**COMPLEXAÇÃO DE QUELANTES PARA METAIS DE
TRANSIÇÃO EM BRANQUEAMENTO DE CELULOSE COM
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

SILA KRAMARSKI

Bacharel em Ciências Habilitação Química

Orientador: Prof. Dr. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JUNIOR.**

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Recursos Florestais, com opção
em Tecnologia de Produtos Florestais.

P I R A C I C A B A

Estado de São Paulo – Brasil

Março - 2004

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Kramarski, Sila

Complexação de quelantes para metais de transição em branqueamento de
celulose com peróxido de hidrogênio / Sila Kramarski. - - Piracicaba, 2004.
122 p.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004.
Bibliografia.

1. Branqueamento 2. Lignina 3. Metal 4. Peróxido de hidrogênio 5. Polpa de celulose
6. Quelato 7. Tecnologia de celulose e papel I. Título

CDD 676.126

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - O autor"

DEDICATÓRIA

À meus pais, Ricardo e Janete, pelo carinho, apoio e oportunidade
À minha irmã Mina e ao meu sobrinho Renato pelo carinho, apoio e amizade
À minha irmã Kathia (in memorian)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Francides Gomes da Silva Jr., pela orientação, apoio, confiança, compreensão e amizade.

À Logos Química pela oportunidade.

Ao Sr. Ademir Azevedo Marques da Logos Química pelos ensinamentos e amizade.

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

Aos Professores José Otávio Brito e Luis Ernesto George Barrichelo.

Aos técnicos e colegas, Francismara Duarte, Regina Buch, Camila Turolla, Camila Sarto, Talita Zamoner, Lourdes Sofner, Udemilson Ceribelli, Gláucia Alencar e Anne dos Santos, do Laboratório de Química Celulose e Energia (LQCE) pela colaboração recebida nas diversas fases do trabalho.

Aos colegas da empresa Logos Química pelo constante apoio seja ele de forma direta e indireta para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO	xvi
SUMMARY	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Branqueamento de polpa celulósica com peróxido de hidrogênio ...	6
2.2 Efeito dos íons metálicos de transição no branqueamento	11
2.3 Inativação dos íons de metais de transição em branqueamento com peróxido de hidrogênio - quelação / estágio ácido	14
2.4 Quelantes	17
3 MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 Material	21
3.2 Métodos	21
3.2.1 Delineamento experimental	21
3.2.2 Estudo da ação de complexação dos metais de transição pelos quelantes	21
3.2.3 Caracterização da Polpa	22
3.2.3.1 Metais	22
3.2.3.2 Lignina residual	22
3.2.3.3 Alvura	22
3.2.3.4 Viscosidade	22
3.2.4 Branqueamento da polpa celulósica	23

3.2.5 Caracterização da polpa celulósica branqueada	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Estudo da ação de complexação dos metais de transição pelos quelantes	25
4.2 Caracterização da polpa celulósica	28
4.3 Branqueamento da polpa celulósica	29
4.3.1 Estágio D	29
4.3.2 Estágio P	30
4.3.3 Estágio qP	32
5 CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
APÊNDICES.....	56

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Caminhos da reação do peróxido de hidrogênio com a polpa celulósica, passando por espécies intermediárias.....	8
2 Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal cobre – quelante DTPMPA.....	57
3 Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal cobre – quelante EDTMPA.....	57
4 Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal ferro – quelante DTPMPA.....	58
5 Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal ferro – quelante EDTMPA.....	58
6 Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal manganês – quelante DTPMPA.....	59
7 Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal manganês – quelante EDTMPA.....	59
8 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento D.....	61
9 Reversão de alvura – estágio de branqueamento D.....	61
10 Lignina – estágio de branqueamento D.....	62
11 Metais – cobre, manganês e ferro – estágio de branqueamento D..	63
12 Metais – cálcio e magnésio – estágio de branqueamento D.....	63
13 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento P.....	65
14 Reversão de alvura – estágio de branqueamento P.....	65
15 Lignina – estágio de branqueamento P.....	66
16 Metais – cobre, manganês e ferro – estágio de branqueamento P..	67

17 Metais – cálcio e magnésio – estágio de branqueamento P.....	67
18 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	69
19 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	69
20 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	70
21 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	70
22 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	71
23 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	71
24 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	72
25 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	72
26 Lignina – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	73
27 Lignina – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	73
28 Lignina – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	74
29 Lignina – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	74
30 Metais – cobre, manganês e ferro – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	75
31 Metais – cálcio e magnésio – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	75
32 Metais – cobre, manganês e ferro – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	76
33 Metais – cálcio e magnésio – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	76
34 Metais – cobre, manganês e ferro – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	77

35 Metais – cálcio e magnésio –5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	77
36 Metais – cobre, manganês e ferro – 5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	78
37 Metais – cálcio e magnésio –5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	78
38 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	80
39 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP - 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	80
40 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	81
41 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP - 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	81
42 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	82
43 Reversão de alvura - estágio de branqueamento qP – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	82
44 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	83
45 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP - 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	83
46 Lignina – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	84
47 Lignina – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	84
48 Lignina – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	85
49 Lignina – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	85
50 Metais – cobre, manganês e ferro – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	86
51 Metais – cálcio e magnésio –10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	86

52 Metais – cobre, manganês e ferro – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	87
53 Metais – cálcio e magnésio –10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	87
54 Metais – cobre, manganês e ferro – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	88
55 Metais – cálcio e magnésio –10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	88
56 Metais – cobre, manganês e ferro – 10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	89
57 Metais – cálcio e magnésio –10,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	89
58 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	91
59 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	91
60 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	92
61 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	92
62 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	93
63 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	93
64 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	94
65 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	94
66 Lignina – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	95
67 Lignina – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	95
68 Lignina – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	96

69 Lignina – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	96
70 Metais – cobre, manganês e ferro – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	97
71 Metais – cálcio e magnésio –20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	97
72 Metais – cobre, manganês e ferro – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	98
73 Metais – cálcio e magnésio –20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	98
74 Metais – cobre, manganês e ferro – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	99
75 Metais – cálcio e magnésio –20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	99
76 Metais – cobre, manganês e ferro – 20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	100
77 Metais – cálcio e magnésio –20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	100
78 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	102
79 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	102
80 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	103
81 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	103
82 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	104
83 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	104
84 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	105

85 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP - 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	105
86 Lignina – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	106
87 Lignina – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	106
88 Lignina – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	107
89 Lignina – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	107
90 Metais – cobre, manganês e ferro – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	108
91 Metais – cálcio e magnésio –40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	108
92 Metais – cobre, manganês e ferro – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	109
93 Metais – cálcio e magnésio –40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	109
94 Metais – cobre, manganês e ferro – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	110
95 Metais – cálcio e magnésio –40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	110
96 Metais – cobre, manganês e ferro – 40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	111
97 Metais – cálcio e magnésio –40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	111
98 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	113
99 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP - 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	113
100 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	114
101 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP - 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	114

102 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	115
103 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP - 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	115
104 Alvura / viscosidade – estágio de branqueamento qP – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	116
105 Reversão de alvura – estágio de branqueamento qP - 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	116
106 Lignina – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	117
107 Lignina – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	117
108 Lignina – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	118
109 Lignina – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	118
110 Metais – cobre, manganês e ferro – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5Kg/tsa de quelantes.....	119
111 Metais – cálcio e magnésio –80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 0,5 Kg/tsa de quelantes.....	119
112 Metais – cobre, manganês e ferro – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	120
113 Metais – cálcio e magnésio –80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 1,0 Kg/tsa de quelantes.....	120
114 Metais – cobre, manganês e ferro – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	121
115 Metais – cálcio e magnésio –80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 2,0 Kg/tsa de quelantes.....	121
116 Metais – cobre, manganês e ferro – 80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	122
117 Metais – cálcio e magnésio –80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes.....	122

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Condições do estágio D	23
2 Condições do estágio P	24
3 Condições do estágio qP	24
4 Estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio por íons de metais de transição, com a aplicação de 9 ppm de quelantes	25
5 Estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio por íons de metais de transição, com a aplicação de 18 ppm de quelantes	26
6 Estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio por íons de metais de transição, com a aplicação de 27 ppm de quelantes	26
7 Estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio por íons de metais de transição, com a aplicação de 36 ppm de quelantes	26
8 Características básicas da polpa celulósica de eucalipto estágio Eop..	28
9 Resultados do estágio de branqueamento D	30
10 Resultados do estágio de branqueamento P	31
11 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 5,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes	33
12 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 5,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes	33
13 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 5,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes	34
14 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 5,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes	34

15 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 10,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes....	35
16 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 10,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes....	35
17 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 10,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes....	36
18 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 10,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes....	36
19 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 20,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes....	37
20 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 20,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes....	37
21 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 20,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes....	38
22 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 20,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes....	38
23 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 40,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes....	39
24 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 40,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes....	39
25 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 40,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes....	40
26 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 40,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes....	40
27 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 80,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes....	41
28 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 80,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes....	41
29 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 80,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes....	42

30 Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 80,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes....	42
--	----

COMPLEXAÇÃO DE QUELANTES PARA METAIS DE TRANSIÇÃO EM BRANQUEAMENTO DE CELULOSE COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Autora: SILA KRAMARSKI

Orientador: Prof. Dr. FRANCIDES GOMES DA SILVA JR.

RESUMO

A decomposição do peróxido de hidrogênio pelos metais resulta em radicais que reagem com os carboidratos da polpa, resultando em perdas de rendimento no branqueamento das fibras. Entretanto, o uso com sucesso dos branqueadores à base de peróxido, depende da inativação dos metais catalisadores da decomposição, envolvendo operações de complexação com uso de agentes quelante Estes quelantes são adicionados antes do estágio de peróxido num branqueamento em multiestágios, formando um complexo solúvel em água com o metal, impedindo a atuação do metal na decomposição do peróxido. Este trabalho tem como objetivo o estudo da determinação da capacidade de complexação de quelantes em pH alcalino para metais de transição, visando avaliar o desempenho destes quelantes em branqueamento de polpa celulósica com peróxido de hidrogênio. Os resultados mostraram que os quelantes aplicados num estágio qP com dosagens de 0,5 e 1,0Kg/tsa apresentaram ganhos de alvura e menores índices de reversão de alvura, sendo os quelantes DTPMPA e EDTMPA que mais se destacaram. Com relação a viscosidade foram observados ganhos

pontuais com a aplicação do quelante DTPA. Observou-se que o íon ferro não é um metal responsável pela catálise de decomposição de peróxido de hidrogênio e que os íons cobre e manganês em quantidades tão pequenas quanto 1 e 5ppm respectivamente catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio em níveis mais significativos que 45ppm de ferro. O quelante EDTMPA apresentou melhor desempenho na complexação do íon cobre e o quelante DTPMPA apresentou melhor desempenho na complexação do íon ferro e manganês.

COMPLEXATION OF CHELANTS FOR TRANSITION METALS IN BLEACHING PULP WITH HYDROGEN PEROXIDE

Author: SILA KRAMARSKI

Adviser: Prof. Dr. FRANCIDES GOMES DA SILVA JR.

SUMMARY

The decomposition of hydrogen peroxide by metals results in radicals that react with the carbohydrate of the pulp, resulting in fiber bleaching yield losses. However, the successful usage of peroxides-based bleaching agents depends on the inactivation of metals that catalyses such decomposition, involving the operations of complexation with chelanting agents usage. Suchs chelants are added before the peroxide stage in the multistages bleaching generating a water soluble metal complex, that avoids decomposition of peroxide by the transition metal. This work aims to study the capacity determination of chelants complexation in alkalin pH for transition metals, focusing on the evalution of this chelants performance in pulp bleaching with hydrogen peroxide. The results showed that the chelants applied in a qP step with dosings between 0,5 and 1,0 Kg/tsa resulted in gains of brightness and brightness reversion index reduction, inasmuch as the most proeminent chelants were DTPMPA and EDTMPA. In relation to viscosity the best results were achieved by aplying the chelant DTPA. It was found that the iron ion can't be held responsible for the catalytic decomposition of hydrogen peroxide in levels more significant that 45 ppm

of iron. The chelant EDTMPA showed the best performance in the complexation of copper ions whereas the chelant DTPMPA was the best complexation agent to iron and manganese ion.

1 INTRODUÇÃO

Na fabricação da polpa celulósica branqueada, as fibras da madeira são inicialmente individualizadas através de um processo de polpação. Sjostrom (1992) relatou que o processo de polpação pode ser realizado de duas maneiras: pela separação mecânica das fibras da madeira (polpação mecânica) ou pela remoção química da lignina (polpação química). Após este processo, a polpa passa por um processo de lavagem e branqueamento.

O branqueamento da polpa celulósica é obtido removendo e/ou modificando a lignina residual resultante dos processos anteriores, aplicando-se um tratamento químico. Os reagentes químicos utilizados no branqueamento, antes da introdução dos compostos oxigenados, era realizado somente com a aplicação de compostos clorados; porém, devido às exigências ambientais e de mercado, houve uma redução na aplicação de compostos clorados no branqueamento, obtendo-se como resultado o desenvolvimento de novas sequências de branqueamento: totalmente livre de cloro (TCF). Atualmente, a sequência mais utilizada pelas fábricas de polpa celulósica no Brasil é a livre de cloro elementar (ECF), sendo utilizados, nesta sequência, oxigênio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio como reagentes de branqueamento.

A finalidade de branquear está relacionada com a necessidade de obtenção de celulose branqueada e produtos derivados, tais como, papéis de impressão, cartão e tissue.

O peróxido de hidrogênio tornou-se um dos reagentes de branqueamento mais importante na indústria de celulose e papel, devido à

sua versatilidade de remover a lignina residual e, principalmente, de branquear a polpa celulósica pela degradação e/ou remoção de grupos cromóforos, diminuindo as poluições ambientais. Sob condições alcalinas, o peróxido de hidrogênio dissocia-se formando, como um dos produtos, o ânion peroxidrila (componente ativo no branqueamento) e se decompõe em água e oxigênio.

A decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser iniciada e acelerada pela luz, aquecimento, pH elevado e, principalmente, pela presença de impurezas, tais como íons de metais de transição. Assim sendo, este processo de decomposição merece atenção especial, pois pode representar perdas de até um terço da quantidade de peróxido de hidrogênio aplicada.

A decomposição do peróxido de hidrogênio pelos metais de transição é um dos fatores críticos no processo de branqueamento pois resulta em radicais livres que reagem com os carboidratos da polpa celulósica, resultando em perdas de rendimento. A inativação dos metais catalisadores da decomposição envolve operações de complexação com o uso de agentes formadores de quelatos, e inibem a decomposição do peróxido de hidrogênio, através da formação de complexos com os íons de metais de transição, fazendo com que a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio torne-se extremamente baixa.

Os efeitos dos quelantes é desativar os metais com objetivo de obter polpas celulósicas com o uso de peróxido de hidrogênio com a mesma qualidade das polpas celulósicas tratadas com alvejantes clorados, entretanto, sem a geração de efluentes tóxicos.

Os quelantes utilizados até os dias atuais são etilenodiaminotetracético (EDTA) e dietilenotriaminopentacético (DTPA), com preferência pelo DTPA devido à sua melhor atuação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A celulose pura é branca, entretanto a polpa celulósica obtida após o cozimento da madeira é colorida, em função da presença de lignina modificada, 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-a quimicamente, a fim de reduzir as características de absorção de luz tornando-as solúveis em soluções aquosas, sendo assim removidas (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP, 1993).

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

Os branqueamentos multiestágios convencionais utilizam agentes de cloro. Porém, devido ao impacto ambiental causado pelos compostos formados com estes agentes, há uma tendência crescente em substituí-los, ao menos parcialmente, por outros compostos que causem um menor impacto ambiental (ABTCP,1993).

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 de 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 (Gomes, 1998).

Diante deste fato, a tecnologia de branqueamento de polpa tem vivido momentos de grande turbulência nos últimos dez anos. Entretanto, 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).

Enquanto a indústria de papel e celulose procurava alternativas para os agentes branqueadores à base de cloro, uma atenção crescente estava sendo focalizada no uso de agentes à base de oxigênio (oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio). Não somente estes agentes 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 citado por Gomes, 1998).

Como resultado, obteve-se um aumento da demanda para o desenvolvimento de novos processos de branqueamento "totalmente livre de cloro" (TCF) (Mambrim et al., 1997), "livre de cloro elementar" (ECF) (Mambrim & Tubino, 1997; Johnson et al., 1996) e com o "total fechamento de efluentes" (TEF) (Hintz, 1993; Ulmgren, P., 1997) de polpas químicas.

Estes processos de branqueamento (TCF e ECF) que utilizam reagentes baseados em oxigênio, tais como oxigênio molecular (O_2), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3), foram sendo implementados e se tornaram os principais reagentes de branqueamento aplicados atualmente (Mambrim, 1999).

Economicamente, o oxigênio tem sido o mais utilizado dentre os reagentes mencionados. Entretanto, devido à sua limitada reatividade, não parece ser tão adequado para substituir o cloro e o dióxido de cloro (Mambrim et al., 1996). Similarmente, os problemas com a seletividade do ozônio têm postergado sua implementação em modernas plantas de branqueamento. Igualmente, os altos custos e a pobre seletividade devido à

baixa estabilidade do peróxido de hidrogênio, têm limitado a efetividade do branqueamento deste regente em meio alcalino (Jayawant, 1994,1992). Por outro lado, desenvolvimentos na química da estabilização do peróxido de hidrogênio (Kutney, 1985) e o declínio do custo deste reagente químico, têm resultado em uma tendência no aumento da sua aplicação em processos de branqueamento de polpa (Francis, 1989).

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.

O fechamento do circuito de águas de processo, de modo parcial e total, (Annergren & Sandstrom, 1996) em fábricas de polpa celulósica é vista como uma alternativa para enfrentar as exigências ambientais mais restritas (Hill et al., 1997).

Seqüências de branqueamento ECF são mais fáceis de fechar o circuito do que seqüências de branqueamento TCF, em função da necessidade de equipamentos adicionais para retirar metais de transição dos estágios de peróxido de hidrogênio nas seqüências TCF (Gomes, 1998).

Os filtrados do processo de branqueamento são de especial importância quando avalia-se a possibilidade de fechamento de circuito (Fiskari et al., 1997) em função de material orgânico dissolvido na polpa e os resíduos químicos de branqueamento, como também as substâncias extra processo (p.ex.: íons de metais Ca, Mg, Mn, Cu, Fe, Cr, Co, etc.) (Ulmgren, 1997) que entram na fábrica através da madeira (Bailey & Reeve, 1994, 1996) e produtos aplicados no processo, estão presentes nestes filtrados e na polpa (Heijnesson et al., 1995). Os metais tendem a acumular-se na polpa celulósica e no circuito de filtrados, principalmente em processos de branqueamento com sistemas de efluentes mais fechados (Ulmgren, 1996).

A presença desses interferentes, principalmente alguns íons de metais de transição, mesmo que em pequenas quantidades, prejudica a operação normal das fábricas, principalmente o branqueamento da polpa celulósica,

nos estágios à base de reagentes oxigenados (O_2 , H_2O_2 , O_3), desestabilizando-os (Basta et al., 1991; McCloskey, 1975).

Por outro lado, considera-se que a presença de certos metais é necessária para o bom andamento dos processos de branqueamento com peróxido de hidrogênio (Lim et al., 1984), devido à sua característica de proteger o polímero de celulose e ativar as reações de oxidação das ligninas. Busca-se, assim, as condições de processo e um perfil ideal dos metais de transição, principalmente nas etapas que envolvem estes reagentes oxigenados, que levem a melhores resultados.

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, os processos de polpação e de branqueamento também apresentam importância relevante na determinação da qualidade e das características do papel.

2.1 Branqueamento de Polpa Celulósica com Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um líquido claro e incolor. É utilizado somente na forma de solução aquosa, podendo ser misturado com água em qualquer proporção. É inodoro em baixas concentrações porém, em altas concentrações, tem um odor ligeiramente irritante (Thompson, 1995 e Degussa, 1995). É um excelente oxidante em meio alcalino, tem baixa toxicidade, não é poluente e é de fácil manuseio. Essas vantagens aumentaram sua utilização em estágios de branqueamento de polpa celulósica, acrescentando-se a isso uma consciência ambiental crescente nas últimas décadas (Thompson, 1995 e Kirk Othmer, 1978).

Fabricado a partir do gás hidrogênio e do oxigênio atmosférico pelo método AO (oxidação da antraquinona), na presença de catalisadores, é em seguida purificado, concentrado e estabilizado (Othmer, 1978).

Sob condições alcalinas, o peróxido de hidrogênio dissocia-se, formando como um dos produtos o ânion peroxidrila, ativo do branqueamento e se decompõe em água e oxigênio (Buxton et al., 1988).

O ânion peroxidrila (HOO^-) é a espécie ativa e o principal composto para ação de branqueamento da polpa celulósica, quebrando as cadeias secundárias da lignina residual, destruindo desta forma os grupos cromóforos, como também, atacando os fenóis, promovendo a degradação das unidades fenólicas não eterificadas. Estas são as principais reações almejadas no processo de branqueamento que ocorrem na deslignificação e/ou na eliminação de grupos cromóforos, clareando a polpa.

A decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser iniciada e acelerada pela luz, aquecimento, pH elevado ou pela presença de vários tipos de impurezas, tais como, íons de metais de transição, um dos fatores mais críticos e que mais atrasaram a aplicação do peróxido de hidrogênio em branqueamento de polpa celulósica (Duran et al., 1998).

No branqueamento com peróxido de hidrogênio, um dos grandes problemas é decorrente, principalmente, da decomposição do mesmo com a geração de espécies químicas radicalares, pouco seletivas à lignina e aos grupos cromóforos, resultando em reações de degradação do carboidrato (celulose), na perda do domínio do processo de branqueamento e na diminuição na qualidade e na produtividade (Mambrim, 1999).

É geralmente aceito que o peróxido de hidrogênio forma três espécies de intermediários, dependendo do meio da reação, que reagem durante o branqueamento da polpa kraft, como mostrado na figura a seguir.

Peróxido de Hidrogênio - Reações Químicas na Presença de Polpa

Figura 1 - Demonstra os caminhos da reação do peróxido de hidrogênio com a polpa celulósica, passando por espécies intermediárias (Abbot & Hobbs, 1994, citados por Mambrim, 1999)

Conforme descrito por Abbot & Hobbs¹ citados por Mambrim, 1999, a reação (1) ocorre em meio ácido resultando na formação de íons de hidroxônio (HO^+). A reação (2) mostra as reações do peróxido de hidrogênio em meio alcalino, produzindo o ânion peroxidrila (HOO^-). A reação (3) gera o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) na presença de metais de transição. Estas espécies intermediárias reagem com a lignina na polpa e até certo ponto com a

¹ ABBOT, J.; HOBBS, G.C. The role of the hydroxyl radical in peroxide bleaching processes. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. v. 14, n. 2, p. 195-225, 1994.

celulose, sendo que maior formação de ($O_2^\bullet$) provoca ataques à viscosidade da polpa.

Considerado como um reagente que preserva a lignina, o peróxido de hidrogênio estabilizado oxida preferencialmente as estruturas cromóforas presentes na lignina residual. Todavia, ele é incapaz de degradar a cadeia da lignina.

É muito importante, deste modo, conduzir-se o peróxido de hidrogênio a uma ação seletiva no processo de branqueamento nos estágios de deslignificação (extração alcalina e pré-deslignificação com O_2 / H_2O_2) que são específicos para a remoção da lignina residual da polpa, e requerem a aplicação de altas temperaturas, pressão e longos tempos de reação (Mambrim, 1999).

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 et al., 1979).

Segundo Santos & Santos (1997), o peróxido de hidrogênio tem se apresentado como 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.

Com o aumento da demanda para polpas ECF, o uso do peróxido de hidrogênio tornou-se 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 essencial a este processo de branqueamento. Grande parte da polpa TCF produzida no mundo é branqueada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (Gomes, 1998).

Uma das desvantagens da aplicação do peróxido de hidrogênio na extração alcalina é o efeito adverso na viscosidade da polpa, entretanto este efeito já pode ser minimizado pela adição de sulfato de magnésio ao processo (Kutney, 1985).

No estágio de peroxidação final, o peróxido de hidrogênio é aplicado para modificar ou remover os grupos cromóforos presentes na lignina residual, de forma que eles não absorvam luz no visível. Neste estágio, o peróxido de hidrogênio é utilizado tipicamente sob condições alcalinas, quando grande parte da lignina residual já foi removida. Nestas condições, o peróxido de hidrogênio está extremamente sujeito à decomposição pela presença de íons metálicos, entretanto, a utilização de silicato de sódio / quelantes neste estágio minimiza a decomposição do peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a deterioração da polpa, aumentando a alvura.

A alvura depende da temperatura e da carga de peróxido de hidrogênio. Entretanto, há uma interação negativa entre estas duas variáveis. A alvura aumenta com a temperatura e com a dosagem de peróxido de hidrogênio. Porém, para altas cargas de peróxido de hidrogênio, a alvura é menos afetada pela temperatura (Vidal et al.² citados por Gomes, 1998).

A otimização do branqueamento com peróxido de hidrogênio requer um gerenciamento cuidadoso dos íons metálicos, do pH e da temperatura.

A velocidade da reação de decomposição do peróxido para os seus intermediários reativos deve ser controlada de acordo com os objetivos principais do branqueamento, que são a maximização da alvura e a deslignificação com a diminuição do consumo dos reagentes químicos utilizados, mantendo a qualidade do produto final.

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 (Gomes, 1998).

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

² VIDAL, T; COLOM, J.F.; RONCERO, M.B. Ozono – blanqueo de pastas para papel. *El Papel*, dic./enero, 1997/1998.

coníferas para alta alvura, com menores tempos de retenção e dosagem de reagente que o estágio atmosférico (Santos & Santos, 1997).

Em técnicas de branqueamento de polpa celulósica, a decomposição do peróxido de hidrogênio é controlada geralmente por adição de certos reagentes químicos, tais como: silicato de sódio (Burton et al., 1987, 1985), sulfato de magnésio (McCloskey, 1975) e quelantes, por terem efeito estabilizante sobre o peróxido de hidrogênio e inibirem a sua decomposição (Liden & Ohman, 1997). Outros métodos, como a lavagem ácida da polpa, também são utilizados com frequência junto, com ou sem o estágio de queelação.

2.2 Efeito dos Íons Metálicos de Transição no Branqueamento

A principal fonte de metais na celulose é a madeira. Estima-se que esta matéria-prima contribui com cerca de 95% do total de íons metálicos presentes na polpa celulósica, quer pelos aspectos do incremento inerentes ao crescimento arbóreo quer pela contaminação durante a operação florestal (Resende et al., 1999).

A quantidade de metais presentes e a proporção entre eles, têm variação com a espécie da madeira, região geográfica, idade da planta e o próprio beneficiamento, desde o seu corte até a produção de cavacos para cozimento (Resende et al., 1999).

Os 5% restantes, podem ser atribuídos a outras fontes, como água industrial, produtos químicos auxiliares do processo e corrosão dos equipamentos (Resende et al., 1999).

Segundo Bryant et al., 1993 e 1996, a utilização da técnica de fechamento de circuito de filtrados do branqueamento também pode favorecer o acúmulo de metais de transição.

Alguns íons metálicos de transição, principalmente o ferro, o cobre e o manganês, são citados como sendo causas importantes da decomposição do peróxido de hidrogênio, especialmente durante os branqueamentos de polpa celulósica. Concentrações tão baixas de íons de metais de transição, quanto

10^{-9} mol/l afetam a estabilidade do peróxido de hidrogênio (Jayawant, 1994, 1992; Baral et al., 1985). Não está claro, entretanto, se alguns ou todos os metais presentes na polpa e no processo de branqueamento catalisam ou inibem a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio e de que modo agem.

Segundo Basta et al., (1991); Ljunggren & Johansson, (1994); McCloskey et al., (1975), os metais de transição, principalmente ferro, manganês e cobre, devido aos seus elevados teores na madeira, têm forte influência sobre os branqueamentos, em especial os que utilizam peróxido de hidrogênio e/ou oxigênio.

Segundo Devenyns et al. (1995), a experiência indica que dentre os metais mais prejudiciais para estabilidade do peróxido de hidrogênio encontra-se o manganês, entretanto este fato pode ser compensado com a presença de magnésio. Com relações Mg/Mn suficientemente elevadas se conseguem apreciáveis incrementos de alvura e residual de peróxido de hidrogênio. Ferro e cobre se encontram tão fortemente ligados à polpa ou em forma precipitada de hidróxido, que dificilmente atuam como catalisadores de decomposição de peróxido de hidrogênio em solução.

O efeito negativo dos íons metálicos de transição está relacionado principalmente à sua habilidade de catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio, pelo fato destes metais apresentarem propriedades de mudança de valência, ou seja, podem sob determinadas condições de processo, sofrer oxidação ou redução (Resende et al., 1999).

Esses metais, ao mudarem de um estado de oxidação inferior para um estado de oxidação superior, cedem elétrons que atuam diretamente nas moléculas de peróxido de hidrogênio, ativando sua decomposição (Resende et al., 1999).

A partir do processo de cozimento, onde se tem oxigênio presente, os metais de transição tendem a ter seu estado de oxidação elevado. O ferro passa de 2 para 3, o manganês de 2 para 4 e o cobre de 1 para 2 (Resende et al., 1999).

Como se pode observar, nas equações (8), (9) e (10), os metais em questão cedem elétrons e passam para um estado de oxidação superior, catalisando a decomposição do peróxido de hidrogênio (Resende et al., 1999).

Segundo Mambrim, (1999), o ferro e o cobre têm valências que diferem somente em uma unidade, situação ideal para uma catálise redox monoelétrica. O manganês, ao contrário, intervém através de um mecanismo redox bieletrônico.

Os metais de transição geralmente catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio cerca de 1000 vezes mais rápido que a decomposição induzida pela base. A decomposição catalisada pelos metais de transição tem relação com o pH, aumentando com a alcalinidade (Francis et al., 1991; Burton & Campbell, 1985).

O efeito catalítico pronunciado de decomposição lidera a perda de reagentes químicos do branqueamento, sendo a decomposição do peróxido de hidrogênio acompanhada pela formação de radicais aniônicos de hidroxila e superóxido, que reagem com os carboidratos da polpa, resultando em perda de rendimento. Foi também demonstrado em estudos, que os radicais formados pela decomposição do peróxido de hidrogênio podem causar reações de condensação na lignina, dificultando sua degradação (Ljunggren & Johansson, 1994; Kratzl et al., 1972, 1974).

Segundo Bryant et al., 1993 e 1996, estes radicais promovem um ataque não seletivo, provocando a degradação da celulose.

Segundo Basta et al. (1991) 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.

De qualquer forma, todos esses metais reagem em meio alcalino, formando compostos insolúveis ou de pouca solubilidade, como hidróxidos ou óxidos hidratados (Resende et al., 1999).

Por exemplo, o ferro entre pH 8,5 e 9,5 é bastante solúvel mas, em condições de pH na faixa operacional dos estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio, seu hidróxido tende a tornar-se insolúvel. O mesmo princípio estende-se ao manganês e ao cobre (Resende et al., 1999).

Esta avaliação prévia demonstra que o uso com sucesso dos branqueadores à base de peróxido de hidrogênio, depende da inativação dos metais catalisadores da decomposição, tendo como alternativas, a lavagem ácida ou o tratamento por complexação destes íons metálicos (Resende et al., 1999).

Basta et al. (1991) também indicam que redução nos teores de metais pode ser obtida através de tratamentos ácidos ou com agentes complexantes, no caso, quelantes.

No caso de um tratamento com agentes complexantes, quelantes, segundo Bryant et al. (1993 e 1996), a reação ocorre a partir de 1,0 mol de quelante para 1,0 mol de cátion metálico bivalente.

2.3 Inativação dos Íons de Metais de Transição em Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio – Quelação / Estágio Ácido

Processos envolvendo somente peróxido de hidrogênio são muito sensíveis a contaminantes metálicos e requerem um tratamento da polpa, para modificação ou remoção destes metais com ácidos ou quelantes (Colodette, et al., 1993).

A remoção de íons de metais de transição deve preceder o primeiro estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio da sequência (Colodette et al., 1993).

O pré - tratamento ácido é simples, de baixo custo, eficiente na remoção de manganês – o principal inimigo do peróxido de hidrogênio dentre os metais comuns na polpa – porém, também eficiente na remoção de magnésio da polpa (Lachenal et al., 1982; Colodette, 1988; Kutney & Evans, 1985).

Para ser eficiente, tal tratamento deve ser efetuado em pH abaixo de 2,5 sendo um excesso de íons H^+ utilizado para protonar o ácido carboxílico, assim liberando íon de metal da polpa. Entretanto, valores abaixo de pH 1,0 devem ser evitados por resultarem em hidrólise ácida da celulose (Reeve, 1984).

Segundo Vuorinen et al., 1996; Devenyns & Chauveheid, (1997) um tratamento ácido da polpa marrom remove os íons metálicos de forma mais eficiente do que uma etapa de lavagem ácida mais suave, reforçando a teoria de que parte dos íons metálicos da polpa kraft estão ligados a grupos de HexA's.

Os efeitos de lavagem ácida e do estágio de hidrólise seletiva (A_{hot}) dos AHexs no perfil de manganês e na relação dos metais cálcio / manganês e magnésio /manganês em polpa Kraft não branqueada foram estudadas por Vuorinen et al., (1996). Foi observada certa seletividade na remoção do manganês pelo estágio A_{hot} , sendo o resultado explicado pela complexação

do Mn^{2+} com os AHexs ou com os ácidos carboxílicos furanosídicos formados durante a hidrólise ácida (Vuorinen et al., 1996).

No estágio de quelação, soluções de quelantes sintéticos (ex.:aminocarboxilados) que possuem forte afinidade com íons de metal da polpa celulósica, são utilizados para tornar solúveis íons de metais (Devenyns & Chauveheid, 1997).

O uso de quelantes para controle de metais tem se tornado um padrão no branqueamento Kraft moderno, especialmente com o crescimento do branqueamento com peróxido de hidrogênio em altas temperaturas (estágios de branqueamento pressurizados).

Todavia a prática de quelantes convencionais tem alguns inconvenientes. Ela requer o uso de fortes quelantes sintéticos do tipo aminocarboxilados para remover efetivamente metais de transição. Os quelantes sintéticos aminocarboxilados têm um aumento na preocupação ambiental por causa da quantidade de nitrogênio, baixa degradabilidade e subsequente potencial para resolubilização de metais pesados pelo leito de sedimentação (Devenyns & Chauveheid, 1997). A principal limitação dos quelantes convencionais também está relacionada com o controle de pH, que deve ser ácido a levemente neutro (pH 4,0 à 6,0) (Basta et al, 1991).

Segundo Devenyns & Chauveheid, (1997), com a remoção dos ácidos hexenurônicos, a resposta da alvura, em função da dosagem de quelantes aminocarboxilados, alcança teores máximos de alvura em níveis de dosagens de quelantes aproximadamente abaixo dos níveis requeridos para a prática convencional de Q-P. A redução potencial em doses de quelantes sintéticos, conduzem a uma redução de custo e a um interesse menor referente ao impacto ambiental.

De acordo com Devenyns & Chauveheid, (1997), uma das vantagens da quelação sobre a lavagem ácida reside na seletividade do quelante sintético na remoção dos metais de transição.

Esta seletividade é particularmente crucial para branqueamento com peróxido de hidrogênio desde que beneficia metais alcalinos terrosos, como

cálcio e magnésio, que devem permanecer na polpa para inibir a decomposição do radical peróxido, enquanto metais como manganês, ferro e cobre devem ser removidos da polpa.

A manutenção do magnésio na polpa também é importante, tendo em vista que este diminui a degradação dos polissacarídeos durante o tratamento posterior com peróxido de hidrogênio, assim evitando quedas substanciais de viscosidade (Colodette et al., 1993).

Visando manter os metais alcalinos terrosos contidos na polpa celulósica, principalmente cálcio e magnésio, que são removidos da polpa durante o estágio ácido e remover os metais que afetam negativamente estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio, tornando mais difícil a recirculação de filtrados dentro da planta de branqueamento, foi avaliado o processo nomeado ANQ, citado por Devenyns & Chauveheid (1997), onde emprega-se o estágio ácido em conjunto com estágio de quelação, evitando a lixiviação dos íons cálcio e magnésio, através de uma etapa de neutralização logo após o estágio ácido, para que os mesmos sejam re-depositados. A remoção seletiva dos metais é então realizada por um estágio de quelação.

Resultados de estudos demonstram que ambos os tratamentos, ácido e de quelação, melhoram as eficiências de designificação e de branqueamento das polpas Kraft com peróxido de hidrogênio, se comparado com nenhum tratamento. Entretanto, a eficiência de branqueamento de polpa kraft com peróxido de hidrogênio foi superior nas amostras onde foram aplicados tratamento com quelantes (Colodette et al., 1993).

2.4 Quelantes

O uso de estabilizadores é uma exigência no branqueamento com peróxido de hidrogênio, especialmente quando doses altas desse reagente são empregadas. A escolha de um sistema de estabilização sempre é

questionável, podendo incluir o uso de sais de magnésio, silicatos, quelantes ou combinações destes (Colodette et al., 2001) .

Quelantes ou estabilizadores orgânicos são químicos especialmente desenvolvidos que se ligam ao íon de metal de transição, desativando-o, reduzindo perda de peróxido de hidrogênio, podendo reduzir a quantidade de químicos adicionados ao branqueamento e/ou maximizar as propriedades da polpa. Sequestração ou quelação, consiste no processo de utilização deste químico, formando um complexo estável e solúvel em água com íons de metais de transição (Solutia, 2001).

Os quelantes EDTA e DTPA são os mais utilizados na indústria de celulose para pré-tratamento da polpa visando a remoção de metais. Normalmente, o tratamento é efetuado em pH neutro tendo em vista a relativamente baixa eficiência desses quelantes em pH ácido ou alcalino. O DTPA tem uma tolerância ligeiramente maior ao pH alcalino do que o EDTA e, portanto, foi avaliado como um possível aditivo ao estágio de branqueamento com peróxido (Colodette et al., 2001) .

O uso de agentes quelantes na indústria de celulose e papel da Escandinávia, tem aumentado drasticamente durante os anos 90 devido à eliminação do cloro elementar no branqueamento de celulose e à implementação de seqüências de branqueamento que utilizam químicos baseados em oxigênio e dióxido de cloro (Virtapohja et al., 1999).

Experiências com EDTA em escala industrial plena têm indicado, contudo, que sua biodegradação pode ser acelerada mediante aplicação de condições alcalinas (pH 8-9), em vez de condições neutras ou levemente ácidas (Virtapohja et al., 1999).

Em vista da biodegradação acelerada de quelantes tais como EDTA e DTPA em condições alcalinas, estudos foram realizados por Resende et al., (1999), onde foram desenvolvidos novos quelantes que podem ser aplicados em meios ácidos ou alcalinos de acordo com as particularidades de cada processo industrial.

Estes novos quelantes são compostos poliméricos de baixo peso molecular e têm como base derivados fosfônicos de configuração especialmente elaborada para complexar íons de metais de transição, como ferro, manganês, cobre (Resende et al., 1999).

Segundo Solutia (2001), fosfonatos ou ácidos fosfônicos são agentes multifuncionais utilizados para controle de íons de metais de transição, contendo como um dos grupos funcionais PO_3H_2 , ligados ao átomo de carbono. Estes quelantes fosfonados são estabilizadores de branqueamento que foram desenvolvidos com objetivo de expandir a aplicação de peróxido de hidrogênio durante o branqueamento de pasta mecânica de alto rendimento, fibras recicladas e durante a deslignificação e branqueamento de polpas químicas.

Os complexos formados com quelantes fosfonados permanecem estáveis na presença de peróxido de hidrogênio. Muitos destes complexos podem formar dispersões coloidais e outros ficam totalmente solúveis. Em ambos os casos, existe a dependência do pH, do teor de metal presente e a quantidade de quelante adicionado (Resende et al., 1999).

Essas duas formas de apresentação do complexo não interferem na ação do peróxido, ou seja, uma vez o metal complexado, ele está totalmente desativado diante do peróxido de hidrogênio, não mais portando qualquer propriedade catalítica sobre sua decomposição descontrolada (Resende et al., 1999).

Os quelantes fosfonados apresentam como propriedades secundárias, excelente efeito antiincrustante de sais de dureza, como CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e hidróxidos metálicos. Apresentam, também, efeito anticorrosivo em sistemas onde o pH é elevado, um problema que deve ser considerado nas áreas de cozimento e branqueamento de polpa celulósica (Resende et al., 1999 e Solutia, 2001).

Segundo Solutia (2001), indústrias de papel e celulose utilizam quelantes fosfonados como estabilizadores do peróxido de hidrogênio através de tratamento químico da água ou adicionando-os direto à torre de

branqueamento. Estes quelantes podem ser considerados um aditivo químico custoso, entretanto, na relação Kg/ton em função dos níveis de dosagens aplicados, acabam sendo vantajosos. São excelentes estabilizadores de peróxido de hidrogênio em processos de branqueamento de polpa celulósica e embora não sejam biodegradáveis, eles rapidamente desaparecem no meio ambiente pela combinação de passos de degradação fotolítica e biológica e não apresentam propriedades toxicológicas agudas.

Segundo Area et al. (2003), é possível a eliminação do estágio Q, substituindo-se este pela aplicação de quelante fosfonado DTPMPA na lavagem marrom, estágios OP e P. A autora descreve também que polpas tratadas com DTPMPA mostraram melhor retenção de magnésio no estágio OP em relação ao estágio Q com EDTA.

De acordo com Area et al. (2003) a remoção de metais é mais eficiente quando a quantidade total de quelante é distribuída entre estágios, do que quando aplicada em um único estágio Q. A incorporação do quelante fosfonado na lavagem, enxágüe do estágio O, melhora significativamente o grau de branqueamento das polpas. Segundo a autora, a melhor solução consiste em incluir o DTPMPA no estágio de lavagem de polpa marrom, eliminando o estágio de quelação e aplicando o DTPMPA nos estágios Op e P sendo que a larga faixa de pH para o controle eficaz do metal, durante o estágio de quelação e durante a etapa de lavagem do estágio Q, abrem inúmeras oportunidades nas áreas de reprocessamento e reutilização do filtrado alcalino.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Para realização deste trabalho utilizou-se celulose industrial Kraft de eucalipto, coletada no estágio EOP de uma seqüência ECF.

3.2 Métodos

3.2.1 Delineamento experimental

O delineamento experimental adotado foi inteiramente casualizado em experimento fatorial.

3.2.2 Estudo da ação de complexação dos metais de transição pelos quelantes

Determinou-se a capacidade de complexação dos íons de metais de transição, Cu^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} pelos quelantes fosfonados, segundo adaptação do método Mambrim, 1999, de acordo com metodologia descrita a seguir: alíquotas de 25mL de solução de quelante a ser analisado, com concentração previamente conhecida e alíquota de 25mL de solução do íon de metal a ser analisado com concentração previamente conhecida foram adicionadas a um balão volumétrico de 100mL. Na seqüência 10mL de solução tampão pH=10,2 foram adicionados e completado o volume com água ultrapura. Esta solução foi homogeneizada e transferida a um bécker de 250mL, onde foi realizada a medição do pH, adicionado 1,0mL de peróxido de hidrogênio 30% e homogeneizada novamente. Esta solução foi analisada

por espectroscopia na região do ultra-violeta no $\lambda=250\text{nm}$, através de leituras de absorbância em tempos regulares.

3.2.3 Caracterização da polpa

Na polpa coletada no estágio EOP determinou-se metais (ppm) – cobre, ferro, manganês, cálcio e magnésio, lignina residual, alvura (%ISO), viscosidade (Cp).

3.2.3.1 Metais

Esta análise foi realizada conforme metodologia utilizada no Centro de Tecnologia da empresa Logos Química, consistindo de um ataque a amostra com ácido sulfúrico (p.a) e peróxido de hidrogênio (30%), seguido de leituras por espectroscopia de absorção atômica com chama.

3.2.3.2 Lignina Residual

A lignina residual foi determinada de acordo com adaptações da norma TAPPI T222 om-88.

3.2.3.3 Alvura

A alvura foi realizada segundo a norma TAPPI T525.

3.2.3.4 Viscosidade

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

3.2.4 Branqueamento da Polpa Celulósica

A celulose foi branqueada, em escala laboratorial, realizando-se um único estágio de branqueamento, a partir da polpa celulósica coletada no estágio EOP, ou seja, EOP-D; EOP-P; EOP-qP.

Para cada estágio, D, P e qP foram utilizadas 5 cargas de agente de branqueamento, e no caso do estágio qP foram utilizados 3 tipos de quelantes, com 4 cargas distintas.

Nas tabelas a seguir, encontram-se os símbolos representativos de cada estágio, bem como as condições de branqueamento utilizadas.

Estágio	Símbolo	Reagente
Dioxidação	D	Dióxido de Cloro
Peroxidação	P	Peróxido de Hidrogênio
Quelação Peroxidação	qP	DTPA / DTPMPA / EDTMPA / Peróxido de Hidrogênio

Quadro1 - Símbolos de cada estágio de branqueamento

Tabela 1. Condições do estágio D

	Carga de ClO ₂ (Kg/tsa)				
Condições	1,2	2,4	4,8	9,6	19,6
Tempo (min)	120	120	120	120	120
Temperatura (°C)	85	85	85	85	85
Peso a.s de amostra (g)	20	20	20	20	20
Consistência (%)	12	12	12	12	12
pH inicial	----	----	----	----	----

Tabela 2. Condições do estágio P

	Carga de H ₂ O ₂ (Kg/tsa)				
Condições	5,0	10,0	20,0	40,0	80,0
Tempo (min)	90	90	90	90	90
Temperatura (°C)	90	90	90	90	90
Peso a.s de amostra (g)	30	30	30	30	30
Consistência (%)	12	12	12	12	12
pH inicial	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0

Tabela 3. Condições do estágio qP

	Carga de H ₂ O ₂ (Kg/tsa)				
	5,0	10,0	20,0	40,0	80,0
Condições	Carga de Quelante (Kg/tsa)				
	0,5	1,0	2,0	4,0	----
Tempo (min)	90	90	90	90	90
Temperatura (°C)	90	90	90	90	90
Peso a.s de amostra (g)	30	30	30	30	30
Consistência (%)	12	12	12	12	12
pH inicial	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0

3.2.5 Caracterização da polpa celulósica branqueada

Após os estágios D, P e qP de branqueamento foram avaliados os parâmetros metais, lignina residual, alvura e viscosidade, conforme descritos no item 3.2.3. e reversão de alvura foi determinada de acordo com a norma TAPPI T230 um-200.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da ação de complexação dos metais de transição pelos quelantes

Nas Tabelas 4 a 7, encontram-se os valores obtidos no estudo de decomposição de peróxido de hidrogênio por íons de metais de transição, quando trabalhamos com quelantes disitintos.

Tal estudo não foi realizado com quelante DTPA, em função do mesmo não formar complexo estável em pH alcalino, formando assim precipitados, impedindo a realização de tal estudo para este quelante.

Tabela 4. Estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio por íons de metais de transição, com a aplicação de 9ppm de quelantes

Decomposição H_2O_2 – 9ppm quelantes			
Íon de Metal de Transição	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA
Cu – 1ppm	7,00	1,81	1,06
Cu – 2ppm	5,08	5,46	1,18
Cu – 3ppm	10,58	9,04	1,72
Fé – 15ppm	2,60	1,10	22,48
Fe – 30ppm	3,40	5,00	30,06
Fe – 45ppm	0,90	0,80	0,80
Mn – 5ppm	60,05	46,49	57,44
Mn – 10ppm	63,47	68,59	70,48
Mn – 15ppm	87,02	81,68	70,79

Tabela 5. Estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio por íons de metais de transição, com a aplicação de 18ppm de quelantes

Decomposição H ₂ O ₂ – 18ppm quelantes			
Íon de Metal de Transição	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA
Cu – 1ppm	7,00	1,19	5,08
Cu – 2ppm	5,08	4,12	1,46
Cu – 3ppm	10,58	5,97	1,73
Fe – 15ppm	2,60	0,70	10,03
Fe – 30ppm	3,40	1,60	22,24
Fe – 45ppm	0,90	1,10	1,10
Mn – 5ppm	60,05	54,56	61,44
Mn – 10ppm	63,47	63,98	70,03
Mn – 15ppm	87,02	68,49	77,53

Tabela 6. Estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio por íons de metais de transição, com a aplicação de 27ppm de quelantes

Decomposição H ₂ O ₂ – 27ppm quelantes			
Íon de Metal de Transição	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA
Cu – 1ppm	7,00	1,01	6,32
Cu – 2ppm	5,08	0,85	7,09
Cu – 3ppm	10,58	5,89	5,65
Fe – 15ppm	2,60	0,70	2,09
Fe – 30ppm	3,40	2,00	8,57
Fe – 45ppm	0,90	0,10	0,10
Mn – 5ppm	60,05	50,38	58,22
Mn – 10ppm	63,47	71,51	72,28
Mn – 15ppm	87,02	51,17	74,30

Tabela 7. Estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio por íons de metais de transição, com a aplicação de 36ppm de quelantes

Íon de Metal de Transição	Decomposição H_2O_2 – 36ppm quelantes		
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA
Cu – 1ppm	7,00	1,22	1,72
Cu – 2ppm	5,08	1,07	1,45
Cu – 3ppm	10,58	6,45	1,66
Fe – 15ppm	2,60	1,00	3,00
Fe – 30ppm	3,40	1,90	7,24
Fe – 45ppm	0,90	0,70	0,70
Mn – 5ppm	60,05	42,19	70,49
Mn – 10ppm	63,47	73,60	66,48
Mn – 15ppm	87,02	73,94	69,30

Neste estudo, podemos observar claramente que o ferro não é um íon de metal de transição que promove decomposição significativa de peróxido de hidrogênio, mesmo em teores elevados como 45ppm. O cobre, em teores muito pequenos tal como 1 ppm já promove maior decomposição de peróxido que o ferro. Com relação ao manganês, como citado na literatura, é o principal íon de metal de transição responsável pela catálise de decomposição do peróxido de hidrogênio. Tal fato, ocorre em função do manganês apresentar segundo Resende et.al., 1999, um potencial de óxido redução que passa de 2 para 4, ao contrário do cobre que passa somente de 1 para 2 e ferro de 2 para 3.

Vale comentar também, baseados em resultados técnicos obtidos em estudos realizados pela empresa LOGOS QUÍMICA, que a tendência das plantas de celulose está relacionada a problemas especialmente com manganês e ferro, raramente observa-se presença de cobre.

Com relação à complexação dos íons de metais pelos quelantes, dosagens pequenas como 9 ppm de EDTMPA é suficiente para complexação

de cobre. Para o íon ferro o quelante que apresentou melhor desempenho foi o DTPMPA, entretanto, conforme aumenta o teor de ferro, é necessário o aumento gradativo do quelante. Para o íon manganês, o quelante que apresentou melhor desempenho também foi o DTPMPA, entretanto com dosagens da ordem de 27 e 36 ppm.

4.2 Caracterização da polpa celulósica

As características da polpa celulósica são determinantes na eficiência do estudo.

Na Tabela 8, encontram-se os valores obtidos para as características da polpa celulósica de eucalipto coletada no estágio Eop utilizada neste trabalho.

Tabela 8. Características básicas da polpa celulósica de eucalipto – estágio Eop

Análises	Polpa estágio Eop
Viscosidade (cP)	16,4
Alvura (% ISO)	84,7
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	1,6
Lignina Solúvel (%)	3,99
Lignina Insolúvel (%)	0,30
Teor de ferro (ppm)	44,4
Teor de manganês (ppm)	11,6
Teor de cobre (ppm)	0,5
Teor de cálcio (ppm)	132,2
Teor de magnésio (ppm)	386,6

A viscosidade da polpa é um parâmetro que proporciona uma indicação do grau de degradação dos carboidratos que a polpa celulósica sofreu durante o processo. Considerando-se um processo de polpação contínuo e uma seqüência de branqueamento CD-Eop, a viscosidade da polpa celulósica apresenta-se dentro de um patamar normal.

Os níveis de alvura e reversão de alvura, também podem ser considerados dentro dos parâmetros normais.

A polpa utilizada neste estudo apresenta perfil de metais com alto teor de ferro e manganês e baixo teor de cobre, perfil este comumente encontrado nas plantas de polpa celulósica brasileira. Os teores de cálcio também são considerados baixo e os teores de magnésio estão elevados, entretanto, já esperado uma vez que é adicionado sulfato de magnésio, visando a preservação da viscosidade, ao processo.

4.3 Branqueamento da polpa celulósica

O setor celulósico mundial tem sofrido grandes pressões por utilizar seqüências de branqueamento livre de cloro elementar ou qualquer composto clorado, sendo assim, estão implantando cada vez com mais freqüência estágios com oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio em suas seqüências.

Considerando-se novas plantas, a modificação de um estágio D₂ para P final não representa um grande desafio, pois já existem tecnologias disponíveis no mercado para pronta instalação, entretanto, nesta alteração existe a necessidade de aplicação de um agente quelante ou estágio ácido visando à remoção de metais que catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio.

Neste trabalho tomou-se como base a alteração de uma seqüência em 3 estágios, alterando o último estágio de D para P e qP.

4.3.1 Estágio D

O estágio D foi simulado visando estudar uma seqüência curta de 3 estágios, terminada com um estágio ácido.

Os resultados obtidos podem ser observados na tabela abaixo, bem como no gráfico encontrado no Apêndice 2.

Tabela 9. Resultados do estágio de branqueamento D

Análises	Polpa Eop	Carga de ClO ₂ (Kg/tsa)				
		1,2	2,4	4,8	9,6	19,6
Viscosidade (cP)	16,4	16,5	16,1	14,3	11,8	7,4
Alvura (%ISO)	84,7	87,5	87,3	89,1	89,6	90,4
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	1,6	2,9	2,4	2,5	2,4	1,7
Lignina Solúvel (%)	3,99	1,01	1,13	0,99	1,04	3,61
Lignina Insolúvel (%)	0,30	0,32	0,24	0,43	0,38	1,74
Teor de Fe (ppm)	44,4	107,5	73,4	80,0	52,9	68,4
Teor de Mn (ppm)	11,6	9,2	12,8	10,0	10,1	8,6
Teor de Cu (ppm)	0,5	ND	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	132,2	196,8	213,8	160,0	118,4	119,7
Teor de Mg (ppm)	386,6	309,3	323,6	325,0	216,6	175,3

A análise dos resultados apresentados na Tabela 10 mostra que o estágio D apresenta bom desempenho, tanto em termos de alvura, quanto em termos de reversão de alvura.

Entretanto, quando avaliamos a viscosidade, observamos que a partir de 4,8Kg/tsa de ClO₂, há um aumento significativo de alvura, ao mesmo tempo que uma perda significativa de viscosidade. Tal perda de viscosidade está relacionada à degradação excessiva dos carboidratos, comum em estágios ácidos de branqueamento. Segundo Colodette (2003), a degradação excessiva dos carboidratos pode causar reversão de alvura devido à oxidação dos carboidratos (oxixelulose). Entretanto, não foi observada relação entre a degradação dos carboidratos e a reversão de alvura das polpas.

4.3.2 Estágio P

O estágio P foi simulado visando estudar uma seqüência curta de 3 estágios, terminada com um estágio alcalino, em função da forte tendência observada pelas plantas produtoras de celulose em estar alterando o último

estágio de branqueamento de suas sequências de D para P, bem como deste estágio servir como referência ao estágio qP.

Os resultados obtidos podem ser observados na tabela abaixo, bem como no gráfico encontrado no Apêndice 3.

Tabela 10. Resultados do estágio de branqueamento P

Análises	Carga de H ₂ O ₂ (Kg/tsa)					
	Polpa Eop	5,0	10,0	20,0	40,0	80,0
Viscosidade (cP)	16,4	16,9	16,5	15,4	14,8	14,5
Alvura (%ISO)	84,7	88,0	88,5	89,3	89,1	90,8
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	1,6	2,8	2,5	2,9	2,2	2,5
Lignina Solúvel (%)	3,99	1,04	1,01	3,66	2,45	1,02
Lignina Insolúvel (%)	0,30	1,00	0,82	0,14	1,08	0,82
Teor de Fe (ppm)	44,4	77,4	83,9	71,5	63,5	135,2
Teor de Mn (ppm)	11,6	7,7	9,1	9,2	10,3	5,2
Teor de Cu (ppm)	0,5	ND	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	132,2	172,2	195,0	198,3	187,2	275,7
Teor de Mg (ppm)	386,6	349,0	384,6	434,5	439,3	520,9

A análise dos resultados apresentados na Tabela 10 mostra que o estágio P apresenta bom desempenho, tanto em termos de alvura, quanto em termos de reversão de alvura, entretanto, necessita-se de uma quantidade significativamente mais elevada de peróxido de hidrogênio em relação a dióxido de cloro, para obter-se polpas celulósicas de alta alvura. Tal fato está relacionado, segundo Colodette (2001) à falta de reatividade desse oxidante com os ácidos hexenurônicos e à sua baixa estabilidade frente a metais de transição presentes na polpa. Uma efetiva remoção dos ácidos hexenurônicos através de hidrólise ácida à quente associada a uma remoção efetiva dos metais da polpa e/ou imobilização desses metais, com

a aplicação de agentes quelantes durante o branqueamento com peróxido, pode reduzir significativamente o seu consumo.

Quanto à viscosidade a mesma apresentou uma perda menor comparativamente ao estágio D, o que era de se esperar em vista de estágios alcalinos protegerem melhor a viscosidade da polpa celulósica.

4.3.3 Estágio qP

Segundo Colodette (2001), o uso de estabilizadores é uma exigência no branqueamento com peróxido de hidrogênio, especialmente quando doses altas desse reagentes são empregadas. A escolha de um sistema de estabilização sempre é questionável, podendo incluir o uso de sais de magnésio, silicatos, quelantes ou combinação destes.

Neste trabalho, optou-se pelo uso de quelantes, da família dos fosfonatos, em função dos mesmos poderem ser adicionados em pH alcalino, dispensando assim um estágio específico de quelação. Foi utilizado também DTPA em função deste ser o quelante padrão utilizado pelas plantas produtoras de celulose.

Os resultados obtidos no estágio qP com dosagens distintas de peróxido de hidrogênio e quelantes podem ser observados nas tabelas abaixo e nos apêndices 4 a 8.

Tabela 11. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 5,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes

Análises	5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 0,5Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	16,9	16,8	16,1	16,1
Alvura (%ISO)	88,0	86,3	86,3	87,5
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,8	2,6	2,3	2,2
Lignina Solúvel (%)	1,04	1,07	0,92	3,14
Lignina Insolúvel (%)	1,00	0,33	0,16	0,46
Teor de Fe (ppm)	77,4	68,8	71,6	73,5
Teor de Mn (ppm)	7,7	3,8	4,4	5,4
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	172,2	172,0	183,3	262,7
Teor de Mg (ppm)	349,0	333,0	362,2	341,7

Tabela 12. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 5,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes

Análises	5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 1,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	16,9	16,8	16,8	16,0
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	88,0	86,1	86,9	87,0
Rev. Alvura (%ISO)	2,8	2,6	2,2	2,0
Lignina Solúvel (%)	1,04	1,76	1,08	2,44
Lignina Insolúvel (%)	1,00	0,98	0,36	1,02
Teor de Fe (ppm)	77,4	51,8	61,6	54,4
Teor de Mn (ppm)	7,7	7,4	7,4	6,1
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	172,2	162,8	142,8	217,4
Teor de Mg (ppm)	349,0	418,0	317,7	379,9

Tabela 13. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 5,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes

Análises	5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 2,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	16,9	16,4	16,5	15,8
Alvura (%ISO)	88,0	86,1	86,9	87,0
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,8	3,0	3,1	2,1
Lignina Solúvel (%)	1,04	1,36	3,49	1,23
Lignina Insolúvel (%)	1,00	1,06	1,09	0,72
Teor de Fe (ppm)	77,4	72,3	63,8	69,3
Teor de Mn (ppm)	7,7	2,1	2,1	4,8
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	172,2	256,4	279,6	289,6
Teor de Mg (ppm)	349,0	373,1	396,1	360,0

Tabela 14. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 5,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes

Análises	5,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 4,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	16,9	15,4	16,5	18,0
Alvura (%ISO)	88,0	87,0	87,1	87,3
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,8	2,9	2,5	2,1
Lignina Solúvel (%)	1,04	1,99	0,98	3,04
Lignina Insolúvel (%)	1,00	0,36	1,12	0,77
Teor de Fe (ppm)	77,4	35,6	35,6	33,6
Teor de Mn (ppm)	7,7	2,4	2,2	4,5
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	172,2	264,2	181,1	262,6
Teor de Mg (ppm)	349,0	281,4	281,4	277,3

Tabela 15. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 10,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes

Análises	10,0Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 0,5Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	16,5	16,2	15,1	16,6
Alvura (%ISO)	88,5	88,6	88,9	87,2
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,5	1,8	1,5	2,4
Lignina Solúvel (%)	1,01	2,10	3,14	2,94
Lignina Insolúvel (%)	0,82	0,10	0,46	0,13
Teor de Fe (ppm)	83,9	75,0	77,03	74,5
Teor de Mn (ppm)	9,1	3,6	1,9	4,1
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	195,0	195,0	210,4	265,3
Teor de Mg (ppm)	384,6	359,6	307,9	360,1

Tabela 16. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 10,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes

Análises	10,0Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 1,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	16,5	15,8	15,8	15,8
Alvura (%ISO)	88,5	88,7	89,0	87,2
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,5	2,7	2,3	1,9
Lignina Solúvel (%)	1,01	1,18	1,92	1,21
Lignina Insolúvel (%)	0,82	0,92	0,26	0,74
Teor de Fe (ppm)	83,9	67,3	68,6	65,5
Teor de Mn (ppm)	9,1	1,6	3,6	5,1
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	195,0	189,9	165,1	177,5
Teor de Mg (ppm)	384,6	255,7	286,0	305,0

Tabela 17. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 10,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes

Análises	10,0Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 2,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	16,5	16,2	15,1	17,2
Alvura (%ISO)	88,5	88,5	88,8	87,5
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,5	2,8	2,3	1,0
Lignina Solúvel (%)	1,01	1,03	1,38	1,11
Lignina Insolúvel (%)	0,82	0,28	0,10	0,41
Teor de Fe (ppm)	83,9	68,9	68,5	61,4
Teor de Mn (ppm)	9,1	1,7	2,0	2,7
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	195,0	196,3	167,7	237,4
Teor de Mg (ppm)	384,6	313,6	238,9	333,9

Tabela 18. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 10,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes

Análises	10,0Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 4,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	16,5	15,9	16,3	13,6
Alvura (%ISO)	88,5	89,1	88,5	88,4
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,5	2,1	2,2	3,0
Lignina Solúvel (%)	1,01	1,25	1,40	1,04
Lignina Insolúvel (%)	0,82	0,44	0,42	0,98
Teor de Fe (ppm)	83,9	68,8	66,3	63,4
Teor de Mn (ppm)	9,1	2,1	6,2	4,7
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	195,0	205,3	232,0	246,0
Teor de Mg (ppm)	384,6	234,6	258,5	290,5

Tabela 19. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 20,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes

Análises	20,0Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 0,5Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	15,4	13,4	14,7	14,5
Alvura (%ISO)	89,3	89,3	89,6	87,6
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,9	2,5	2,3	1,9
Lignina Solúvel (%)	3,66	3,20	3,08	3,62
Lignina Insolúvel (%)	0,14	0,24	0,80	1,72
Teor de Fe (ppm)	71,5	72,6	78,1	71,5
Teor de Mn (ppm)	9,2	4,8	9,5	5,0
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	198,3	360,5	202,3	278,4
Teor de Mg (ppm)	434,5	538,6	288,6	415,2

Tabela 20. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 20,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes

Análises	20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 1,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	15,4	14,6	14,8	15,3
Alvura (%ISO)	89,3	89,5	89,3	88,3
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,9	2,8	2,2	2,3
Lignina Solúvel (%)	3,66	2,09	1,74	3,60
Lignina Insolúvel (%)	0,14	0,60	0,65	1,43
Teor de Fe (ppm)	71,5	59,5	76,0	71,9
Teor de Mn (ppm)	9,2	2,4	8,0	4,7
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	198,3	302,8	287,8	335,4
Teor de Mg (ppm)	434,5	421,4	286,1	380,2

Tabela 21. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 20,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes

Análises	20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 2,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	15,4	14,8	15,9	15,1
Alvura (%ISO)	89,3	88,7	89,2	87,9
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,9	2,7	2,4	1,9
Lignina Solúvel (%)	3,66	2,75	3,44	2,42
Lignina Insolúvel (%)	0,14	1,00	0,03	1,42
Teor de Fe (ppm)	71,5	72,2	70,6	71,3
Teor de Mn (ppm)	9,2	2,3	2,1	4,2
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	198,3	257,7	207,7	212,7
Teor de Mg (ppm)	434,5	370,1	232,0	346,1

Tabela 22. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 20,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes

Análises	20,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 4,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	15,4	16,6	16,1	16,3
Alvura (%ISO)	89,3	88,6	88,8	87,6
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,9	2,3	2,0	2,1
Lignina Solúvel (%)	3,66	3,46	4,05	1,82
Lignina Insolúvel (%)	0,14	0,06	0,34	0,44
Teor de Fe (ppm)	71,5	61,2	66,1	59,1
Teor de Mn (ppm)	9,2	2,7	5,4	4,4
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	198,3	300,7	332,6	248,3
Teor de Mg (ppm)	434,5	399,0	321,9	371,8

Tabela 23. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 40,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes

Análises	40,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 0,5Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	14,8	14,2	15,0	16,3
Alvura (%ISO)	89,1	90,1	89,8	88,3
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,2	2,5	2,3	2,0
Lignina Solúvel (%)	2,45	2,40	2,00	1,18
Lignina Insolúvel (%)	1,12	0,57	0,18	1,00
Teor de Fe (ppm)	83,5	81,0	64,2	46,0
Teor de Mn (ppm)	10,3	2,0	2,1	4,7
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	187,2	231,6	218,5	299,7
Teor de Mg (ppm)	439,3	299,0	202,0	407,1

Tabela 24. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 40,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes

Análises	40,0Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 1,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	14,8	15,4	15,9	15,1
Alvura (%ISO)	89,1	89,8	87,9	88,9
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,2	2,2	1,3	2,0
Lignina Solúvel (%)	2,45	1,16	0,97	3,40
Lignina Insolúvel (%)	1,12	0,83	0,64	0,39
Teor de Fe (ppm)	83,5	71,9	53,0	52,6
Teor de Mn (ppm)	10,3	1,7	5,2	5,2
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	187,2	274,0	262,4	291,1
Teor de Mg (ppm)	439,3	292,4	225,7	319,4

Tabela 25. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 40,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes

Análises	40,0Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 2,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	14,8	14,9	14,8	16,5
Alvura (%ISO)	89,1	89,4	89,1	89,1
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,2	2,3	2,3	2,5
Lignina Solúvel (%)	2,45	1,03	1,08	1,14
Lignina Insolúvel (%)	1,12	1,18	0,64	0,73
Teor de Fe (ppm)	83,5	62,0	73,2	65,5
Teor de Mn (ppm)	10,3	8,0	4,6	6,2
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	187,2	286,8	244,6	286,4
Teor de Mg (ppm)	439,3	274,9	207,8	414,2

Tabela 26. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 40,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes

Análises	40,0Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 4,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	14,8	14,8	14,5	14,6
Alvura (%ISO)	89,1	88,5	88,9	88,1
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,2	1,5	1,8	2,0
Lignina Solúvel (%)	2,45	1,13	1,03	1,31
Lignina Insolúvel (%)	1,12	1,66	0,80	0,30
Teor de Fe (ppm)	83,5	76,4	82,0	79,2
Teor de Mn (ppm)	10,3	2,3	9,6	3,8
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	187,2	166,3	160,1	226,3
Teor de Mg (ppm)	439,3	347,1	227,6	318,3

Tabela 27. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 80,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 0,5Kg/tsa de quelantes

Análises	80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 0,5Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	14,5	12,8	14,2	13,8
Alvura (%ISO)	90,8	89,0	89,2	90,5
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,5	2,2	2,2	2,9
Lignina Solúvel (%)	1,08	3,36	2,04	2,35
Lignina Insolúvel (%)	0,77	0,65	0,49	1,18
Teor de Fe (ppm)	91,0	85,7	78,4	78,6
Teor de Mn (ppm)	5,2	10,8	4,2	5,4
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	275,7	139,7	167,4	357,2
Teor de Mg (ppm)	320,9	306,5	333,1	313,3

Tabela 28. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 80,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 1,0Kg/tsa de quelantes

Análises	80,0Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 1,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	14,5	13,5	12,8	16,5
Alvura (%ISO)	90,8	89,3	88,8	90,4
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,5	2,2	2,0	2,5
Lignina Solúvel (%)	1,08	3,43	3,60	3,31
Lignina Insolúvel (%)	0,77	0,16	0,26	1,32
Teor de Fe (ppm)	91,0	68,6	65,7	66,7
Teor de Mn (ppm)	5,2	11,1	4,2	8,3
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	275,7	202,8	135,7	265,5
Teor de Mg (ppm)	320,9	433,8	253,6	392,3

Tabela 29. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 80,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 2,0Kg/tsa de quelantes

Análises	80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 2,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	14,5	13,4	13,7	13,5
Alvura (%ISO)	90,8	88,9	90,0	89,4
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,5	2,5	2,6	2,1
Lignina Solúvel	1,08	2,59	2,11	3,34
Lignina Insolúvel	0,77	0,94	0,61	1,31
Teor de Fe (ppm)	91,0	52,7	56,5	58,3
Teor de Mn (ppm)	5,2	8,0	2,1	7,4
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	275,7	165,4	110,9	299,1
Teor de Mg (ppm)	320,9	383,2	179,1	336,8

Tabela 30. Resultados do estágio de branqueamento qP com aplicação de 80,0Kg/tsa de peróxido de hidrogênio e 4,0Kg/tsa de quelantes

Análises	80,0 Kg/tsa de H ₂ O ₂ + 4,0Kg/tsa de quelante			
	Sem quelante	DTPMPA	EDTMPA	DTPA
Viscosidade (cP)	14,5	14,9	13,5	15,0
Alvura (%ISO)	90,8	88,4	88,7	88,4
Delta R ₄₅₇ (%ISO)	2,5	2,2	2,5	2,4
Lignina Solúvel (%)	1,08	2,58	2,44	3,48
Lignina Insolúvel (%)	0,77	0,57	0,22	1,36
Teor de Fe (ppm)	91,0	82,9	89,6	86,6
Teor de Mn (ppm)	5,2	4,9	5,0	5,2
Teor de Cu (ppm)	ND	ND	ND	ND
Teor de Ca (ppm)	275,7	161,0	184,3	173,7
Teor de Mg (ppm)	320,9	289,7	388,0	328,0

Foram realizados estágios qP com distintas dosagens de peróxido de hidrogênio e quelantes.

O uso dos quelantes como estabilizadores de peróxido de hidrogênio do estágio P apresentaram pequenos benefícios em relação a ganhos de alvura, com aplicação de dosagens de peróxido de hidrogênio de 10,0 a 40,0Kg/tsa. Tal fato está relacionado à necessidade da aplicação de estabilizadores de peróxido de hidrogênio somente com dosagens elevadas do mesmo. Os quelantes apresentaram tal benefício nas dosagens de 0,5 a 2,0Kg/tsa. As dosagens de 80,0Kg/tsa, por serem extremamente elevadas, apresentam também um residual de peróxido de hidrogênio extremamente elevado, sendo assim, nesta dosagem não há necessidade de aplicação de quelante para ganhos de alvura.

Segundo Colodette (2003), uma das formas de expressar a estabilidade da alvura é através da redução da alvura (ΔR_{457}), sendo este um dos valores utilizados pelas indústrias produtoras de celulose para medir reversão de alvura. Segundo Colodette (2001), em situações práticas, a alvura que vale efetivamente é a alvura revertida, pois esta é a que será medida após a secagem da polpa e no consumidor final. Avaliando os resultados obtidos para o estágio qP, podemos observar que os quelantes estudados apresentaram bom desempenho referente à reversão de alvura. Tal fato está relacionado à menor formação de grupos carbonilas na polpa celulósica durante o branqueamento na presença de quelantes, uma vez que a formação dos grupos carbonilas é promovida por radicais livres, e a remoção significativa de ferro, uma vez que segundo Janson & Forsskahl, 2000, ferro e cobre tem sido considerados os metais mais maléficos à estabilidade de alvura de polpas branqueadas.

Avaliando os resultados referentes à viscosidade da polpa celulósica após o estágio qP, podemos observar uma variação de $\pm 1\text{cP}$ em relação à seqüência referência em todos as combinações realizadas. Segundo Colodette, 2001, os radicais livres, tais como hidroxila e superóxido, que são produzidos durante a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada

por metais de transição, são responsáveis pela degradação dos carboidratos, sendo assim, na presença de agentes quelantes, tal fato deveria ser minimizado. Entretanto, neste trabalho não podemos concluir tal afirmação, em vista dos valores de viscosidade não apresentarem uma tendência com a aplicação dos agentes quelantes.

Os quelantes proporcionaram impacto significativo na remoção de metais especialmente ferro e manganês.

5 CONCLUSÕES

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

1 - Os estágios D e P, utilizados como estágios branqueamento de polpas celulósica Kraft de eucalipto apresentaram bom desempenho nos parâmetros alvura e reversão de alvura.

2 - O estágio P necessita de dosagens significativamente maiores em relação ao estágio D para obtenção dos mesmos níveis de alvura.

3 - Estágio P degrada menos os carboidratos da polpa celulósica em relação ao estágio D, apresentando assim viscosidade superior.

4 - Nos estágios qP, as dosagens mais recomendadas de quelantes, visando ganhos de alvura e menores índices de reversão de alvura, são 0,5 e 1,0Kg/tsa.

5 - Os quelantes DTPMPA e EDTMPA apresentaram com relação a ganhos de alvura apresentaram melhor desempenho em relação ao DTPA. Em relação à viscosidade DTPA apresentou melhor desempenho, com ganhos pontuais de viscosidade.

6 - Com relação aos íons de metais de transição, observa-se que o ferro não é um metal que promove decomposição significativa de peróxido de hidrogênio, entretanto, teores tão baixos quanto 1 ppm de cobre e 5 ppm de manganês catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio de forma mais significativa que 45ppm de ferro.

7 – No estudo de ação de complexação dos metais pelos quelantes , o quelante EDTMPA apresentou melhor desempenho sobre o íon cobre e o quelante DTPMPA melhor desempenho sobre o íon ferro. Com relação ao íon manganês o quelante DTPMPA também foi o que apresentou melhor desempenho, entretanto, com dosagens mais elevadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J.M. **Introdução à fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: ABTCP, 2000. 82p.

ANDREWS, D.H.; SINGH, R.P. Peroxide bleaching 3.ed. In: SINGH, R.P. (Ed). **The bleaching of pulp**. Atlanta: Tappi Press, 1979. p.211-253.

BAILEY, C.W.; DENCE, C.W. Reactions of alkaline hydrogen peroxide with softwood lignin model compounds, spruce milled groundwood lignin and spruce groundwood. **Tappi**, v.52, n.3, p.491, 1969.

BASTA, J.; HOLTINGER, L.; HOOK, J. Controlling the profile of metals in pulp before hydrogen peroxide treatment. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, Melbourne, 1991. **Proceedings** Melbourne: TAPPI, 1991. p. 237-244.

BOZZETTO, G. **Sequestering agents**. Filago: Giovanni Bozzetto, 1992. 55p. (Technical Information Service, 58).

BRYANT, P.S.; EDWARDS, L.L. Manganese removal in closed kraft mill bleach plants. **Tappi Journal**, v.77, n.2, p.137 – 148, 1994.

BURTON, J.T.; CAMPBELL, L.L. Hydrogen peroxide decomposition by metal catalyst: bad actors in bleaching stage. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, Vancouver, 1985.

Proceedings Vancouver: Tech. Section, CPPA, 1985. p.255-259.

BUXTON, G.V.; GREYSTOCK, C.L.; HELMAN, W.P.; ROSS, A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and radicals ($\bullet\text{OH}$ / $\bullet\text{O}^-$) in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.17, n.2, p.513 – 885, 1988.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Beneficial and adverse effects of metal ions in ZP bleaching sequences. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, San Diego, 1994. **Proceedings** San Diego: Tappi, 1994. p.1239-1244.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Minimizing pulp degradation during totally chlorine free bleaching sequences including on ozone stage. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.21, n.9, p.J3-J10, 1995.

COLODETTE, J.L. Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa kraft de eucalipto. Viçosa, 1981. 89p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.

COLODETTE, J.L. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA CELULOSE E PAPEL, São Paulo, 1993. **Proceedings** São Paulo: Associação Brasileira Técnica Celulose e Papel, 1993. p.71-90.

COLODETTE, J.L.; ROTHENBERG, S.; DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen-peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps 1. hydrogen-peroxide stability in the absence of stabilizing systems. **Journal Pulp and Paper Science**, v.14, n.6, p.J126-J132, 1988.

COLODETTE, J.L.; ROTHENBERG, S.; DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen-peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical Pulps 4. The effect of transition-metals in norway spruce TMP on hydrogen-peroxide stability. **Journal Pulp and Paper Science**, v.15, n.3, p.J79-J83, 1989a.

COLODETTE, J.L.; ROTHENBERG, S.; DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen-peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part II: Hydrogen peroxide stability in the presence of sodium silicate. **Journal Pulp and Paper Science**, v.15, n.1, p.J3-J10, 1989b.

COLODETTE, J.L.; VENTORIM, G.; CARVALHO, A.M.M.L. **Combinação do estágio de hidrólise ácida à quente e quelantes polifuncionais no branqueamento ECF, ECF-light e TCF de polpa Kraft de eucalipto**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001, p.91.

COLODETTE, J.L.; GHOSH, A.K.; SINGH, U.P.; SINGH, R.P. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. **O Papel**, v.55, n.2, p.25-35, 1994.

COLODETTE, J.L.; GOMES, C.M.; OLIVEIRA, R.; ROBLES, Y.A.M.

Investigação do mecanismo de estabilização de alvura devido ao uso dos quelantes Logosperse 1230 e 1241 no estágio P-final das sequências D(EOP)DP e Dht(EOP)DP. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2003, p. 61.

D'ALMEIDA, M.L.O. **Branqueamento de pastas celulósicas.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1978. 66p. (Publicações Especiais, 3).

DEGUSSA. **Peróxido de hidrogênio:** manual de propriedades e manuseio. São Paulo, 1995. 32p.

DELATTRE, M.G. Present possibilities for hydrogen peroxide as a bleaching agent for kraft pulps. **Appita**, v.28, n.2, p.89-98, 1974.

DELATTRE, M.G.; PAPAGEORGES, G. **Introdução do peróxido de hidrogênio na extração alcalina no branqueamento de polpas kraft.** São Paulo: Interlox, s.d. 31p.

DEVENYNS, J.; BALLADA, L.; DESPREZ, F.; TROUGHTON, N.; PLUMET, L. "Control de metales en un blanqueo TCF – implicaciones en el diseno de una secuencia para pasta kraft". **El Papel**, n.48, p.24-33, 1995.

DURAN, N.; PAIVA, T.C.B.; FERRAZ, A.; DA SILVA, F.T. Toxicity and chemical characterization of TCF bleaching effluent. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOTECHNOLOGY IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 7., Montreal, 1998. **Proceedings** Montreal: CPPA PRESS, 1998. p.C211-C214.

FENNELL, F.L. Peroxide bleaching. In: BRITT, K. (Ed.). **Handbook of pulps and paper technology**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1971. p.315-321

FORSSKÅHL, I. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. (Ed.). **Papermaking science and technology**. Atlanta: Tappi Press, 2000. p.277-350.

GALBACS, Z.M.; CSANYI, L.J. Alkali-induced decomposition of hydrogen-peroxide. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, v.11, p.2353-2357, 1983.

GALBACS, Z.M.; CSANYI, L.J.; NAGY, L. Alkali-induced generation of superoxide and hydroxyl radicals from aqueous hydrogen-peroxide solution. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie Neue Folge**, v.138, n.1, p.107-116, 1983.

GELLERSTEDT, G.; AGNEMO, R. Reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part 2. factors influencing the decomposition of phenolic structures **Acta Chemica Scandinavica**, v.33, n.5, p.337-342, 1979a.

GELLERSTEDT, G.; AGNEMO, R. Reactions of 1,2-dimethylcyclohexene with alkaline hydrogen peroxide. **Acta Chemica Scandinavica**, v.B33, n.2, p.154-156, 1979b.

GIERER, J. The chemistry of delignification. **Holzforschung**, v.36, p.43-51, 55-64, 1982.

GOMES, I. Avaliação da qualidade da celulose kraft-AQ ECF e TCF de eucalipto. Piracicaba, 1998. 118p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.

- JOHNSON, A.P.; HERSCHMILLER, D.W.; TREPTE, R.E.; S DO AMARAL SANTOS, C.A.; PALMIERE, M.J.; DONALD, P. Successfully producing elemental chlorine-free pulp in the americas now and in the future. **Tappi Journal**, v.79, n.7, p.61-70, 1996.
- KRAFT, F. Bleaching of wood pulps. In: MC DONALD, R.G.; FRANKLIN, J.N. (Ed.). **Pulps and paper manufacture**. 2.ed. New York: Mc. Graw Hill, 1970. p.628-725.
- KUTNEY, G.W. Hydrogen peroxide, stabilization bleaching liquors. **Pulp & Paper Canada**, v.86, n.12, p.T402-T409, 1985.
- LACHENAL, D. Optimization of bleaching sequences using peroxide as first stage. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Portland, 1982. **Proceedings**. Portland: CPPA, 1982. p.145-151.
- LJUNGGREN, S.; JOHANSSON, E. The Kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching .4. the reactivities of different lignin model compounds and the influence of metal-ions on the rate of degradation. **Journal of Wood Chemical and Technology**, v.14, n.4, p.507-525, 1994.
- LORAS, V. Bleaching. 3.ed. In: CASEY, J.P. (Ed.). **Pulp and paper**. New York: John Wiley, 1980. p.633-764.
- MALINEN, R. Behavior of wood polysaccharides during oxygen-alkali delignification. **Paperi ja Puu**, v.54, n. 4a, p.193-204, 1975. Special.
- MAMBRIM FILHO, O. Estudos cinéticos das reações de compostos modelos de lignina com peróxido de hidrogênio. Campinas, 1999. 106p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

MAMBRIM FILHO, O.; TUBINO, M. Selectivity and flexibility improvement in ECF bleaching of eucalyptus kraft pulp. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, Curitiba, 1997. **Proceedings**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 1997. v.6, p.265-274.

MAMBRIM FILHO, O.; SUSS, H.U.; NIMMERFROH, N. F. TCF Bleaching of eucalyptus kraft pulp: the selection of the right sequence and the best conditions. **Journal Pulp and Paper Science**, v.23, n.11, p.J517-J521, 1996. /Apresentado ao International Pulp Bleaching Conference, Atlanta, 1996/.

MCCLOSKEY, J.T.; NKEY, J.D.; OMPSON, N.S. Catalytic influence of iron and magnesium-ions in oxygen bleaching reactions. **TAPPI**, v.58, n.2, p.56-59, 1975.

MILAKAR, C.; JUHANI, P. Peróxido no semi branqueamento da celulose kraft. **O Papel**, v.30, n.10, p.33-64, 1969.

OTHMER, K. **Encyclopedia of chemical technology**. 3.ed. Toronto: John Wiley, 1978. 89p.

PEREIRA, E.R.; COLODETTE, J.L.; BARNA, J. Branqueamento com peróxido em sistemas pressurizados: efeito da temperatura e consistência de reação. **O Papel**, v.56, n.12, p.61-67, 1995.

PERÓXIDOS DO BRASIL. **Branqueamento de pasta mecânica e termomecânica com peróxido de hidrogênio**. São Paulo: Interrox, s.d. 22p.

REEVE, D.W. Chlorination stage conditions. In: CPPA ANNUAL MEETING, Montreal, 1984. **Proceedings**. Montreal: CPPA, 1984. p.139-141.

RESENDE, A.; MARQUES, A.A.; ARENA, D.B. Fundamentos do branqueamento com pseudoquelantes, desenvolvimento e aplicação. **O Papel**, v.60, n.6, p.50-56, 1999.

SANTOS, C.A.; SANTOS, C. A. S. A. Produção contínua de celulose ECF na Bahia Sul Celulose S.A. **O Papel**, v.58, n.1, p.60-73, 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**, v.58, n.6, p.62-65, 1997.

SENIOR, D.J.; HAMILTON, J.; RAGAUSKAS, A. J.; SEALEY, J.; FROASS, P. Interaction of hydrogen peroxide and chlorine dioxide stages in ECF bleaching. **Tappi Journal**, v.81, n.6, p.170-178, 1998.

SINGH, R.P. (Ed.). **The bleaching of kraft pulp**. 3.ed. Atlanta: TAPPI Press, 1979. 674p.

SJOSTROM, E.; VALTTILA, O. Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. **Paperi ja Puu**, v.54, n.11, p.695-705, 1972.

SJOSTROM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1993. 293p.

SOLUTIA. **High – performance bleach stabilizers**(compact disc). São Paulo: Solutia, 2001.

THOMPSON, K.M.; GRIFFITH, W.P.; SPIRO, M. Mechanism of peroxide

bleaching at high pH. **Journal of Chemical Society Chemical Communication**, v.21, p.1600-1601, 1992.

THOMPSON, K.M.; GRIFFITH, W.P.; SPIRO, M. Mechanism of bleaching by peroxides.1. kinetics of bleaching of phenolphthalein by hydrogen-peroxide at high pH. **Journal of Chemical Society Faraday Transitions**, v.89, n.8, p.1203-1209, 1993a.

THOMPSON, K.M.; GRIFFITH, W.P.; SPIRO, M. Mechanism of bleaching by peroxides.2. kinetics of bleaching of alizarin and crocetin by hydrogen-peroxide at high pH. **Journal of Chemical Society Faraday Transitions**, v.89, n.22, p.4035-4043, 1993b.

VIRTAPOHJA, J.; ALÉN, R. Degradação de agentes quelantes usados nas indústrias de celulose e papel. **O Papel**, v.60, n.12, p.48-54, 1999.

APÊNDICE 1

Resultados do estudo de complexação dos metais pelos quelantes

Figura 2: Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal cobre – quelante DTPMPA

Figura 3: Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal cobre – quelante EDTMPA

Figura 4: Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal ferro – quelante DTPMPA

Figura 5: Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal ferro – quelante EDTMPA

Estudo de complexação dos metais pelos quelantes

Figura 6: Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal manganês – quelante DTPMPA

Estudo de complexação dos metais pelos quelantes

Figura 7: Avaliação da decomposição de H_2O_2 – metal manganês – quelante EDTMPA

APÊNDICE 2

Resultados da polpa branqueada – estágio D

Figura 8: Estágio de branqueamento D

Figura 9: Estágio de branqueamento D

Figura 10: Estágio de branqueamento D

Figura 11: Estágio de branqueamento D

Figura 12: Estágio de branqueamento D

APÊNDICE 3

Resultados da polpa branqueada – estágio P

Figura 13: Estágio de branqueamento P

Figura 14: Estágio de branqueamento P

Figura 15: Estágio de branqueamento P

Figura 16: Estágio de branqueamento P

Figura 17: Estágio de branqueamento P

APÊNDICE 4

**Resultados da polpa branqueada – estágio qP –
5,0Kg/tsa de H₂O₂ + quelantes**

Alvura / Viscosidade

Figura 18: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 19: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 20: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 21: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 22: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 23: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Alvura / Viscosidade

Figura 24: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 25: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 26: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 27: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 28: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 29: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 30: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 31: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 32: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 33: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 34: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 35: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 36: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 37: Estágio de branqueamento qP - 5,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

APÊNDICE 5

**Resultados da polpa branqueada – estágio qP –
10,0Kg/tsa de H₂O₂ + quelantes**

Alvura / Viscosidade

Figura 38: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 39: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Alvura / Viscosidade

Figura 40: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 41: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 42: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 43: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 44: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 45: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Lignina Solúvel e Insolúvel

Figura 46: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/t_{sa} de H₂O₂ e 0,5 Kg/t_{sa} de quelantes

Lignina Solúvel e Insolúvel

Figura 47: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/t_{sa} de H₂O₂ e 1,0 Kg/t_{sa} de quelantes

Figura 48: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 49: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 50: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 51: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 52: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 53: Estágio de branqueamento qP – 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0Kg/tsa de quelantes

Figura 54: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 55: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 56: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 57: Estágio de branqueamento qP - 10,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

APÊNDICE 6

**Resultados da polpa branqueada – estágio qP –
20,0Kg/tsa de H_2O_2 + quelantes**

Figura 58: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 59: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Alvura / Viscosidade

Figura 60: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 61: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Alvura / Viscosidade

Figura 62: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 63: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Alvura / Viscosidade

Figura 64: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H₂O₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 65: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H₂O₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 66: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 67: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 68: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 69: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 70: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 71: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 72: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 73: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 74: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 75: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 76: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 77: Estágio de branqueamento qP - 20,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

APÊNDICE 7

**Resultados da polpa branqueada – estágio qP –
40,0Kg/tsa de H_2O_2 + quelantes**

Figura 78: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 79: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Alvura / Viscosidade

Figura 80: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 81: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Alvura / Viscosidade

Figura 82: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 83: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 84: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 85: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 86: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/t_{sa} de H₂O₂ e 0,5 Kg/t_{sa} de quelantes

Figura 87: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/t_{sa} de H₂O₂ e 1,0 Kg/t_{sa} de quelantes

Figura 88: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/t_{sa} de H₂O₂ e 2,0 Kg/t_{sa} de quelantes

Figura 89: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/t_{sa} de H₂O₂ e 4,0 Kg/t_{sa} de quelantes

Figura 90: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 91: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 92: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 93: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 94: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 95: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 96: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 97: Estágio de branqueamento qP - 40,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

APÊNDICE 8

**Resultados da polpa branqueada – estágio qP –
80,0Kg/tsa de H₂O₂ + quelantes**

Figura 98: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 99: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 100: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 101: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Alvura / Viscosidade

Figura 102: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Reversão de Alvura

Figura 103: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 104: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H₂O₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 105: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H₂O₂ e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 106: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/t_{sa} de H₂O₂ e 0,5 Kg/t_{sa} de quelantes

Figura 107: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/t_{sa} de H₂O₂ e 1,0 Kg/t_{sa} de quelantes

Lignina Solúvel e Insolúvel

Figura 108: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Lignina Solúvel e Insolúvel

Figura 109: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 110: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 111: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 0,5 Kg/tsa de quelantes

Figura 112: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 113: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 1,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 114: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 115: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 2,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 116: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes

Figura 117: Estágio de branqueamento qP - 80,0Kg/tsa de H_2O_2 e 4,0 Kg/tsa de quelantes