

# AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA PRÉ E PÓS-BRANQUEAMENTO VISANDO A PRODUÇÃO DE POLPA BRANQUEADA (ECF-light) DE EUCALIPTO *urograndis*

Leonardo S. de Caux<sup>1</sup>, Leandro C. Dalvi<sup>1</sup>, Silvano C. Amorim.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Celulose Nipo-Brasileira S.A., Brasil

## RESUMO

*A constante preocupação com impacto ambiental tem conduzido o setor de celulose e papel a significativas mudanças em relação ao tipo e a quantidade de oxidantes utilizados no branqueamento além do consumo de água e emissão de gases de efeito estufa. Com objetivo de avaliar alternativas que permitam uma aproximação dos ganhos financeiros e ambientais na produção de polpa de celulose ECF-light, foram avaliadas tecnologias para pré e pós branqueamento. Foram propostas alternativas para a intensificação do pré-branqueamento (ajuste operacional, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e xilanase) e utilização da torre de estocagem de polpa branqueada como pós-branqueamento (Paa e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os resultados demonstraram o grande potencial dos oxidantes derivados do oxigênio para pré e pós-branqueamento, foi observado também que a modificação do perfil de temperatura dos reatores de deslignificação com oxigênio pode colaborar com a elevação de sua eficiência. O melhor desempenho para pós-branqueamento foi obtido com a utilização do ácido peracético (Paa). Questões ligadas ao custo do produto, DQO do efluente e redução do rendimento ainda impedem que a tecnologia enzimática possa ser utilizada em larga escala. As alternativas propostas podem ser utilizadas em conjunto levando a ganhos financeiros e ambientais com o fechamento parcial de circuito e redução efetiva na emissão de gases de efeito estufa.*

**Keywords:** Pré-branqueamento, Pós-branqueamento, Paa, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Xilanase.

## 1. INTRODUÇÃO

Harmonizar o processo industrial e seu impacto ambiental tem sido uma busca constante nos maiores empreendimentos do setor de celulose e papel. Neste sentido, um dos caminhos da chamada ecoeficiência é a redução do consumo de oxidantes e água nos processos de branqueamento que tem ao longo dos anos direcionado muitas linhas de pesquisa nas empresas e universidades. Assim, o fechamento parcial de circuito através da potencialização de processos de pré-branqueamento e investimentos em lavadores mais eficientes tem apresentado resultados promissores, que conduziram o consumo de água das fábricas mais modernas a um patamar sensivelmente inferior comparado a fábricas que operam desde a década de 1970.

Uma das alternativas mais imediatas para minimizar o consumo de oxidantes, considerando uma sequência de branqueamento ECF com primeiro estágio baseado na utilização de dióxido de cloro, é a redução do número kappa de entrada. Contudo, é preciso ficar atento à branqueabilidade da polpa celulósica que é função de uma matriz complexa de variáveis atuando de forma sinérgica. Dentre elas podem ser citadas as condições operacionais, número kappa, química da polpa e *carry over* (COSTA, 2001; COSTA et al., 2003; EIRAS et al., 2003; GELLERSTEDT et al., 2003). Os componentes desta matriz contribuem para o consumo de oxidantes de forma específica, contudo, o que se observa na rotina diária das fábricas é o resultado da soma de todas as contribuições e da interação entre elas. Desta forma torna-se importante além do ajuste das condições operacionais, a otimização da lavagem e um design da linha de branqueamento compatível com química da polpa.

A deslignificação com oxigênio pode contribuir de forma significativa para redução do número kappa na alimentação do branqueamento, sendo uma tecnologia bem estabelecida e utilizada em larga escala (COLODETTE et al. 2001; COLODETTE et al. 2008). Entretanto, apesar de proporcionar uma efetiva redução essa deve ser relatado apenas como um decréscimo no conteúdo de parte da lignina residual da polpa não branqueada. Algumas estruturas não são reativas nesta tecnologia como, os ácidos hexenurônicos (AHex) e os complexos lignina-carboidrato (CAUX et al., 2011). Assim, a eficiência da deslignificação ficará sempre limitada à presença de tais estruturas. O ajuste das variáveis de processo deve ser realizado então

ponderando-se os limites reais desta tecnologia (COSTA, 2001; COLODETTE et al., 2001; COLODETTE et al., 2002, VENTORIM et al., 2006; COLODETTE et al., 2008).

Alternativas como a hidrólise ácida a quente (A), ácido peracético (Paa), peroxidação pressurizada (Po) ou catalizado ( $P_{Mo}$ ) e branqueamento enzimático (X) também tem sido experimentadas. A utilização de um estágio ácido após a deslignificação com oxigênio conduz a uma redução parcial da fração referente a AHex e assim redução do número kappa. Contudo, a redução do pH após a deslignificação com oxigênio pode levar a formação de depósitos nos lavadores além da geração de um efluente de elevada toxicidade, se este não for recirculado (COSTA, 2001; SPENCE et al., 2009). A utilização de enzimas auxiliares no branqueamento tem sido demonstrada como uma boa alternativa para reduzir o consumo de reagentes químicos. Muitas enzimas têm sido estudadas como, lipases, manases, lacases e peroxidases, entretanto as xilanases é que concentram maior número de aplicações industriais atualmente (RONCERO et al., 2000; NGUYEN et al., 2008; SHALATOV e PEREIRA, 2008; ESTEGHLALIAN et al., 2008; SPENCE et al., 2009). Apesar dos bons resultados obtidos em relação à redução no consumo de  $ClO_2$  alguns efeitos negativos também têm sido relatados, como a perda de rendimento e elevação da carga orgânica dos efluentes em função da liberação de carboidratos hidrolisados (EIRAS et al., 2009). O ácido peracético também tem sido demonstrado como uma alternativa interessante para o pré e pós branqueamento (COSTA et al., 2012), contudo, assim como no caso da xilanase o custo deste insumo pode representar uma barreira. Variações no estágio de peroxidação como o estágio pressurizado  $P_o$  ou a catálise  $P_{Mo}$  também representam alternativas interessantes que, entretanto, podem necessitar de investimentos.

Outra alternativa para redução do consumo no branqueamento é a sua extensão até o tanque de estocagem de polpa branqueada onde podem ser utilizados oxidantes não clorados como peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e o ácido peracético ou redutores como boridreto de sódio ou ditionito de sódio. A eficiência do peróxido de hidrogênio depende da sua utilização em meio alcalino que pode levar a dificuldades na drenagem da polpa nas etapas posteriores. Neste sentido o ácido peracético apresenta a vantagem de poder ser utilizado em meio neutro ou levemente ácido. Tanto peróxido de hidrogênio quanto Paa podem levar a redução da viscosidade da polpa que pode ser prevenida com a utilização de aditivos como o sulfato de magnésio heptaidratado e controle de variáveis como o pH.

Com objetivo de avaliar alternativas para produção de polpa de celulose *ECF-light*, quatro tecnologias para pré e pós branqueamento foram testadas. Estas alternativas podem ser utilizadas de forma individual ou associadas para maximizar os ganhos. Foram avaliados o efeito do tratamento enzimático e a intensificação da deslignificação com oxigênio como alternativas para pré-branqueamento. O peróxido de hidrogênio e o ácido peracético foram avaliados como reagentes para pós-branqueamento utilizando a torre de estocagem de polpa branqueada como reator. Todos os experimentos foram conduzidos para obtenção de polpa com 90 %ISO de alvura.

## 2. MÉTODOS

### 2.1 Avaliação da deslignificação com oxigênio em função de suas principais variáveis operacionais

Inicialmente as frações do numero kappa resultantes após a deslignificação com oxigênio foram avaliados a fim de verificar as possibilidades para elevar sua eficiência. Foram amostradas seis polpas industriais após a deslignificação com oxigênio e foram analisados o teor de ácidos hexenurônicos por espectroscopia na região do ultravioleta após hidrólise em ácido 2-furóico (GELLERSTEDT et al., 1996). A concentração de ácidos hexenurônicos foi convertida em unidades de número kappa através da Equação 1, onde  $C_H$  representa a concentração de Hexas em  $mMol.kg^{-1}$  e  $\beta$  é uma constante, 9,97 (Costa, 2001). As frações do número kappa relativas a outras estruturas foram calculadas pela diferença entre o número kappa ( $\#k$ ) e  $\#k_H$ .

$$\#k_H = C_H / \beta$$

Equação 1

O papel das variáveis temperatura, carga alcalina e tempo de reação foram avaliadas em experimentos laboratoriais utilizado um *design* fatorial. Para realização dos experimentos foi utilizada polpa industrial não branqueada que foi lavada em excesso e mantida a 30% de

consistência. Os experimentos foram realizados no reator Mark V com 250g seca de polpa a 10% de consistência. A Tabela 1 mostra os níveis testados para cada variável. Os dados coletados no experimento foram posteriormente avaliados por análise de agrupamentos e modelados empiricamente utilizando o *software* STATISTICA® 11.

**Tabela 1: Variáveis utilizadas para modelamento.**

Tempo de reação, min	20, 40, 60
Temperatura, °C	100, 105, 110
NaOH, kg.tsa <sup>-1</sup>	12, 14, 18
pH final	>10,5
Pressão, kgf.cm <sup>-2</sup>	6,0
Oxigênio, kg.tsa <sup>-1</sup>	17,0

## 2.2 Efeito da peroxidação após a deslignificação com oxigênio em estágio rápido e estendido

Para avaliar o efeito da adição de peróxido de hidrogênio após a deslignificação com oxigênio foi utilizada polpa não branqueada coletada na alimentação da deslignificação com oxigênio. Os testes de pré-deslignificação foram simulados em duplo estágio com tempos de 23 e 31 minutos respeitando as características dos reatores industriais da CENIBRA. O pH final de reação foi superior a 10,5 e a carga de oxigênio foi mantida constante para todos os testes (16 kg.tsa<sup>-1</sup>). A carga de sulfato de magnésio foi de 0,5 kg.tsa<sup>-1</sup> como magnésio. A lavagem da polpa foi realizada com 4 m<sup>3</sup>.tsa<sup>-1</sup> de filtrado de processo e a consistência final ajustada para 25% por centrifugação. Após pré branqueamento as polpas foram branqueadas para 90 %ISO de alvura utilizando as sequências descritas na Tabela 2. Nas sequências 2 e 3 (peroxidação rápida<sup>1</sup>) o tempo de retenção foi de 15 minutos com temperatura variando entre 80°C a 90°C respectivamente. Para determinação do consumo de ClO<sub>2</sub> no branqueamento foi realizada curva no estágio D e interpolação da alvura final para 90% ISO.

**Tabela 2: Condições de deslignificação com oxigênio e sequência de branqueamento**

Nº	Temperatura, °C	Sequência	Observação
1	R <sub>1</sub> :95° R <sub>2</sub> :100°	OOD <sub>HT</sub> (EP)DP	Referência
2	R <sub>1</sub> :95° R <sub>2</sub> :100°	OO(p)D <sub>HT</sub> (EP)DP	Utilização de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em estágio rápido (15 min., 80 °C, 2 kg.tsa <sup>-1</sup> ). Elevação da temperatura dos reatores e utilização de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em estágio rápido (15 min., 90 °C, 2 kg.tsa <sup>-1</sup> ).
3	R <sub>1</sub> :98° R <sub>2</sub> :103°	OO(p)D <sub>HT</sub> (EP)DP	Elevação da temperatura dos reatores e utilização de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em estágio estendido (60 min., 90 °C, 3 kg.tsa <sup>-1</sup> ).
4	R <sub>1</sub> :98° R <sub>2</sub> :103°	OO(P)D <sub>HT</sub> PD	

## 2.3 Xilanase

Para verificar a eficiência da enzima xilanase na redução do consumo de de ClO<sub>2</sub> foi utilizada polpa coletada na alimentação do branqueamento. A polpa foi lavada em excesso e armazenada em freezer a 5°C em consistência de 25%. Foram utilizadas para branqueamento as sequências descritas na Tabela 3. A sequência 5 foi utilizada como referência tanto para sequências iniciadas por D<sub>o</sub> quanto por D<sub>HT</sub>. Foi utilizada a enzima Luminase PB100 fornecida pela empresa Diversa com atividade de 7000 un/mL. A Tabela 2 mostra as condições de branqueamento utilizadas.

O consumo de ClO<sub>2</sub> foi obtido para 90 %ISO de alvura através da interpolação dos valores na curva efetuada no segundo estágio de dioxidação. A enzima xilanase foi utilizada em uma dosagem de 0,145 kg.tsa<sup>-1</sup>, pH 7,0 e retenção de 50 minutos. A temperatura de reação variou de acordo com o primeiro estágio de dioxidação, para sequências iniciadas por D<sub>o</sub> a temperatura foi de 60 °C e para sequências iniciadas por D<sub>HT</sub> foi de 80 °C.

<sup>1</sup> Considerando a existência de um tanque de equalização antes do primeiro estágio de branqueamento.

**Tabela 3: Sequências de branqueamento**

Sequências		
5	D <sub>o</sub> (EP)DP	D <sub>nl</sub> (EP)DP
6	XD <sub>o</sub> (EP)DP	XD <sub>nl</sub> (EP)DP

\*Branqueamento executado com polpa sem lavar

## 2.4 Alternativas para pós branqueamento da polpa celulose: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Paa

As alternativas para pós-branqueamento foram propostas com base na sequência OOD(EP)DP acrescidas da adição direta de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou Paa no tanque de estocagem de polpa branqueada (TAD). Os experimentos foram executados em escala laboratorial e o tempo de retenção foi de 180 minutos de acordo com o volume do tanque e ritmo de produção da CENIBRA. A amostra utilizada foi coletada após último estágio de branqueamento e o pH de reação não foi ajustado sendo consequência do residual alcalino da polpa. A temperatura foi ajustada para 60 °C em ambos os casos em concordância com parâmetros industriais. A dosagem ideal foi definida em experimentos anteriores e correspondeu a 1,0 kg.tsa<sup>-1</sup> para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,75 kg.tsa<sup>-1</sup> para Paa. A Tabela 4 mostra as sequências utilizadas.

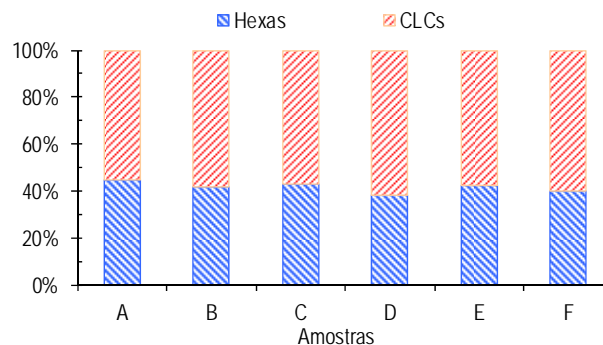
**Tabela 4: Alternativas para pós-branqueamento.**

Nº	Sequência	Descrição
7	OOD(EP)DP <sub>(P)</sub>	Pós branqueamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
8	OOD(EP)DP <sub>(Paa)</sub>	Pós branqueamento com Paa.

## 3. RESULTADOS

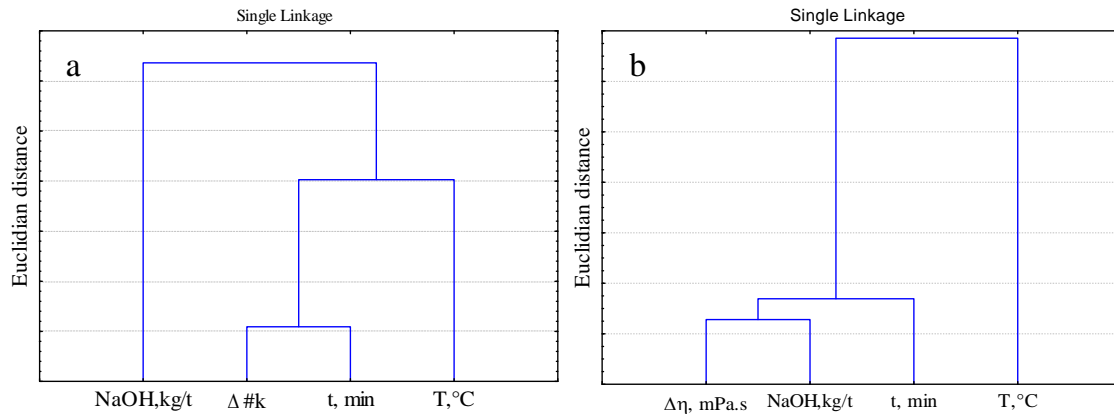
### 3.1 Avaliação da deslignificação com oxigênio em função de suas principais variáveis operacionais

Os resultados da avaliação das principais frações do número kappa após a deslignificação com oxigênio indicaram a possibilidade de elevação da eficiência da deslignificação com oxigênio em termos de redução do número kappa uma vez que aproximadamente 60% pode ser associado a estruturas de lignina e complexos de lignina e carboidratos (CLC). As outras frações correspondem aos ácidos hexenurônicos (HexA) que não são reativos neste estágio (COLODETTE et al., 2002, PÓVOAS, et al., 2012). Contudo, seriam necessárias condições mais rígidas de processo ou a utilização de aditivos. Tais condições podem conduzir a redução da seletividade, efeito que pode ser contornado com ajuste moderado de variáveis como temperatura e pH além da utilização de aditivos protetores como o sulfato de magnésio heptaidratado (COLODETTE et al., 1995; COLODETTE et al., 1996; SALVADOR et al., 2009).



**Figura 1: Relação entre a fração de Hexas e outros compostos para o número kappa da polpa Pré-O<sub>2</sub>**

Considerando o número de variáveis do processo de branqueamento e a interação entre elas, a análise de agrupamento representa uma técnica estatística importante. Neste trabalho o número de variáveis testadas em laboratório não foi extenso, contudo foi possível obter informações importantes. Foi observado que o tempo de reação é muito importante para explicar a redução do número kappa na deslignificação seguido pela temperatura (Figura 2a). Entretanto, o tempo de retenção depende do ritmo de produção sendo, portanto, dificilmente alterada sem investimento no volume dos reatores. Dentre as variáveis, a carga alcalina é a que apresentou menor similaridade com a redução do número kappa, contudo, seu comportamento é inverso em relação a viscosidade da polpa.



**Figura 2: Análise de agrupamento para redução do número kappa (a) e viscosidade (b) durante a deslignificação com oxigênio.**

Os resultados permitem demonstrar que as variáveis testadas atuam de forma distinta em relação ao número kappa e viscosidade da polpa, além de levar à conclusão de que a temperatura de reação é a variável chave para elevar a eficiência de deslignificação com oxigênio, enquanto a carga alcalina deve ser cuidadosamente controlada para evitar reduções significativas na viscosidade.

Na análise de agrupamentos foi possível observar o nível de similaridade entre as variáveis, contudo, o peso de cada uma sobre as variações observadas no número kappa e viscosidade da polpa não pode ser inferida por esta análise. Desta forma, as informações obtidas na análise de agrupamentos foram acrescentadas do modelamento matemático empírico das variáveis tempo de retenção (t), carga alcalina (OH<sup>-</sup>) e temperatura (T) como variáveis independentes e a redução do número kappa (Δ#k) e da viscosidade (Δη) como variáveis dependentes. Os modelos estão demonstrados na Tabela 5 e os coeficientes foram obtidos pelo método QUASI-NEWTON no software Statistica<sup>®</sup> 11. As variáveis apresentaram um ajuste não linear satisfatório com variância explicada acima de 85 % em ambos.

**Tabela 5: Modelos e coeficientes**

Modelos	Variância explicada	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	C
$\Delta\#k = \beta_1 t e^{\beta_2 OH^-} + \beta_3 T + C$	90,8%	0,015	0,050	0,088	-4,11
$\Delta\eta = \beta_1 t e^{\beta_2 OH^-} + \beta_3 T + C$	87,8%	0,00158	0,151	0,0074	1,086

Ficou evidente na análise de agrupamentos que as variáveis temperatura e carga alcalina são importantes para explicar a redução do número kappa e a viscosidade da polpa respectivamente. Portanto, para avaliar o peso destas variáveis os dados foram remodelados, retirando-se as variáveis temperatura e carga alcalina dos modelos e checada a mudança na variância explicada em relação aos modelos originais. Conforme pode ser observado na Tabela 6 a retirada da temperatura do modelo (Δ#k) resultou em uma redução significativa na variância

explicada (de 90,8% para 64,2%) enquanto o modelo para ( $\Delta\eta$ ) apresentou uma redução não significativa (de 87,8 para 87,2%). A carga alcalina mostrou-se uma variável muito importante para explicar os efeitos sobre a viscosidade com uma redução de 53,2% na variância explicada contra uma redução de apenas 7,3% no modelo do número kappa. Como esperado, os resultados confirmaram a análise de agrupamento, apontado a temperatura como uma variável chave para a deslignificação e a carga alcalina para a viscosidade da polpa.

**Tabela 6: Variância após remodelamento.**

<i>Variância explicada</i>		
Variável retirada	$\Delta\#K$	$\Delta\eta$
Temperatura, T	64.2 %	87.2 %
Carga alcalina, OH <sup>-</sup>	84.2 %	41.1 %

### 3.2 Efeito da peroxidação após a deslignificação com oxigênio em estágio rápido e estendido

Os resultados mostraram que a utilização da peroxidação após a deslignificação com oxigênio, mesmo como um estágio rápido (15 min) foi significativa na elevação da alvura e consumo de  $\text{ClO}_2$ . A elevação da temperatura da peroxidação de 80 °C para 90 °C pode incrementar além da alvura a redução do número kappa (seq. 2 e 3). A extensão do tempo de retenção (seq. 4) da peroxidação também mostrou grande potencial com redução substancial do número kappa (1,1 unidades em relação à referência) e elevação da alvura (9,6 %ISO em relação a referência). A viscosidade foi ligeiramente afetada devido a intensificação da etapa de pré-branqueamento com redução máxima de 10,9%. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7: Efeito da intensificação do pré-branqueamento.**

	Número kappa*	Alvura, %ISO*	Viscosidade, mPa.s**	NaOH, %***
1	9,0 <sup>a</sup>	48,4 <sup>a</sup>	16,5 <sup>a</sup>	100 <sup>a</sup>
2	8,7 <sup>b</sup>	51,8 <sup>b</sup>	15,4 <sup>b</sup>	98,9 <sup>a</sup>
3	8,3 <sup>c</sup>	53,6 <sup>c</sup>	15,2 <sup>bc</sup>	99,3 <sup>a</sup>
4	7,9 <sup>d</sup>	58,0 <sup>d</sup>	14,7 <sup>c</sup>	87,9 <sup>b</sup>

\*Resultados da polpa após pré branqueamento.

\*\*Viscosidade da polpa branqueada

\*\*\*Demanda relativa à sequência de referência.

\*\*\*\*Médias seguidas pelas mesmas letras são estatisticamente iguais de acordo com teste de Tukey a 95% de confiança.

O consumo relativo de NaOH nas alternativas 1, 2 e 3 deve ser considerado estatisticamente igual de acordo com teste de Tukey a 95 % de confiança. Contudo, a alteração da sequência com a extensão da peroxidação (seq. 4) levou a redução substancial no consumo de NaOH. Este efeito pode ser explicado pela alcalinidade da polpa proveniente da deslignificação com oxigênio conduzindo a uma menor demanda alcalina para ajuste de pH do primeiro estágio de peroxidação.

A Figura 3 mostra o consumo relativo de dióxido de cloro observado para produção de polpa branqueada a 90% ISO. Observa-se que todas as propostas provocaram redução no consumo relativo médio de  $\text{ClO}_2$  (-3,3% a -26,6%). Na curva pontilhada a redução do consumo relativo esperado (calculado considerando apenas a redução do número kappa na alimentação do branqueamento - efeito do fator kappa,  $\text{FK}=0,20$ ). Observa-se uma grande diferença entre o observado e o esperado indicando que a branqueabilidade da polpa foi afetada não somente

pela redução do número kappa, mas também pela modificação da reatividade dos seus constituintes.

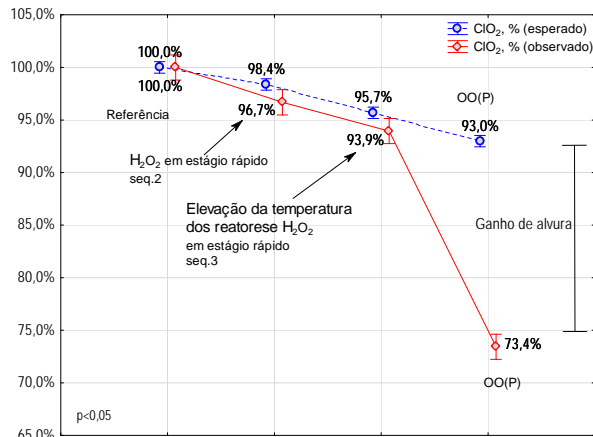


Figura 3: Consumo relativo de dióxido de cloro

Os resultados mostraram também a tendência de elevação da reversão de alvura que pode ser associada a elevação do teor de ácidos hexenurônicos na polpa branqueada conforme pode ser observado na Figura 4. As médias das sequências referência, 2 e 3 podem ser consideradas estatisticamente iguais de acordo com teste de Tukey a 95% de confiança.

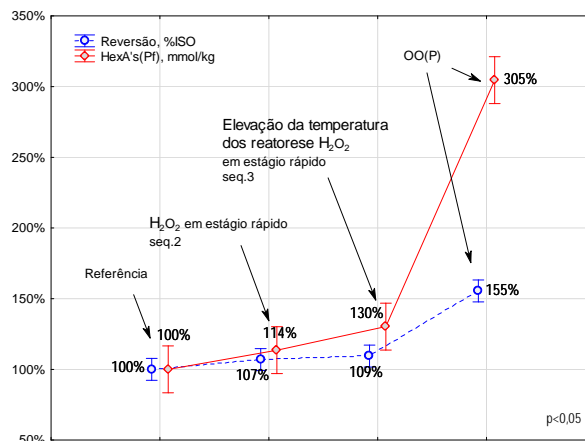


Figura 4: Reversão de alvura e teor de Hexas relativo.

### 3.3 Xilanase

A utilização da enzima xilanase apresentou resultados positivos quanto a redução do consumo de dióxido de cloro nas sequências iniciadas com o estágio D<sub>o</sub> e D<sub>HT</sub>. A redução obtida com a utilização da enzima como primeiro estágio de branqueamento foi de 33% para sequências com D<sub>o</sub> e 28% para sequências iniciadas com D<sub>HT</sub> (Figura 5). Shalатов e Pereira (2008) mostraram redução de 20-25% no consumo de dióxido de cloro para polpas de *hardwood* com a utilização de enzima xilanase. Os resultados mostraram ainda que a sequência D<sub>ht</sub>(EP)DP possui demanda 13% inferior de ClO<sub>2</sub> em relação a sequência D<sub>o</sub>(EP)DP enquanto a sequência XD<sub>HT</sub>(EP)DP possui demanda 4% inferior de ClO<sub>2</sub> em relação a sequência XD<sub>o</sub>(EP)DP. A variação no custo relativo de branqueamento considerando todos os insumos utilizados (Tabela 8) foi de -7,3 % a -16,3 %.

Os resultados também mostraram substancial redução no teor de pentoses em função da utilização da xilanase. Este fato pode ser explicado, uma vez que as xilanases atuam de forma hidrolítica nas ligações xilosídicas das xilanas em especial aquelas re-depositadas sobre as paredes das fibras. (RONCERO et al., 2000; RONCERO et al., 2005; SHALATOV e PEREIRA,

2008; COLODETTE et al., 2008; SPENCE et al., 2009). A redução estimada no rendimento foi de 0,67% para sequência com dioxidação a quente com utilização da xilanase.

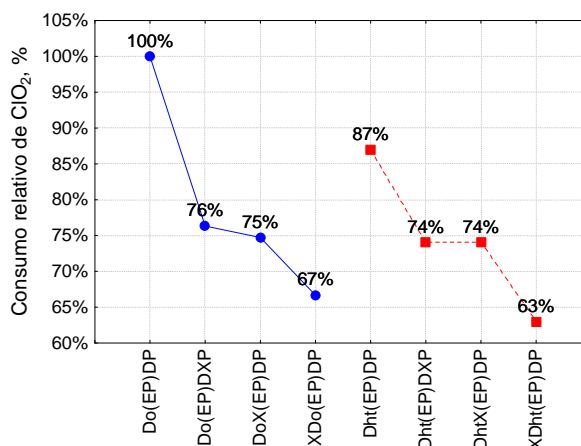


Figura 5: Consumo relativo de dióxido de cloro para polpa lavada em excesso.

Em função da solubilização de carboidratos durante o tratamento enzimático a DQO do efluente foi substancialmente elevada (Tabela 8). A remoção de fragmentos de lignina complexados a grupamentos de AHex pode ter contribuído para elevação da cor. A Tabela 8 mostra também a redução na concentração de compostos organoclorados em função da utilização do estágio enzimático.

Tabela 8: Efeito do tratamento enzimático

	Custo, %	Pentosanas, %	DQO, kg.tsa <sup>-1</sup>	Cor, mgPt.L <sup>-1</sup>	AOX, mg.L <sup>-1</sup>
Dht(EP)DP	100,0 <sup>a</sup>	15,5 <sup>a</sup>	5,5 <sup>a</sup>	318 <sup>a</sup>	7,7 <sup>a</sup>
DhtX(EP)DP	92,7 <sup>b</sup>	12,6 <sup>b</sup>	12,3 <sup>b</sup>	387 <sup>b</sup>	7,0 <sup>b</sup>
XDht(EP)DP	83,7 <sup>c</sup>	11,2 <sup>c</sup>	16,4 <sup>c</sup>	614 <sup>c</sup>	6,36 <sup>c</sup>

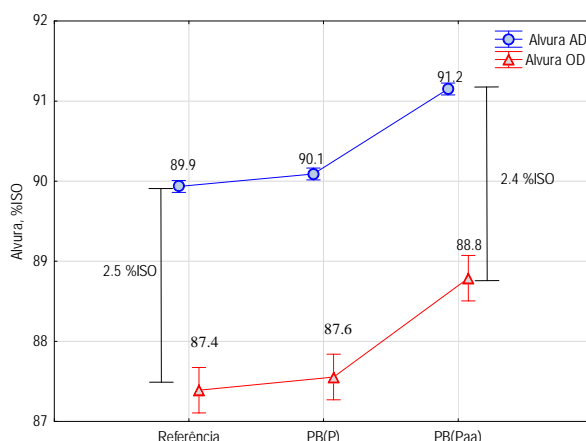
### 3.4 Alternativas para pós-branqueamento da polpa de celulose: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Paa

A substituição parcial do ClO<sub>2</sub> pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na sequência de branqueamento é uma prática bem conhecida (COLODETTE et al., 2008; DENCE, 1996), contudo o Paa ainda não apresenta a mesma inserção. Barros, 2008 demonstrou que a substituição do último estágio de peroxidação pelo ácido peracético não é economicamente viável em função de seu custo. Contudo, trabalho realizado por Costa et al., 2012 demonstrou viabilidade técnica e econômica de sua utilização como pré e pós branqueamento. Apesar dos benefícios a utilização de oxidantes como agentes de pós-branqueamento deve ser avaliada além de sua capacidade de branquear. Os processos subsequentes devem ser considerados, os materiais precisam ser compatíveis e a qualidade da polpa deve ser mantida para os mesmos ritmos de produção. Neste contexto, os derivados de oxigênio representam uma alternativa viável considerando a compatibilidade dos materiais. No entanto, o ritmo de produção também deve ser considerado uma vez que pode ser afetado em função do pH necessário para cada tipo de oxidante.

Os resultados obtidos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante para pós-branqueamento não apresentaram elevação significativa na alvura final da polpa. Uma das razões pode ser o pH que não foi ajustado após último estágio de branqueamento permanecendo em torno de 9,5. Possivelmente em pH mais elevado o efeito do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> será significativo, contudo, neste caso seria necessário a neutralização da polpa antes da etapa de desaguamento na secagem em função da redução da drenabilidade. Por outro lado a utilização do ácido peracético apresentou significativa elevação na alvura (1,3 %ISO) atuando em um pH confortável para o desaguamento da polpa. Em geral polpas branqueadas de mercado são oferecidas entre 89 %ISO e 90 %ISO de alvura, portanto, parte do dióxido de cloro utilizado no branqueamento pode ser reduzida. A utilização do Paa levou também a redução de 0,4 mPa.s na viscosidade



da polpa e a elevação da alvura OD que não pode ser considerada como elevação da estabilidade de alvura mas sim uma consequência natural da elevação da alvura AD (Figura 6).



**Figura 6: Efeito do estágio de pós-branqueamento sobre a alvura da polpa.**

A Tabela 9 mostra os principais resultados obtidos com as duas alternativas para pós-branqueamento para a produção de polpa com 90 %ISO de alvura. A viscosidade da polpa foi reduzida em apenas 3,5 % com a utilização do Paa e a redução devido a utilização do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não foi estatisticamente significativa. O mesmo comportamento pode ser observado com o teor de pentosanas (redução de 2,7 % com a utilização do Paa). O consumo de ClO<sub>2</sub> não foi alterado com a utilização do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como reagente de pós-branqueamento, fato que pode em parte ser atribuído ao pH da reação que não foi ajustado. Entretanto, a utilização do Paa conduziu a uma redução de 24,1 % na demanda de ClO<sub>2</sub> para produção de polpa com 90 %ISO de alvura.

**Tabela 9: Características da polpa branqueada e consumo de ClO<sub>2</sub> para 90 %ISO.**

Sequência	Viscosidade, mPa.s	Pentosanas, %	ClO <sub>2</sub> , kg.tsa <sup>-1</sup>
Referência	11,5 <sup>a</sup>	14,8 <sup>a</sup>	11,6 <sup>a</sup>
OOD(EP)DP <sub>(P)</sub>	11,3 <sup>a</sup>	14,8 <sup>a</sup>	11,5 <sup>a</sup>
OOD(EP)DP <sub>(Paa)</sub>	11,1 <sup>b</sup>	14,4 <sup>b</sup>	8,8 <sup>b</sup>

Médias seguidas pelas mesmas letras são estatisticamente iguais de acordo com teste de Tukey a 95% de confiança.

As reduções apresentadas de ClO<sub>2</sub> em função das alternativas propostas devem ser avaliadas com maior profundidade considerando-se também o custo, disponibilidade e impacto ambiental dos insumos e tecnologias. Atualmente o custo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é aproximadamente a metade do custo praticado para o ClO<sub>2</sub> permitindo assim uma substituição parcial economicamente viável. Neste sentido, a utilização do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para intensificação da etapa de pré-branqueamento da polpa representa uma alternativa viável para redução de custos. O custo específico do Paa e xilanase ainda forçam fatores de substituição muito elevados que, contudo, podem ser obtidos conforme demonstrado neste trabalho. Sobre a xilanase pesa ainda a redução de rendimento e elevação da DQO do efluente que impactaram diretamente no consumo específico de madeira e no custo de disposição do efluente aliado ainda às métricas de cobrança pelo uso da água.

Considerando aspectos ambientais em condições específicas da CENIBRA, a redução do consumo de ClO<sub>2</sub> utilizando parte das alternativas propostas pode significar mais que redução no custo de branqueamento. Tendo por base a comparação entre as sequências OOD(EP)DP (referência) e OO(P)DPD<sub>(Paa)</sub> (proposta), pode-se estimar uma redução aproximada de 3,2 kg.tsa<sup>-1</sup> de ClO<sub>2</sub> com a utilização de um estágio de peróxidação após a deslignificação com oxigênio. Esta redução pode ser somada ainda à redução de 2,12 kg.tsa<sup>-1</sup> de ClO<sub>2</sub> em função da utilização de Paa como pós-branqueamento, que tem potencial para contornar os problemas com reversão de alvura (Figura 4) devido a possibilidade de ataque eletrofílico do Paa ao

AHex. Com esta proposta haveria o acréscimo de  $0,75 \text{ kg.tsa}^{-1}$  de Paa (OXE: 26,3) que corresponde a  $2,1 \text{ kg.tsa}^{-1}$  de  $\text{ClO}_2$ . Assim a redução líquida no consumo seria de  $3,22 \text{ kg.tsa}^{-1}$  de  $\text{ClO}_2$ . Este valor pode ser facilmente traduzido em ganhos financeiros e, paralelamente, em reduções na emissão de gases de efeito estufa e fechamento parcial de circuito. Considerando a matriz energética da CENIBRA baseada em licor negro, biomassa e óleo na razão 87%:12%:1% esta proposta representaria uma redução de  $6,86 \text{ t}(\text{CO}_2).\text{tsa}^{-1}$ . A redução relativa de NaOH (Tabela 7) não foi utilizada nos cálculos. A utilização de um estágio de peroxidação após a deslignificação favorece ainda o fechamento parcial a partir deste ponto, significando ainda maior retorno de sólidos orgânicos para área de recuperação e utilidades.

#### 4. CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou o grande potencial dos oxidantes derivados do oxigênio para pré e pós-branqueamento da celulose. Foi observado que a modificação no perfil de temperatura dos reatores de deslignificação com oxigênio pode colaborar com a elevação de sua eficiência sem prejuízo para os carboidratos. A inserção de um estágio de peroxidação após a deslignificação conduziu a significativa redução do número kappa e elevação da alvura com reflexo direto sobre sua branqueabilidade. O melhor desempenho para pós-branqueamento foi obtido com a utilização do ácido peracético, que pode ser utilizado como estratégia para produção de polpa com elevada alvura ou para a redução do consumo de dióxido de cloro no branqueamento. A tecnologia enzimática apresentou bom desempenho no branqueamento, contudo, questões ligadas ao custo do produto, DQO do efluente e redução do rendimento ainda impedem que esta tecnologia possa ser utilizada em larga escala. As alternativas propostas podem ser utilizadas em conjunto levando a significativa redução do consumo de  $\text{ClO}_2$ , fechamento parcial de circuito e redução efetiva na emissão de gases de efeito estufa.

#### REFERÊNCIAS

1. Caux, L. S.; Souza, W. M., Amorim, S. C., Dalvi, L. C., Dalvi, L. C.; Guimarães, C. C. J. "Estudo para otimização da deslignificação com oxigênio e branqueamento ECF da polpa Kraft de *Eucalyptus ssp.*" 44º Congresso e Exposição internacional de Celulose e Papel – ABTCP, Outubro 2011 - São Paulo, Brasil.
2. Costa, M.M., Morais, P. H. D., Filho, L. L. S., Rasanen, E., Colodette, J. L. "Possibilities and gains for peracetic acid ECF bleaching." 45º Congresso e Exposição internacional de Celulose e Papel – ABTCP, Outubro 2012 - São Paulo, Brasil.
3. Costa, M.M. "Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade da polpa de Eucalipto", Tese de Doutorado, Universidade federal de Viçosa, Viçosa, Brasil, (2001)
4. Costa, M.M., Oliveira M.J., Santos, C.A., Filho C.A. "Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueada de *Eucalyptus ssp.*", Colóquio internacional sobre celulose kraft de Eucalipto, 328-348, Viçosa MG, Brasil, Setembro (2003)
5. Colodette, J.L., Gomide, J.L., Sales, D.V.C., Brito, A.S.C.H, "Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft com oxidantes derivados do oxigênio", Revista O Papel, 52(2):41-49, (1996)
6. Colodette, J. L., Gomide, J. L., Sales, D. V. C., "Deslignificação intensiva com oxigênio: uma alternativa para aumentar o rendimento da linha de fibra", Revista O Papel, 56(9):40-47(1995).
7. Colodette, J. L., Eiras, M. M., Ventorim, G. "Efeito do conteúdo de lignina lixiviável e de ácidos hexenurônicos da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio", Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research, (2002)
8. Colodette, J.L., Gomes, C.M., Rabelo, M.S., Eiras, K.M.M., Gomes, A.G., Oliveira, K.D. "Eucalyptus Kraft pulp bleaching: State-of-the-art and new developments", Tappi Journal (On-line exclusive), February, (2008)
9. Colodette, J.L., Gomide, J.L., Oliveira, R.C., Salvador, E., "Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas Kraft", Revista O Papel, 75-96, 2001.
10. Dence, C.W., Reeve, D.W., "Pulp bleaching – Principles and practice", Tappi Press, United of States, 1996.
11. Eiras, K.M., Colodette, J.L., Lima, M.M., Araújo, G.T., Keuller O.L.M., "Causas principais da instabilidade de alvura de polpas kraft de Eucalipto", Colóquio internacional sobre celulose kraft de Eucalipto, 328-348, Viçosa MG, Brasil, Setembro (2003)
12. Gellerstedt, G., Dahlman, O. "Recent hypotheses for brightness of hardwood pulps", Colóquio internacional sobre celulose kraft de Eucalipto, 328-348, Viçosa MG, Brasil, Setembro (2003)
13. Gellerstedt, G., Li, J. "New method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps", Carbohydrate Research, 294, 41-51, (1996)

14. Póvoas, T. M., Angélico, D. A. G., Egas, A. P. V., Loureiro, P. E. G., Gando-Ferreira, L. M., Carvalho, M. G. V. S. "Prebleaching of eucalypt kraft pulp with OP stages: Effect of an acid pretreatment or chelation step", *Tappi Journal*, 11(6), 31-38, (2012)
15. Salvador, E., Caldas, P. G., Manfredi, V., Silva, F. A. "Utilização de sulfato de magnésio na linha de branqueamento da Bahia Sul", in [http://www.eucalyptus.com.br/icep01/elias\\_salvador.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/icep01/elias_salvador.pdf), 10/09/2012.
16. SPENCE, K., TUCKER, J., HART, P., Comparison of various hardwood Kraft pulp pré-bleaching techniques, *Tappi J.* 4:10-14(2009).
17. Roncero, M. B., Torres, A. L., Colom, J., Vidal, T. "Effects of xylanase treatment on fiber morphology in totally chlorine free bleaching of Eucalyptus pulp", *Process Biochemistry*, 36, 45-50, (2000)
18. Shalatov, A. A., Pereira, H., "Effect of xylanases on peroxides bleachability of eucalypt (*E. globulus*) kraft pulp", *Biochemical Engineering Journal*, 40, 19-26, (2008)
19. Spence, K., Tucker, J., Hart, P., "Comparison of various hardwood Kraft pulp pré-bleaching techniques", *Tappi Journal*, 10-14, April, (2009)
20. Esteghlalian A.R., Kazaoka M.M, Lowery B.A., Varvak A., Hancock B., Woodward T., Turner J.O., Blum D.L., Weiner, B.W., Hazlewood G.P. "Prebleaching of softwood and hardwood pulps by a high performance xylanase belonging to a novel clade of glycosyl hydrolase family 11", *Enzyme and Microbial Technolgy*, 42, 395-403, (2008)