmol/kg	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1	31,0	31,0	31,0	31,0
Lignina Insolúvel, após A, %	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	1,25	1,25	1,25	1,25
Lignina Solúvel, após A, %	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,30	0,30	0,30	0,30
Lignina Total, após A, %	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	1,55	1,55	1,55	1,55
HexA's, após A, %	53	53	53	53	53	53	23	23	23	23
Lignina, após A, %	47	47	47	47	47	47	77	77	77	77
<b>Características da Polpa Após AZ</b>										
Lignina Insolúvel, após AZ, %	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	1,05	1,05	1,05	1,05
Lignina Solúvel, após AZ, %	0,08	0,11	0,15	0,15	0,18	0,18	0,12	0,16	0,19	0,19
Lignina Total, após AZ, %	0,38	0,41	0,45	0,45	0,48	0,48	1,17	1,21	1,24	1,24
HexA's após AZ, mmol/kg	2,2	2,5	3,2	3,3	3,7	3,7	6,3	6,7	6,8	6,8
<b>Características da Polpa Após AZ/D(EOP)</b>										
Nº Kappa após AZ/D(EOP)	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	1,3	1,4	1,5	1,6
Viscosidade após AZ/D(EOP), dm <sup>3</sup> /kg	727	714	709	697	683	683	858	851	844	838
Alvura após AZ/D(EOP), % ISO	89,3	89,1	88,8	89,4	88,4	88,4	85,8	85,6	85,6	84,2
Delta Kappa, ud kappa	4,4	4,3	4,3	4,3	4,2	4,2	12,2	12,1	12,0	11,9
Delta Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	196	209	214	226	240	240	212	219	226	232
Delta Alvura, % ISO	29,5	29,3	29,0	29,6	28,6	28,6	46,0	45,8	45,8	44,4
Delta HexA's, mmol/kg	22,9	22,6	21,9	21,8	21,4	21,4	24,7	24,3	24,2	24,2
Eficiência, ud K/kg ClO <sub>2</sub> ativo*	0,41	0,40	0,40	0,40	0,39	0,39	0,75	0,75	0,74	0,73
Seletividade, ud Visc/ud K, dm <sup>3</sup> /kg	44,5	48,6	49,8	52,6	57,1	57,1	17,4	18,1	18,8	19,5
<b>Características da Polpa Final</b>										
Alvura Final, %ISO	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Viscosidade Final, dm <sup>3</sup> /kg	688	679	672	668	659	659	802	797	789	781
Reversão de Alvura, %ISO	2,6	2,6	2,5	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	2,5
<b>Características do Efluente Combinado</b>										
OX, mg Cl <sup>-</sup> /kg	137	140	141	146	149	149	174	178	179	171
TOC, Kg C/tsa	14,4	14,4	14,4	14,2	14,2	14,2	22,3	22,3	22,1	22,3
DQO, Kg O <sub>2</sub> /tsa	32,0	32,0	32,2	32,1	32,2	32,2	38,0	38,0	38,4	38,2
Cor, Kg Pt/tsa	7,8	7,8	7,8	7,8	7,9	7,9	8,3	8,3	8,3	8,3

\*1 kg O<sub>3</sub> = 1 kg ClO<sub>2</sub> ativo

Quadro 3A. Resultados da ozonólise, medida após extração simples (10% consistência, 60 °C, 90 minutos, pH 11,0), de uma polpa marrom de eucalipto (Z/E) e pré-tratada com ácido (AZ/E)

Resultados e Condições	Polpa Marrom - Z/E				Polpa Marrom Tratada com A* - AZ/E			
	2.5	4.0	5.5	7.0	2.5	4.0	5.5	7.0
<b>Consumo de Reagentes</b>								
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Kg/tsa	9,0	3,0	1,2	0,3	10,0	7,0	7,0	7,0
NaOH, Kg/tsa	10,0	6,0	5,0	4,0	10,0	7,0	7,0	7,0
<b>Características da Polpa</b>								
Kappa Original	17,0	17,0	17,0	17,0	13,5	13,5	13,5	13,5
Viscosidade Original, dm <sup>3</sup> /kg	1123	1123	1123	1123	1070	1070	1070	1070
Alvura Original, % ISO	37,8	37,8	37,8	37,8	39,8	39,8	39,8	39,8
HexA's Original, mmol/kg	53,2	53,2	53,2	53,2	31,0	31,0	31,0	31,0
HexA's Original, %	31	31	31	31	23	23	23	23
Lignina Original, %	69	69	69	69	77	77	77	77
Nº Kappa após A	-	-	-	-	13,5	13,5	13,5	13,5
Viscosidade após A, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	-	-	1070	1070	1070	1070
Alvura após A, % ISO	-	-	-	-	39,8	39,8	39,8	39,8
Nº Kappa após Z	12,8	13,1	13,2	13,3	-	-	-	-
Alvura após Z, % ISO	45,7	45,0	44,6	43,2	48,8	47,7	46,3	46,2
Nº Kappa após E	11,7	12,0	12,1	12,3	9,4	10,3	10,5	11,0
Viscosidade após E, dm <sup>3</sup> /kg	1037	1009	992	978	922	891	887	871
Alvura após E, % ISO	42,9	42,7	42,3	41,9	47,3	46,9	45,7	45,5
HexA's após Z, mmol/kg	22,0	22,3	22,5	22,6	6,3	6,7	6,8	6,8
Delta Kappa, ud kappa	5,3	5,0	4,9	4,7	4,1	3,2	3	2,5
Delta Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	86	114	131	145	148	179	183	199
Delta Alvura, % ISO	5,1	4,9	4,5	4,1	7,5	7,1	5,9	5,7
Delta HexA's, mmol/kg	31,2	30,9	30,7	30,6	24,7	24,3	24,2	24,2
Eficiência, ud K/kg O <sub>3</sub>	1,33	1,25	1,23	1,18	1,03	0,80	0,75	0,63
Seletividade, ud Visc/ud K, dm <sup>3</sup> /kg	16,2	22,8	26,7	30,9	36,1	55,9	61,0	79,6

\*10% consistência, 95 °C, 120 minutos, pH 3.

Quadro 4A. Conteúdo de metais, medidos nas polpas marrons e pré-O<sub>2</sub> normais e pré-tratadas com um estágio de hidrólise ácida à quente (A) (10% consistência, 95 °C, 120 minutos, pH 3)

Metal mg/kg polpa	Polpa Pré-O <sub>2</sub>		Polpa Marrom	
	Normal	Tratada com A	Normal	Tratada com A
Fe	26,0	21,0	35,9	27,4
Mn	9,3	2,4	13,9	5,8
Cu	0,8	0,5	1,9	1,2
Ca	352	184	1370	408
Mg	327	176	345	121