AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA CELULOSE KRAFT-AQ ECF E TCF DE EUCALIPTO

ISABEL MENEZES DE BULHÕES GOMES

Engenheira Florestal

Orientador: Prof. Dr. LUIZ ERNESTO GEORGE BARRICHELO

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Ciências, Área de Concentração: Ciência
e Tecnologia de Madeiras.

PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

Junho - 1998

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Gomes, Isabel Menezes de Bulhões

Avaliação da qualidade da celulose Kraft-AQ ECF e TCF de eucalipto / Isabel Menezes de Bulhões Gomes. -- Piracicaba, 1998.
118 p.

Dissertação (mestrado) -- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1998.
Bibliografia.

1. Branqueamento 2. Celulose Kraft de eucalipto 3. Polpa de eucalipto I. Título

CDD 676.126

Aos meus pais, Sylvio e Norma, pelo apoio constante e incondicional...

Ao meu marido Francides e ao meu filho Lucas que tem me acompanhado em minha vida profissional...

Aos meus irmãos, pelo carinho...

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Luiz Ernesto George Barrichelo, pela orientação, apoio, e confiança.

Ao Dr. Altair Marcos Pereira, pelas constantes discussões e sugestões para desenvolvimento deste trabalho, e Dr. Silvio Rachid da Ripasa S.A. Celulose e Papel pela oportunidade e apoio para realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Mario Tomazello pelo apoio como coordenador do Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Madeiras.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e ao Departamento de Ciências Florestais pela oportunidade.

Ao Professor Dr. Jorge Luiz Colodette pela oportunidade de realização de parte deste trabalho no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa.

Ao Dr. Francides Gomes da Silva Júnior e Dr. Celso Edmundo Bochetti Foelkel pelo apoio e pelas valiosas discussões a respeito deste trabalho.

Aos técnicos da Ripasa, Paulo Sérgio Vendemiatti e João Roberto Vicente, e do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa pela colaboração recebida nas diversas fases do trabalho.

Aos colegas do Departamento de Ciências Florestais e a todos que colaboraram de forma direta e indireta para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO.....	xi
SUMMARY	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 BRANQUEAMENTO	8
2.1.1 <i>Pré-deslignificação com oxigênio</i>	12
2.1.2 <i>Dióxido de cloro</i>	15
2.1.3 <i>Extração oxidativa</i>	16
2.1.4 <i>Ozônio</i>	17
2.1.5 <i>Peróxido de Hidrogênio</i>	21
2.2 QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA E RESISTÊNCIAS FÍSICO MECÂNICAS.....	23
3 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 MATERIAL	27
3.2 MÉTODOS	27
3.2.1 <i>Caracterização da polpa não branqueada</i>	27
3.2.1.1 <i>Número kappa</i>	27
3.2.1.2 <i>Viscosidade</i>	27
3.2.1.3 <i>Alvura</i>	28
3.2.1.4 <i>Metais</i>	28
3.2.2 <i>Branqueamento da Celulose</i>	28

3.2.2.1	<i>Pré-deslignificação com oxigênio</i>	29
3.2.2.2	<i>Seqüência de branqueamento convencional C-Eop-H-P</i>	31
3.2.2.3	<i>Seqüência de branqueamento convencional O-C/D-Eop-D</i>	32
3.2.2.4	<i>Seqüência de branqueamento ECF - D-Eop-D</i>	33
3.2.2.5	<i>Seqüência de branqueamento ECF - O-D-Eop-D</i>	34
3.2.2.6	<i>Seqüência de branqueamento ECF - OO-D-Eop-D</i>	35
3.2.2.7	<i>Seqüência de branqueamento Z-ECF - OO-A-Eop-(ZE)-D</i>	36
3.2.2.8	<i>Seqüência de branqueamento TCF - OO-A-Eop-(ZQ)-Pht</i>	37
3.2.3	<i>Caracterização da celulose branqueada</i>	38
3.2.3.1	<i>Refino da celulose</i>	38
3.2.3.2	<i>Formação de folhas</i>	38
3.2.3.3	<i>Ensaio físico-mecânicos</i>	38
3.2.3.4	<i>Determinação de finos</i>	39
3.2.3.5	<i>Dimensões de fibras</i>	39
3.2.3.6	<i>Reversão de alvura</i>	39
3.2.4	<i>Caracterização dos filtrados</i>	40
3.2.4.1	<i>Demanda química de oxigênio (DQO)</i>	40
3.2.4.2	<i>Cor</i>	40
3.2.4.3	<i>Toxicidade</i>	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	41
4.2	BRANQUEAMENTOS EXPERIMENTAIS	44
4.2.1	<i>Pré-deslignificação com oxigênio</i>	44
4.2.2	<i>Seqüências de branqueamento</i>	51
4.2.3	<i>Seqüências de branqueamento convencional</i>	51
4.2.3.1	<i>Seqüência C-Eop-H-P</i>	52
4.2.3.2	<i>Seqüência O-C/D-Eop-D</i>	54
4.2.4	<i>Seqüências de branqueamento ECF</i>	56

4.2.4.1. Seqüência D-Eop-D	57
4.2.4.2 Seqüência O-D-Eop-D	59
4.2.4.3 Seqüência OO-D-Eop-D.....	61
4.2.4.3.1 Efeito do número kappa da polpa no início do branqueamento sobre o consumo de dióxido de cloro.....	64
4.2.4.4 Seqüência OO-A-Eop-(ZE)-D.....	66
4.2.5 Seqüência de branqueamento TCF	69
4.2.5.1 Seqüência OO-A-Eop-(ZQ)-Pht	70
4.3 PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS	74
4.3.1 Drenabilidade	74
4.3.2 Espessura	78
4.3.3 Resistência à passagem de ar.....	80
4.3.4 Volume específico aparente.....	83
4.3.5 Índice de rasgo.....	86
4.3.6 Índice de tração.....	89
5 CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA	106
APÊNDICE 1	109
APÊNDICE 2	111
APÊNDICE 3	113
APÊNDICE 4	115

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Número kappa, eficiência de deslignificação e alvura de polpa de eucalipto após pré-branqueamento com oxigênio. 47
- Figura 2.** Viscosidade e seletividade de polpa de eucalipto após pré-branqueamento com oxigênio. 48
- Figura 3.** Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da seqüência de branqueamento C-Eop-H-P. 53
- Figura 4.** Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da seqüência de branqueamento O-C/D- Eop-D. 55
- Figura 5.** Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da seqüência de branqueamento D-Eop-D. 58
- Figura 6.** Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da seqüência de branqueamento O-D-Eop-D. 60
- Figura 7.** Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da seqüência de branqueamento OO-D-Eop-D. 63
- Figura 8.** Efeito do número kappa na entrada do branqueamento sobre o consumo de dióxido de cloro para obtenção de polpa branqueada de eucalipto com alvura de $90 \pm 1\%$ ISO 65
- Figura 9.** Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da seqüência de branqueamento OO-A-Eop-(ZE)-D 67
- Figura 10.** Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da seqüência de branqueamento OO-A-Eop-(ZQ)-Pht..... 72
- Figura 11.** Evolução da drenabilidade em função do número de revoluções em moinho PFI. 76

Figura 12. Evolução da espessura em função do número de revoluções em moinho PFI.....	79
Figura 13. Evolução da resistência à passagem de ar em função do número de revoluções em moinho PFI.....	82
Figura 14. Evolução do volume específico aparente em função do número de revoluções em moinho PFI.....	85
Figura 15. Evolução do índice de rasgo em função do número de revoluções em moinho PFI.....	88
Figura 16. Evolução do índice de tração em função do número de revoluções em moinho PFI.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Símbolos de cada estágio de branqueamento	29
Tabela 2. Pré-deslignificação com oxigênio em um estágio - condições laboratoriais.	30
Tabela 3. Pré-deslignificação com oxigênio em dois estágios - condições laboratoriais.	31
Tabela 4. Condições da seqüência C-Eop-H-P.....	31
Tabela 5. Condições da seqüência O-C/D-Eop-D.....	32
Tabela 6. Condições da seqüência D-Eop-D	33
Tabela 7. Condições da seqüência O-D-Eop-D	34
Tabela 8. Condições da seqüência OO-D-Eop-D	35
Tabela 9. Condições da seqüência OO-A-Eop-ZE-D	36
Tabela 10. Condições da seqüência OO-A-Eop-ZQ-Pht.....	37
Tabela 11. Características básicas da polpa não branqueada de eucalipto....	41
Tabela 12. Resultados da pré-deslignificação com um estágio de oxigênio...	44
Tabela 13. Resultados da pré-deslignificação com dois estágios de oxigênio	46
Tabela 14. Resultados da seqüência de branqueamento C-Eop-H-P.....	52
Tabela 15. Resultados da seqüência de branqueamento O-C/D-Eop-D.....	54
Tabela 16. Resultados da seqüência de branqueamento D-Eop-D	57
Tabela 17. Resultados da seqüência de branqueamento O-D-Eop-D	59
Tabela 18. Resultados da seqüência de branqueamento OO-D-Eop-D	62
Tabela 19. Resultados da seqüência de branqueamento OO-A-Eop-(ZE)-D (consumo de ozônio de 6,4 kg/t)	66
Tabela 20. Resultados da seqüência de branqueamento OO-A-Eop-(ZQ)-Pht (consumo de ozônio de 6,4kg/t)	71

Tabela 21. Drenabilidade de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (°SR).....	75
Tabela 22. Espessura da folha de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (µm).....	78
Tabela 23. Resistência à passagem de ar da folha de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (s/100mL).....	81
Tabela 24. Volume específico aparente da folha de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (cm³/g)	84
Tabela 25. Índice de rasgo da polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (mNm²/g)	87
Tabela 26. Índice de tração da folha de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (Nm/g)	90

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA CELULOSE KRAFT-AQ ECF E TCF DE EUCALIPTO

Autor: Isabel Menezes de Bulhões Gomes

Orientador: Prof. Dr. Luiz Ernesto George Barrichelo

RESUMO

Devido à descoberta de componentes tóxicos nos efluentes de indústria de celulose provenientes do cloro, utilizado na etapa de branqueamento de polpa química, grande pressão ambiental começou a atuar sobre o setor. Diante deste fato, novas seqüências de branqueamento começaram a ser estudadas para substituir parcialmente (ECF) ou totalmente o cloro das seqüências de branqueamento (TCF). Muitos estudos foram realizados no que diz respeito ao consumo de químicos do branqueamento e alvura final da polpa. Entretanto, poucos trabalhos têm sido realizados sobre as características físico-mecânicas destas polpas, principalmente a de eucalipto. Este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade de polpas branqueadas ($90 \pm 1\%$ ISO) de eucalipto obtidas de seqüências ECF e TCF potenciais para modificação de seqüências convencionais, tendo como base, a mesma polpa de origem, polpa industrial kraft-antraquinona. Os resultados obtidos mostraram que a pré-deslignificação com oxigênio é imprescindível para implantação de seqüências ECF ou TCF; a pré-deslignificação com oxigênio em duplo estágio proporcionou eficiência de deslignificação mais elevada que a pré-deslignificação com um estágio, 42,4% e 33,5% respectivamente. Observou-se que para seqüências ECF com base em dióxido de cloro, o número kappa na entrada do branqueamento é determinante no consumo de dióxido de cloro. A seqüência Z-ECF (OO-A-Eop-

ZE-D) levou à obtenção de polpa com propriedades similares a polpas convencionais e pode ser considerada como potencial para substituição de seqüências convencionais de branqueamento; esta seqüência apresentou como vantagem adicional a possibilidade de sua transformação para seqüência TCF pela substituição do estágio final de dioxidação por um estágio com peróxido de hidrogênio. A seqüência TCF (OO-A-Eop-ZQ-Pht) levou à obtenção de polpas com propriedades similares a polpas convencionais. A seqüência TCF pode ser considerada como potencial para modificação de seqüências convencionais de branqueamento de polpa celulósica de eucalipto.

EVALUATION OF EUCALYPTUS KRAFT-AQ ECF AND TCF PULPS

Author: Isabel Menezes de Bulhões Gomes

Adviser: Prof. Dr. Luiz Ernesto George Barrichelo

SUMMARY

Due to the discovery of toxic compounds on pulp mill effluents originated from chlorine used on bleaching sequences, there was a high environmental pressure over the world pulp industry. Considering this facts, new bleaching sequences are being developed to substitute partially (ECF) or totally (TCF) the chlorine from the bleaching sequences. A small numbers of researches are evaluating the properties of these pulps, especially for eucalyptus. This research had as an objective evaluate the quality of eucalyptus bleached pulps ($90 \pm 1\%$ ISO) produced from ECF and TCF bleaching sequences potentially suitable to modify conventional bleaching sequences, using the same unbleached pulp, industrial kraf-antraquinone pulp. The results show that pre-delignification with oxygen is necessary to ECF or TCF bleaching sequences; the oxygen pre-delignification at double stage results in a higher delignification rate when compared with the single stage oxygen pre-delignification, 42,4% and 33,5%, respectively. For ECF bleaching sequences based on chlorine dioxide, the kappa number entering the bleaching process is determinant to the chlorine dioxide consumption. The Z-ECF bleaching sequence (OO-A-Eop-ZE-D) produced pulp with properties similar to conventional bleaching sequences; this sequence can be considered as a potential one to modify conventional bleaching sequences and has as an advantage the possibility to be changed to

a TCF bleaching sequence by the substitution of the chlorine dioxide stage for a hydrogen peroxide stage. The TCF bleaching sequence (OO-A-Eop-ZQ-Pht) produced pulp with properties similar to the conventional pulps. This TCF sequence can be considered as potential to modify conventional bleaching sequences for eucalyptus pulps.

1 INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de celulose e papel é a 7ª maior produtora mundial de celulose e a 12ª maior produtora mundial de papel (BRACELPA, 1996).

O Brasil produz aproximadamente 6,2 milhões de toneladas de celulose por ano. Deste total cerca de 70% é celulose branqueada proveniente do processo químico, sendo 66% de fibra curta e 4% de fibra longa (BRACELPA, 1996).

No Brasil, grande parte da polpa branqueada de eucalipto é obtida a partir de seqüências de branqueamento que ainda utilizam o cloro elementar.

Pesquisas envolvendo aspectos ambientais têm detectado a presença de compostos organoclorados nos efluentes das indústrias de celulose. Considerando o efeito danoso de tais compostos sobre o meio ambiente, no início dos anos 80, desencadeou-se uma grande pressão sobre as indústrias produtoras de polpa celulósica no sentido de reduzir ou eliminar o cloro elementar e demais compostos clorados das seqüências de branqueamento.

Devido ao exposto anteriormente e à necessidade cada vez maior de produção de celulose e papel ambientalmente “limpos”, vários estudos vêm sendo realizados como, por exemplo, desenvolvimento de seqüências de branqueamento livre de cloro elementar (elemental chlorine free - ECF) e livres de compostos de cloro (total chlorine free - TCF).

A expectativa é de que, nos próximos 10 anos, muitas fábricas do setor transformem suas seqüências de branqueamento para ECF ou TCF. Ressalta-se ainda que novas fábricas e novos projetos já estão sendo concebidos com estes tipos de seqüências de branqueamento.

A transformação de seqüências de branqueamento em unidades produtoras de celulose representa um grande desafio visto que busca-se desenvolver seqüências de branqueamento que possam utilizar a maior parte das instalações disponíveis, visando reduzir o custo de implantação das seqüências ECF/TCF.

Os estudos relacionados com branqueamentos ECF/TCF têm se concentrado na avaliação de agentes deslignificantes e alvejantes, na otimização de processos e ainda na cinética das reações envolvidas. Pouco se tem avaliado com relação ao efeito dos reagentes químicos e das seqüências de branqueamento sobre as características físico-mecânicas da polpa, em especial a de eucalipto.

Estando na era da qualidade e visto que na visão moderna a qualidade da fibra está voltada ao produto final e às necessidades do cliente, faz-se necessário que a questão de qualidade da celulose seja avaliada.

Neste trabalho foi avaliado o efeito de seqüências de branqueamento ECF/TCF, com potencial para substituir seqüências de branqueamento convencionais ainda em uso, sobre as características da polpa celulósica e conseqüentemente da sua relação com a qualidade final do papel produzido dentro da realidade industrial brasileira.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A preocupação com o efeito de processos industriais sobre o meio ambiente tem orientado pesquisas do setor celulósico mundial.

Associando-se a questão ambiental à etapa de branqueamento da polpa celulósica, as pesquisas têm levado à remoção do cloro elementar e de compostos de cloro das tradicionais seqüências de branqueamento pelo seu efeito deletério ao meio ambiente, em especial devido à formação de dioxinas.

No processo de branqueamento com cloro, uma porção significativa do cloro combina diretamente com a lignina, a qual é um composto aromático. A lignina tem átomos arrançados em anéis, e átomos de cloro podem vir a atacar estes anéis. Dioxinas são parte dos grupos aromáticos clorados (Swann, 1994).

Nos últimos anos, uma diversidade de alterações de tecnologia de produção de polpa branqueada têm sido reveladas em inúmeros estudos nesta área. Isto se deve, principalmente, à descoberta, nos últimos 15 anos, de compostos com potencial tóxico-mutagênico nos efluentes de fábricas de celulose que utilizam o cloro molecular como principal agente de branqueamento. Este fato gerou um aumento das pressões por parte de organizações protetoras do meio ambiente, governamentais ou não (Silva et al., 1996).

Os processos convencionais de branqueamento, apesar de eficientes, 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 e a crescente demanda, especialmente em alguns países da Europa, para papéis produzidos a partir de polpas livres de cloro (TCF) (Colodette et al., 1994).

Devido à regulamentação de legislação sobre proteção do meio ambiente e à opinião do consumidor, muitos produtores de polpa celulósica têm eliminado o uso do gás cloro no branqueamento. Na Suécia, o consumo de gás cloro para o branqueamento de polpa celulósica declinou de aproximadamente 250.000 toneladas por ano em 1975 para próximo de zero em 1992 (Ljungkvist, 1994).

Desde a descoberta das dioxinas em efluentes de fábricas de polpa kraft branqueada em meados dos anos 80, esforços têm sido concentrados na eliminação de compostos organoclorados (AOX) dos efluentes (Mounteer et al., 1995).

Os branqueamentos multiestágios convencionais utilizam agentes de cloro. Porém, devido ao impacto ambiental causado pelos compostos formados com estes agentes, há uma tendência crescente no sentido de substituí-los, pelo menos parcialmente, por outros compostos que causem um menor impacto ambiental. (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP, 1993).

Diante deste fato, a tecnologia de branqueamento de polpa tem vivido momentos de grande turbulência nos últimos dez anos. Porém, os processos convencionais de branqueamento com reagentes clorados são dominantes e deverão ainda manter sua hegemonia por algum tempo, especialmente na América do Norte e no Japão (Colodette et al., 1994).

Na América do Norte, a maioria das fábricas tem optado pela produção de polpa ECF porque o capital de investimento necessário para

adequação da fábrica atual para TCF é muito alto e não apresenta benefícios ambientais significativos (Ford, 1995).

O direcionamento das pesquisas para alcançar os parâmetros de qualidade exigidos é o de colocar à disposição do mercado tecnologias técnico-economicamente viáveis sem, contudo, comprometer a qualidade do produto final (Silva et al., 1996).

Segundo Ford (1995), a América do Norte transformou 42 linhas de branqueamento standard em ECF. No Canadá, 60% da produção é ECF (31 linhas de branqueamento) e nos Estados Unidos da América 30% é ECF (49 linhas de branqueamento).

As mudanças de seqüências de branqueamento trazem, como consequência, a questão do fechamento do circuito de branqueamento como forma de eliminar o impacto ambiental da indústria produtora de celulose branqueada.

Segundo Poyry (1995), no desenvolvimento de tecnologia TEF (total effluent free) não se deve esquecer do dióxido de cloro devido à sua alta seletividade na deslignificação da polpa celulósica.

Seqüências de branqueamento TCF são tecnologias estabelecidas nos países nórdicos. A América do Norte ainda defende o branqueamento com dióxido de cloro, enquanto que as indústrias nórdicas pretendem fechar o circuito de branqueamento com o processo TCF (Eklund, 1995).

Segundo Ford (1995), seqüências ECF são mais fáceis de fechar o circuito do que seqüências TCF. Fechamento de circuito do processo TCF são similares ao ECF com o BFR (bleach filtrate recycle). Em seqüências TCF são necessários equipamentos adicionais para retirar metais de transição dos estágios de peróxido.

Empresas que já possuem o dióxido de cloro em suas instalações tem facilidade de modificar sua planta para ECF, porém para TCF é mais difícil

devido ao alto custo de investimento do processo TCF e devido ao prejuízo de desativar uma planta de dióxido de cloro.

Um aspecto interessante, quando se compara os sistemas de branqueamento ECF e TCF, é a quantidade de energia necessária para produção dos produtos químicos para o branqueamento. A seqüência TCF necessita menor quantidade de energia para produção de todos os produtos químicos de branqueamento do que a seqüência ECF (Leite, 1995).

Para tomada de decisão entre ECF e TCF busca-se compatibilizar: qualidade ambiental (principalmente AOX); aceitação do mercado consumidor; custo operacional; capital de investimento; possibilidade de fechamento de circuito; e qualidade final da polpa (viscosidade; alvura; testes físico-mecânicos e reversão de alvura).

Segundo Shackford et al. (1993), a seleção de seqüências TCF é estritamente dependente das características da polpa e do licor de entrada e das características finais do produto que se deseja; entretanto, está claro que o uso de reagentes sem cloro requer baixo teor de lignina na entrada do branqueamento quando comparado com seqüências ECF ou convencionais. Além destes pontos, deve-se avaliar cuidadosamente a limpeza da polpa que entra no branqueamento uma vez que os reagentes utilizados em seqüências TCF são menos eficientes para remoção de contaminantes e rejeitos.

Desde o início dos anos 70, o volume médio de efluente lançado por tonelada de polpa produzida pela indústria de polpa kraft branqueada decresceu de 25 a 30% (Chandra, 1993). Ao mesmo tempo a qualidade dos efluentes tem melhorado devido ao esforço da indústria em minimizar os impactos ambientais de seus processos de produção (Korhonen, 1993).

Quando adotada a seqüência ECF, as reduções observadas em demanda química de oxigênio (DQO) e cor do efluente são da ordem de 20 a 30% e 50 a 80%, respectivamente. Não são observadas reduções de demanda

bioquímica de oxigênio (DBO) quando o grau de substituição de dióxido é aumentado de 60 para 100% (ECF) (Lima et al., 1995).

Mesmo sabendo-se que o branqueamento com 100% de dióxido de cloro emite uma baixa quantidade de AOX e não provoca efeitos nocivos ao meio ambiente, o consumidor em alguns países, particularmente a Alemanha, demanda produtos de papéis branqueados sem qualquer tipo de produtos químicos contendo cloro (Ljungkvist, 1994).

Numerosos trabalhos têm sido apresentados sobre ambos tipos de branqueamento: em alto nível de substituição de dióxido de cloro e branqueamento ECF de polpa de eucalipto (Basta et al., 1996).

Comparações entre os efluentes das seqüências ECF e TCF (escala de laboratório) indicam não haver diferenças entre DBO, DQO e TOC; baixos e similares valores de AOX, EOX e clorofenóis; e uma maior toxicidade no TCF (Doria et al. citados por Lima et al., 1995).

Com a adoção do processo ECF, a emissão de AOX passa de aproximadamente 2,5 kg/t para próximo do patamar de 0,3-0,4 kg/t, porém a exigência do EPA (Environmental Protection Agency) é emissão de AOX menor que 0,156 kg/t (Ford, 1995).

O principal desafio envolvido na mudança de seqüências de branqueamento de polpa celulósica está em compatibilizar a eficiência do processo de branqueamento, qualidade final da polpa e custos de produção.

Fuhrmann et al. (1997) afirmam que na otimização de novas seqüências de branqueamento é vital compreender o que acontece com os componentes da polpa celulósica durante os diferentes estágios de branqueamento e como isto afeta o resultado final.

O setor papelheiro reconhece de longa data que as características da matéria-prima fibrosa são importantes não apenas os aspectos econômicos relacionados ao processo de polpação, mas também nas propriedades finais do papel. A literatura mostra desde da década de 60 avaliações das relações

entre número, dimensões e resistência das fibras, densidade da madeira e sua composição química, todos relacionando-se com as propriedades físicas do papel (Cláudio-da-Silva Jr, 1981).

Devido à correlação direta entre qualidade da fibra e características físico-mecânicas do papel, faz-se necessário a avaliação das propriedades da celulose após diferentes seqüências de branqueamento, pois cada seqüência afeta de forma diferenciada a qualidade da polpa.

Na avaliação da qualidade da polpa branqueada deve ser considerado que além das características intrínsecas da madeira, o processo de polpação e de branqueamento também apresentam importância relevante na determinação da qualidade e das características do papel.

2.1 Branqueamento

A celulose pura é branca, porém a polpa celulósica obtida após o cozimento da madeira é colorida devido à presença de lignina modificada e a menores proporções de extrativos, materiais degradados e íons metálicos. De acordo com este fato, evidencia-se a importância de se branquear a polpa celulósica, modificando quimicamente, a fim de reduzir as características de absorção de luz ou oxidando-os, reduzindo-os ou hidrolisando-os para tornarem-se solúveis em soluções aquosas, sendo assim removidos (ABTCP, 1993).

O branqueamento com remoção dos materiais coloridos normalmente é feito em vários estágios, cada um consistindo da mistura da polpa com os reagentes químicos, da permanência da mistura em reatores adequados e da lavagem da polpa após a reação, a fim de se remover as substâncias solubilizadas (ABTCP, 1993).

Durante o branqueamento de uma polpa celulósica obtida pelo processo sulfato, 45 a 90 kg de material orgânico são dissolvidos por tonelada de polpa produzida. Deste material, 75 a 90% provém, em um sistema convencional, dos dois primeiros estágios do branqueamento (cloração e extração alcalina) e o restante, dos estágios subsequentes (Earl & Reeve, 1991 citados por ABTCP, 1993).

O cloro ligado covalentemente recebe comumente a denominação de cloro ligado organicamente. Com branqueamentos convencionais são produzidos, em média, 5 kg de cloro ligados organicamente por tonelada de polpa celulósica branqueada. Considerando-se uma produção mundial de polpa celulósica branqueada de 50 milhões de toneladas, são lançados anualmente cerca de 250 mil toneladas de cloro ligados organicamente (Earl & Reeve, 1991 citados por ABTCP, 1993).

Muitas alternativas têm sido estudadas para substituir parcial ou totalmente os reagentes a base de cloro das plantas de branqueamento. Esforços têm sido concentrados principalmente na remoção do cloro molecular uma vez que tem-se comprovado que a formação de compostos organoclorados (AOX, EOX) é linearmente proporcional ao consumo de cloro, que por sua vez é proporcional ao número kappa da polpa marrom. (Kringstad et al., 1988 citado por Mounteer et al., 1992).

O método mais comumente empregado para reduzir o uso de cloro molecular em seqüências de branqueamento é certamente a substituição do cloro por dióxido de cloro no primeiro estágio (Reeve & Weishar, 1996; Liebergott et al., 1990; Axegard, 1986 citados por Mounteer et al, 1992).

De acordo com as afirmações anteriores as seqüências ECF mais utilizadas pelas grandes indústrias americanas são D-Eop-D (Champion); D-Eop-D-E-D (Avenor); D-Eop-D-Ep-D (Boise Cascade) (Ford, 1995).

Uma solução efetiva para os problemas de dioxina e outras substâncias tóxicas bioacumulativas nos efluentes da indústria é iniciar

seqüências de branqueamento com alto grau de substituição de dióxido de cloro. Os riscos ambientais de organoclorado são insignificantes em branqueamento de fábricas com dióxido de cloro e que possuem tratamento secundário de efluentes (Swann, 1994).

Outras alternativas propostas para reduzir ou eliminar reagentes contendo cloro de seqüências de branqueamento se baseiam ou na redução do número kappa tanto quanto possível antes do branqueamento ou no uso de reagentes de branqueamento menos convencionais. Tais alternativas incluem a deslignificação prolongada (cozimento modificado), a pré-deslignificação com oxigênio a média ou alta consistência, entre outros (Mounteer et al., 1992).

No processo de branqueamento com cloro, uma porção significativa do cloro combina diretamente com a lignina, a qual é um composto aromático. A lignina tem átomos arranjados em anéis, e átomos de cloro podem vir a atacar estes anéis. O efeito do dióxido de cloro, por outro lado, é completamente diferente. Ao invés de combinar com anéis aromáticos, ele os quebra em pedaços. Em conseqüência, a geração de organoclorados decresce rapidamente com o aumento da substituição do dióxido de cloro (Swann, 1994).

O aumento do nível de substituição de cloro por dióxido de cloro resulta em menores níveis de geração de AOX, além de indicarem menores eficiências de deslignificação com o aumento dessa substituição. Maiores níveis de substituição levam à redução do “múltiplo de cloro” e aumento do “fator kappa” na seqüência. A redução do “múltiplo de cloro” (concentração real de cloro elementar) foi a causa apontada para as menores geração de AOX e eficiência de cloro elementar (Carneiro et al., 1995).

Menores valores de número kappa das polpas na entrada do branqueamento foram mais importantes para a geração de AOX que os níveis de cloro residual nas soluções de dióxido de cloro. Os resultados obtidos confirmam os efeitos benéficos do pré-branqueamento, mesmo quando níveis de substituição real de 50% foram considerados (Carneiro et al., 1995).

Enquanto a indústria de papel e celulose procura alternativas para os agentes branqueadores à base de cloro, uma atenção crescente está sendo focalizada no uso de agentes à base de oxigênio (oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio). Não somente estes produtos químicos não produzem matérias orgânicas cloradas no efluente do branqueamento, como este efluente está isento de componentes corrosivos e pode ser completamente reciclado no sistema químico de recuperação da fábrica (Byrd Jr. et al., 1993).

Atualmente o mercado para polpas TCF está se desenvolvendo em passos rápidos e, por consequência, a demanda de peróxido de hidrogênio para branqueamento de polpa tem aumentado significativamente. Grande parte da polpa TCF hoje produzida no mundo é branqueada com oxigênio e peróxido. (Pereira et al., 1995).

A partir do ano de 1996 a pressão ambiental para produção de polpas TCF reduziu significativamente, sendo considerado que a qualidade ambiental do filtrado da polpa ECF já é suficiente para a redução dos níveis de AOX.

Com a atual tecnologia de branqueamento, a obtenção de polpa branqueada de alvura 90%ISO utilizando somente oxigênio e peróxido de hidrogênio é possível, mas de elevado custo. Um dos principais fatores que encarecem o processo é a relativa baixa eficiência de branqueamento do peróxido, o que resulta na demanda de altas cargas deste produto para branquear a polpa a altas alvuras (Colodette et al., 1993 citados por Pereira et al., 1995).

A eliminação do uso de compostos clorados das plantas de branqueamento torna possível a recuperação da maior parte ou até da totalidade dos efluentes da planta de branqueamento sem maiores restrições à infra-estrutura fabril existente. O aumento da capacidade da caldeira de recuperação é uma necessidade típica que é viável técnica e economicamente (Shackford et al., 1993).

Durante a fabricação da celulose branqueada pelos processos que utilizam cloro, hipoclorito ou dióxido de cloro ocorre a formação de pequenas quantidades de organoclorados, que são removidos do processo através do efluente. Opções sugeridas na literatura em termos de tecnologia podem ser: redução do número kappa seja no cozimento ou no pré-branqueamento com oxigênio; melhorar a lavagem da polpa; modificações no estágio de cloração culminando num processo ECF ou TCF; modificações na extração alcalina, introduzindo o oxigênio e o peróxido de hidrogênio e aumentando a temperatura do estágio de 60 para 90°C; otimização dos demais estágios de branqueamento; neutralização do efluente, capaz em reduzir de 30 a 50% do AOX, e outros. (Oliveira Filho et al., 1993).

2.1.1 Pré-deslignificação com oxigênio

Nos últimos anos, o uso de oxigênio nas plantas de branqueamento de celulose se tornou uma realidade. Isto devido às inúmeras vantagens apresentadas por esta tecnologia e, principalmente, por ser um processo econômico e ambientalmente viável. O oxigênio pode ser usado no pré-branqueamento, em estágios de extração alcalina, ou mesmo em conjunto com o peróxido de hidrogênio, melhorando, significativamente, a eficiência do processo (Barna et al., 1997).

Há, mundialmente, uma crescente tendência de reduzir ou eliminar reagentes à base de cloro das plantas de branqueamento devido às demandas do mercado e às legislações ambientais. Duas alternativas importantes que possibilitam produzir polpa branqueada de alta alvura com substancial redução ou eliminação do cloro molecular de seqüências de branqueamento são o cozimento da madeira até baixos números kappa e a eficiente deslignificação

com oxigênio de polpa resultante deste cozimento. Etapas complementares são tratamentos ácido ou de quelação após a deslignificação com oxigênio e branqueamento com reagentes livre de cloro, tais como ozônio e peróxido (Colodette et al., 1993).

Miller et al. (1993) afirmam que em termos econômicos, a melhor maneira de se reduzir o número kappa antes do processo de branqueamento é através da deslignificação com oxigênio em média consistência.

A deslignificação convencional com oxigênio é, normalmente, projetada para reduzir o número kappa da polpa entre 30 a 50%, sendo 35% típico para madeiras de folhosas e 45% típico para madeira de coníferas (Colodette et al, 1995).

Devido à limitada redução de número kappa (30-40% para fibra curta e 40-50% para fibra longa), mudanças têm sido realizadas para aumentar a eficiência do pré-branqueamento com oxigênio. Dentre as principais mudanças, destacam-se o uso de sistemas de lavagem mais eficientes, o uso de pré-tratamentos da polpa para a remoção de metais, o uso de aditivos protetores de viscosidade, a ativação da lignina entre estágios e o processo em dois estágios que, potencialmente, permite atingir até 60% de deslignificação apenas com a mistura de mais oxigênio à polpa entre os dois estágios (Happamaki et al., 1994).

Fuhrmann et al. (1997) observaram que o processo de pré-deslignificação com oxigênio em duplo estágio faz com que a lignina seja mais facilmente removida nos estágios subsequentes de branqueamento.

Segundo Iijima et al. (1997), a eficiência da deslignificação não é dependente unicamente do nível de DQO, mas também do caráter de material orgânico dissolvido no filtrado. A cinética de deslignificação com oxigênio depende mais do pH do que a quantidade de álcali residual durante a reação.

A adição de metanol ou etanol na etapa de pré-branqueamento com oxigênio à média consistência de polpa kraft de eucalipto permite reduções do

número kappa muito acima de 40% porque estes aditivos possibilitam a realização da deslignificação a temperaturas acima de 100°C (Colodette et al., 1993).

Fuhrmann et al (1997) observaram que polpas de coníferas pré-deslignificadas com oxigênio em duplo estágio, quando submetidas a branqueamento TCF apresentaram maior facilidade de obtenção de alvura que polpas pré-deslignificadas em estágio único com oxigênio, considerando-se a mesma carga de oxigênio aplicada. Estes autores concluem ainda que para o branqueamento TCF, quanto mais intensiva for a pré-deslignificação, o menor consumo de químicos no branqueamento será obtido tornando a seqüência mais interessante do ponto de vista econômico.

Em fábricas já instaladas, com capacidade limitada de recuperação, os processos de deslignificação intensiva com oxigênio podem vir a ser uma alternativa aos processos de cozimento modificados. Já é fato reconhecido e demonstrado que a deslignificação com oxigênio em meio alcalino remove a lignina da polpa mais seletivamente que processos de cozimento (Kleppe, 1970 e 1978 citado por Colodette, 1995). Isto ocorre em razão do oxigênio oxidar as unidades terminais dos carboidratos, assim prevenindo as reações de despolimerização terminal que causam perda de rendimento durante a polpação alcalina da madeira (Colodette, 1995). Sendo possível atingir um mesmo número kappa na entrada do branqueamento com a combinação de maior número kappa no cozimento e deslignificação intensiva na pré-deslignificação, a única preocupação é com o teor de rejeitos que pode ser gerado no cozimento com maior número kappa (19 a 20).

2.1.2 Dióxido de cloro

A substituição do cloro elementar por dióxido de cloro é considerada como a alternativa que apresenta maior viabilidade para transformação de seqüências convencionais em seqüências ECF (Mounteer et al., 1992; Swann, 1994).

Há várias razões para se adotar a substituição de cloro po dióxido de cloro, as principais são: menor consumo de químicos do branqueamento, menores custos do branqueamento, melhoria da qualidade do efluente e redução da formação de compostos organoclorados (Pryke, 1989).

Swann (1994) mostra que o dióxido de cloro atua sobre a lignina fragmentando os anéis aromáticos e por esta razão a geração de organoclorados decresce rapidamente com o aumento da substituição de dióxido de cloro.

De acordo com Stinchfield et al. (1995) o teor de AOX reduz significativamente com a retirada do cloro elementar da planta de branqueamento, mas não reduz abaixo de 0,5 kg/t, mesmo com a substituição completa do dióxido de cloro por cloro.

Segundo Gunnarsson et al., durante o branqueamento com dióxido de cloro da polpa kraft pré-branqueada com oxigênio, somente pequenas quantidades de compostos organoclorados são formados quando comparado ao branqueamento com cloro. Estes compostos clorados são distribuídos entre a polpa e o processo (efluente). A quantidade de compostos clorados podem ser medidos como cloro orgânico (OCI) na polpa e halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX) no filtrado. Tentativas são realizadas para fechamento da planta de branqueamento no sentido de eliminar a descarga de compostos organoclorados no efluente. A formação de materiais organoclorados na polpa

é aumentada pela presença de cloreto sob certas condições e é reduzida apenas pelo uso de alto pH final (aproximadamente 4).

Combinações de dióxido de cloro (D) e ozônio (Z) têm sido investigadas para redução do custo de químicos do branqueamento e formação de AOX no branqueamento ECF de polpas kraft (Chirat et al., 1997).

2.1.3 Extração oxidativa

No estágio de extração alcalina, normalmente, são acrescentados oxigênio e peróxido de hidrogênio para aumentar sua eficiência, sendo a denominação do estágio Eop. Para se conseguir a melhor performance possível, são realizados estudos de otimização, que dependerá da seqüência e do tipo de polpa adotada. Na seqüência D-Eop-D-E-D pode-se observar que com a adição de até 0,5% de peróxido de hidrogênio há um incremento na alvura, a partir do qual não há ganho significativo. O uso de peróxido a 90°C melhora a limpeza final da polpa, medida como sujidade. O uso de sulfato de magnésio até 0,2% auxilia na preservação da viscosidade, a partir do qual não há vantagem adicional (Santos et al., 1997).

A intensificação dos estágios de extração oxidativa permite obter efeitos adicionais de deslignificação e branqueamento. Estes efeitos permitem redução significativa no fator-kappa do primeiro estágio do branqueamento (Santos & Santos, 1997).

A aplicação de sulfato de magnésio e de peróxido de hidrogênio concentrado levou a ganhos significativos tanto em termos de qualidade da celulose como de redução do custo total do estágio Eop.

Grande número de instalações em escala comercial provou que a melhoria do estágio Eo com peróxido de hidrogênio (Eop) é vantajoso com respeito à economia do branqueamento e melhoria da polpa (Helmling et al., 1989).

Devido ao alto teor de metais na polpa kraft não branqueada, o estágio Eop não é eficiente como primeiro estágio de branqueamento da polpa kraft, sendo necessário um estágio anterior adicional para eliminar os metais pesados. Para branquear sem cloro, a tecnologia Eop terá que ser combinada com novas tecnologias como por exemplo “cozimento estendido” e pré-deslignificação com oxigênio (Helmling et al., 1989).

O peróxido de hidrogênio no estágio Eo pode ser usado para reduzir o consumo de químicos do branqueamento nos estágios subseqüentes. De acordo com este fato pode-se reduzir o hipoclorito após o estágio Eop por razões econômicas, para melhoria das resistências da polpa ou para satisfazer restrições ambientais (Helmling et al., 1989).

2.1.4 Ozônio

A tecnologia de branqueamento de polpa celulósica utilizando-se ozônio tem se mostrado potencial para produção de polpa branqueada sem uso de compostos clorados; intensivos trabalhos de investigação em laboratório e planta piloto têm sido desenvolvidos nos últimos 30 anos (Shackford et al., 1993).

O interesse pelo ozônio tem crescido a partir de 1990 com a pressão ambiental para eliminação do cloro como agente de branqueamento (Dence & Reeve, 1996).

O ozônio é um agente deslignificante e branqueador efetivo para polpas kraft. O uso do ozônio combinado com outros agentes branqueadores como oxigênio, peróxido e dióxido de cloro é possível obter polpa branqueada a 88-90%ISSO de alvura (Liebergott & Van Lierop, 1992).

Pesquisas crescentes e esforços de desenvolvimento estão sendo dirigidos para o uso do ozônio como agente de deslignificação e

branqueamento. O ozônio, possuindo características de deslignificação e branqueamento, e não produzindo materiais orgânicos clorados, se torna um candidato muito atraente para substituir os agentes branqueadores à base de cloro. Além disso, o ozônio produz efluentes isentos de componentes corrosivos, podendo ter um papel importante no desenvolvimento de processos de branqueamento fechados. (Byrd Jr. et al., 1993).

As instalações que utilizarão o ozônio nas seqüências de branqueamento serão, em grande parte, não integradas, ou seja, o efluente terá como destino a planta de tratamento de efluentes. Mesmo com este conceito, reduções drásticas e até mesmo eliminação de compostos organoclorados no efluente deverá ser atingida (Shackford et al., 1993).

O ozônio é um oxidante forte e altamente específico. Entretanto possui a tendência de se decompor em água, gerando, dentre outras, espécies oxidantes mais reativas e altamente não seletivas (Silva et al., 1996). Devido a este fato, Vidal et al. (1997/98) afirmam que é necessário um tratamento ácido antes e durante a etapa de ozonização para retirada de metais e para melhorar a seletividade do processo.

O ozônio é um gás extremamente reativo e oxida qualquer sólido orgânico que encontra. Contaminantes na água que está em contato com a polpa durante o processo de branqueamento consomem ozônio. Diante destes fatos, a lavagem da polpa se torna um parâmetro crítico uma vez que o ozônio irá oxidar os sólidos que entram junto com a polpa neste estágio levando a uma redução do poder de oxidação implicando em maior necessidade de aplicação de ozônio (Shackford et al., 1993).

Vários estudos demonstraram que, embora o ozônio seja perfeitamente capaz de deslignificar, branquear e propiciar alvura às polpas kraft, ele tende a degradar a parte de carboidratos mais que os outros agentes. Procter citado por Byrd (1993), aplicou o gás ozônio sobre polpas de alto número kappa e constatou que, embora algumas propriedades de resistência

melhorassem, houve uma redução significativa na resistência ao rasgo, viscosidade e rendimento.

Segundo Silva et al. (1996), o ataque da lignina pelo ozônio envolve, principalmente, reações de oxidação de estruturas aromáticas e olefínicas; estas reações são iniciadas por ataque eletrofílico ao substrato.

A eficiência de deslignificação com ozônio é maior em polpas kraft pré-deslignificadas com oxigênio que em polpas kraft (Colodette, 1995).

O ozônio apresenta uma menor seletividade pela lignina quando comparado com o cloro e o dióxido de cloro; desta forma a carga de ozônio aplicada no branqueamento não deve ser elevada (Dence & Reeve, 1996). Ainda segundo estes autores o ozônio em si apresenta uma reatividade em relação a lignina de cerca de 10^6 vezes maior do que com os carboidratos, mas os produtos originados desta reação reagem mais rapidamente com os carboidratos.

O ozônio e os radicais formados sob condições de ozonização desfavoráveis reagem não apenas com a lignina mas também com carboidratos. As reações com carboidratos levam à redução da viscosidade e perda de resistências físico-mecânicas. A degradação do ozônio e formação indesejável de grupos hidroxilas ($\text{HO}^\cdot$) e perhidroxilas ($\text{HOO}^\cdot$) são influenciadas pelo pH, temperatura e presença de metais pesados (Furhmann et al., 1997).

Segundo Shackford et al. (1993), o pH da polpa na entrada do estágio com ozônio é a variável mais importante para a produção de polpa branqueada de alta qualidade; o pH ótimo para este estágio deve estar entre 2 e 3. Ainda segundo estes autores a temperatura também apresenta grande influência sobre o estágio com ozônio, sendo que o aumento da temperatura implica em aumento do consumo de ozônio e que em termos ideais o estágio deveria ser conduzido a temperatura ambiente ($\pm 20^\circ\text{C}$).

Segundo Sreeram et al. (1994) o branqueamento com ozônio a pH entre 2 e 3 com baixa temperatura oferece a melhor deslignificação com alta redução de número kappa e alta seletividade.

O controle de temperatura do estágio de ozonização em escala industrial é um fator de fundamental importância para o balanço de energia da planta, especialmente se na seqüência de branqueamento houverem estágios a altas temperaturas (Shackford et al., 1993).

Como todo agente oxidante forte, o ozônio reage com quase todos os compostos orgânicos, mostrando preferência particular por aqueles que contêm dupla ligação carbono-carbono. No caso da lignina entretanto, o ozônio ataca as duplas ligações da cadeia lateral e dos núcleos aromáticos (Furhmann et al., 1997).

O ozônio reage com os carboidratos basicamente da mesma maneira que o oxigênio, causando quebra das ligações glicosídicas e oxidando grupos álcool para carbonilas e terminais aldeídicos para grupos carboxílicos. (Furhmann et al., 1997).

Liebergott et al. (1991) citados por Silva et al. (1996) avaliaram a influência do número kappa inicial da polpa na eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio. Estes autores, estudando polpas kraft e kraft-O de coníferas e folhosas, verificaram maior eficiência e seletividade para as polpas inicialmente tratadas com oxigênio, ou seja, as que possuíam menores números kappa.

Fuhrmann et al. (1997) discutindo a seletividade do ozônio no branqueamento de polpas celulósicas mostram que, para polpas pré-deslignificadas com oxigênio a seletividade do ozônio é maior; esta observação pode ter como possível explicação o fato de que os radicais formados a partir da reação do ozônio com a lignina podem ser diminuídos pela redução do número de grupos fenólicos na molécula de lignina através, por exemplo, da deslignificação com oxigênio.

Estudos têm mostrado que o ozônio é mais eficiente e seletivo quando aplicados nos últimos estágios do que nos primeiros estágios de uma planta de branqueamento. Quando uma polpa é tratada com dióxido de cloro e/ou peróxido de hidrogênio antes do ozônio, a fração de lignina, facilmente extraível e altamente reativa (lignina fenólica), é removida, tornando o ozônio mais eficiente e seletivo (Silva et al, 1998).

2.1.5 Peróxido de Hidrogênio

A utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento convencional de polpas químicas sempre foi limitada a pequenas dosagens nas extrações alcalinas ou no último estágio de seqüências convencionais de branqueamento (Andrews citado por Pereira et al, 1995).

Com o aumento da demanda para polpas ECF, o uso de peróxido se tornou essencial na extração alcalina para possibilitar a obtenção de polpas com alta alvura. No que diz respeito a polpas TCF, o peróxido de hidrogênio é um reagente essencial a este processo de branqueamento. Grande parte hoje da polpa TCF produzida no mundo é branqueada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (Albert, 1994).

De acordo com Walsh (1991) o peróxido de hidrogênio pode funcionar como substituto do hipoclorito no branqueamento de polpa química.

Segundo Santos & Santos (1997) o peróxido de hidrogênio tem se mostrado um reagente químico efetivo para redução do consumo de dióxido de cloro no branqueamento, tanto em estágios de peroxidação quanto em estágios de extração oxidativa. Em fábricas com capacidade limitada de geração de dióxido de cloro para produção contínua de celulose ECF, o uso de peróxido de hidrogênio em seqüência de branqueamento com baixo fator kappa pode evitar

investimentos em relação ao aumento da capacidade da planta de dióxido de cloro, dependendo da seqüência de branqueamento utilizada.

Furhmann et al. (1997), mostram em pesquisas com branqueamento TCF de polpas de fibra longa que um estágio de peroxidação após a deslignificação com oxigênio tem um grande impacto sobre o desenvolvimento da alvura tornando a seqüência PZEP mais eficiente que a seqüência ZEPP.

Gellerstedt et al. (1997) acredita que é possível branquear polpas com peróxido de hidrogênio a altas alvuras, porém com grande quantidade de lignina residual. No estágio com peróxido, a lignina dissolvida é acompanhada por uma extensiva remoção de grupos cromóforos. Grupos fenólicos são degradados tanto em estágios com oxigênio quanto com peróxido e sua degradação é acompanhada por um aumento na quantidade de grupos carboxílicos.

A alvura depende linearmente e quadraticamente da temperatura e da carga de peróxido de hidrogênio. Há uma interação negativa entre estas duas variáveis. A alvura aumenta com a temperatura e com a dosagem de peróxido. Porém para altas cargas de peróxido, a alvura é menos afetada pela temperatura (Vidal et al., 1989).

Segundo Fletcher et al (1997), o manganês na polpa consome peróxido de hidrogênio, portanto este metal deve ser minimizado para obter polpa de melhor qualidade e custo aceitável. O teor de manganês também tem forte impacto negativo sobre as características da polpa final. Para que seja retirado este metal do processo, faz-se necessário uma etapa de quelação. Tanto EDTA quanto DTPA tem performance satisfatória para a retirada do manganês do processo.

Basta et al. (1991) citados por Santos & Santos (1997) reportaram que o perfil de metais de transição na polpa, principalmente manganês e ferro, prejudicam estágios com peróxido de hidrogênio devido aos radicais formados pela decomposição deste reagente que atacam os carboidratos, indicando que

redução nos teores de metais pode ser obtida através de tratamentos ácidos ou com agentes complexantes, no caso quelantes. Estes autores reportaram também que os metais alcalinos terrosos, como magnésio e cálcio, provavelmente associados com carboidratos das fibras de celulose, podem de alguma forma proteger estes carboidratos da ação dos radicais de peróxido de hidrogênio formados pela sua decomposição, promovendo a ação destes radicais sobre a lignina, ou seja, intensificando a deslignificação e reduzindo as perdas de qualidade da celulose.

O sucesso da aplicação de peróxido no estágio de branqueamento de polpas kraft depende da etapa de quelação para remoção de íons metálicos que interferem no branqueamento com peróxido, e o cuidadoso controle das condições do estágio para prevenir perda de viscosidade (Lierop et al., 1994).

O tempo de retenção do estágio de peroxidação pode ser reduzido significativamente se o estágio funcionar a altas temperatura e pressão. Entretanto, a polpa sofrerá uma perda de viscosidade. (Fletcher et al., 1997).

O uso de estágio pressurizado com peróxido de hidrogênio, conjugando pressão e temperatura mais elevadas, permite intensificar os efeitos do peróxido de hidrogênio para o branqueamento de folhosas ou coníferas para alta alvura, com menores tempos de retenção e dosagem de reagente que o estágio atmosférico (Santos & Santos, 1997).

2.2 Qualidade da polpa branqueada e resistências físico mecânicas

Em pesquisa visando avaliação de seqüências de branqueamento TCF, Colodette et al. (1994) observaram que as viscosidades das polpas de eucalipto branqueadas pelos processos TCF foram inferiores à da polpa branqueada pela seqüência convencional D-Eop-D. Entretanto, existe muita controvérsia quanto à validade da viscosidade como um indicador das

propriedades físico-mecânicas da polpa. As polpas branqueadas por processos TCF apresentaram, em amostras de polpas não refinadas, valores de módulo de elasticidade, índice de tração e índice de estouro superiores aos da polpa branqueada pela seqüência D-Eop-D, e menores valores de índice de rasgo. Os menores valores de resistência ao rasgo desta polpa pode ser explicado pelas suas menores viscosidades.

Segundo Colodette et al. (1994), a polpa de eucalipto branqueada pela seqüência QP(ZE)P (viscosidade de 12,1 cP e índice de rasgo de 10,0 mN.m²/g) apresentou índice de rasgo muito próximo ao da polpa branqueada pela seqüência convencional D-Eop-D (viscosidade de 20,3 cP e índice de rasgo de 10,6 mN.m²/g). 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 (8,5 mN.m²/g). 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.

Para uma mesma polpa, as seqüências de branqueamento ODEopD e OaP(Eop)PP produziram comportamentos diferentes durante o refino. Embora a resistência à tração se desenvolvesse da mesma maneira para as duas seqüências, a resistência ao rasgo foi menor para a polpa tratada com peróxido ácido, em concordância com o que já foi demonstrado para outras polpas branqueadas com seqüências livres de cloro (Poppius et al., 1989; Lima et al., 1990, citados por Mounteer, 1994). A menor resistência ao rasgo reflete a maior degradação da celulose na seqüência livre de cloro.

De acordo com Vidal et al. (1997/98) é viável a realização de uma seqüência TCF com polpa kraft de eucalipto de qualidade igual a uma polpa ECF.

Propriedades da polpa proveniente da seqüência de branqueamento OZED são tão boas quanto para as seqüências convencionais como CEDED

ou O(DC)ED. Os custos dos químicos do branqueamento poderão ser menores para OZED que para as seqüências convencionais (Nutt et al., 1993).

A seqüência de branqueamento OZ(Eo)D produz polpa de fibra longa com resistências similares a polpas de fibra longa com seqüências convencionais. Os custos desta seqüência de branqueamento são significativamente inferiores aos das seqüências convencionais (Gottlieb et al., 1994).

O rendimento da polpa proveniente do branqueamento TCF com ozônio foi 1% menor que o branqueamento ECF. A polpa TCF com ozônio requer maior energia de refino e apresenta maior bulk que a polpa ECF. O índice de rasgo da polpa de fibra curta a índice de tração de 50 Nm/g da polpa TCF com ozônio foi quase igual à polpa ECF (Rautonen et al., 1996).

Num estudo de Soteland, citado por Byrd et al. (1993), sobre branqueamento de polpa kraft, a aplicação de 2% de ozônio produziu uma alvura final alta, mas sofreu uma redução significativa na viscosidade. A resistência à tração foi igual às polpas branqueadas convencionalmente, mas a resistência ao rasgo foi menor.

Rutkowski e Sjobinski, citados por Byrd et al. (1993), observaram que o branqueamento multiestágio com ozônio, seguido de dióxido de cloro, resultava em polpas com bom rendimento, alto grau de alvura e boas propriedades mecânicas.

Liebergott et al., citados por Byrd et al. (1993), desenvolveram duas seqüências de branqueamento usando oxigênio, ozônio, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio e hidrossulfito de sódio que produziram polpas de alta alvura com as mesmas propriedades de resistência como para uma seqüência CEDED. A seqüência OZEP foi apresentada por du Plooy e Male para branquear a polpa kraft de eucalipto com a mesma alvura e resistência que uma seqüência ODED.

Vários estudos têm mostrado que polpas ECF produzidas a partir de seqüências de branqueamento com ozônio apresentam propriedades de resistências inferiores às outras polpas ECF (Furhmann et al., 1997).

A utilização de ozônio em seqüências de branqueamento TCF pode aumentar a alvura da polpa a mais de 89%ISO, reduzir reversão de alvura e reduzir o consumo de peróxido de hidrogênio. A consistência da polpa do estágio Z e a carga de ozônio afetam grandemente as propriedades físicas da polpa (Mokfienski et al., 1994).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Para realização deste trabalho utilizou-se celulose industrial kraft-antraquinona não branqueada de eucalipto.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização da polpa não branqueada

Na polpa não branqueada determinou-se número kappa, alvura (%ISO), viscosidade (cP) e metais (ppm) - (ferro, manganês e cobre).

3.2.1.1 Número kappa

O número kappa foi determinado de acordo com a norma TAPPI T236 cm-85.

3.2.1.2 Viscosidade

A viscosidade foi determinada de acordo com a norma TAPPI T230 om-94.

3.2.1.3 Alvura

A alvura da polpa celulósica foi determinada seguindo os procedimentos descritos no método TAPPI T525.

3.2.1.4 Metais

Esta análise seguiu os procedimentos dos métodos TAPPI T241 cm-83, T242 cm-83, e T243 cm-83.

3.2.2 Branqueamento da Celulose

A celulose foi branqueada, em escala laboratorial, por duas seqüências de branqueamento convencional (C-Eop-H-P; O-C/D-Eop-D) como referência; três seqüências de branqueamento ECF (D-Eop-D; O-D-Eop-D; OO-D-Eop-D); uma seqüência de branqueamento Z-ECF (OO-A-Eop-ZE-D); e uma seqüência TCF (OO-A-Eop-ZQ-Pht);

Para as seqüências ECF e TCF as condições de branqueamento foram ajustadas visando a obtenção de polpas com alvura de $90 \pm 1\%$ ISO.

Na tabela a seguir encontram-se os símbolos representativos de cada estágio de branqueamento.

Tabela 1. Símbolos de cada estágio de branqueamento

Estágio	Símbolo	Reagente
Cloração	C	Cloro
Cloração-dioxidação	C/D	cloro e dióxido de cloro
Extração alcalina com oxigênio e peróxido	Eop	Hidróxido de sódio, oxigênio e peróxido de hidrogênio
Hipocloração	H	Hipoclorito de sódio ou de cálcio
Dioxidação	D	Dióxido de cloro
Oxigênio (pré-branqueamento)	O	Oxigênio e hidróxido de sódio
Ozonização	Z	Ozônio
Peroxidação	P	Peróxido de hidrogênio
Peroxidação a alta Temperatura	Pht	Peróxido de hidrogênio
Tratamento ácido	A	Ácido sulfúrico
Quelação	Q	EDTA

3.2.2.1 Pré-deslignificação com oxigênio

A pré-deslignificação com oxigênio foi conduzida em reator de branqueamento laboratorial Quantum, modelo Mark V.

Considerando-se que a capacidade do reator de branqueamento é de 300 g absolutamente secas (a.s.) de polpa, realizou-se para cada tratamento de pré-deslignificação, 10 bateladas visando a obtenção de aproximadamente 3.000 g de polpa pré-branqueada para realização das seqüências de branqueamento.

a. Pré-deslignificação com oxigênio em um estágio

A polpa não branqueada foi submetida a um pré-branqueamento com oxigênio em um estágio de acordo com as condições descritas na tabela 2.

Tabela 2. Pré-deslignificação com oxigênio em um estágio - condições laboratoriais.

Condições	<i>pré-deslignificação em um estágio</i>
peso a.s. total de amostra (g)	3000
Tempo (min)	60
Temperatura (°C)	100
Consistência (%)	10
Dosagens	
Hidróxido de sódio (%)	2,8
Sulfato de magnésio (%)	0,25
Oxigênio (atm)	6

b. Pré-deslignificação com oxigênio em dois estágios

A polpa não branqueada foi submetida a um pré-branqueamento com oxigênio em dois estágios de acordo com as condições descritas na tabela 3.

Pode-se observar que a diferença entre o pré-branqueamento com um e dois estágios se encontra basicamente no tempo de permanência do estágio (90 min simula dois estágios de pré-deslignificação com oxigênio) e na dosagem de soda (com duplo estágio é possível reduzir a carga de hidróxido de sódio)

Tabela 3. Pré-deslignificação com oxigênio em dois estágios - condições laboratoriais.

Condições	pré-deslignificação em dois estágios
peso a.s. total de amostra (g)	3000
Tempo (min)	90
Temperatura (°C)	100
Consistência (%)	10
Dosagens	
Hidróxido de sódio (%)	2,1
Sulfato de magnésio (%)	0,25
Oxigênio (atm)	6

3.2.2.2 Sequência de branqueamento convencional C-Eop-H-P

Tabela 4. Condições da sequência C-Eop-H-P

Condições	Estágios	C	Eop	H	P
tempo (min)		05	80	40	90
Temperatura (°C)		55	90	65	85
Consistência (%)		3,5	10	10	10
pH inicial		1,9	11,7	11,5	10,8
Dosagens					
cloro (%)		3,5	---	---	---
Hidróxido de sódio (%)		---	1,50	0,10	0,15
Oxigênio (atm/15 min)		---	2	---	---
Peróxido de hidrogênio (%)		---	0,45	---	0,40
sulfato de magnésio (%)		---	0,20	---	0,05
silicato de sódio (%)		---	---	---	1,85
Hipoclorito de sódio como cloro ativo (%)		---	---	0,80	---

3.2.2.3 Seqüência de branqueamento convencional O-C/D-Eop-D

Tabela 5. Condições da seqüência O-C/D-Eop-D

<i>Condições</i>	<i>Estágios</i>	<i>C/D</i>	<i>Eop</i>	<i>D</i>
tempo (min)		25	80	180
Temperatura (°C)		55	90	70
Consistência (%)		3,5	10	10
pH inicial		---	11,6	5,0
Dosagens				
cloro (%)		2,45	---	---
Hidróxido de sódio (%)		---	1,50	---
Oxigênio (atm/15 min)		---	2	---
Peróxido de hidrogênio (%)		---	0,45	---
sulfato de magnésio (%)		---	0,20	---
Dióxido de cloro como cloro ativo (%)		1,05	---	1,50

3.2.2.4 Seqüência de branqueamento ECF - D-Eop-D

Tabela 6. Condições da seqüência D-Eop-D

<i>Estágios</i>	<i>D</i>	<i>Eop</i>	<i>D</i>
Condições			
tempo (min)	60	60	240
Temperatura (°C)	70	85	75
Consistência (%)	10	10	10
pH inicial	---	12,9	---
Dosagens			
hidróxido de sódio (%)	---	1,50	---
oxigênio (atm/15 min)	---	2	---
peróxido de hidrogênio (%)	---	0,35	---
sulfato de magnésio (%)	---	0,25	---
dióxido de cloro como cloro ativo (%)	4,20	---	9,00

3.2.2.5 Seqüência de branqueamento ECF - O-D-Eop-D

Tabela 7. Condições da seqüência O-D-Eop-D

<i>Estágios</i>	<i>D</i>	<i>Eop</i>	<i>D</i>
Condições			
tempo (min)	60	60	240
temperatura (°C)	70	85	75
consistência (%)	10	10	10
pH inicial	---	12,9	---
Dosagens			
hidróxido de sódio (%)	---	1,50	---
oxigênio (atm/15 min)	---	2	---
peróxido de hidrogênio (%)	---	0,35	---
sulfato de magnésio (%)	---	0,25	---
dióxido de cloro como cloro ativo (%)	2,94	---	2,80

3.2.2.6 Seqüência de branqueamento ECF - OO-D-Eop-D

Tabela 8. Condições da seqüência OO-D-Eop-D

<i>Condições</i>	<i>Estágios</i>	<i>D</i>	<i>Eop</i>	<i>D</i>
tempo (min)		60	80	180
Temperatura (°C)		70	90	70
Consistência (%)		10	10	10
pH inicial		---	12,2	---
Dosagens				
hidróxido de sódio (%)		---	1,50	---
oxigênio (atm/15 min)		---	2	---
peróxido de hidrogênio (%)		---	0,40	---
sulfato de magnésio (%)		---	0,20	---
dióxido de cloro como cloro ativo (%)		2,55	---	2,50

3.2.2.7 Seqüência de branqueamento Z-ECF - OO-A-Eop-(ZE)-D.

Tabela 9. Condições da seqüência OO-A-Eop-ZE-D .

Estágios	A	Eop	(ZE)	D
Condições				
tempo (min)	30	90	1 / 15	240
Temperatura (°C)	60	90	amb / 70	75
Consistência (%)	10	10	40 / 10	10
pH inicial	2,5	11,5	2,5/11,4	4,5
Dosagens				
ácido sulfúrico 4N (%)	0,70	---	---	---
hidróxido de sódio (%)	---	1,20	1,20	---
peróxido de hidrogênio (%)	---	0,70	---	---
ozônio aplicado (%)	---	---	0,85	---
sulfato de magnésio (%)	---	0,20	---	---
dióxido de cloro como cloro ativo (%)	---	---	---	3,20
oxigênio (atm/15 min)	---	2	---	---

3.2.2.8 Seqüência de branqueamento TCF - OO-A-Eop-(ZQ)-Pht.

Tabela 10. Condições da seqüência OO-A-Eop-ZQ-Pht

Condições	Estágios	A	Eop	(ZQ)	Pht
tempo (min)		30	90	1 / 30	240
Temperatura (°C)		60	90	Amb / 70	110 / 98
Consistência (%)		10	10	40 / 10	10
pH inicial		2,5	11,5	2,5 / 6,6	11,4
Dosagens					
ácido sulfúrico 4N (%)		0,70	---	---	---
hidróxido de sódio (%)		---	1,20	0,60	0,60
peróxido de hidrogênio (%)		---	0,70	---	0,60
ozônio aplicado (%)		---	---	0,85	---
sulfato de magnésio (%)		---	0,20	---	0,20
quelante EDTA (%)		---	---	0,20	---
oxigênio (atm/15 min)		---	---	---	5

3.2.3 Caracterização da celulose branqueada

Após cada estágio de cada seqüência de branqueamento foram avaliados parâmetros de número kappa, viscosidade, alvura e metais conforme descritos no item 3.2.1.

Ao final de cada seqüência de branqueamento foram avaliados os seguintes parâmetros descritos a seguir:

3.2.3.1 Refino da celulose

As amostras de celulose foram refinadas em moinho PFI em 6 níveis de refino (0, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 revoluções) de acordo com a norma TAPPI T248 cm-85.

3.2.3.2 Formação de folhas

Para cada nível de refino de cada seqüência de branqueamento foram formadas 8 folhas de acordo com a norma TAPPI T205 sp-95.

3.2.3.3 Ensaio físico-mecânicos

Os ensaios físico-mecânicos foram realizados de acordo com a norma TAPPI T220 sp-96.

As propriedades físico-mecânicas foram determinadas para as amostras de celulose de acordo com o nível de refino.

Foram determinadas as seguintes propriedades:

- grau de refino ($^{\circ}\text{SR}$)
- grau de refino (CSF)
- espessura (μm)
- volume específico aparente (cm^3/g)
- resistência à passagem do ar ($\text{seg}/100 \text{ mL}$)
- índice de rasgo ($\text{mN.m}^2/\text{g}$)
- índice de tração (Nm/g)

3.2.3.4 Determinação de finos

Após o final de cada seqüência de branqueamento, foi determinado o teor de finos na polpa. Para tal, utilizou-se o Jarro de Drenagem Dinâmica. O procedimento utilizado foi o descrito pela norma TAPPI T261 pm-79.

3.2.3.5 Dimensões de fibras

As dimensões das fibras das polpas obtidas após o final de cada seqüência de branqueamento foram determinadas em aparelho Kajaani FS-200.

3.2.3.6 Reversão de alvura

A reversão de alvura das polpas obtidas foi determinada após o final de cada seqüência de branqueamento.

3.2.4 Caracterização dos filtrados

Os filtrados provenientes de cada estágio de branqueamento foram recolhidos concentrados e analisados como forma de avaliação indireta do seu impacto sobre o meio ambiente.

3.2.4.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação de demanda química de oxigênio do filtrado de cada estágio de branqueamento foi feita de acordo com os procedimentos do Standard Methods for the examination of water and wastewater número 5220-D.

3.2.4.2 Cor

Foi analisada em cada estágio de cada sequência de branqueamento a cor do filtrado de acordo com o procedimento do Standard Methods for the examination of water and wastewater número 2120-C.

3.2.4.3 Toxicidade

O filtrado de cada estágio de branqueamento foi analisado de forma a se determinar a sua toxicidade de acordo com o procedimento da CETESB L5.018.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do material

As características da polpa não branqueada são determinantes na eficiência de branqueamento desta polpa conforme apresentado na revisão bibliográfica.

Na tabela 11, encontram-se os valores obtidos para as características da polpa não branqueada de eucalipto utilizada neste trabalho.

Tabela 11. Características básicas da polpa não branqueada de eucalipto

Análises	Polpa não branqueada
Nº kappa	17,0
Viscosidade (cP)	41,2
Alvura (%ISO)	36,4
Teor de ferro (ppm)	19
Teor de manganês (ppm)	14
Teor de cobre (ppm)	3

O número kappa da polpa não branqueada utilizada neste trabalho (17,0) encontra-se dentro de um patamar considerado normal para polpas kraft de eucalipto que serão submetidas ao processo de branqueamento.

O número kappa é um importante parâmetro de processo por estar relacionado com a eficiência do processo de branqueamento subsequente e ainda com o rendimento em polpa, este por sua vez com a geração de sólidos para queima na caldeira. A geração de sólidos é de extrema importância para uma indústria de celulose uma vez que pode representar um gargalo para produção pois as caldeiras de recuperação geralmente operam em capacidade máxima, determinando a capacidade de produção de polpa celulósica. Silva Jr (1997) mostra que existe uma relação direta entre número kappa e rendimento em celulose para madeira do híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla*.

A viscosidade da polpa é um parâmetro que proporciona uma indicação do grau de degradação que a polpa sofreu durante o processo de cozimento. Considerando-se o processo de polpação em batelada, a viscosidade apresenta-se dentro de um patamar normal.

O processo de polpação convencional em batelada apresenta como principal característica a introdução de toda a carga alcalina no início do cozimento. Tal fato implica em um cozimento menos seletivo pois torna-se necessário o emprego de elevadas cargas alcalinas considerando-se a necessidade de se obter um pH acima de 12 ao final do cozimento para evitar a reprecipitação de lignina.

A determinação de alvura em polpas não branqueadas pode parecer paradoxal, no entanto este parâmetro permite avaliar a evolução desta característica da polpa durante o processo de branqueamento.

A avaliação do teor de íons metálicos na polpa não branqueada é de fundamental importância para a definição de seqüências de branqueamento de polpa celulósica que contenham estágios com peróxido de hidrogênio e ozônio por estes serem responsáveis por reações indesejáveis de degradação destes reagentes.

É fato reconhecido e bem documentado na literatura que quantidade significativa de peróxido de hidrogênio é formada durante o branqueamento

com oxigênio e ozônio. Por outro lado, radicais livres tais como $\text{HO}^\cdot$ e $\text{O}_2^\cdot$ são espécies transientes também comuns nos três processos de branqueamento (estágios O, P e Z). Não há dúvida que o branqueamento com peróxido é ineficiente se os metais de transição não forem removidos da polpa por pré-tratamentos ácidos ou de quelação. Há, também, alguns relatos na literatura indicando que branqueamentos com oxigênio e ozônio são melhorados após remoção de metais de transição da polpa (Colodette et al., 1995).

Entre os principais íons metálicos que podem influenciar negativamente os estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio e ozônio estão o ferro, o cobre e o manganês. Estes íons apresentam efeitos deletérios quando na polpa celulósica estão em concentrações individuais superiores a 10 ppm para os íons cobre e manganês e a 20 ppm para o íon ferro.

A presença dos referidos íons metálicos em concentrações individuais acima do permitido pode indicar, em seqüências de branqueamento com estágios com peróxido de hidrogênio e ozônio, a necessidade de um estágio de quelação visando anular o efeito destes metais sobre a degradação dos reagentes citados.

A presença de metais em polpas celulósicas tem como possíveis fontes a madeira, a qualidade da água utilizada no processo de polpação, as matérias-primas do processo de cozimento e branqueamento e os íons provenientes do desgaste dos equipamentos do processo.

Os teores de ferro e manganês da polpa não branqueada utilizada neste trabalho indicam que atenção especial deve ser dada a este tópico quando da utilização de peróxido de hidrogênio e ozônio em seqüências de branqueamento.

4.2 Branqueamentos experimentais

4.2.1 Pré-deslignificação com oxigênio

A tecnologia de branqueamento de polpa celulósica tem se modificado significativamente nos últimos anos. No início da década de 70 o oxigênio começou a ser utilizado como agente de pré-branqueamento pelo seu efeito de reduzir o número kappa em meio alcalino.

O estágio de oxigênio apresenta em média uma eficiência de deslignificação da ordem de 35%; por esta razão a quase totalidade das seqüências atuais de branqueamento apresentam pelo menos um estágio de pré-deslignificação com oxigênio.

Na tabela 12 são apresentados os resultados obtidos no tratamento da polpa submetida à pré-deslignificação com oxigênio em um estágio.

Tabela 12. Resultados da pré-deslignificação com um estágio de oxigênio

Análises	<i>pré-deslignificação em um estágio</i>
Nº kappa	11,3
Viscosidade (cP)	31,2
Alvura (%ISO)	52,3
Teor de ferro (ppm)	13
Teor de manganês (ppm)	8
Teor de cobre (ppm)	3

A pré-deslignificação com oxigênio pode ser considerada como uma continuação do processo de cozimento; porém em condições mais suaves de

forma a permitir a remoção da lignina com menor degradação possível da polpa.

No estágio de pré-deslignificação ocorre uma queda de viscosidade, porém a perda de rendimento é reduzida, pois ocorre quebra das cadeias sem ocorrer despolimerização terminal (Colodette et al., 1995).

Analisando-se os resultados apresentados nas tabelas 11 e 12 observa-se que, para a polpa em questão, a pré-deslignificação com oxigênio em um estágio apresentou uma eficiência de deslignificação de 33,5%, valor este que pode ser considerado normal.

Além da redução do número kappa observa-se também a redução da viscosidade, fato este não desejável e que conseqüentemente deve ser controlado. Os resultados apresentados na tabela 11 e 12 mostram uma queda na viscosidade da polpa de 10 pontos o que representa 24,3%.

Uma forma interessante de se avaliar a eficiência de um estágio de branqueamento é através da seletividade, que pode ser definida pela relação entre a variação do número kappa e a variação da viscosidade.

Com base nos resultados apresentados nas tabelas 11 e 12, observa-se que a pré-deslignificação em um estágio apresenta seletividade de 0,57.

A pré-deslignificação com oxigênio proporciona um significativo aumento da alvura da polpa. No caso em questão, a utilização de um único estágio, há um aumento de alvura de 15,9 pontos na escala ISO, ou seja, 43,7% considerando-se a polpa não branqueada.

A alvura obtida após o pré-branqueamento com oxigênio já torna a polpa uma matéria-prima para produção de papéis para impressão e escrita e alguns tipos de papéis base (papel base para carbono). A polpa obtida após este estágio, por se tratar de um estágio alcalino, apresenta pH elevado, o que facilita sobremaneira o processo de refinação durante a produção de papel.

Este fato pode ser observado nas propriedades físico-mecânicas de algumas polpas de mercado branqueadas somente com oxigênio.

Com relação ao teor de metais na polpa observa-se alterações nos valores após o estágio de pré-branqueamento com oxigênio; tal fato está relacionado com o processo de lavagem da polpa após o cozimento e após o referido estágio.

Desenvolvimentos recentes têm mostrado que a eficiência do pré-branqueamento da polpa pode ser aumentada com a utilização do oxigênio em duplo estágio. Em dois estágios de pré-branqueamento, em escala industrial, têm-se uma melhor mistura da carga de oxigênio, um maior tempo de retenção e ainda uma melhor manutenção do nível de alcalinidade dos reatores. Na tabela 13 apresenta-se os resultados obtidos com a pré-deslignificação com oxigênio em dois estágios da polpa em estudo.

Tabela 13. Resultados da pré-deslignificação com dois estágios de oxigênio

Análises	pré-deslignificação em dois estágios
N° kappa	9,8
Viscosidade (cP)	29,3
Alvura (%ISO)	59,7
Teor de ferro (ppm)	17
Teor de manganês (ppm)	10
Teor de cobre (ppm)	3

Analisando-se os resultados apresentados nas tabelas 11 e 13 observa-se que, para a polpa em questão, a pré-deslignificação com oxigênio em dois estágios apresentou eficiência de deslignificação de 42,4%. Da análise

das referidas tabelas observa-se também uma redução da viscosidade de 11,9 pontos, ou seja, 28,9%.

Considerando-se a seletividade como parâmetro de avaliação observa-se para a deslignificação com oxigênio em dois estágios uma seletividade de 0,61.

Visando a comparação da pré-deslignificação com um e dois estágios foram elaboradas as figuras a seguir.

Figura 1. Número kappa, eficiência de deslignificação e alvura de polpa de eucalipto após pré-branqueamento com oxigênio.

Fuhrmann et al. (1997) observaram que polpas de coníferas pré-deslignificadas com oxigênio em duplo estágio, quando submetidas a branqueamento TCF apresentaram maior facilidade de obtenção de alvura que polpas pré-deslignificadas em um único estágio com oxigênio, considerando-se a mesma carga de oxigênio aplicada. Estes autores concluem ainda que para o branqueamento TCF, quanto mais intensiva for a pré-deslignificação, o menor

consumo de químicos no branqueamento será obtido tornando a seqüência mais interessante do ponto de vista econômico.

Figura 2. Viscosidade e seletividade de polpa de eucalipto após pré-branqueamento com oxigênio.

A análise dos resultados apresentados nas tabelas 11, 12 e 13 e figuras 1 e 2 mostram claramente o efeito benéfico da etapa de pré-deslignificação com oxigênio sobre as características da polpa de eucalipto destinada ao processo de branqueamento, seja em um único estágio seja em duplo estágio.

As eficiências de deslignificação obtidas nos processos com um e com dois estágios podem ser consideradas normais para madeira de folhosas conforme descrito por Colodette et al. (1995).

Comparando-se a deslignificação com oxigênio em um e em dois estágios observa-se um melhor desempenho da última; deve-se ressaltar que

a carga de oxigênio aplicada foi a mesma tanto para a deslignificação em um estágio quanto em dois estágios.

Deve-se destacar ainda que a deslignificação em dois estágios permite a obtenção de polpa com número kappa inferior a 10 o que é considerado como ideal para polpas que deverão ser submetidas a branqueamento por seqüências ECF ou TCF. Estas observações estão de acordo com os resultados obtidos por Fuhrmann et al. (1997) que afirmam que para produção de polpas TCF a pré-deslignificação em dois estágios é fundamental; já para produção de polpas ECF a pré-deslignificação em um único estágio permite a obtenção de resultados satisfatórios.

A afirmação anterior está de acordo com Shackford et al. (1993) que afirmam que para polpa produzida a partir de eucaliptos plantados no Brasil destinada a branqueamento ECF ou TCF, o número kappa na entrada do branqueamento tem um grande impacto no resultado final do branqueamento; os melhores resultados foram obtidos quando o número kappa na entrada do branqueamento foi inferior a 10; este valor pode ser obtido através da deslignificação com oxigênio ou com deslignificação com oxigênio combinada com deslignificação estendida.

Na implantação de estágios de pré-branqueamento com oxigênio, deve-se considerar não somente os resultados obtidos na polpa mas também o impacto que estes estágios podem ter sobre a capacidade de produção da planta. Este aspecto deve ser considerado sob dois pontos, o ambiental e o produtivo.

A deslignificação com oxigênio permite que os filtrados gerados nestes estágios sejam incorporados ao licor preto gerado no processo de polpação e enviados para a área de recuperação de produtos químicos e energia da unidade produtiva. Esta incorporação implica em uma maior quantidade de sólidos a ser queimada na caldeira de recuperação. Considerando-se que as caldeiras de recuperação apresentam capacidade de

queima de sólidos limitada e que geralmente são os gargalos das unidades de produção, o aumento da geração de sólidos devido ao pré-branqueamento com oxigênio pode implicar em uma redução da capacidade de produção da unidade ou em uma necessidade de ampliação do sistema de recuperação de químicos e energia.

Sob a ótica da capacidade de produção, outra análise que pode ser considerada, diz respeito à manutenção no número kappa na entrada do branqueamento, mesmo aumentando o número kappa da polpa após o processo de polpação; o pré-branqueamento poderia ser empregado para minimizar o efeito da polpação. Parsad et al. (1994) mostram que a deslignificação intensiva com oxigênio de polpas com elevado número kappa leva a uma menor geração de sólidos, em função da maior seletividade do processo de deslignificação quando comparado com a do processo de polpação; além deste fato os autores afirmam que os custos de operação e o potencial poluidor da polpa branqueada são significativamente inferiores aos de polpas produzidas com baixo número kappa após o processo de polpação.

Segundo Guéron & Fraga (1994) a implantação do sistema de pré-deslignificação com oxigênio na Aracruz Celulose foi de fundamental importância para o atendimento de mercados exigentes de produtos sem utilização de cloro e de baixo impacto ambiental.

Em termos ambientais, a utilização do pré-branqueamento com oxigênio implica em uma menor carga de reagentes químicos utilizados no branqueamento e conseqüentemente uma menor sobrecarga das estações de tratamento de efluente, permitindo assim um tratamento mais eficiente e uma menor descarga de material tóxico nos cursos d'água.

4.2.2 Seqüências de branqueamento

Conforme já apresentado anteriormente, o setor celulósico mundial tem sofrido grandes pressões no sentido de utilizar seqüências de branqueamento livre de cloro elementar ou qualquer composto clorado.

Considerando-se novas plantas, a implantação de seqüências de branqueamento ECF e TCF não representa um grande desafio pois já existe tecnologias disponíveis no mercado para pronta instalação. No entanto, quando se considera plantas que estão em operação a longo tempo (mais de 10 anos) e que foram concebidas para operar com branqueamentos convencionais com cloro, a transformação da seqüência de branqueamento para ECF ou TCF representa um grande desafio seja do ponto de vista de processo seja do ponto de vista de engenharia, uma vez que se tem por premissa utilizar ao máximo as instalações disponíveis, de forma a diminuir o custo de implantação.

Neste trabalho tomou-se como base para modificações duas seqüências de branqueamento convencionais bastante utilizadas para branqueamento de polpa de eucalipto.

4.2.3 Seqüências de branqueamento convencional

Entre as seqüências de branqueamento convencional foram consideradas uma seqüência de branqueamento sem estágio de pré-deslignificação com oxigênio, C-Eop-H-P, e uma seqüência com um estágio de pré-deslignificação com oxigênio, O-C/D-Eop-D.

4.2.3.1 Seqüência C-Eop-H-P

A seqüência C-Eop-H-P é uma modificação da seqüência de branqueamento C-E-H-H; esta última, foi utilizada por várias empresas há bastante tempo podendo ser considerada como base para transformação para seqüências ECF. A avaliação do desempenho desta seqüência e de seus respectivos estágios individualmente é fundamental para permitir uma avaliação consistente de possíveis modificações para transformação em seqüências ECF ou TCF.

Tabela 14. Resultados da seqüência de branqueamento C-Eop-H-P

Análises	Polpa não Branqueada	Estágios			
		C	Eop	H	P
Nº kappa	17,0	4,7	2,0	0,8	0,7
Viscosidade (cP)	41,2	27,1	21,7	15,4	13,1
Alvura (%ISO)	36,4	47,5	68,2	83,4	86,7
Teor de Fe (ppm)	19	14	7	7	10
Teor de Mn (ppm)	14	5	2	4	4
Teor de Cu (ppm)	1	3	3	4	5

Com o objetivo de facilitar a avaliação da eficiência dos estágios da seqüência em questão, os dados de número kappa, viscosidade e alvura foram colocados em gráfico.

Figura 3. Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da sequência de branqueamento C-Eop-H-P.

A análise dos resultados apresentados na figura 3 mostra que os estágios de cloração e extração alcalina são bastante eficientes em termos de remoção de lignina, sendo que nos estágios subsequentes esta eficiência é significativamente inferior.

Já com relação à alvura observa-se uma eficiência semelhante para os estágios C e Eop.

A sequência de branqueamento em questão apresenta redução significativa e relativamente constante entre os estágios de branqueamento. Desta forma pode-se concluir que a viscosidade da polpa na entrada do branqueamento é determinante na viscosidade final da polpa branqueada.

Considerando-se as necessidades de alvura de polpas de eucalipto de mercado ($\geq 88\%$ ISO), a sequência em questão necessita de algumas

modificações para atingir o padrão de qualidade exigido atualmente pelo mercado.

Diante deste fato, a referida seqüência necessita de melhorias tanto em termos de processo como em termos ambientais especialmente por apresentar ainda um estágio de cloração.

Deve-se destacar que a polpa desta seqüência avaliada é oriunda de polpa não branqueada com número kappa 17. A inclusão de um estágio de pré-deslignificação com oxigênio pode contribuir significativamente para a obtenção de maiores níveis de alvura e atingir a qualidade de mercado exigida.

4.2.3.2. Seqüência O-C/D-Eop-D

A seqüência O-C/D-Eop-D é uma seqüência de branqueamento convencional com algumas modificações significativas em termos tecnológicos como a utilização de um estágio de pré-deslignificação com oxigênio e um estágio combinado de cloração e dioxidação. Esta seqüência é bastante utilizada por empresas que produzem polpa de eucalipto.

Tabela 15. Resultados da seqüência de branqueamento O-C/D-Eop-D

Análises	Polpa pré-O ₂	Estágios		
		C/D	Eop	D
Nº kappa	11,3	1,4	0,6	0,3
Viscosidade (cP)	31,2	24,8	19,8	18,7
Alvura (%ISO)	52,3	71,0	85,5	90,6
Teor de Fe (ppm)	13	15	16	17
Teor de Mn (ppm)	8	8	6	4
Teor de Cu (ppm)	3	3	4	4

A avaliação do efeito de cada estágio sobre as características da polpa pode ser melhor visualizada na figura 4.

Figura 4. Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da sequência de branqueamento O-C/D- Eop-D.

Os resultados apresentados na tabela 15 e figura 4 mostram que a sequência em questão apresenta bom desempenho tanto em termos de alvura como de viscosidade.

A alvura final obtida pode estar relacionada com o menor número kappa e maior alvura na entrada do branqueamento em função da pré-deslignificação com oxigênio em um estágio (eficiência de deslignificação de 33,5%). Nesta mesma linha de raciocínio pode-se esperar que a inclusão de mais um estágio de pré-deslignificação com oxigênio pode permitir ganho em eficiência na sequência de forma a permitir a retirada do cloro no estágio C/D e a passar para uma sequência ECF.

A contribuição de cada estágio de branqueamento para a alvura final é relativamente equivalente, o que confere uma flexibilidade à sequência, em escala industrial. Desvios nos estágios iniciais de branqueamento ainda podem

ser corrigidos nos estágios subseqüentes de forma a possibilitar a obtenção de polpa branqueada com características desejáveis.

A maior viscosidade da polpa branqueada pode estar relacionada com a alta seletividade do dióxido de cloro, o qual está presente na seqüência em dois estágios. Comparando-se a redução da viscosidade entre os estágios, observa-se que o decréscimo entre os estágios da seqüência é relativamente pequeno, especialmente quando comparado com a seqüência C-Eop-H-P. Tal fato confere flexibilidade ao processo de produção de celulose de uma forma geral, em especial para a produção de celulose pois a viscosidade após a saída do digestor pode ser relativamente mais baixa em função de condições mais drásticas de cozimento.

Considerando-se a deslignificação em cada estágio, observa-se que a contribuição de cada estágio para a deslignificação é significativa, reforçando o que já foi discutido anteriormente em termos de obtenção de polpa branqueada com qualidade desejável e flexibilidade de processo.

4.2.4. Seqüências de branqueamento ECF

As mudanças tecnológicas relativas ao branqueamento de polpas celulósicas têm feito que seqüências de branqueamento ECF tornem-se o padrão em termos de produção de polpa de mercado. A conversão de plantas com seqüências convencionais já instaladas e em operação em plantas ECF requer uma avaliação detalhada tanto em termos de processo industrial quando de viabilidade econômica.

Considerando-se as seqüências convencionais discutidas anteriormente como parâmetro de comparação de mudança para seqüências ECF, foram simuladas seqüências ECF em escala laboratorial.

4.2.4.1. Seqüência D-Eop-D

A seqüência D-Eop-D pode ser considerada como a seqüência ECF mais simples de ser implementada, basicamente devido às características do dióxido de cloro como agente de branqueamento. O número de plantas a nível mundial que utiliza esta seqüência é relativamente grande, em função da relativa simplicidade operacional desta seqüência.

Tabela 16. Resultados da seqüência de branqueamento D-Eop-D

Análises	Polpa não Branqueada	Estágios		
		D	Eop	D
Nº kappa	17,0	6,9	4,2	1,3
Viscosidade (cP)	41,2	33,1	27,2	26,5
Alvura (%ISO)	36,4	53,9	72,4	88,9
Teor de Fe (ppm)	19	19	17	8
Teor de Mn (ppm)	14	0	0	0
Teor de Cu (ppm)	1	1	0	1

A seqüência D-Eop-D possibilita a obtenção de polpa com boas características tanto em termos de alvura como viscosidade, especialmente se considerarmos o número kappa e a alvura da polpa na entrada do branqueamento.

Entretanto, a carga de químicos necessária para atingir este patamar de alvura foi excessivamente alta, inviabilizando a seqüência devido ao elevado custo operacional necessário. Para atingir alvuras inferiores (próximas de 87%ISO) a dosagem necessária de dióxido de cloro é significativamente inferior.

A eficiência de cada estágio de branqueamento pode ser melhor avaliada através da análise da figura a seguir.

Figura 5. Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da sequência de branqueamento D-Eop-D.

Avaliando-se a evolução da alvura em cada estágio de branqueamento, observa-se um padrão praticamente linear, mostrando que cada estágio apresenta sua importância para a obtenção da alvura final.

A mesma análise pode ser feita para o número kappa, onde se observa uma redução praticamente linear entre os estágios do branqueamento.

Conforme já discutido anteriormente observa-se nesta sequência o caráter seletivo do dióxido de cloro, pois tem-se um ganho de alvura e deslignificação da polpa sem contudo observar-se uma degradação da polpa na mesma escala, expressa pela viscosidade.

Considerando-se possíveis melhorias na sequência em questão, a implantação de pelo menos um estágio de pré-deslignificação com oxigênio

certamente traria benefícios tanto em termos de características da polpa como em consumo de reagentes químicos os quais tem impacto sobre o custo variável da polpa.

Para a implantação desta seqüência, tem-se a necessidade de investimento em plantas de geração de dióxido de cloro, o que também representa uma dificuldade para a transformação da seqüência em TCF caso seja necessário por questões de mercado.

4.2.4.2 Seqüência O-D-Eop-D

A seqüência O-D-Eop-D representa uma pequena evolução em relação à seqüência D-Eop-D; tal evolução praticamente não aumenta a complexidade operacional da etapa de branqueamento em escala industrial uma vez que a tecnologia de pré-deslignificação com oxigênio já está dominada.

Na tabela 17 são apresentados os resultados da simulação laboratorial da seqüência em questão.

Tabela 17. Resultados da seqüência de branqueamento O-D-Eop-D

Análises	Polpa pré-O ₂	Estágios		
		D	Eop	D
Nº kappa	11,3	4,1	2,9	0,5
Viscosidade (cP)	31,2	26,1	24,6	23,8
Alvura (%ISO)	52,3	73,8	82,9	90,5
Teor de Fe (ppm)	13	10	8	6
Teor de Mn (ppm)	8	1	0	0
Teor de Cu (ppm)	3	1	1	0

A análise preliminar dos resultados apresentados na tabela 17 mostra que a seqüência O-D-Eop-D permite a obtenção de polpa com características de alvura e viscosidade que podem ser consideradas excelentes.

O efeito de cada estágio sobre as características da polpa pode ser melhor observado na figura 6.

Figura 6. Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da seqüência de branqueamento O-D-Eop-D.

A evolução da alvura entre os estágios de branqueamento apresenta um comportamento de forma semelhante ao observado na seqüência D-Eop-D. Este comportamento mostra que cada estágio de branqueamento é determinante para obtenção da alvura final, especialmente devido ao reduzido número de estágios na seqüência.

Considerando-se o efeito linear do aumento da alvura pode-se constatar que a alvura da polpa na entrada do branqueamento é determinante para a obtenção de bom nível de alvura ao final do branqueamento bem como para o consumo de reagentes químicos.

O número kappa também apresenta um decréscimo praticamente linear entre os estágios de branqueamento, de forma análoga ao observado para alvura.

Considerando-se o branqueamento propriamente dito, observa-se uma pequena redução de viscosidade entre os estágios, refletindo conforme já discutido anteriormente o efeito seletivo do dióxido de cloro.

A inclusão de um estágio de pré-deslignificação com oxigênio proporciona a obtenção de polpa com qualidade de mercado. Além dos aspectos qualitativos devem ser considerados também os aspectos relativos à redução do consumo de reagentes químicos os quais implicam em menor impacto ambiental e ainda menor custo de produção da celulose, quando comparada com a seqüência D-Eop-D.

4.2.4.3 Seqüência OO-D-Eop-D

A eficiência do pré-branqueamento com oxigênio em dois estágios já foi observada nas fases anteriores deste trabalho, contudo, para solidificar este conceito benéfico deve-se avaliar o desempenho da polpa celulósica submetida a este tratamento no branqueamento propriamente dito e no caso específico deste trabalho no branqueamento D-Eop-D, visando a obtenção de polpa com alvura 90%ISO.

Na tabela 18 são apresentados os resultados do branqueamento D-Eop-D da polpa de eucalipto submetida à pré-deslignificação com oxigênio em duplo estágio.

Tabela 18. Resultados da seqüência de branqueamento OO - D - Eop - D

Análises	Polpa Pré-O ₂ (2 estágios)	Estágios		
		D	Eop	D
Nº kappa	9,8	3,4	2,8	0,5
Viscosidade (cP)	29,3	23,8	18,6	18,3
Alvura (%ISO)	59,7	75,8	85,8	89,1
Teor de Fe (ppm)	17	9	6	2
Teor de Mn (ppm)	10	0	0	0
Teor de Cu (ppm)	3	0	0	0

Os resultados apresentados na tabela 18 mostram que a seqüência em questão, OO-D-Eop-D leva à obtenção de polpas com alvura e viscosidade em níveis comparáveis às polpas de mercado.

O efeito de cada estágio sobre as propriedades da polpa pode ser observado na figura a seguir.

Figura 7. Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da sequência de branqueamento OO-D-Eop-D.

A análise da figura 7 mostra que a evolução da alvura durante o branqueamento é mais intensa nos estágios iniciais, sendo que no último estágio observa-se uma menor evolução desta. Este fato pode ter como consequência o fato da menor carga de dióxido de cloro necessária para a obtenção da alvura de 90%ISO que por sua vez deve estar relacionada com a maior alvura da polpa na entrada do branqueamento. Esta maior alvura da polpa na entrada do branqueamento deve-se ao duplo estágio de pré-deslignificação com oxigênio conforme já discutido anteriormente.

Diante do exposto, o último estágio de branqueamento da sequência em questão pode ser considerado como um estágio de polimento, ou seja, onde se adequa a alvura da polpa.

Ainda considerando-se o último estágio de branqueamento, observa-se nesta seqüência a possibilidade de obtenção de polpas com alvuras ainda maiores, desde que haja disponibilidade de dióxido de cloro.

Para deslignificação observa-se que cada estágio ainda apresenta um efeito significativo e a polpa final apresenta ainda um teor relativamente elevado de lignina residual medido como número kappa.

4.2.4.3.1 Efeito do número kappa da polpa no início do branqueamento sobre o consumo de dióxido de cloro

Nos tópicos anteriores foram avaliadas o desempenho da seqüência de branqueamento D-Eop-D, com a polpa oriunda do processo de polpação e do processo de pré-deslignificação com oxigênio em um e dois estágios. Foi observado que a polpa, ao final do branqueamento, atingiu alvura estipulada para este trabalho ($90 \pm 1\%$ ISO) e viscosidade em patamares considerados muito bons para polpa de eucalipto de mercado.

As polpas utilizadas no processo de branqueamento apresentam diferentes níveis de deslignificação na entrada do branqueamento o que resulta na necessidade de diferentes cargas de dióxido de cloro.

Na figura a seguir observa-se o efeito do número kappa sobre o consumo de dióxido de cloro necessário para obtenção de polpa de eucalipto branqueada a $90 \pm 1\%$ ISO de alvura.

Figura 8. Efeito do número kappa na entrada do branqueamento sobre o consumo de dióxido de cloro para obtenção de polpa branqueada de eucalipto com alvura de $90 \pm 1\%$ ISO

A análise da figura anterior mostra que o número kappa na entrada do branqueamento de polpa celulósica de eucalipto pela seqüência D - Eop - D é um fator determinante no consumo de dióxido de cloro.

O efeito do número kappa na entrada do branqueamento sobre o consumo de dióxido de cloro apresenta um caráter bastante aplicado e mostra que no branqueamento de polpas de eucalipto faz-se necessário também avaliar a eficiência do processo de polpação e nos casos pertinentes, a eficiência do processo de pré-deslignificação com oxigênio.

Outros fatores que devem ser considerados no consumo de dióxido de cloro em função do número kappa é o efeito sobre o custo de produção de celulose e ainda o impacto ambiental refletido sobre a carga no tratamento de efluentes.

4.2.4.4 Seqüência OO-A-Eop-(ZE)-D

Com o objetivo de transformação de seqüências convencionais de branqueamento de polpa de eucalipto foi considerada também a seqüência A - Eop - (ZE) - D, a qual engloba estágios de branqueamento considerados não usuais como o ozônio.

Considerando-se os resultados obtidos na etapa de avaliação do pré-branqueamento com oxigênio adotou-se a polpa após o tratamento com oxigênio em duplo estágio devido ao seu menor número kappa.

Os resultados obtidos em cada estágio desta seqüência pode ser visualizado na tabela a seguir.

Tabela 19. Resultados da seqüência de branqueamento OO - A - Eop - (ZE) - D (consumo de ozônio de 6,4 kg/t)

Análises	Polpa pré-O ₂ (2 estágios)	Estágios			
		A	Eop	ZE	D
Nº kappa	9,8	9,8	8,1	0,5	---
Viscosidade (cP)	29,3	27,5	21,0	16,2	14,5
Alvura (%ISO)	59,7	59,5	72,3	82,8	90,5
Teor de Fe (ppm)	17	17	16	10	11
Teor de Mn (ppm)	10	12	2	0	0
Teor de Cu (ppm)	3	1	3	2	2

A seqüência em questão apresenta estágios não usuais no branqueamento de polpa de eucalipto. O efeito de cada estágio sobre as características da polpa celulósica pode ser melhor visualizado na figura a seguir.

Figura 9. Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da sequência de branqueamento OO-A-Eop-(ZE)-D

A sequência em questão pode ser considerada como uma sequência não usual para o branqueamento de polpa de eucalipto e ainda incorpora conceitos modernos como por exemplo a utilização de ozônio como elemento de branqueamento.

Segundo Silva et al. (1996) a redução do cloro ativo necessário numa sequência de branqueamento, substituindo os reagentes químicos à base de cloro por compostos derivados do oxigênio, como é o caso do ozônio, contribui para a redução dos compostos organoclorados na polpa e no efluente.

A sequência em questão tem como característica interessante a possibilidade de transformação para sequências totalmente livres de

compostos clorados (TCF) pela substituição do último estágio com dióxido de cloro por um estágio com peróxido de hidrogênio.

A seqüência OO-A-Eop-(ZE)-D proporciona a obtenção de polpa branqueada com elevada alvura e ainda boa viscosidade. Diante destes resultados a seqüência em questão pode ser considerada para a produção de polpa celulósica branqueada de eucalipto destinada ao mercado internacional.

Os resultados apresentados na figura 9 e tabela 19 mostram que o estágio de acidificação apresenta pouco efeito sobre as características da polpa avaliadas neste trabalho. Observa-se que não há efeito sobre o número kappa e sobre a alvura da polpa; observa-se uma pequena redução na viscosidade, a qual pode ser conseqüência de um processo de hidrólise que pode ter ocorrido no processo.

Com relação ao estágio ácido pode-se observar no entanto uma redução significativa do teor total dos metais analisados. Este fato tem efeitos benéficos em estágios que utilizam peróxido de hidrogênio e ozônio.

Estudos têm sido realizados mostrando-se que o estágio ácido tem por objetivo ativar a lignina de forma a facilitar o seu ataque por outros reagentes químicos presentes nos demais estágios do branqueamento.

O estágio de extração alcalina apresenta efeito benéfico sobre a alvura da polpa, a qual pode estar associada à redução do número kappa observada. Já a perda de viscosidade pode ser considerada normal para este estágio em seqüências de branqueamento de polpa de eucalipto.

O estágio (ZE) destaca-se dos demais estágios pela alta taxa de remoção de lignina expressa pelo número kappa, sem contudo apresentar um grande redução na viscosidade da polpa.

Considerando-se o conceito de seletividade adotado neste trabalho, relação entre a variação do número kappa e a variação da viscosidade, observa-se que o estágio (ZE) apresenta alta seletividade, 1,58. A seletividade do ozônio nesta seqüência também pode estar associada à possíveis

alterações químicas na estrutura da lignina conforme estudos de diversos autores, entre eles FUHRMANN et al. (1997).

Com relação ao incremento da alvura proporcionado pelo estágio (ZE), observa-se que o seu ganho foi significativo, porém sem a mesma intensidade observada na redução do número kappa.

Ainda com relação ao estágio de ozônio, o fato deste ser conduzido em pH ácido, proporciona a redução do teor de metais, conforme foi observado na tabela 19. Na seqüência em questão, este fato não é relevante pois o estágio de ozônio é seguido de um estágio de dioxidação, onde a presença de metais não influencia a eficiência do estágio. Em seqüências onde o estágio de ozônio antecede estágios como peróxido de hidrogênio este efeito pode ser considerado como benéfico.

O estágio de dioxidação permite a remoção de praticamente toda a lignina residual da polpa e proporciona a obtenção da alvura considerada padrão neste trabalho.

Conforme já discutido anteriormente, mais uma vez observa-se a seletividade do dióxido de cloro, uma vez que a redução de viscosidade foi reduzida.

4.2.5 Seqüência de branqueamento TCF

As pressões ambientais visando as modificações nos processos de branqueamento de polpa celulósica levou ao desenvolvimento de seqüências de branqueamento sem cloro elementar (ECF) ou sem qualquer composto clorado (TCF).

A tendência mundial mostra que as seqüências ECF representam o atual padrão para seqüências de branqueamento, sendo que as seqüências

TCF estão restritas a algumas empresas que destinam a quase totalidade de sua produção a mercados como os da Alemanha, Áustria e países escandinavos.

No entanto na modificação de seqüências de branqueamento não se deve descartar as seqüências TCF devido a possíveis evoluções na tendência do mercado mundial de celulose. Outro fator a ser considerado diz respeito ao fechamento de circuitos de filtrados e efluentes, que pode ser considerada uma forte tendência de evolução tecnológica no setor celulósico mundial.

Considerando-se o conceito de modificação de seqüências convencionais de branqueamento visando atender as atuais necessidades do setor celulósico mundial foi considerada neste trabalho a seqüência de branqueamento TCF tida previamente como potencial, tanto em termos de custo de químicos quanto em termos de qualidade.

4.2.5.1 Seqüência OO-A-Eop-(ZQ)-Pht

A seqüência OO-A-Eop-(ZQ)-Pht representa uma modificação da seqüência ECF OO-A-Eop-(ZE)-D e por este aspecto representa uma seqüência potencial para modificações de seqüências convencionais como por exemplo a C-E-H-H.

Na tabela 20 são apresentados os resultados da polpa de eucalipto submetida a seqüência de branqueamento OO-A-Eop-(ZQ)-Pht.

Tabela 20. Resultados da seqüência de branqueamento OO - A - Eop - (ZQ) - Pht (consumo de ozônio de 6,4kg/t)

Análises	Polpa pré-O ₂ (2 estágios)	Estágios			
		A	Eop	ZQ	Pht
Nº kappa	9,8	9,8	8,1	0,7	---
Viscosidade (cP)	29,3	27,5	21,0	16,7	13,9
Alvura (%ISO)	59,7	59,5	72,3	82,5	89,6
Teor de Fe (ppm)	17	19	19	5	8
Teor de Mn (ppm)	10	14	2	0	0
Teor de Cu (ppm)	3	2	2	0	0

A seqüência TCF em questão permite a obtenção de polpa branqueada de eucalipto com alvura e viscosidade compatíveis com as polpas de mercado.

O efeito dos estágios da seqüência OO-A-Eop-(ZQ)-Pht podem ser visualizados na figura a seguir.

Figura 10. Evolução do número kappa, viscosidade e alvura entre os estágios da sequência de branqueamento OO-A-Eop-(ZQ)-Pht

Considerando-se que a modificação na sequência em questão em comparação com a sequência ECF OO-A-Eop-(ZE)-D é praticamente a substituição do estágio de dioxidação pelo estágio de peróxido de hidrogênio, as características da polpa até o estágio Pht sofrem praticamente as mesmas modificações observadas na respectiva sequência TCF.

Observa-se que o estágio de acidificação não promove alterações significativas na polpa em termos de alvura, número kappa e viscosidade.

De forma análoga ao observado na sequência OO-A-Eop-(ZE)-D, o estágio ácido promoveu uma redução significativa do teor total de metais presentes na polpa, o que poderá trazer benefícios para os estágios subsequentes com ozônio e peróxido de hidrogênio.

Nesta seqüência TCF destaca-se o estágio ZQ pela grande remoção de lignina na polpa sem contudo apresentar redução significativa na viscosidade.

Com relação ao estágio (ZQ), observa-se uma redução significativa do teor total de metais. Tal fato pode estar associado ao efeito do pH ácido em que o estágio (ZQ) é conduzido, funcionando como uma lavagem ácida, de forma semelhante ao estágio de acidificação e também ao efeito do quelante sobre a polpa.

Em termos de redução do teor de metais, especialmente na entrada do estágio com peróxido de hidrogênio, observa-se que, para a polpa da seqüência de branqueamento em questão, apenas o estágio de acidificação não é suficiente para redução do teor de metais, sendo necessário também o estágio de quelação. Tal fato contrapõe-se ao observado por Shackford et al., 1993, onde os autores afirmam que no casos mais simples apenas a lavagem ácida é suficiente para remoção de metais.

Na seqüência TCF em questão observa-se que o estágio de peroxidação permite a obtenção da alvura final desejável com viscosidade compatível com polpas de mercado de eucalipto.

Devido ao desenvolvimento de tecnologias mais eficientes de geração de ozônio e ao aumento de plantas industriais com ozônio como elemento de branqueamento de polpas celulósicas, tem-se observado reduções significativas no custo do ozônio, tornando-se um reagente bastante atrativo para a etapa de branqueamento.

Em termos econômicos observa-se que o último estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio da seqüência OO-A-Eop-(ZQ)-Pht o consumo de peróxido de hidrogênio pode ser considerado baixo. No entanto para implementação do estágio em questão faz-se necessário investimento em um reator pressurizado.

Associando-se os aspectos discutidos anteriormente, observa-se que a polpa TCF de eucalipto branqueada pela seqüência OO-A-Eop-(ZQ)-Pht apresenta características compatíveis com as polpas de mercado e ainda a possibilidade de apresentar custos de produção competitivos com as demais polpas ECF, podendo representar um ganho econômico, seja no custo de produção, seja na conquista de mercados cativos para polpas TCF.

4.3 Propriedades físico-mecânicas

O desenvolvimento de novos padrões de seqüências de branqueamento trouxe também o conceito de novos produtos, os quais são reconhecidos pelo mercado mundial de celulose:

- polpa standard - polpa branqueada por seqüências convencionais
- polpa ECF - polpa branqueada por seqüências ECF
- polpa TCF - polpa branqueada por seqüências TCF

Considerando-se que a alvura e viscosidade da polpa celulósica não devem ser consideradas como únicos parâmetros de avaliação da qualidade de polpas branqueadas de eucalipto, faz-se necessário avaliar as propriedades físico-mecânicas das diferentes seqüências de branqueamento da polpa de eucalipto.

4.3.1 Drenabilidade

A drenabilidade de polpas celulósicas pode ser considerada como o principal elo de ligação entre as áreas de produção de celulose e produção de papel.

Uma das primeiras etapas do processo de produção de papel é a refinação. A refinação tem por objetivo desenvolver as propriedades da polpa celulósica até os padrões necessários para a produção de um determinado tipo de papel.

O processo de refino promove uma fibrilação das fibras da polpa, aumentando a área de contato interfibras bem como a sua conformabilidade e flexibilidade; tais fatores provocam aumento das resistências mecânicas da polpa. O refino apresenta níveis ideais para cada propriedade mecânica, pois acima deste ponto, inicia-se uma destruição das fibras que se reflete na perda de resistência.

A drenabilidade, expressa através do grau schopper-riegler, tem sido utilizada ainda como parâmetro de controle do processo de refinação, pelas correlações que apresenta com as demais propriedades físico-mecânicas.

Na tabela a seguir são apresentados os resultados de drenabilidade das polpas branqueadas de eucalipto quando submetidas ao processamento em moinho PFI.

Tabela 21. Drenabilidade de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (°SR)

Seqüência	Revoluções - moinho PFI					
	0	1000	1500	2000	2500	3000
C - Eop - H - P	19	26	30	38	46	54
O - C/D - Eop - D	18	23	29	33	41	47
D - Eop - D	19	30	35	39	47	57
O - D - Eop - D	18	26	31	37	42	53
OO - D - Eop - D	18	23	27	31	38	48
OO - A - Eop - (ZE) - D	18	24	29	36	42	51
OO - A - Eop - (ZQ) - Pht	19	26	31	36	44	52

Visando permitir uma melhor análise dos resultados apresentados na tabela 21, os dados foram colocados em gráfico.

Figura 11. Evolução da drenabilidade em função do número de revoluções em moinho PFI.

A drenabilidade é um parâmetro bastante utilizado pelos produtores de papel para avaliar a qualidade do processo de refino, o qual se caracteriza por um elevado consumo de energia e é responsável pelo desenvolvimento das principais propriedades de resistência da polpa.

A validade da drenabilidade como parâmetro de desenvolvimento da operação de refino é restrita, especialmente quando se compara polpas obtidas por diferentes seqüências de branqueamento. Tal observação se fundamenta quando se observa polpas com mesma drenabilidade que apresentam diferenças nas propriedades físico-mecânicas.

Na avaliação das propriedades físico-mecânicas das polpas utilizou-se as polpas obtidas nas seqüências C-Eop-H-P e O-C/D-Eop-D como padrão de comparação.

Os resultados apresentados na tabela 21 e figura 11 mostram que as polpas ECF e TCF apresentam melhor desenvolvimento da drenabilidade em função da intensidade de refino quando comparadas com a polpa convencional O-C/D-Eop-D. A polpa proveniente da seqüência C-Eop-H-P apresenta facilidade de refino devido ao seu elevado pH final; destaca-se ainda a polpa D-Eop-D por apresentar maior facilidade de refino. Tal comportamento pode estar ligado à alta seletividade do dióxido de cloro, permitindo a conservação de maior teor de hemiceluloses que apresentam caráter hidrofílico contribuindo para uma melhor absorção de água pelas fibras e conseqüentemente um melhor desenvolvimento do refino.

Considerando-se apenas as seqüências de branqueamento ECF com dióxido de cloro observa-se diferenças no desenvolvimento de refino. Este fato pode estar associado ao menor número kappa na entrada do branqueamento que por sua vez está relacionado com a eficiência da pré-deslignificação com oxigênio.

De uma forma geral, a drenabilidade das polpas é fortemente influenciada pelo processo de polpação e branqueamento que alteram o teor de lignina residual bem como o teor de hemiceluloses das polpas. A lignina apresenta caráter hidrofóbico, dificultando a hidratação das fibras; já as hemiceluloses apresentam caráter hidrofílico contribuindo para uma maior hidratação das fibras durante o processo de refino e desta forma facilitando a fibrilação com menores danos à estrutura anatômica das fibras.

4.3.2 Espessura

Espessura é definida como a distância perpendicular entre as superfícies do papel sob condições específicas. O controle de espessura é importante em todos os tipos de papel e, em particular, naqueles cujos beneficiamentos e/ou utilização exigem rigor neste aspecto. Por exemplo, a espessura de um livro está diretamente relacionada a espessura do papel usado (Scott & Trosset, 1989 citado por Campos, 1998)

A espessura da folha de celulose é uma característica que está ligada à estrutura da fibra e sua conformabilidade durante o processo de produção de folhas e ainda ao processo de branqueamento e de refino.

Na tabela 22 estão apresentados os resultados de espessura para as polpas branqueadas de eucalipto obtidas por diferentes seqüências de branqueamento.

Tabela 22. Espessura da folha de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (μm)

Seqüência	Revoluções - moinho PFI					
	0	1000	1500	2000	2500	3000
C - Eop - H - P	162	116	98	88	88	86
O - C/D - Eop - D	156	130	104	93	88	84
D - Eop - D	130	95	89	84	82	84
O - D - Eop - D	123	95	91	85	83	83
OO - D - Eop - D	160	105	97	95	92	83
OO - A - Eop - (ZE) - D	143	101	92	90	89	81
OO - A - Eop - (ZQ) - Pht	140	104	95	87	93	82

Para permitir uma melhor análise dos resultados apresentados na tabela 22, estes dados foram colocados em gráfico.

Figura 12. Evolução da espessura em função do número de revoluções em moinho PFI.

A espessura diminui com o aumento da intensidade de refino e existem propriedades da polpa celulósica que são dependentes da espessura, tais como a rigidez a flexão (Casals, 1995, citado por Campos, 1998).

De acordo com a afirmação anterior, a análise da figura 12 mostra que a espessura das polpas em questão diminui com o refino e que estas apresentam diferenças entre si, sendo que esta diferença tende a diminuir com a evolução do refino.

Observa-se claramente que o processo de branqueamento associado ao processo de refino produz diferenças na espessura das folhas.

As diferenças que podem existir entre as polpas devido ao processo de branqueamento tais como teor de hemiceluloses e lignina residual podem

contribuir para a alteração na capacidade de colapso das fibras durante o processo de produção da folha proporcionando variações na espessura.

As polpas branqueadas por seqüências convencionais destacam-se por apresentar maior espessura. As polpas branqueadas pelas seqüências D-Eop-D e O-D-Eop-D destacam-se por apresentarem as menores espessuras.

4.3.3 Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar é uma propriedade da polpa celulósica que está relacionada ao processo de refino e ainda à capacidade das fibras a sofrerem colapso durante o processo de formação de folhas.

A resistência à passagem de ar é uma medida indireta da porosidade da folha. Sua influência vai desde o processo de produção de papel, onde está relacionado com a secagem do papel e conseqüentemente com a velocidade das máquinas produtoras até as especificações de determinados tipos de papéis por estar relacionado com a capacidade de absorção de tinta e outros produtos que porventura sejam aplicados sobre a superfície do papel como, por exemplo, silicones em papéis base para etiquetas.

A resistência à passagem de ar é função principalmente do grau de refino e das fibras que compõem a polpa celulósica. O controle da resistência à passagem de ar pode ser usado como um meio de indicação de resistência mecânica, grau de absorção e também como uma especificação importante em função da utilização do papel (Scoot & Trosset, 1989 citados por Campos, 1998).

Os resultados da resistência à passagem de ar das polpas avaliadas neste trabalho encontram-se apresentados na tabela 23.

Tabela 23. Resistência à passagem de ar da folha de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (s/100mL)

Seqüência	Revoluções - moinho PFI					
	0	1000	1500	2000	2500	3000
C - Eop – H - P	0,4	2	7	27	36	60
O - C/D – Eop - D	0,6	1	5	13	29	55
D - Eop - D	0,7	8	17	39	64	128
O - D – Eop - D	0,9	5	10	27	61	85
OO - D –Eop - D	0,4	2,5	5	8,9	19,7	53,7
OO - A – Eop - (ZE) - D	0,6	3	8	15	31	142
OO - A – Eop - (ZQ) - Pht	0,8	3	5	17	20	76

Os dados apresentados na tabela 23 foram colocados em gráfico e estão apresentados na figura a seguir.

Figura 13. Evolução da resistência à passagem de ar em função do número de revoluções em moinho PFI.

A resistência à passagem de ar é uma propriedade comumente considerada para avaliar, de forma indireta a porosidade do papel. Em termos gerais a resistência à passagem de ar apresenta correlação inversa com a porosidade.

O desenvolvimento da resistência à passagem de ar apresenta um comportamento exponencial em função do refino.

Polpas que apresentam baixo desenvolvimento da resistência a passagem de ar com refino apresentam bom desempenho em máquinas de papel, uma vez que a drenagem e secagem do papel é facilitada permitindo aumento da velocidade de máquinas e/ou economia de vapor no processo de secagem de papel.

Para alguns tipos de papéis, como por exemplo o papel base carbono, é importante uma elevada resistência à passagem de ar, normalmente referida como um “papel mais fechado”.

Segundo Rossi Filho (1997) citado por Campos (1997) a resistência à passagem de ar afeta a absorção do veículo da tinta. Na impressão em máquinas rotativas é necessário que a resistência à passagem de ar seja baixa para propiciar rápida penetração do solvente e rápido assentamento da tinta para evitar defeitos na impressão.

De forma análoga ao observado para drenabilidade, a polpa branqueada pela seqüência D-Eop-D se destaca das demais por apresentar elevada resistência à passagem de ar, provavelmente pelos motivos já discutidos anteriormente.

4.3.4 Volume específico aparente

O volume específico aparente, assim como a espessura e a resistência à passagem de ar, é uma propriedade da polpa celulósica que está relacionada com características das fibras e com o processo de refino.

O processo de branqueamento pode alterar algumas características da polpa celulósica em especial no que diz respeito ao teor de hemiceluloses e à proporção de celulose cristalina.

Os resultados de volume específico aparente para as polpas branqueadas encontram-se apresentadas na tabela 24.

Tabela 24. Volume específico aparente da folha de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (cm³/g)

Seqüência	Revoluções – moinho PFI					
	0	1000	1500	2000	2500	3000
C - Eop - H - P	2,7	1,9	1,6	1,5	1,5	1,4
O - C/D - Eop - D	2,6	2,2	1,8	1,6	1,5	1,4
D - Eop - D	2,2	1,6	1,5	1,4	1,4	1,4
O - D - Eop - D	2,1	1,6	1,6	1,5	1,4	1,4
OO - D - Eop - D	2,7	1,7	1,6	1,6	1,6	1,4
OO - A - Eop - (ZE) - D	2,4	1,7	1,6	1,5	1,5	1,4
OO - A - Eop - (ZQ) - Pht	2,4	1,8	1,6	1,5	1,6	1,4

O volume específico aparente apresenta redução com a evolução do refino em função do efeito mecânico deste processo sobre a conformabilidade das fibras.

Os dados da tabela 24 encontram-se no gráfico a seguir.

Figura 14. Evolução do volume específico aparente em função do número de revoluções em moinho PFI.

O volume específico aparente é uma propriedade da celulose que depende da conformabilidade da fibra e conseqüentemente do processo de refino.

A análise da figura 14 mostra coerência com as demais propriedades físicas analisadas anteriormente; observa-se novamente que as polpas convencionais apresentam maior volume específico e que as polpas D-Eop-D e O-D-Eop-D tendem a apresentar menor volume específico.

Observa-se que em níveis elevados de refino o volume específico das diferentes polpas tende a diminuir.

4.3.5 Índice de rasgo

Entre as propriedades mecânicas das polpas celulósicas, a resistência ao rasgo é uma das propriedades mais importantes. Sua importância está relacionada não só com a resistência que o papel produzido deve apresentar, mas também com os esforços a que a folha de papel é submetida no processo de fabricação.

As máquinas modernas de produção de papel geralmente operam com velocidades superiores a 1000m/min o que implica que o papel deve apresentar uma boa resistência mecânica, especialmente se considerarmos que durante o processo de fabricação a folha não está totalmente seca e que a umidade influencia negativamente as propriedades mecânicas.

Assim como as demais propriedades da polpa, a resistência ao rasgo também é influenciada pelo processo de refino e ainda pela gramatura da folha; por esta razão os resultados de resistência ao rasgo são expressos como índice de rasgo, que é a resistência ao rasgo dividida pela gramatura.

Resistência ao rasgo é a denominação comumente adotada à força média necessária para rasgar uma amostra de papel, através de uma distância determinada, depois do rasgo ter sido iniciado (Britt, 1970, citado por Campos, 1998).

Na tabela a seguir apresenta-se os resultados das diferentes polpas em relação a resistência ao rasgo.

Tabela 25. Índice de rasgo da polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (mNm²/g)

Seqüência	Revoluções - moinho PFI					
	0	1000	1500	2000	2500	3000
C – Eop - H – P	5,2	9,5	9,5	10,7	9,5	9,0
O – C/D - Eop - D	3,8	7,5	9,3	9,6	10,6	8,6
D – Eop – D	6,1	10,7	10,3	9,0	8,5	7,7
O – D - Eop – D	6,3	9,6	10,2	11,4	8,5	9,0
OO - D -Eop – D	3,4	9,1	11,5	12,0	10,7	10,0
OO - A - Eop - (ZE) - D	5,3	9,5	10,0	10,5	9,7	9,3
OO - A - Eop - (ZQ) - Pht	5,3	9,3	9,7	10,3	10,7	9,8

Em linhas gerais observa-se que o índice de rasgo apresenta um ponto máximo em relação ao refino e a partir deste ponto observa-se uma redução desta propriedade em função da degradação mecânica da estrutura das fibras. Esta observação está de acordo com Scott & Trosset (1989) citados por Campos (1997) que afirmam que a partir de um determinado valor de refino, do aumento da prensagem, do conteúdo da carga mineral e da colagem superficial, haverá diminuição da resistência ao rasgo.

Segundo Dasgupta (1994) citado por Campos (1997), o aumento do grau de refino da polpa celulósica resulta no aumento do número e freqüência das ligações interfibras, cuja consequência direta é o aumento da resistências mecânicas. Entretanto, altos níveis de refino podem causar efeitos adversos tais como a perda de resistência devido aos danos físicos causados à fibra.

Na figura a seguir são apresentados os dados da tabela 25, de forma a permitir uma melhor análise dos dados.

Figura 15. Evolução do índice de rasgo em função do número de revoluções em moinho PFI.

Analisando-se a figura 15 observa-se que as polpas em questão apresentam padrões distintos de comportamento para o índice de rasgo.

A polpa branqueada pela seqüência OO-D-Eop-D apresenta a maior resistência ao rasgo, sendo este atingido com aproximadamente 1750 revoluções. A porcentagem de perda de resistência com a evolução do refino acima de 1750 revoluções pode ser considerada normal para polpas de eucalipto.

A polpa D-Eop-D destaca-se das demais por apresentar uma rápida evolução da resistência ao rasgo atingindo nível máximo semelhante as demais com cerca de 1250 revoluções; no entanto a queda de resistência é bastante acentuada o que pode desqualificar a polpa para produção de papéis que necessitem de elevado nível de refino, conforme já citado, o papel base para carbono.

As demais polpas caracterizam-se por apresentar um comportamento satisfatório para o desenvolvimento da resistência ao rasgo, sendo que o nível máximo para esta propriedade é atingido com 1750 revoluções, tendendo a apresentar uma boa estabilidade para esta propriedade. Tal fato confere flexibilidade a polpa no que diz respeito a sua possibilidade de uso, pois em casos onde sejam necessários elevados níveis de refino para otimizar qualquer outra propriedade, não há comprometimento da resistência ao rasgo e conseqüentemente de outros parâmetros que a ela estejam correlacionados.

4.3.6 Índice de tração

As propriedades mecânicas da celulose são de grande importância para o processo de fabricação de papel uma vez que contribuirão de forma marcante nas características do produto final bem como no desempenho operacional das máquinas de papel.

Os papéis devem resistir, pelos menos aos diferentes tipos de esforços que encontram ao longo do processo de produção e utilização. Casals, 1995, citado por Campos (1998) afirma que para papéis de impressão fornecidos em folhas a resistência à tração não é um fator muito importante; no entanto, no papel fornecido em bobinas, exige-se que tenha um mínimo de resistência ao rompimento da folha, quando esta é tracionada.

Na tabela 26 são apresentados os resultados do índice de tração das polpas branqueadas em função da intensidade de refino em moinho PFI.

Tabela 26. Índice de tração da folha de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (Nm/g)

Seqüência	Revoluções – moinho PFI					
	0	1000	1500	2000	2500	3000
C – Eop – H - P	18,7	56,3	71,2	82,1	74,6	80,6
O – C/D – Eop - D	21,2	44,0	62,5	68,8	78,2	79,1
D – Eop - D	24,2	67,6	72,6	78,7	81,4	87,6
O – D – Eop - D	28,5	63,3	67,8	77,0	75,7	87,7
OO - D –Eop - D	16,1	48,6	55,6	59,7	68,1	72,8
OO - A – Eop - (ZE) - D	23,2	54,9	62,3	70,5	71,5	77,3
OO - A – Eop - (ZQ) - Pht	25,1	53,8	62,0	71,1	75,5	76,2

Os resultados apresentados na tabela 26 foram colocados em gráfico e encontram-se apresentados na figura 16.

Figura 16. Evolução do índice de tração em função do número de revoluções em moinho PFI.

As polpas de fibra curta apresentam bom desempenho na fabricação de papéis de imprimir e escrever e tissue em tais aplicações a resistência à tração é uma exigência do processo de produção e impressão do papel.

No caso específico da produção de papéis tissue, onde a polpa geralmente não é submetida ao processo de refino ou este é realizado em pequena intensidade, a resistência à tração da polpa não refinada é de grande importância e em alguns casos pode ser uma limitação para utilização desta polpa para este fim.

A análise da figura 16 mostra que as polpas branqueadas pelas seqüências OO-D-Eop-D e O-C/D-Eop-D apresentam resistência à tração em níveis baixos de refino que pode comprometer sua utilização para algumas aplicações tais como tissue. As demais polpas apresentam resistência à tração com níveis compatíveis com as melhores polpas de mercado.

Conforme observado na figura 16, o índice de tração aumenta com a intensidade de refino. Tal fato está de acordo com Scott & Trosset (1989) citados por Campos (1998) que afirmam que a resistência à tração aumenta com o aumento do grau de refino, da prensagem, da colagem superficial, do comprimento da fibra usada e da gramatura e diminui com o aumento do conteúdo de umidade.

As afirmações anteriores mostram que as diferenças para o índice de tração entre algumas polpas podem ser minimizadas através da manipulação de variáveis do processo de produção de papel.

5 CONCLUSÕES

A análise e discussão dos resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões

1 - a tecnologia de pré-deslignificação com oxigênio representa alternativa viável e imprescindível para modificação de seqüências convencionais de branqueamento em seqüências ECF ou TCF

2 - para polpa de eucalipto, a pré-deslignificação com oxigênio em dois estágios apresenta eficiência de deslignificação significativamente superior ao do processo em um único estágio, 42,4% e 33,5% respectivamente.

3 - para a seqüência D-Eop-D visando a obtenção de polpa de eucalipto com alvura de $90 \pm 1\%$ ISO, o número kappa na entrada do branqueamento é um fator determinante no consumo de dióxido de cloro. Números kappa elevados na entrada do branqueamento (>17) requerem elevadas cargas de dióxido de cloro o que torna a seqüência economicamente inviável.

4 – as sequencias de branqueamento com estágios com ozônio apresentaram vicosidade final ligeiramente inferior as demais

5 - seqüência OO-A-Eop-(ZE)-D proporciona a produção de polpa branqueada de eucalipto com propriedades compatíveis com polpas de mercado, representando uma seqüência potencial para modificação de seqüências de branqueamento de polpa de eucalipto.

6 – a sequencia OO-A-Eop-(ZE)-D apresenta como vantagem a possibilidade de transformação em sequencia TCF pela substituição do estágio de dioxidação por um estágio com peróxido de hidrogênio.

7 – a seqüência OO-A-Eop-(ZQ)-Pht apresenta potencialidades técnico-econômicas para modificação de seqüências convencionais de branqueamento de polpa de eucalipto pelas características da polpa e pelo relativo reduzido consumo de reagentes químicos.

8 – com relação às propriedades físico-mecânicas das polpas ECF e TCF observam-se padrões similares ao de polpas convencionais, e o desenvolvimento de estratégias específicas de refino pode levar à otimização do desempenho destas polpas quando na produção de diferentes tipos de papel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF). Standard Methods for examination of water and wastewater. 17ª edição. Boston, USA. 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL (ABTCP). Comitê de efluentes. Organoclorados em fábricas de celulose. **O Papel**. São Paulo, SP. Jul., 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. (BRACELPA). **Relatório Anual**. São Paulo. 1996.

BARNA, J.; SALLES, D. V. C.; SALVADOR, E., COLODETTE, J. L. Efeito da adição de peróxido de hidrogênio na deslignificação com oxigênio em duplo estágio. **O Papel**. São Paulo, SP. Agosto, 1997.

BASTA, J. ; WANE, G. ; MEULLER, L. ; HERSTAD-SVARD, S. ; BIRATH, L. ; FUJIWARA, N. Novos aspectos de branqueamento livre de cloro elementar (ECF) sobre celulose de eucalipto. **O Papel**. São Paulo, SP. Maio, 1996.

- BROOKS, T.R.; EDWARDS, L.L.; NEPOTE, J.C.; CADWELL, M.R. Bleach plant closeup and conversion to TCF: a case study using mill data and computer simulation. **Tappi Journal**. v. 77, n.11, nov., 1994.
- BYRD Jr., M. V. ; GRATZL, S. ; SINGH, R. P. Branqueamento com ozônio - deslignificação e branqueamento de polpas químicas com ozônio: um retrospecto. **O Papel**. São Paulo, SP. Fev, 1993.
- CAMPOS, E. S. Análise comparativa de pastas celulósicas branqueadas de eucaliptos para a fabricação de papéis de impressão e escrita. Tese de Mestrado. Santa Maria, 1997. 80p.
- CARNEIRO, C. J. G. ; SANTOS, C. A. ; MANFREDI, V. Efeito do residual de cloro na solução de dióxido de cloro durante o branqueamento da celulose ECF. **O Papel**. São Paulo, SP. Ago., 1995.
- CHIRAT,C.; LACHENAL,D.; ANGELIER,R. & VIARDIN,M. -T. (DZ) and (ZD) Bleaching: Fundamentals and Application. **Journal of Pulp and Paper Science**: v. 23, n.6, june, 1997.
- CLÁUDIO-DA-SILVA Jr, E. Chemical pulp beating related to fiber structure. Dissertação de Mestrado. Syracuse, New York. Set., 1981.
- COLODETTE, J. L. ; SOUZA, C. B. ; MOUNTEER, A. ; CAMPOS, A. S. Aumentando a seletividade e eficiência no branqueamento com oxigênio pelo uso do metanol. **O Papel**. São Paulo, SP. Abr, 1993.

- COLODETTE, J. L.; GHOSH, A. K.; SINGH, U. P.; SINGH, R. P. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. **O Papel**. São Paulo, SP. Fev., 1994.
- COLODETTE, J. L. ; GOMIDE, J. L. ; SALLES, D. V. C. ; BRITO, A. S. C. H. Deslignificação intensiva com oxigênio: uma alternativa para aumentar o rendimento da linha de fibra. **O Papel**. São Paulo, SP. Set., 1995.
- COLODETTE, J. L. Curso de Branqueamento da Pasta Celulósica. Apostila. ABTCP. São Paulo, SP. Set., 95.
- COLODETTE, J. L. ; GOMIDE, J. L. ; SALLES, D. V. C. ; BRITO, A. S. C. H. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft com oxidantes derivados do oxigênio. International Non-Chlorine Bleaching Conference. Orlando, Florida, USA. Mar., 1996.
- DASGUPTA, S. Mechanism of paper tensile-strength development due to pulp beating. **Tappi Journal**. June, 1994.
- EARL, P.F.; REEVE, D.W. Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production. The effect of chlorination-stage variables on chlorinated organic matter in effluent. **Tappi Journal**. October, 1989.
- FLETCHER, D. E.; JOHANSSON, N. G.; BASTA, J. J.; HOLM, A-S. ; WACKERBERG, E. TCF bleaching of sulfite pulps - new aspects. **Tappi Journal**, v.80, n.12, december, 1997.
- FORD, M. Pulp bleaching. Tried & True. **Papermaker**. jun, 1995.

FUHRMANN, A.; LI, X-L.; RAUTONEN, R. Effects of ECF and TCF Bleaching Sequences on the Properties of Softwood Kraft Pulp. **Journal of Pulp and Paper Science**: v. 23, n.10, october, 1997.

GELLERSTEDT, G.; HEUTS, L. Changes in the Lignin Structure During a Totally Chlorine Free Bleaching Sequence. **Journal of Pulp and Paper Science**: v. 23, n.7, july, 1997.

GOTTLIEB, P.M.; NUTT, W.E.; MILLER, S.R.; MACAS, T.S. Mill experience in high-consistency ozone bleaching of southern pine pulp. **Tappi Journal**. V.77, n.6, june, 1994.

GUÉRON, R.; FRAGA, C.P. Implantação de deslignificação por oxigênio na Aracruz Celulose. **O Papel**. São Paulo, SP. Março, 1994.

GUNNARSSON, P. -I.; LJUNGGREN, S. Formation of Chlorinated Organic Material and Chlorate During Chlorine Dioxide Prebleaching of Kraft Pulp: Effects of Sodium Chloride, Charge of Chlorine Dioxide and pH.

HAPPAMAKI, P.; REEVES, R.; STEFFES, F.; STEIGER, G. Extending oxygen delignification. International Non-Chlorine Conference. Amelia Island, USA, march, 1994.

HEMLING, O.; SÜSS, H.U.; MEIER, J. BERGER, M. Mill experience with oxygen and hydrogen peroxide bleaching stages. **Tappi Journal**. July, 1989.

IJIMA, J. F. & TANEDA, H. The Effect of Carryover on Medium-Consistency Oxygen Delignification of Hardwood Kraft Pulp. **Journal of Pulp and Paper Science**: v. 23, n.12, december, 1997.

JOHNSON, A. P.; HERSCHMILLER, D. W.; TREPTE, R. E.; SANTOS, C. A. S. A.; PALMIERE, M. J.; PURDIE, D. Successfully producing elemental chlorine-free pulp in the Americas now and in the future. **Tappi Journal**, v.79, n.7. Jul., 1996.

KAPPEL, J. BRÄUER, P. KITTEL, F.P. High-consistency ozone-bleaching technology. **Tappi Journal**. June, 1994.

KORAN, Z. The effect of density and CSF on the tensile strength of paper. **Tappi Journal**. June, 1994.

KUBES, G.; FLEMING, B. I. Viscosities of unbleached alkaline pulps - III Wood species. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 4, n. 4, p.459-464, 1984.

LAI, Y.; XU, H.; LUO, S.; OMORI, S. The significance of phenolic and condensed units in oxygen bleaching of kraft pulps. The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry – ISWPC. Helsinki, Finland, June, 1995.

LEITE, M. M. Fechamento do circuito de efluentes do branqueamento - Um passo para a fábrica “fechada” ou fábrica com impacto “zero”. **O Papel**. São Paulo, SP. Jan., 1995.

LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B. Ozone delignification of black spruce and hardwood kraft, kraft-anthraquinone and soda-anthraquinone pulps. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 64, n. 6, p. 95-99, 1981.

LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B. A survey of the use of ozone in bleaching pulps, part 2. **Tappi Journal**. February, 1992.

LIEROP, B. V.; LIEBERGOTT, N.; FAUBERT, M. G. Using Oxygen and Peroxide to Bleach Kraft Pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**: v. 20, n.7, july, 1994.

LIEROP, B. V.; BERRY, R. M.; ROY, B. P. High-Brightness Bleaching of Softwood Kraft Pulps With Oxygen, Ozone and Peroxide. **Journal of Pulp and Paper Science**: v. 23, n.9, september, 1997.

LJUNGKVIST, K. Um projeto moderno do ciclo de recuperação nas fábricas com branqueamento TCF. **O Papel**. São Paulo, SP. Jul., 1994.

LIMA, M. M. ; PEIXOTO, M. A. L. ; OLIVEIRA FILHO, A. C. ; WACKSLAVOWSKI, A. Qualidade do efluente em função de diferentes combinações de seqüências de branqueamento na Aracruz. **O Papel**. São Paulo, SP. Jun., 1995.

MACLEOD, J. M.; CYR, N. Soda-AQ pulps from hardwoods - physical properties and bleachability. **Pulp & Paper Canada**, v. 84, n.4, p.29-32, 1983.

MILLER, W. J.; SHACKFORD, L. D. Evolution towards ECF and TCF bleaching. In: ABTCP International Workshop. São Paulo. 1993.

- MOKFIENSKI, A.; DEMUNER, B. J. Pilot-plant experience with ozone in TCF bleaching of eucalypt pulp. **Tappi Journal**, v.77, n.11, nov., 1994.
- MOORE, R.W. Peroxide brightening of kraft pulp. **Tappi Journal**. v.78, n.11, nov., 1995.
- MOUNTEER, A. ; COLODETTE, J. L. ; GOMIDE, J. L.; CAMPOS, A. S. Alternativas para branqueamento sem cloro molecular. **O Papel**. São Paulo, SP. Abr., 1992.
- MOUNTEER, A. ; COLODETTE, J. L. ; BRITO, A. S. C. H. O conceito da fábrica de polpa kraft branqueada isenta de efluentes - uma revisão - parte I. **O Papel**. São Paulo, SP. Abr., 1995.
- MOUNTEER, A. ; COLODETTE, J. L. ; BRITO, A. S. C. H. O conceito da fábrica de polpa kraft branqueada isenta de efluentes - uma revisão. Parte II: aspectos tecnológicos. **O Papel**. São Paulo, SP. Maio, 1995.
- NELSON, P. J.; IRVINE, G. M. Tearing resistance in soda-AQ and kraft pulps. **Tappi Journal**, Atlanta, 1:163-166, 1992.
- NI, Y.; KUBES, G. J.; VAN HEININGEN, A. R. P. Chlorination Kinetics of Kraft Pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**: v.21, n.1. Jan., 1995.
- NUTT, W.E.; GRIGGS, B.F.; EACHUS, S.W.; PIKULIN, M.A. Developing an ozone bleaching process. **Tappi Journal**. v.76, n.3, march, 1993.

OLIVEIRA FILHO, A. C.; LIMA, M. M. Alternativas para a redução / eliminação de compostos organoclorados na fabricação de celulose. **O Papel**. São Paulo, SP. Set., 1993.

PAGE, D.H. A note on the mechanism of tearing strenght. **Tappi Journal**. March, 1994.

PAICE, M. G. ; JURASEK, L.; DESROCHERS, M. Simplified analysis of wood sugars. **Tappi Journal**, Atlanta, 65(7):103-106, 1982.

PARSAD, B.; GRATZL, J.; KIRKMAN, A.; JAMEEL, H.; ROST, T.; MAGNORRA, V. High-kappa pulping and extended oxygen delignification decreases recovery cycle load. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 77, n. 11, p.135-147, 1994.

PARSAD, B.; KIRKMAN, A.; JAMEEL, H.; GRATZL, J.; MAGNOTTA, V. Mill closure with high-kappa pulping and extended oxygen delignification. **Tappi Journal**, v.79, n.9. Sept., 1996.

PARTHASARATHY, V. R.; RUDIE, G. Modified chlorine dioxide delignification of softwood pulps for high brightness and ultra-low AOX. **Tappi Journal**, v.79,n.5. May, 1996.

PEREIRA, E. R. ; COLODETTE, J. L. ; BARNA, J. Branqueamento com peróxido em sistemas pressurizados: efeito da temperatura e da consistência de reação. **O Papel**. São Paulo, SP. Dez., 1995.

POYRY, J. Palestra apresentada no VIII Symposium of Wood and Pulp Chemistry. Helsink. 1995.

PRYKE, D.C. Substituting chlorine dioxide for chlorine. **Tappi Journal**. October, 1989.

RAUTONEN, R.; RANTANEN, T.; TOIKKANEN, L.; MALINEN, R. TCF Bleaching to High Brightness - Bleaching Sequences and Pulp Properties. **Journal of Pulp and Paper Science**: v. 22, n.8. Ago., 1996.

SANTOS, C. A.; SANTOS, C. A. S. A. Produção contínua de celulose ECF na Bahia Sul Celulose S. A. **O Papel**. São Paulo, SP. Jan., 1997.

SANTOS, L. N. D. ; BARBOSA, G. S. ; MALLET, S. M. S. ; SILVA FILHO, J. P. ; MACIEL, P. S. G. Otimização da temperatura no estágio Eop - A experiência industrial da Jari. **O Papel**. São Paulo, SP. Jun., 1997.

SETH, R.S. The effect of fiber length and coarseness on the tensile strength of wet webs: a statistical geometry explanation. **Tappi Journal**. v. 78, n.3, march, 1995.

SHACKFORD, L. D.; MILLER, W. J.; MINAMI, S. TCF bleaching in the modern pulp mill. In: ABTCP International Workshop. São Paulo. 1993.

SILVA, D. J. ; COLODETTE, J. L. ; BRITO, A. S. C. H. A química do branqueamento com ozônio - Uma revisão - Parte I. **O Papel**. São Paulo, SP. Jun., 1996.

SILVA, D. J.; COLODETTE, J. L.; BRITO, A. S. C. H. A química do branqueamento com ozônio - Uma revisão - Parte II. **O Papel**. São Paulo, SP. Jul., 1996.

SILVA JR, F. G.; RESENDE, A. Otimização do estágio Eop no branqueamento de polpa de eucalipto. **O Papel**. São Paulo, SP. Out., 1997.

SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L.; BRITO, A. S. C. H. Aplicações do ozônio no branqueamento ECF de polpa kraft. **O Papel**. São Paulo, SP. Jan., 98.

SREERAM, C.; SUNDARAM, V.S.M.; JAMEEL, H.; CHANG, H.M. Laboratory-scale medium-consistency ozone bleaching system. **Tappi Journal**. October, 1994.

STINCHFIELD, A.E.; WOODS, M.G. Reducing chlorinated organic compounds from bleached kraft mills through first stage substitution of chlorine dioxide for chlorine. **Tappi Journal**. v.78, n.6, june, 1995.

SU, W.; HSIEH, J. Effect of lignin content on ozone bleaching at medium consistency. **Tappi Journal**. v.78, n.6, june, 1995.

SÜSS, H. U.; NIMMERFROH, N. F.; MAMBRIM FILHO, O. TCF Bleaching of Eucalyptus kraft Pulp: The Selection of the Sequence and the Best Conditions. **Journal of Pulp and Paper Science**: v.23, n.11. Nov., 1997.

SWANN, C. E. Environment. The Case for ClO₂. **Papermaker**. Jan., 1994.

SWANN, C. E. A Status Report on Better Bleaching. **Papermaker**. Abr., 1996.

TAPPI TEST METHODS, Atlanta, **TAPPI PRESS**, 1996-97.

VIDAL, T.; PEPIÓ, M.; COLOM, J. F. Hydrogen peroxide addition in the (E+O) stage. **Tappi Journal**. October, 1989.

VIDAL, T. ; COLOM, J.F. ; RONCERO, M.B. Ozono - blanqueo de pastas para papel. **El Papel**. Diciembre/Enero, 1997/98.

WALSH, P. B. Hydrogen peroxide: innovations in chemical pulp bleaching. **Tappi Journal**. Jan., 1991.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

ABTCP. ECF ou TCF: o desafio continua. **O Papel**. São Paulo, SP. Maio, 1994.

ALBERT, R. J. International Non-Chlorine Bleaching Conference. Amelia Island, USA. March, 1994.

ALGAR, W. H. The utilization of short-fibered pulps in papermaking. In: Pulp and Paper Prospects for Asia and the Far-East, Vol II, 1962.

BARNA, J. ; SALVADOR, E. ; PEREIRA, E. R. ; COLODETTE, J. L.
Branqueamento com peróxido pressurizado e perácidos: uma alternativa para processos ECF e TCF. **O Papel**. São Paulo, SP. Nov., 1996.

BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B. Estudos para produção de celulose sulfato de seis espécies de eucalipto. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO FLORESTA-INDÚSTRIA, Piracicaba, 1975. *Anais*, Piracicaba, ESALQ/IPEF, 1975. p. 5-33.

BERTOLETTI, E. Ensaio biológicos com organismos aquáticos e sua aplicação no controle da poluição. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). São Paulo. Out, 1990.

CARNEIRO, C. J. G.; SANTOS, C. A.; MANFREDI, V. Efeito do residual de cloro na solução de dióxido de cloro durante o branqueamento da celulose ECF. **O Papel**. São Paulo, SP. Ago., 95.

CLARK, J. D'A. Pulp Technology and Treatment for paper. 2.ed. Miller Freeman Publications Inc. San Francisco.1985. 878 p.

COWAN, W.F. Testing pulp quality - na alternative to conventional laboratory evaluation. **Tappi Journal**. Oct., 1994.

COWAN, W.F. Explaining handsheet tensile and tear in terms of fiber-quality numbers. **Tappi Journal**. v.78, n.1, jan., 1995.

COWAN, W.F. High-shear laboratory beating and fiber-quality testing offer new insights into pulp evaluation. **Tappi Journal**. v. 78, n.3, march, 1995.

GEVERT, B. S. LOHMANDER, S. F. Influence of sulfur compounds, manganese, and magnesium on oxygen bleaching of kraft pulp. **Tappi Journal**. v. 80, n.10, october, 1997.

HERSTAD-SVÄRD, S.; BASTA, J.; JOUR, P.; WÄNE, G. Caracterização comparativa de modernas plantas de branqueamento (ECF) - Celulose de *Eucalyptus* e de fibra longa. **O Papel**. São Paulo, SP. Mar, 1998.

IPT, Tecnologia de Fabricação da pasta celulósica, São Paulo, SENAI/IPT, 2. ed., 1988.

IRIBARNE, J.; SCHROEDER, L. R. High-pressure oxygen delignification of kraft pulps. Part I: Kinetics. **Tappi Journal**. v. 80, n.10, october, 1997.

LACHENAL, D.; JONCOURT, M. J.; FROMENT, P.; CHIRAT, C. Reduction of the Formation of AOX During Chlorine Dioxide Bleaching. **Journal of Pulp and Paper Science**: v.24, n.1. Jan., 1998.

SHACKFORD, L. D.; BREED, D.; PEREIRA, E.R.; COLODETTE, J.L. A novel peroxide bleaching process for cost-effective retrofit of existing bleach plants to ECF and TCF pulp production. 28th Pulp and Paper Annual Meeting, ABTCP, São Paulo, SP. Nov., 1995.

SHACKFORD, L. D.; ROUNSAVILLE, J. Commercial and Pilot Experience in Ozone Bleaching Technology. Seminário Internacional de branqueamento com ozônio. São Paulo, SP. Abr., 1995.

SILVA, M. R. ; BRITO, A. C. H. ; COLODETTE, J. L. A seqüência de branqueamento ideal para um processo em circuito fechado. **O Papel**. São Paulo, SP. Mar., 1997.

QUAGLIA, L. J.; QUADROS, R. A. Caracterização da toxicidade aguda dos efluentes setoriais e final da Bahia Sul Celulose. **O Papel**. São Paulo, SP. Out., 1996.

APÊNDICE 1

Características das fibras de polpa de eucalipto branqueada por diferentes
seqüências - Kajaani FS-200

Tabela 1. Características das fibras de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências – Kajaani FS 200

Seqüência	CMAPP (mm)	CMAPC (mm)	CMA (mm)	Coarseness (mg/100 m)
C - Eop - H - P	0,80	0,68	0,54	7,4
O - C/D - Eop - D	0,78	0,67	0,52	7,8
D - Eop - D	0,82	0,70	0,56	7,5
O - D - Eop - D	0,81	0,69	0,54	7,2
OO - D - Eop - D	0,78	0,67	0,53	7,6
OO - A - Eop - (ZE) - D	0,78	0,68	0,56	7,8
OO - A - Eop - (ZE) - Pht	0,78	0,67	0,54	7,7

CMAPP – comprimento médio aritmético ponderado pelo peso

CMAPC – comprimento médio aritmético ponderado pelo comprimento

CMA – comprimento médio aritmético

APÊNDICE 2

Características das fibras de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências – teor de finos e reversão de alvura

Tabela 1. Características das fibras de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências – teor de finos e reversão de alvura

Seqüência	Teor de finos (%)	Reversão de alvura (%)
C - Eop - H - P	8,3	3,40
O - C/D - Eop - D	6,3	3,87
D - Eop - D	6,1	5,20
O - D - Eop - D	6,3	4,56
OO - D - Eop - D	6,6	4,48
OO - A - Eop - (ZE) - D	7,6	3,59
OO - A - Eop - (ZE) - Pht	9,3	2,75

APÊNDICE 3

Freeness de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (CSF)

Tabela 1. Freeness de polpa de eucalipto branqueada por diferentes seqüências (CSF)

Seqüência	Revoluções - moinho PFI					
	0	1000	1500	2000	2500	3000
C - Eop - H - P	570	425	380	285	225	180
O - C/D - Eop - D	540	450	370	310	240	200
D - Eop - D	515	370	310	250	190	130
O - D - Eop - D	530	390	340	270	220	170
OO - D - Eop - D	530	430	370	330	260	200
OO - A - Eop - (ZE) - D	525	420	390	350	235	190
OO - A - Eop - (ZE) - Pht	540	440	350	290	240	190

APÊNDICE 4

Caracterização dos filtrados das seqüências de branqueamento

Tabela 1. Caracterização dos filtrados da sequência C-Eop-H-P

Análises	Estágios			
	C	Eop	H	P
DQO (mg/L O ₂)	2400	1693	490	546
Cor (ppm Pt)	1050	1780	51	70
toxicidade (%)	23	6	<1	<1

Tabela 2. Caracterização dos filtrados da sequência O-C/D-Eop-D

Análises	Estágios		
	C/D	Eop	D
DQO (mg/L O ₂)	560	1081	115
cor (ppm Pt)	39	167	230
toxicidade (%)	>30	<1	<1

Tabela 3. Caracterização dos filtrados da sequência D-Eop-D

Análises	Estágios		
	D	Eop	D
DQO (mg/L O ₂)	7955	1036	428
cor (ppm Pt)	2455	1200	1535
toxicidade (%)	<5	<5	<5

Tabela 4. Caracterização dos filtrados da sequência O-D-Eop-D

Análises	Estágios		
	D	Eop	D
DQO (mg/L O ₂)	1158	872	296
cor (ppm Pt)	429	167	137
toxicidade (%)	9	<5	<5

Tabela 5. Caracterização dos filtrados da sequência OO-D-Eop-D

Análises	Estágios		
	D	Eop	D
DQO (mg/L O ₂)	1073	1120	311
cor (ppm Pt)	379	140	97
toxicidade (%)	>30	>30	<1

Tabela 6. Caracterização dos filtrados da sequência OO-A-Eop-ZE-D

Análises	Estágios			
	A	Eop	ZE	D
DQO (mg/L O ₂)	110	2097	1601	206
cor (ppm Pt)	45	465	790	64
toxicidade (%)	25	14	>30	21

Tabela 7. Caracterização dos filtrados da seqüência OO-A-Eop-ZQ-Pht

Análises	Estágios			
	A	Eop	ZQ	Pht
DQO (mg/L O ₂)	139	1462	1736	1280
cor (ppm Pt)	45	439	308	126
toxicidade (%)	21	14	<5	<5