



Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas

kraft de *Eucalyptus*

por seqüências ECF, Z-ECF e TCF:

1: Influência do processo de polpação

Mundialmente, as fábricas de celulose têm sofrido pressões para produzir polpa com altas alvuras, de alta qualidade e com um mínimo de impacto ambiental. Para fornecer subsídios às indústrias de celulose, visando alcançar estes objetivos, foram realizados estes estudos de branqueabilidade, utilizando seqüências de branqueamento sem cloro elementar (ECF), com e sem ozônio, e totalmente livre de cloro (TCF).

As branqueabilidades de polpas kraft de *Eucalyptus* com número kappa 17-18, produzidas pelos processos kraft convencional (kraft), kraft-antraquinona (kraft-AQ), kraft-polissulfeto (kraft-Sn), kraft-antraquinona-polissulfeto (kraft-AQ-Sn), kraft contínuo modificado (MCK) e kraft descontínuo modificado (MBK), foram analisadas utilizando as seqüências ODEopDD, OQ(OP)(ZE)DD e OQ(OP)(ZQ)(PO). As exigências de reagentes químicos para atingir a alvura objetivo de

* JORGE LUIZ COLODETTE, JOSÉ LÍVIO GOMIDE, YONI ARMANDO MINCHOLA ROBLES, JOSÉ MAURO DE ALMEIDA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA.

** ANA CAMPOS H. DE BRITO, WHITE MARTINS GASES INDUSTRIAIS S.A.

*** STEWART K. MEHLMAN, PRAXAIR - TRAILIGAZ OZONE CO.

**** DIMITRIS S. ARGYROPOULOS, PAPRICAN AND DEP. OF CHEMISTRY, MCGILL UNIVERSITY.

TRABALHO APRESENTADO NO 31º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP. SÃO PAULO - SP, BRASIL, DE 19 A 23 DE OUTUBRO DE 1998. PRÊMIO KVAERNER PULPING.

Jorge Luiz Colodette*

José Lívio Gomide*

Yoni Armando Minchola Robles*

José Mauro de Almeida*

Ana Campos H. de Brito**

Stewart K. Mehlman***

Dimitris S. Argyropoulos****

The need to produce high quality, high brightness pulp with minimal environmental impact is being faced by mills worldwide. To aid industry in making informed decisions toward this goal, the bleachability, pulp quality and potential environmental impact of both Elemental Chlorine Free – ECF (with and without ozone) and Totally Chlorine Free – TCF bleaching sequences for a range of commercial pulping processes were studied. The chemical requirements to meet a brightness target of 90% ISO were determined for each of the pulp and bleaching sequences.

The results were interpreted in terms of single and double O-stage performances, total chemical consumption, operating costs (chemicals and steam), fiber line yield, recovery load, pulp quality, bleaching effluent quality and ³¹P-NMR residual lignin analyses.

O artigo mostra estudos de branqueabilidade realizados, utilizando seqüências de branqueamento sem cloro elementar (ECF), com e sem ozônio, e totalmente livre de cloro (TCF). Sugestões foram dadas para a combinação polpação/branqueamento

90% ISO foram determinadas para cada polpa e para cada seqüência de branqueamento. Os resultados obtidos foram interpretados em termos de estágios simples e duplo de oxigênio, do consumo total de reagentes, dos custos operacionais (reagentes e vapor), do rendimento da linha de fibras, da carga para recuperação, da qualidade das polpas, da qualidade do efluente do branqueamento e de análises ³¹P-RMN das ligninas residuais.

O processo kraft-AQ-Sn apresentou o rendimento mais alto e o processo MCK, a viscosidade mais elevada. As polpas MCK e MBK apresentaram teores de pentosanas ligeiramente inferiores aos das outras polpas. As branqueabilidades obtidas pelas seqüên-

cias ECF, Z-ECF e TCF foram semelhantes para todas as polpas, com exceção das polpas kraft e kraft-AQ, que apresentaram os piores resultados. As polpas kraft-Sn e kraft-AQ-Sn apresentaram os melhores resultados nos estágios simples e duplo de oxigênio. O rendimento final mais elevado e a menor carga para recuperação foram obtidos para a polpa kraft-AQ-Sn. Os diferentes processos de polpação não apresentaram efeito significativo na qualidade das polpas nem nas cargas de efluentes, para as diferentes seqüências de branqueamento. Do mesmo modo, as análises P^{31} -RMN das ligninas residuais nas polpas, antes do branqueamento, não apresentaram diferenças quanto aos principais grupos funcionais nos diferentes tipos de polpas.

As polpas produzidas pelos processos MCK e MBK foram as mais fáceis de branquear, seguidas pelas polpas kraft-Sn e kraft-AQ-Sn, independentemente da seqüência de branqueamento utilizada. Para uma determinada polpa, a seqüência ECF apresentou o menor custo operacional, seguida pela seqüência Z-ECF. A menor carga de DQO no efluente foi determinada para a seqüência Z-ECF. Independentemente do processo de polpação, a qualidade das polpas ECF e Z-ECF foram similares e as polpas branqueadas pela seqüência TCF apresentaram resistência à tração ligeiramente superiores e resistências ao rasgo ligeiramente inferiores. São feitas sugestões para uma combinação polpação/branqueamento para obter alta alvura, alta qualidade, baixo custo e mínimo impacto ambiental.

Introdução

Os produtores mundiais de polpa têm encontrado grandes dificuldades para reduzir o consumo de água objetivando alcançar o conceito de fábrica de mínimo impacto ambiental (MIM). Conceitualmente, uma fábrica de mínimo impacto ambiental é a que gera um mínimo de emissões líquidas e aéreas, sem afetar negativamente o consumo de madeira e de energia ou a qualidade do produto. Para atingir o conceito MIM, é necessário adaptações lenta e gradual do processo, realizando várias modificações e ajustes nas operações industriais atualmente consideradas como convencionais. Essas modificações incluem:

(1) minimização de vazamentos; (2) fechamento do circuito de água no pátio de madeira; (3) fechamento do circuito no setor de depuração; (4) lavagem eficiente da massa marrom; (5) utilização de processos de polpação de alto rendimento e de baixa demanda de energia; (6) deslignificação com oxigênio em duplo estágio; e (7) fechamento parcial nas operações de branqueamento. Para a realização deste estudo, foram consideradas as três últimas alternativas.

O processo de polpação ideal para uma fábrica MIM é difícil de ser definido. Importantes fatores que têm de ser considerados são o rendimento, a demanda de energia, a qualidade da polpa, a carga para recuperação, as características do licor negro etc.

Nas duas últimas décadas, foram realizadas várias modificações do processo *kraft*, incluindo o uso de aditivos como antraquinona (AQ) e polissulfetos (Sn) e modificações nos aspectos químicos e cinéticos do processo (deslignificação seletiva). As vantagens do uso de AQ e Sn já foram demonstradas (1, 2) e estão relacionadas com as reações com os carboidratos e a lignina, resultando numa deslignificação mais eficiente (AQ) e em rendimentos mais elevados (AQ e Sn). Por outro lado, estudos científicos básicos das reações químicas e da cinética da polpação *kraft* (3, 4) possibilitaram melhor conhecimento deste processo. Como resultado desses estudos, quatro regras básicas foram propostas e têm sido utilizadas com sucesso no desenvolvimento dos novos processos de polpação que abrangem tanto os processos de polpação *kraft* contínua (MCK) como os processos de polpação *kraft* descontínua (MBK). Informações sobre o uso de aditivos e sobre polpação *kraft* seletiva de madeira de *Eucalyptus* estão disponíveis na literatura (5-8). Entretanto, não foram encontradas informações sobre a utilização das várias modificações do processo *kraft* para obtenção de polpas de *Eucalyptus* com mesmo número *kappa* e uma análise comparativa dessas polpas. Deste modo, este trabalho foi desenvolvido procurando-se atingir este objetivo.

Apesar de ainda existirem preocupações sobre os efeitos desfavoráveis da deslignificação com oxigênio na qualidade da polpa (9) e na branqueabilidade com dióxido de cloro (10), o uso de oxigênio tem expandido mundialmente (11, 12). A tendência mais

Tabela 1: Condições gerais de polpação

PROCESSO	KRAFT	K-AQ	K-Sn	K-AQ-Sn	MCK	MBK
Digestor	MK ¹	MK ¹	MK ¹	MK ¹	Fig. 1	Fig. 1
Temp, °C	168	168	168	168	156	160
Fator H	890	890	890	890	1460	460
Sulf., %	25	25	25	25	32	32
Licor/Madeira	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1
AQ, %	--	0,05	--	0,05	-	-
Sn, % ²	--	--	1,8	1,8	-	-
Divisão álcali, %					8,83 ³	10,1
(AE como NaOH)	-	-	-	-	3,04 ⁴	4,2
					2,05 ⁵	2,5
					1,06 ⁶	

¹Digestor descontínuo M&K; ²Sn como S. ³Impregnação, ⁴concorrente, ⁵contracorrente, ⁶lavagem

Tabela 2: Condições gerais de branqueamento

ESTÁGIO	CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO				
	TEMPO, MIN	TEMP, °C	CONS., %	PRESSÃO, KPa	pH FINAL
O	60	100	10	600	12,0
O*	30	95	10	600	12,0
Q	5	90	10	-	7,0
(OP)	60	95	10	600	11,5
D ₀	45	65	10	-	3,0
Eop	60	90	10	200	11,5
D ₁	180	70	10	-	3,5
D ₂	180	70	10	-	4,5
Z	1-2	30	45	-	2,5
E	30	60	10	-	10,5
Q	30	60	10	-	5,0
(PO)	120	105	10	500	10,0

*em condições brandas, parte do processo OQ(OP)

recente é a utilização deste oxidante em estágio duplo, o que supostamente torna o processo mais eficiente e mais seletivo (11, 13). Esta tecnologia é atrativa para o conceito MIM porque deixa menos lignina para ser removida no branqueamento e permite terminar a polpação num número *kappa* mais elevado. Como a deslignificação com oxigênio é mais seletiva que a operação de polpação (14), é aconselhável terminar o cozimento num número *kappa* mais alto e remover o máximo de lignina possível na deslignificação com oxigênio. Desse modo, o rendimento do processo é aumentado, o consumo de madeira é

diminuído, as cargas para caustificação e recuperação são diminuídas e a qualidade da polpa é mantida. Como o impacto de um duplo estágio de oxigênio na branqueabilidade da polpa com seqüências ECF, Z-ECF e TCF ainda não é bem conhecido, decidiu-se investigar esta variável neste estudo.

A planta de branqueamento do futuro é a que facilitará atingir o conceito MIM. Se essa fábrica utilizará seqüências ECF, Z-ECF ou TCF ainda não está claro. O ideal é que a planta de branqueamento produza um pequeno volume de efluente contendo baixas concentrações de metais, de cloretos e de matéria orgânica. Deste modo, os estágios iniciais da seqüência de branqueamento devem gerar filtrados que possam ser facilmente reciclados para o sistema de recuperação, ou seja, devem conter baixa carga de cloretos e serem de natureza alcalina.

O objetivo deste estudo foi avaliar a branqueabilidade de polpas de *Eucalyptus* produzidas por diferentes modificações do processo *kraft* e estabelecer uma combinação de polpação e branqueamento recomendável para obter elevada alvura, alta qualidade de polpa, baixo custo e um impacto ambiental mínimo. Procurando atingir esse objetivo, foram produzidos seis tipos diferentes de polpa *kraft* que foram branqueadas por seqüências ECF, Z-ECF e TCF.

Metodologia

Para este estudo, foram utilizados cavacos de madeira de *Eucalyptus grandis* obtidos de árvores com idade de seis anos. Os cavacos foram produzidos em picador laboratorial, classificados em peneiras de 39 x 39 mm e 6 x 6 mm e os nós, pedaços de casca e cavacos com defeitos de corte eliminados. Os cozimentos *kraft* convencional (*kraft*), *kraft*-antraquinona (*kraft*-AQ), *kraft*-polissulfeto (*kraft*-Sn) e *kraft*-antraquinona-polissulfeto (*kraft*-AQ-Sn) foram realizados num digestor descontínuo de 20 litros aquecido eletricamente, utilizando-se as condições apresentadas na tabela 1. Os cozimentos com polissulfetos foram realizados em duas etapas: 30 minutos a 90°C e elevação de temperatura até 168°C. Os cozimentos *kraft* modificados (MBK e MCK) foram realizados nas condições especificadas na tabela 1, utilizando um digestor M&K de sete litros de capacidade

de que foi adaptado para as condições destes processos. O digestor M&K foi conectado a um conjunto de quatro tanques acumuladores, pressurizados e aquecidos (figura 1). Esses tanques continham diferentes licores que eram utilizados para deslocar o licor de cozimento nas diferentes etapas do processo. Para o cozimento MBK, os cavacos foram impregnados com licor branco e a carga de álcali foi dividida em três injeções (10,1%, 4,2% e 2,5%, como NaOH). As zonas contracorrentes de cozimento e de lavagem no processo MCK foram simuladas utilizando duas bombas dosadoras de alta pressão que possibilitavam a injeção de licor branco quente e remoção simultânea, num mesmo fluxo, do licor existente no digestor. A mesma temperatura de 156°C foi utilizada na impregnação e nas zonas concorrente, contracorrente e de lavagem. As injeções parceladas de álcali efetivo (como NaOH) foram de 8,8% (impregnação); 3,0% (concorrente); 2,0% (contracorrente) e 1,0% (lavagem). A individualização das fibras após os cozimentos foi realizada num hidrapulper laboratorial de 20 litros, na consistência de 3,5%. Para a lavagem da massa marrom, foi utilizada água em excesso e os rejeitos foram removidos em depurador dotado de placa com aberturas de 0,2 mm. Vários cozimentos foram realizados com diferentes cargas de álcali efetivo, para cada processo de polpação, a fim de obter o κ objetivo de 17-18 em quantidades suficientes para os estudos de branqueamento e de resistências.

Na tabela 2, estão apresentadas as condições utilizadas para as seqüências de branqueamento. Os estágios pressurizados de branqueamento foram realizados com 280 gramas a.s. de polpa num reator/misturador Quantum Mark V. Nos estágios de branqueamento convencional, foram utilizadas 150 gramas a.s. de polpa e sacos de polietileno. Para o branqueamento com ozônio a alta consistência (45%), foi utilizada polpa previamente acidificada e afofada em equipamento especial. Essa ozonólise foi realizada com amostras de 25 gramas a.s. em reator de vidro de três litros adaptado num evaporador rotativo e hermeticamente fechado. Todos os estágios de branqueamento foram realizados com repetição, com exceção do estágio de ozônio que foi

realizado com oito repetições. A lavagem da polpa entre estágios foi feita com água destilada em excesso.

As análises das polpas, incluindo testes físicos de resistência, foram realizadas segundo normas Tappi. O teor de pentosanas foi determinado pela técnica de titulação brometo-bromato. Para determinação do poder calorífico do licor negro, foi utilizada uma bomba calorimétrica adiabática, após secagem completa da amostra em estufa. A reversão de cor foi medida em folhas manuais aquecidas por uma hora a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ e 0 % UR. O número de cor posterior foi calculado de acordo com a relação Kubelka e Munk (Tappi TIS 017-10). O refino das polpas foi realizado em moinho PFI. As análises dos efluentes de branqueamento (cor, DQO, AOX) foram realizadas de acordo com normas Scan, utilizando filtrados combinados. Análises de metais foram feitas por espectroscopia de absorção atômica, após tratamento das polpas com solução nitro-perclórica. Os custos de reagentes e vapor foram calculados com base em preços unitários fornecidos por indústrias brasileiras de celulose.

O isolamento da lignina residual para análise $\text{P}^{31}\text{-RMN}$ foi realizado segundo procedimentos ligeiramente modificados de acidólise descritos na literatura (15). No final do período de acidólise com dioxano, a solução era coletada, acidificada a pH 2, e o precipitado formado era filtrado e reservado. Após remoção de quase todo o dioxano por evaporação, a fase aquosa era extraída com acetato de etila, evaporado até secagem completa e misturada com o precipitado formado inicialmente. O material era, então, secado a vácuo.

As análises quantitativas $\text{P}^{31}\text{-RMN}$ foram realizadas num espectrômetro Varian XL-300 MHZ, conforme procedimento já publicado (16,17). A lignina era pesada com precisão (cerca de 40 mg) e dissolvida numa solução de piridina/ CDCl_3 (1,6/1 v/v). A amostra era, então, fosfitilada com 100ml de 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano que era sintetizado conforme procedimentos publicados na literatura (18). Ciclohexanol (1,1mg) e acetilacetato de cromo (0,55mg) eram adicionados servindo como o padrão interno e o reagente de relaxamento, respectivamente. Todas as mudanças químicas foram relativas ao produto da reação de água com o reagente de fosfitilação, que tem sido demonstrado causar um sinal pronunciado a 132,2

Tabela 3: Resultados da polpação

RESULTADOS	PROCESSOS DE POLPAÇÃO					
	Kraft	K-AQ	K-Sn	K-AQ-Sn	MCK	MBK
AE, % NaOH	16,3	14,0	16,1	15,3	14,8	16,8
Kappa	18,2	17,4	17,9	17,2	17,2	17,6
Rend, %	53,6	54,8	55,7	56,3	54,7	54,7
[η], dm ³ /kg	1379	1449	1557	1574	1665	1482
Pentosanas, %	17,2	16,7	17,2	17,3	16,3	15,8
Alvura, % ISO	36,1	35,5	33,4	32,4	37,4	39,6
Sólidos no LN, kg/odt	1092	975	1050	987	981	986
Inorg. no LN, kg/odt	427	364	427	396	388	440
Poder calor. superior, MJ/kg	16,2	16,7	15,6	15,8	16,2	16,3

Tabela 4: Análise quantitativa P³¹-RMN (mmoles/g) da lignina residual proveniente dos diferentes processos de polpação

GRUPO FUNCIONAL DA LIGNINA	AMOSTRA DE POLPA					
	Kraft	K-AQ	K-Sn	K-AQ-Sn	MCK	MBK
HO - alifático	3,4	3,6	4,0	3,6	4,0	3,8
HO - siringila	1,3	1,4	1,3	1,3	1,5	1,2
HO - guaiacila	0,7	0,5	0,7	0,7	0,5	0,6
Fenólicos Totais*	2,6	2,5	2,6	2,6	2,6	2,5
Ácidos - COOH	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4
HO - Totais	6,3	6,5	7,0	6,6	6,9	6,7
Lignina UV, %	99	89	99	89	89	91

*Inclui unidades fenólicas condensadas

ppm (19). Para cada espectro, 128 transientes foram determinados com intervalo de 25 segundos entre eles. Os espectros foram integrados, conforme descrito por Sun e Argyropoulos (19).

Resultados e discussão

As condições de polpação de todos os processos foram estabelecidas para obter polpa com número kappa 17-18. Na tabela 3, pode ser observado que a antraquinona apresentou um efeito positivo na deslignificação, resultando em decréscimo substancial na exigência de álcali efetivo, tanto quando utilizado isoladamente (2,3%) ou em mistura com polissulfeto (1,3%). Esse efeito benéfico já foi demonstrado para madeira de *Eucalyptus* (5,6). O uso de polissulfeto não apresentou impacto significativo na deslignificação. O processo *kraft* descontínuo modificado (MBK) necessitou de uma carga alcalina ligeiramente mais

alta que o processo convencional, enquanto o processo *kraft* contínuo modificado (MCK) necessitou de menos álcali em virtude do fator H mais elevado.

Apesar do processo *kraft* convencional ter resultado em alto rendimento (53,6%), esse foi o rendimento mais baixo entre os processos analisados. A utilização de antraquinona isoladamente causou um aumento substancial do rendimento (2,1%), comprovando resultados anteriores demonstrados para madeira de *Eucalyptus* (6). O maior rendimento depurado foi obtido pela utilização conjunta de antraquinona e polisulfetos no processo *kraft* (56,3%). Deve ser notado, entretanto, que o aumento de 2,7% no rendimento, que é significativo tecnologicamente, demonstrou que não ocorreu uma ação somativa da antraquinona e polisulfetos, não havendo, portanto, uma ação sinérgica dos dois aditivos. Os processos MCK e MBK apresentaram rendimentos cerca de 1% superiores ao do processo *kraft* convencional.

A adição de antraquinona ao processo *kraft* convencional, além de ter resultado numa ação protetora aos carboidratos, diminui a exigência de álcali para obter um mesmo número kappa. O resultado final da adição de AQ foi uma menor degradação dos carboidratos com conseqüente aumento da viscosidade da polpa. Por causa da baixa temperatura (156°C), do longo tempo de cozimento (cinco horas) e da baixa carga de álcali efetivo utilizada (14,8%), o processo MCK causou pequena degradação dos carboidratos, resultando numa polpa com viscosidade excepcionalmente alta (1.665 dm³/kg). O uso de Sn, tanto isolado como em mistura com AQ, demonstrou uma considerável ação protetora sobre os carboidratos, resultando em polpas com elevadas viscosidades (1.557 e 1.574 dm³/kg). O processo MBK apresentou, também, alta viscosidade (1.482 dm³/kg), mas 11% inferior à obtida pelo processo MCK.

Apesar de diferentes cargas alcalinas terem sido utilizadas nos diferentes processos de polpação, o teor de pentosanas das polpas variou apenas ligeiramente, no intervalo de 15,8 a 17,3%. Provavelmente, a dissolução durante o cozimento da principal hemicelulose do eucalipto (4-O-metilglucuronoxilanas) ocorreu em diferentes intensidades nos vários processos. Entretanto, por causa da tendência dessa hemicelulose de

reprecipitar durante a fase final do cozimento, todas as polpas apresentaram teores similares de pentosanas. Deve ser observado que os menores teores de pentosanas foram determinados nas polpas MCK e MBK. Por causa das características desses processos, parte do licor de cozimento era retirada durante o processamento, eliminando parte das hemiceluloses que poderiam reprecipitar no final do cozimento. Como consequência, menores teores finais de pentosana foram encontrados nessas polpas.

Os resultados apresentados na tabela 3 demonstram que a adição de Sn, tanto isolado como em mistura com AQ, foi prejudicial à alvura, ao passo que a AQ não teve efeito significativo. Os processos *kraft* modificados resultaram nas polpas mais claras, tendo o processo MBK apresentado a alvura mais elevada (39,6% ISO).

Não foi possível correlacionar diretamente o teor de sólidos do licor negro com a presença de aditivos, com a carga de álcali ou com o rendimento dos processos. Entretanto, como era previsto, o teor de material inorgânico no licor negro foi diretamente afetado pela carga de álcali utilizada para alcançar o número *kappa* 17-18. Outra característica detectada foi que o Sn causou redução do poder calorífico superior do licor negro, enquanto a AQ causou um pequeno aumento.

A lignina residual nas polpas *kraft*, *kraft*-Sn e MBK apresentou os teores mais elevados de ácidos carboxílicos nas suas estruturas (tabela 4). Nessas polpas, o teor de grupos carboxílicos foi de aproximadamente 0,4 mmoles/g, enquanto para todos os outros processos o teor de COOH foi cerca de 25% menor, ou seja, 0,3 mmoles/g. Estudos adicionais realizados com polpas *kraft* de números *kappa* 21,3, 18,4 e 13,4 demonstraram que o teor de COOH nas ligninas residuais aumentava com a intensificação do cozimento, indicando um aumento progressivo de reações de oxidação da lignina *kraft* residual nas polpas.

Deslignificação com oxigênio

A queda do número *kappa* no estágio simples de oxigênio variou de 38,1 a 43%, tendo o processo *kraft*-AQ-Sn apresentado o valor mais alto e o processo MBK, o mais baixo (tabela 5). A mesma tendência

foi observada no processo de estágio duplo de oxigênio, OQ(OP), onde a queda do número *kappa* variou de 41,5 a 44,8%. Uma vez que as condições da deslignificação com oxigênio (inclusive a dosagem de álcali) e o número *kappa* inicial das polpas foram mantidos constantes, a diferença (de até 4,9%) na queda do número *kappa* entre as diferentes polpas só pode ser explicada pelas diferenças nas suas composições químicas. O conteúdo dos principais grupos funcionais da lignina das diferentes polpas foi mais ou menos parecido. Os dados analíticos quantitativos das ligninas residuais isoladas das diferentes polpas (tabela 4) mostram que as ligninas extraídas das polpas *kraft*, *kraft*-Sn e MBK continham quantidades de ácidos carboxílicos ligeiramente mais elevadas que as demais polpas. Não obstante, o teor de hidroxilas fenólicas totais nas ligninas das várias polpas se mos-

TABELA 5: RESULTADOS DOS ESTÁGIOS SIMPLES E DUPLO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM O₂

POLPA	Estágio O	Queda do <i>kappa</i> , %	Queda de $[\eta]$, %	Ganho de alvura, ISO	Rendimento, %	ST ¹ kg/t polpa
Kraft	O	40,1	24,1	13,5	97,8	37,8
	OQ(OP)	43,4	20,3	27,8	97,3	46,3
Kraft-AQ	O	40,2	23,3	13,5	97,6	38,7
	OQ(OP)	42,5	20,9	24,7	97,1	47,2
Kraft-Sn	O	41,3	24,0	12,3	97,5	39,6
	OQ(OP)	44,1	17,9	24,0	96,9	48,6
Kraft-AQ-Sn	O	43,0	26,0	12,8	97,8	38,5
	OQ(OP)	44,8	16,8	20,4	97,4	47,6
MCK	O	39,5	24,0	12,7	97,6	37,4
	OQ(OP)	42,4	17,5	21,9	97,1	47,3
MBK	O	38,1	20,4	12,3	97,4	38,1
	OQ(OP)	41,5	16,6	21,2	97,0	47,9

¹ sólidos totais do licor

Tabela 6: Teor de metais nas várias polpas

Metal, ppm	AMOSTRA DE POLPA					
	Kraft	K-AQ	K-Sn	K-AQ-Sn	MCK	MBK
Fe	41,4	48,1	34,9	51,0	21,3	17,9
Mn	14,0	18,6	15,6	20,8	6,8	7,2
Cu	22,2	19,3	17,0	19,5	5,4	8,2
Mg	393	512	491	531	430	444
Ca	3452	3679	3976	4021	3567	3342
K	39,9	50,9	48,6	53,1	43,0	49,3
Na	108	82	82	98	139	153

Tabela 7: Resultados do branqueamento ECF até 90 ± 00 % ISO pela sequência ODEopDD

RESULTADOS	AMOSTRA DE POLPA					
	Kraft	K-AQ	K-Sn	K-AQ-Sn	MCK	MBK
NaOH ¹ , kg/t	34,4	34,5	33,9	34,2	33,5	33,5
H ₂ SO ₄ , kg/t	7,9	8,5	7,9	8,6	7,6	7,6
MgSO ₄ , kg/t	4	4	4	4	4	4
O ₂ , kg/t	20	20	20	20	20	20
H ₂ O ₂ , kg/t	3	3	3	3	3	3
ClO ₂ , kg/t	16,7	16,2	14,1	13,3	12,4	12,8
Vapor, Mcal/t	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22
Rendimento do branq., %	95,3	95,4	95,7	95,6	95,7	95,5
Kg ClO ₂ / unidade kappa	0,92	0,93	0,79	0,77	0,72	0,73
Número de cor posterior	0,24	0,31	0,27	0,23	0,29	0,28
[η], dm ³ /kg	866	897	1004	970	1119	1042
Rasgo a 40 °SR, mN.m ² /g	9,35	9,81	9,41	9,04	10,1	9,93
Tração a 40 °SR, N.m/g	93,8	99,5	99,0	99,3	100	96,7
Revoluções PFI até 40 °SR	2839	2438	2399	2346	2685	2516
Custos relativos de reagentes ¹	117	116	107	104	100	101
Custos relativos de reagentes ²	123	120	109	106	100	102
Cor do efluente ³ , kg Pt/t	6,9	6,0	8,2	8,6	8,8	8,9
DQO do efluente ³ , kg O ₂ /t	17,2	20,5	22,0	20,5	20,3	18,0
DQO clorada ³ , kg O ₂ /t	17,2	20,5	22,0	20,5	20,3	18,0
AOX do efluente ³ , kg/t	0,307	0,294	0,245	0,238	0,212	0,213

¹incluindo NaOH do estágio O; ²sem NaOH do estágio O; ³nos filtrados dos estágios DEopDD

trou marcadamente constante, num valor aproximado de 2,5 mmoles/g. Deve-se notar que os grupos de hidroxilas fenólicos presentes na lignina residual são considerados entre os sítios de maior reatividade durante a deslignificação com oxigênio.

As diferenças nos teores de lignina lixiviável com álcali e nas distribuições de peso molecular das várias polpas podem, possivelmente, explicar as diferenças de reatividade das polpas no estágio com oxigênio. As diferenças significativas nos perfis de metais alcalinos terrosos e de transição encontradas para as várias polpas talvez possam explicar também tais diferenças (tabela 6). Os teores de metais de transição (Cu e Mn) significativamente menores encontrados nas polpas MCK e MBK podem explicar as menores quedas do número kappa observadas para essas polpas nos estágios simples e duplo de oxigênio. Esses metais foram mostrados capazes de acelerar a reação com a lignina durante o estágio O (20). No caso do cobre, essa aceleração ocorre aos custos da viscosidade da polpa (20).

O processo de estágio duplo de oxigênio produziu, em média, uma queda do número kappa 3,3% mais alta do que a do processo de estágio simples. Embora consistente, esta diferença não é muito significativa quando se considera os custos operacionais e de capital muito mais elevados associados ao processo de estágio duplo. O desempenho fraco do processo de estágio duplo pode ser atribuído à destruição dos sítios de reação no primeiro estágio O, deixando estruturas não-reativas na lignina, que permaneceram estáveis na presença de oxigênio e/ou peróxido no segundo estágio.

A queda de viscosidade no estágio simples de oxigênio foi de 20,4 a 26%, sendo o menor valor encontrado para a polpa MBK e o maior valor para a polpa kraft-AQ-Sn. Deve-se notar que estas polpas também apresentaram a menor e maior queda do número kappa, respectivamente. No processo de estágio duplo de oxigênio, a queda de viscosidade variou de 16,6 a 20,9%. Inesperadamente, a amostra com a maior viscosidade inicial (MCK) não sofreu a maior queda de viscosidade nos estágios simples e duplo de oxigênio. Isto pode ser explicado pelo baixo teor de metais de transição presente nesta polpa (tabela 6). Em média, as quedas de viscosidade para os estágios de oxigênio simples e duplo foram 23,6 e 18,3%, respectivamente. Para valores de queda do número kappa mais elevados, o processo de estágio duplo resultou em valores de queda de viscosidade mais baixos do que o processo de estágio simples. Esta tendência tem sido relatada em outros estudos (11, 13) e pode ser explicada pelo fato do processo de estágio duplo ser mais adequado à cinética de deslignificação com oxigênio (21).

O ganho de alvura nos estágios simples e duplo de oxigênio variaram nas faixas de 12,3 a 13,5% e 20,4 a 27,8%, respectivamente. Ganhos de alvura mais altos foram atingidos com as polpas kraft e kraft-AQ e mais baixos com polpas MBK e kraft-AQ-Sn. Os processos de estágio simples e duplo resultaram, na média, em ganhos de alvura ISO de 12,8 e 23,3%, respectivamente. Os processos de estágio duplo resultaram em ganhos de alvura mais elevados em virtude dos 3 kg/t de H₂O₂ aplicados no segundo estágio de oxigênio. Sendo um nucleófilo, o ânion de

peróxido de hidrogênio leva ao aumento da alvura, mas é ineficiente na redução do número *kappa*.

Os rendimentos dos estágios de oxigênio simples e duplo para as diferentes polpas variaram nas faixas de 97,4 a 97,8% e 96,9 e 97,4%, respectivamente. O processo de polpação influiu pouco sobre o rendimento. O processo de estágio duplo de oxigênio proporcionou, em média, um rendimento 0,5% menor do que o de estágio simples. Isto pode ser atribuído à exposição prolongada da polpa às condições alcalinas no processo de estágio duplo. O teor de sólidos mais alto no licor residual do estágio duplo de oxigênio corresponde à maior perda de rendimento neste processo. Apesar do processo de polpação ter tido pouco efeito sobre o teor de sólidos no licor residual, estágios de oxigênio simples e duplo produziram resultados diferentes, sendo que o último produziu em torno de 9 kg/t mais sólidos.

Branqueamento ECF

Os resultados do branqueamento ECF, até uma alvura de 90 ISO das várias polpas com a sequência ODEopDD, estão apresentados na tabela 7. As polpas *kraft* e *kraft-AQ* apresentaram as menores branqueabilidades, conforme medida pelo consumo de ClO_2 por unidade de *kappa*, enquanto as polpas MCK e MBK apresentaram as maiores branqueabilidades. Isso se reflete diretamente nos custos relativos dos reagentes de branqueamento, que se devem principalmente ao dióxido de cloro. O valor de 100 foi usado para designar o mais baixo custo e serviu como referência no cálculo dos demais valores. Deve-se notar que os custos relativos dos reagentes mudaram quando o NaOH aplicado no estágio O não foi levado em conta. Uma vez que a maioria das fábricas utiliza licor branco oxidado no estágio O, a eliminação do NaOH do cálculo de custo se justifica.

Houve uma diferença óbvia entre as branqueabilidades das várias amostras de polpa que é difícil de explicar. As ligninas residuais não podem ser unicamente responsáveis por tais resultados uma vez que os níveis (tabela 3) e a natureza (tabela 4) das mesmas se mostraram bastantes semelhantes nas diferentes polpas. Variações nos teores de grupos de ácidos hexenurônicos entre as diferentes polpas po-

dem explicar essas diferenças de branqueabilidade encontradas. No entanto, este assunto requer investigações adicionais, uma vez que ácidos hexenurônicos não foram quantificados neste estudo.

As viscosidades finais das polpas refletiram as viscosidades das polpas antes do branqueamento, tendo a polpa MCK o maior valor, e as polpas *kraft* e *kraft-AQ* os menores valores. Entretanto, as viscosidades finais de todas as polpas foram suficientemente altas para manter as propriedades de resistência mecânica das polpas em níveis aceitáveis. A polpa MCK apresentou as maiores resistências a rasgo e tração. A maior exigência de energia de refino, medida pelo número de revoluções no PFI para atingir 40°SR, foi encontrada para a polpa *kraft* e a menor exigência para a polpa *kraft-AQ-Sn*.

O rendimento do branqueamento e a estabilidade da alvura não foram significativamente afetados pelo

Tabela 8: Resultados do branqueamento Z-ECF a 90 ± 0 % ISO pela sequência OQ(OP)(ZE)DD

RESULTADOS	AMOSTRA DE POLPA					
	<i>Kraft</i>	K-AQ	K-Sn	K-AQ-Sn	MCK	MBK
NaOH ¹ , kg/t	41,2	40,7	40,3	40,3	40,3	40,3
H ₂ SO ₄ , kg/t	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2
MgSO ₄ , kg/t	4	4	4	4	4	4
EDTA, kg/t	2	2	2	2	2	2
O ₂ , kg/t	25	25	25	25	25	25
O ₃ , kg/t	5	5	5	5	5	5
H ₂ O ₂ , kg/t	5	5	5	5	5	5
ClO ₂ , kg/t	7,00	6,84	5,89	5,89	5,78	5,80
Vapor, Mcal/t	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59
Rendimento do branq., %	95,2	95,4	95,5	95,4	95,6	95,5
kg ClO ₂ / unidade <i>kappa</i>	0,38	0,39	0,33	0,34	0,34	0,33
Número de cor posterior	0,30	0,23	0,24	0,25	0,30	0,29
[η], dm ³ /kg	879	948	992	908	1042	992
Rasgo a 40 °SR, mN.m ² /g	9,89	9,67	9,76	9,42	10,7	10,5
Tração a 40 °SR, N.m/g	91,8	97,0	97,3	93,4	89,7	91,6
Revoluções PFI até 40 °SR	2963	2732	2546	2361	2516	2839
Custos relativos de reagentes ¹	125	124	120	120	120	120
Custos relativos de reagentes ²	119	117	112	112	111	111
Cor do efluente ³ , kg Pt/t	5,8	5,9	6,5	6,4	6,8	6,9
DQO do efluente ³ , kg O ₂ /t	17,4	17,2	15,9	15,3	15,9	15,5
DQO clorada ⁴ , kg O ₂ /t	3,2	3,1	3,0	3,1	2,9	2,8
AOX do efluente ³ , kg/t	0,126	0,127	0,108	0,110	0,109	0,116

¹incluindo NaOH dos estágios OQ(OP); ²sem NaOH dos estágios OQ(OP); ³nos filtrados dos estágios (ZE)DD; ⁴nos filtrados dos estágios DD

Tabela 9: Resultados do branqueamento TCF a 90 ± 0 % ISO pela seqüência OQ(OP)(ZQ)(PO)

RESULTADOS	AMOSTRA DE POLPA					
	Kraft	K-AQ	K-Sn	K-AQ-Sn	MCK	MBK
NaOH ¹ , kg/t	46,5	46,0	46,5	46,0	44,5	45,0
H ₂ SO ₄ , kg/t	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2
MgSO ₄ , kg/t	9	9	9	9	9	9
EDTA, kg/t	4	4	4	4	4	4
O ₂ , kg/t	27	27	27	27	27	27
O ₃ , kg/t	8	8	8	8	8	8
H ₂ O ₂ , kg/t	16	15	16	15	12	13
Vapor, Mcal/t	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78
Rendimento do branq., %	95,0	95,1	95,2	95,0	95,2	95,2
Número de cor posterior	0,15	0,16	0,14	0,17	0,15	0,12
[η], dm ³ /kg	765	789	910	901	957	942
Rasgo a 40 °SR, mN.m ² /g	9,42	9,12	9,05	9,00	10,1	9,54
Tração a 40 °SR, N.m/g	96,1	99,1	104	104	102	98,1
Revoluções PFI até 40 °SR	2438	3029	3144	2868	3106	3337
Custo relativo de reagentes ¹	162	158	162	158	147	152
Custo relativo de reagentes ²	170	167	170	167	153	158
Cor do efluente ³ , kg Pt/t	4,1	3,9	4,0	4,1	4,0	4,2
DQO do efluente ³ , kg O ₂ /t	33,8	32,6	33,3	32,1	31,8	32,9

¹incluindo NaOH dos estágios OQ(OP); ²sem NaOH dos estágios OQ(OP); ³nos filtrados dos estágios (ZQ)(PO)

processo de polpação. A cor do efluente, medida no efluente combinado, foi menor para as amostras que necessitaram de mais dióxido de cloro, indicando que este oxidante tem impacto positivo sobre a remoção de cor. Os valores de DQO não foram afetados pelo tipo de polpa, enquanto os valores de AOX seguiram a tendência da demanda de dióxido de cloro, sendo o menor valor de AOX obtido para a polpa MCK. Os valores de DQO clorada (i.e. a DQO dos filtrados de estágios contendo matéria clorada) foram idênticos aos valores de DQO dos efluentes combinados, uma vez que todos os filtrados da seqüência DEo-pDD foram contaminados com matéria clorada.

Branqueamento Z-ECF

Os resultados do branqueamento Z-ECF pela seqüência Oq(OP)(ZE)DD mostram que as polpas de menor branqueabilidade, conforme medida pelo consumo de dióxido de cloro por unidade de *kappa*, são as *kraft* e *kraft*-AQ (tabela 8). Estas polpas também apresentaram as menores viscosidades, os maiores custos relati-

vos de reagentes de branqueamento e as maiores cargas de DQO e AOX nos efluentes. É importante lembrar que o custo relativo referencial é o obtido no branqueamento ECF de polpa MCK (tabela 7). As demais amostras de polpa apresentaram branqueabilidades, rendimentos, custos de reagentes e cargas poluentes dos efluentes mais ou menos parecidos. A amostra MCK branqueada apresentou a mais elevada viscosidade final devido à sua alta viscosidade inicial, o que se traduziu em maior resistência ao rasgo.

As diferenças de branqueabilidade observadas entre as diferentes polpas são difíceis de explicar. As ligeiras diferenças nos valores de número *kappa* das polpas após o pré-branqueamento, i.e., após os estágios Oq(OP)(ZE), são pouco importantes, uma vez que os resultados de branqueabilidade são expressos em termos de consumo de ClO₂ por unidade de *kappa*. Diferenças nas distribuições de peso molecular das ligninas residuais e nos teores de grupos de ácido hexenurônico das diferentes polpas talvez possa explicar tais resultados. Além disso, os maiores teores de metais de transição presentes nas polpas *kraft* e *kraft*-AQ em relação às outras polpas (tabela 6) podem ter afetado negativamente suas branqueabilidades pela seqüência Z-ECF. É interessante notar que o processo Z-ECF exigiu quantidades substanciais de reagentes sensíveis a metais, tais como ozônio e peróxido.

Resultados do branqueamento TCF

Os resultados do branqueamento TCF das seis amostras de polpa pela seqüência Oq(OP)(ZQ)(PO) estão mostrados na tabela 9. Pode ser observado que as branqueabilidades das várias amostras, conforme medida pelo consumo total de peróxido de hidrogênio, são apenas ligeiramente diferentes, sendo as polpas MCK e MBK as mais fáceis de branquear. Este fato pode ser explicado pelos menores teores de metais de transição presentes nestas polpas (tabela 6). Os custos dos reagentes, a reversão de alvura, o rendimento de branqueamento e a carga poluente dos efluentes variaram muito pouco entre as diferentes polpas. Embora as viscosidades finais das polpas variassem entre as diferentes amostras, as propriedades de resistência das polpas branqueadas se mostraram semelhantes, exceto no caso da maior resis-

tência ao rasgo da polpa MCK. Deve-se notar que as menores viscosidades foram obtidas com as amostras de polpas *kraft* e *kraft*-AQ, refletindo as menores viscosidades iniciais destas últimas polpas.

Branqueamento ECF x Z-ECF x TCF

Na tabela 10, está apresentada uma comparação dos processos de branqueamento ECF, Z-ECF e TCF, usando os valores médios obtidos das seis amostras de polpa. O processo de branqueamento TCF proporcionou um rendimento meio por cento abaixo daquele do branqueamento ECF. Este resultado se deve às condições severas utilizadas no estágio (PO) da sequência TCF. Por outro lado, as polpas TCF apresentaram melhor estabilidade de alvura do que as polpas ECF e Z-ECF, resultado este também atribuído ao estágio (PO) final severo. As condições de alta temperatura e alcalinidade utilizadas no estágio (PO) provavelmente favoreceram a remoção de grupos carboníza da polpa, sendo que esses são os principais responsáveis pela reversão de alvura. A viscosidade final da polpa obedeceu a ordem $ECF > Z-ECF > TCF$, refletindo a ordem de dosagens crescentes de ozônio e peróxido no processo de branqueamento. Todavia, as viscosidades finais das polpas branqueadas ECF, Z-ECF e TCF foram suficientemente altas para não prejudicar a resistência ou o refino das polpas de maneira significativa. Em geral, as polpas TCF apresentaram resistências à tração ligeiramente mais elevadas e resistências ao rasgo e *beatability* ligeiramente mais baixos do que as polpas Z-ECF e ECF. As polpas Z-ECF apresentaram resistências à tração ligeiramente menores. Os custos relativos de reagentes e vapor obedeceram a ordem $TCF > Z-ECF > ECF$ para todas as polpas. Os menores custos de reagentes e vapor do processo ECF se devem à ausência de estágios onerosos Q(OP) nesta sequência. Estes estágios requerem reagentes de elevados custos e altas temperaturas. Os níveis de cor, DQO clorada e AOX dos efluentes combinados seguiram a ordem $TCF < Z-ECF < ECF$ porque as dosagens de peróxido e ozônio usadas no processo de branqueamento cresceram nesta mesma ordem, enquanto a dosagem de dióxido de cloro aumentou. Por outro lado, os valores de DQO do efluente seguiram a ordem

$Z-ECF < ECF < TCF$, o que reflete a presença de um estágio (PO) final quente na sequência TCF e um estágio Z brando na sequência Z-ECF.

Resumo de polpação e branqueamento

Uma avaliação dos vários processos de polpação e branqueamento avaliados neste estudo, visando determinar a combinação mais adequada de polpação e branqueamento para obter polpa de madeira de eucalipto de alta alvura, de alta qualidade com mínimo custo e mínimo impacto ambiental se apresenta na tabela 11. Deve-se notar que muitos aspectos importantes não foram levados em conta nesta avaliação, incluindo custos de capital e operacional da polpação (reagentes, vapor e energia), custos de capital do branqueamento etc. Uma análise econômica mais profunda teria de ser feita para definir claramente a linha de fibra ideal para uma fábrica nova, o que dependeria muito das condições locais do empreendimento. O que se mostra na tabela 11 é o resultado de um exercício simples baseado em experimentos laboratoriais limitados, cujo propósito não é de indicar a linha de fibra ideal para produzir polpa branqueada de eucalipto. Cada parâmetro tem conceito "0" para regular, "+" para bom e "++" para muito bom. Baseado nesta classificação, e desprezando os custos da polpação, conclui-

Tabela 10: Comparação dos processos de branqueamento ECF, Z-ECF e TCF a 90% ISO para valores médios das seis amostras de polpas

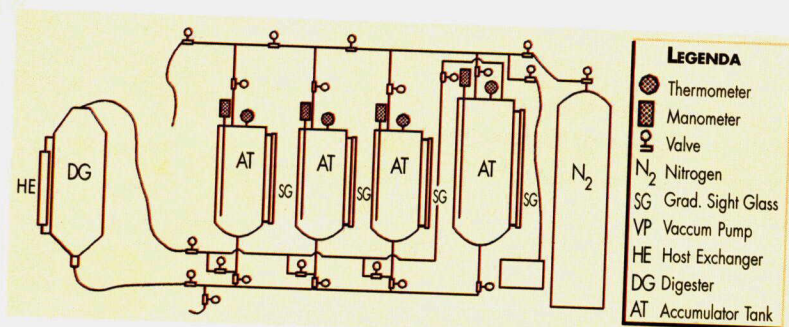
RESULTADOS	PROCESSO DE BRANQUEAMENTO		
	ECF	Z-ECF	TCF
Rendimento, %	95,6	95,4	95,1
NCP	0,27	0,27	0,15
[η], dm ³ /kg	983	960	877
Índice de rasgo a 40°SR, mN.m ² /g	9,61	9,99	9,37
Índice de tração a 40°SR, N.m/g	98,0	93,5	100,6
Rev. PFI até 40°SR	2537	2659	2987
Custo relativo de reagentes ¹	110	119	159
Custo relativo de vapor	100	131	147
Cor do efluente, kg Pt/t	7,9	6,4	4,0
DQO, kg/t	19,7	16,2	32,7
DQO clorada ² , kg/t	19,7	3,0	0
AOX do efluente, kg/t	0,251	0,116	0

¹sem NaOH do estágio simples ou duplo de oxigênio

²DQO medida apenas nos filtrados dos estágios D e Eop

Tabela 11: Resumo de polpação e branqueamento para uma polpa branqueada até 90% ISO

PARÂMETRO	PROCESSO DE BRANQ.	PROCESSO DE POLPAÇÃO					
		Kraft	K-AQ	K-Sn	K-AQ-Sn	MCK	MBK
Rendimento linha de fibra	ECF	0	+	++	++	+	+
	Z-ECF	0	+	++	++	+	+
	TCF	0	+	++	++	+	+
Carga para recuperação	ECF	0	++	+	++	++	+
	Z-ECF	0	++	+	++	++	+
	TCF	0	++	+	++	++	+
Carga para caustificação	ECF	0	++	0	++	++	0
	Z-ECF	0	++	0	++	++	0
	TCF	0	++	0	++	++	0
Custos do branq. (vapor + reagentes)	ECF	+	+	++	++	++	++
	Z-ECF	0	0	+	+	+	+
	TCF	0	0	0	0	0	0
Qualidade da polpa	ECF	+	+	+	+	+	+
	Z-ECF	+	+	+	+	+	+
	TCF	+	+	+	+	+	+
Carga poluente	ECF	0	0	0	0	0	0
	Z-ECF	++	++	++	++	++	++
	TCF	++	++	++	++	++	++

**Figura 1: Esquema do sistema utilizado para simular os cozimentos MCK e MBK**

se que os processos *kraft*-AQ e MCK são os mais atraentes, devido aos rendimentos totais e cargas para a recuperação associados aos mesmos. Por outro lado, a sequência de branqueamento Z-ECF é a escolhida devido ao seu baixo impacto ambiental, embora essa tenha apresentado um custo de branqueamento mais elevado do que a sequência ECF. A alternativa TCF é a menos interessante, devido ao alto custo operacional do branqueamento.

Conclusões

O objetivo desta investigação foi determinar o efeito do processo de polpação sobre a branqueabilidade da polpa e de sugerir uma combinação de polpação/branqueamento para obter polpa de madeira de eucalipto de alta alvura e de alta qualidade com baixo cus-

to e mínimo impacto ambiental. Processos de polpação e branqueamento disponíveis comercialmente foram avaliados e os resultados interpretados à luz do desempenho do estágio O, do consumo total de reagentes, dos custos operacionais (reagentes e vapor), do rendimento total, das cargas para recuperação e caustificação e da qualidade da polpa e dos efluentes de branqueamento. Conclui-se que as polpas produzidas pelos processos MCK e MBK são as mais facilmente branqueadas de todas, seguidas pelas polpas *kraft*-Sn e *kraft*-Sn-AQ, independente da sequência de branqueamento. Além disso, se os custos da polpação são desprezados, as combinações de polpação *kraft*-AQ, *kraft*-Sn-AQ ou MCK com o branqueamento Z-ECF são as alternativas mais atraentes para se produzir polpa *kraft* de eucalipto branqueada.

Referências bibliográficas

1. Gratzl, J.S., Chen, C.L., Proc. Intl. Symp. on Wood & Pulp Chem. Bijing, China. 1993.
2. Clayton, D.W., Sakai, A. Pulp & Paper Mag. Can., (12):619-630 (1967).
3. Mera, F., Chamberlin, J.L., Tappi 71(1):132-136 (1988).
4. Hartler, N., Svensk Papperstid. 87(15):483-494 (1978).
5. Gomide, J.L., Oliveira, R.C., Colodette, J.L., Proc. Brazilian Annual Pulp and Paper Meeting. 1980. p.19-30.
6. Robles, Y.A.M., Gomide, J.L., Oliveira, R.C., Colodette, J.L., Proc. Brazilian Annual Pulp and Paper Meeting. 1996. p.267-282.
7. Carneiro, A.M.O., Modified eucalyptus kraft pulping for extended delignification. MS thesis. UFV, Brazil. 1992.
8. Fantuzzi Neto, H. Dissolution of chemical constituents from Eucalyptus grandis wood during modified and conventional kraft pulping processes. MS thesis. UFV, Brazil. 1997.
9. McDonough, T.J., Oxygen Delignification. In: Pulp Bleaching: Principles and Practices. Dence, C.W. and Reeve, D.W. Tappi Press. 1996. p. 213-239.
10. Pryke, D.C. and Reeve, D. W., Tappi 80(5):153-161 (1997).
11. Carter, D.N., McKenzie, D.G., Johnson, A.P., Idner, K., Tappi 80(10):111-117 (1997).
12. Schoderus, K., Nguyen, P. and Paldy, I., Pulp & Paper Canada, 98(9):30-33 (1997).
13. Kondo, S., Proc. Pan-Pacific Pulp and Paper Tech. Conf., Tokyo, 1992. p.23.
14. Colodette, J.L. et al., Proc. Tappi Pulping Conference, Chicago, Oct. 1-5, 1995. p. 405-413.
15. Jiang, Z., Argyropoulos, D.S., J. of Pulp and Paper Sci., 20(7):J183-J188 (1994).
16. Argyropoulos, D.S., J. Wood Chem. Technol. 14:45 (1994).
17. Granata, A., Argyropoulos, D.S., J. Agric. and Food Chem. 43(6): 1538-1544 (1995).
18. Zwierzak, A., Can. J. Chem. 45:2501 (1967).
19. Sun, Y., Argyropoulos, D.S., J. Pulp and Paper Sci., 21(6): (1995).
20. Colodette, J.L., Gomide, J.L., Campos, A.S., Proc. Oxygen Delignification Symposium. Totonto, 1990. p.145-151. ▲