

ANN HONOR MOUNTEER

Anna Foelkel

**Alternativas para o Branqueamento de Polpa
Kraft de Eucalipto sem Cloro Molecular**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
AGOSTO - 1992**

ANN HONOR MOUNTEER

Prezado Celso-

Agradeço muito sua participação
na minha defesa. Suas ideias e
seus conselhos enriqueceram o
trabalho definitivo que lhe apresento
com muita gratidão,
Ann Mounteer

ALTERNATIVAS PARA O BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT DE
EUCALIPTO SEM CLORO MOLECULAR

Tese Apresentada à Universidade
Federal de Viçosa como Parte das
Exigências do Curso de Ciência
Florestal, para a Obtenção do
Título de "Magister Scientiae".

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
AGOSTO - 1992

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

M928a Mounteer, Ann Honor.
1992 Alternativas para o branqueamento de polpa Kraft
de eucalipto sem cloro molecular. Viçosa, UFV,
1992.
104p. ilustr.

Tese (M.S.) - UFV

1. Celulose Kraft - Branqueamento sem cloro molecular. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

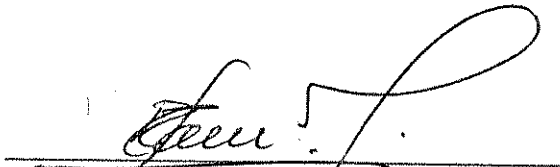
CDO adapt. CDD - 634.986117

ANN HONOR MOUNTEER

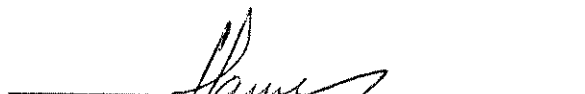
ALTERNATIVAS PARA O BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT DE
EUCALIPTO SEM CLORO MOLECULAR

Tese Apresentada à Universidade
Federal de Viçosa como Parte das
Exigências do Curso de Ciência
Florestal, para a Obtenção do
Título de "Magister Scientiae".

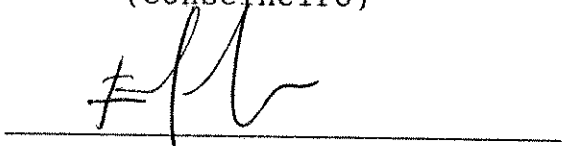
APROVADA: 30 de abril de 1992



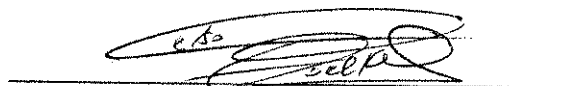
Prof. Rubens Chaves de
Oliveira
(Conselheiro)



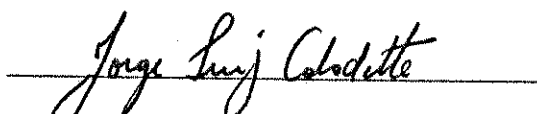
Prof. Emílio Gomide Loures
(Conselheiro)



Dr. Ergílio Cláudio da
Silva Jr.



Engº Celso E. B. Foelkel



Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

A meu esposo, Jorge.

A minha filha, Natalie.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Jorge Luiz Colodette, por seus conselhos, sugestões, paciência e incentivo ao longo deste trabalho.

Ao Professor José Lívio Gomide, pela preparação da polpa MCC e pela amizade.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela ajuda e amizade.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação, pela amizade e pelo apoio moral.

A Aracruz Celulose S/A, pela realização das análises de AOX nos efluentes e na polpa e pelo fornecimento de polpa.

A Celulose Nipo-Brasileira S/A, pela realização dos testes físico-mecânicos das polpas branqueadas e pelo fornecimento de polpa.

A White Martins Gases Industriais, pelo apoio financeiro, que permitiu a realização do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de Mestrado.

BIOGRAFIA

ANN HONOR MOUNTEER, filha de John Paul e de Mary Ellen Munteer, nasceu em 9 de agosto de 1959, em Albany-EUA.

Em junho de 1977, completou o segundo grau no Albany High School, em Albany, Nova York-EUA.

Em junho de 1981, formou-se em Ecologia pela McGill University, Montreal-Canadá.

De 1981 a 1983, trabalhou como técnica em Toxicologia, em um laboratório particular, em Boston-EUA.

Em junho de 1986, recebeu o título de Mestre em Ciências pela State University of New York College of Environmental Science and Forestry, após ter defendido tese intitulada: "Potential for mammalian detoxification of 2-chloropropenal, a mutagenic constituent of spent bleaching liquor".

De julho de 1986 a dezembro de 1987, trabalhou como Coordenadora de operações de um projeto sobre deposição ácida.

Em fevereiro de 1989, ingressou no programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Brasil.

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
EXTRATO	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. Formação do Material Organoclorado no Efluente de Branqueamento	4
2.2. Carga Poluente de Efluente de Branqueamento	7
2.3. Remoção do Material Organoclorado por Tratamento Externo dos Efluentes.....	12
2.4. Alternativas ao Uso de Cloro Molecular	14
2.4.1. Deslignificação Intensiva	14
2.4.2. Deslignificação com Oxigênio	15
2.4.3. Substituição de Cl_2 por ClO_2	19
2.4.4. Extração Oxidativa	20
2.4.5. Branqueamento em Seqüências Totalmente Livres de Cloro	22
3. MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1. Material	23
3.2. Métodos	24
3.2.1. Preparo da Polpa pelo Cozimento Contínuo Modificado (MCC)	24
3.2.2. Deslignificação e Extração com Oxigênio ..	24

3.2.3. Outros Estádios de Branqueamento	25
3.2.4. Análises da Polpa	27
3.2.5. Análises dos Efluentes	27
3.2.6. Custos Relativos das Seqüências	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. Deslignificação com Oxigênio	31
4.1.1. Efeito da Temperatura	31
4.1.2. Efeito de Aditivos	34
4.1.2.1. Polpa Kraft Convencional (Amostra B) .	34
4.1.2.2. Polpa MCC (Amostra C)	38
4.1.3. Efeito do Tempo de Reação	40
4.2. Tratamentos de Ativação da Lignina	40
4.3. Otimização da Extração Oxidativa (Estádios E+O e E+O+P)	45
4.4. Otimização da Peroxidação (Estádio P)	48
4.5. Branqueamento Final	52
4.6. Carga Poluente dos Efluentes de Branqueamento.	57
4.7. Propriedades de Resistência das Polpas	63
5. RESUMO E CONCLUSÕES	68
BIBLIOGRAFIA	70
APÊNDICES	83
APÊNDICE A - Resultados Experimentais dos Estudos de Branqueamento	84
APÊNDICE B - Resultados das Análises dos Efluentes de Branqueamento	102
APÊNDICE C - Resultados Médios dos Ensaios Físico- Mecânicos em Polpas Kraft Convencional e MCC Branqueadas	104

LISTA DE QUADROS

		Página
1	Características das Polpas	24
2	Condições Gerais de Branqueamento	26
3	Preços de Reagentes de Branqueamento Utiliza- dos na Análise de Custo	30
4	Efeito da Temperatura e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa Kraft Convencional (Amostra B)	33
5	Efeito da Temperatura e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa MCC (Amostra C)	33
6	Efeito de Aditivos e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa Kraft Convencional (Amostra B)	36
7	Efeito de Aditivos e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa MCC (Amostra C)	39
8	Efeito do Tempo de Reação na Deslignificação com Oxigênio de Polpa Kraft Convencional (Amos- tra B). Etanol (2,86 M) Utilizado como Prote- tor de Viscosidade	40

9	Ativação da Lignina de Polpa Kraft Convencional (Amostra A) Deslignificada com Oxigênio, por ClO_2 ou Peróxido Acido sem e com Catalisadores Metálicos	41
10	Efeito das Cargas de Mo e de Peróxido na Ativação com Peróxido Acido de Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Deslignificada com Oxigênio a 120°C e 2% NaOH sem Aditivos	44
11	Efeito de Tratamentos Acido e de Quelação de Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Deslignificada com Oxigênio a 100°C e 2% NaOH sem Aditivos. Resultados após (E+O)	44
12	Estudo do Efeito da Temperatura e do Tempo de Reação na Extração Oxidativa de uma Polpa Kraft Deslignificada com Oxigênio (Amostra A) e Ativada com Dióxido de Cloro (D100). Resultados após o Estádio (E+O) e após o Branqueamento Final (DP ou PP)	46
13	Características das Polpas Kraft Convencional e MCC Pré-Branqueadas sob Condições Otimizadas	48
14	Otimização do Estádio P para o Branqueamento de uma Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Pré-Branqueada pela Seqüência OaP(E+O). Polpa após (E+O): N $\circ$ Kappa 6,4; Viscosidade 15,5 cP; Alvura 58,0% ISO	50
15	Otimização do Estádio P para o Branqueamento de uma Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Pré-Branqueada pela Seqüência OD(E+O). Polpa após (E+O): N $\circ$ Kappa 6,4; Viscosidade 17,1 cP; Alvura 82,2% ISO	51
16	Branqueamento Final das Polpas MCC (Amostra C) e Kraft Convencional (Amostra B) sob Condições Otimizadas	53
17	Carga Poluente dos Efluentes de Seqüências Escolhidas de Branqueamento de Polpa MCC e Kraft Convencional de Eucalipto	58
18	Distribuição de Cloro na Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Branqueada pela Seqüência OaP (E+O+P)DP	61
1A	Efeito da Temperatura e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa Kraft Convencional (Amostra B)	84

2A	Efeito da Temperatura e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa MCC (Amostra C)	85
3A	Efeito de Aditivos e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio de Polpa Kraft Convencional (Amostra B)	86
4A	Efeito de Aditivos e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio de polpa MCC (Amostra C)	88
5A	Efeito do Tempo de Reação na Deslignificação com Oxigênio de Polpa Kraft Convencional (Amostra B)	89
6A	Efeito de Catalisadores Metálicos na Ativação com Peróxido Ácido de Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Deslignificada com Oxigênio. Estudo Preliminar. Polpa após Deslignificação com O ₂ : N ^o Kappa 10,4; Viscosidade 22,0 cP; Alvura 50,4 %ISO	89
7A	Efeito das Cargas de Mo e de Peróxido na Ativação com Peróxido Ácido de Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Deslignificada com Oxigênio	90
8A	Efeito da Temperatura e do Tempo de Reação na Extração Oxidativa com e sem H ₂ O ₂ de Polpa Kraft Convencional (Amostra A) após Deslignificação com Oxigênio e Dioxidação	91
9A	Efeito da Temperatura e do Tempo de Reação na Extração Oxidativa com e sem H ₂ O ₂ . Resultados do Branqueamento Final pelas Sequências OD(E+O)DP, OD(E+O+P)DP, OD(E+O)P1P2 ou OD(E+O+P)P1P2	92
10A	Resultados do Pré-Branqueamento Otimizado da Polpa Kraft Convencional (Amostra B)	93
11A	Resultados do Pré-Branqueamento Otimizado da Polpa MCC (Amostra C)	94
12A	Otimização do Estádio P para uma Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Pré-Branqueada pela Sequência OaP(E+O). Polpa após o 2 ^o Estádio: N ^o Kappa 6,4; Viscosidade 15,5 cP; Alvura 58,0 %ISO	95

13A	Otimização do Estádio P para uma Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Pré-Branqueada pela Seqüência OD(E+O). Polpa após o 2º Estádio: N° Kappa 6,4; Viscosidade 17,1 cP; Alvura 82,2 %ISO	96
14A	Branqueamento Final da Polpa MCC (Amostra C), em Seqüências Otimizadas após Pré-Branqueamento com Dióxido	97
15A	Branqueamento Final da Polpa MCC (Amostra C), em Seqüências Otimizadas após Pré-Branqueamento com Peróxido Acido	98
16A	Branqueamento Final em Seqüências Otimizadas da Polpa Kraft Convencional (Amostra B), após Pré-Branqueamento com Dióxido	99
17A	Branqueamento Final em Seqüências Otimizadas da Polpa Kraft Convencional (Amostra B), após Pré-Branqueamento com Peróxido Acido	100
18A	Branqueamento Final das Polpas MCC (Amostra C) e Kraft Convencional (Amostra B), após Pré-Branqueamento com Na ₂ SO ₃ /DTPA	101
1B	Análise de Efluentes de Seqüências de Branqueamento Escolhidas	102
2B	Teor de Mo na Polpa Kraft Convencional e no Efluente após Branqueamento pela Seqüência OaP(E+O+P)PP	103
3B	Redução da DQO de Efluentes de Seqüências de Branqueamento Escolhidas por Tratamento Biológico Aeróbico	103
1C	Resultados de Ensaio Físico-Mecânicos em Polpas Branqueadas	104

LISTA DE FIGURAS

		Página
1	Reações do Cloro Molecular com a Lignina Residual	6
2	Estrutura do Complexo Peroxi-Molibdato em Meio Acido Aquoso	43
3	Remoção de DQO do Efluente Combinado Concentrado (100%) e Diluído 1:2 (50%) e 1:5 (20%) das Seqüências de Branqueamento OD(E+O)D, OaP(E+O+P)DP e OaP(E+O+P)PP por Tratamento Biológico Aeróbico	64
4	Relação entre Tração e Rasgo durante o Refino para as Polpas Kraft Convencional (Amostra B) e MCC (Amostra C)	66

EXTRATO

MOUNTEER, ANN HONOR, M.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 1992. *Alternativas para o Branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto sem Cloro Molecular.* Professor Orientador: Jorge Luiz Colodette. Professores Conselheiros: Rubens Chaves de Oliveira e Emílio Gomide Loures.

No presente trabalho, foram estudados métodos de branquear polpa kraft de eucalipto até uma alvura de 90% ISO, sem cloro molecular e com um máximo de 1% de dióxido de cloro como cloro ativo. Dois tipos de polpa de eucalipto, uma polpa kraft convencional e uma polpa de um cozimento kraft prolongado (cozimento contínuo modificado, MCC), foram utilizados no estudo. As seqüências de branqueamento desenvolvidas incluíram estádios de deslignificação com oxigênio, tratamento de ativação da lignina após a deslignificação com oxigênio, extração oxidativa e branqueamento final com peróxido de hidrogênio. Foram feitos estudos de otimização das condições de cada estádio.

Foi possível alcançar uma redução do número kappa de $50 \pm 1\%$, realizando o estádio de deslignificação com O_2 a $120^\circ C$. Alguns aditivos, dos quais o etanol e as combinações etanol + Mg e metanol + Mg comprovaram ser os mais eficientes, foram utilizados para proteger a viscosidade e conseqüentemente melhorar a seletividade da deslignificação realizada a $120^\circ C$. Para ativar a lignina residual na polpa

após o estágio de deslignificação com O_2 , por meio da introdução de novos grupos fenólicos livres, dois tipos de tratamento foram avaliados, o tratamento mais convencional com dióxido de cloro (D) e um tratamento livre de reagentes à base de cloro, feito com peróxido ácido catalisado por molibdênio (aP). O tratamento com peróxido ácido mostrou-se apenas ligeiramente inferior ao tratamento com dióxido de cloro, quanto à deslignificação ocorrida após a extração. Após o tratamento de ativação, as polpas foram submetidas a uma extração alcalina oxidativa a quente ($90^{\circ}C$), com (E+O+P) ou sem (E+O) peróxido de hidrogênio. O branqueamento final das polpas foi efetuado com dióxido de cloro (D), peróxido de hidrogênio (P) ou uma combinação dos dois reagentes (DP).

As amostras dos dois tipos de polpa que foram ativadas com dióxido de cloro apresentaram maior branqueabilidade do que aquelas ativadas com o peróxido ácido catalisado por molibdênio. Mesmo assim, polpas dos dois tipos, com alvuras de 90% ISO e viscosidades acima de 13,5 cP, foram produzidas utilizando a seqüência OaP(E+O+P)DP, com apenas 1% de dióxido de cloro como cloro ativo. Essa seqüência levou à formação de apenas 0,06 kg/t de AOX e a baixas cargas de cor, DBO e DQO, nos efluentes de branqueamento. A polpa MCC produziu um efluente com menor carga poluente do que a polpa kraft convencional. A polpa MCC também apresentou maior branqueabilidade do que a polpa kraft convencional, sendo possível branquear a primeira numa seqüência inteiramente livre de compostos à base de cloro, OaP(E+O+P)PP, até uma alvura de 87,3% ISO com uma viscosidade de 15,9 cP. Utilizando essa seqüência, a polpa kraft convencional só alcançou uma alvura de 80% ISO.

A resistência ao rasgo das amostras de polpas dos dois tipos que sofreram o tratamento com peróxido ácido foi inferior àquela das polpas que foram ativadas com dióxido de cloro, para níveis similares de resistência à tração.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a indústria de celulose está sofrendo fortes pressões para reduzir ou até eliminar a aplicação de cloro molecular no branqueamento de celulose. Essas pressões vêm principalmente de ambientalistas, que alegam que os compostos organoclorados formados durante o branqueamento e descarregados nos efluentes podem representar um risco para a saúde humana. Essas pressões aceleraram-se a partir da descoberta, em meados da década passada, da presença de dioxinas na polpa e no efluente de fábricas de celulose branqueada.

Embora tenha sido verificado, em laboratório, que a reação entre o cloro e a lignina residual presente na celulose não-branqueada leva à formação de compostos organoclorados, alguns dos quais são tóxicos, mutagênicos, persistentes e/ou possuem alto potencial de bioacumulação, não existe nenhuma evidência do que esses compostos sejam responsáveis por impactos ambientais negativos dos efluentes no meio ambiente. Mesmo assim, a legislação ambiental, cada vez mais rígida em diversos países, principalmente do Hemisfério Norte, está obrigando as fábricas de celulose a buscarem alternativas para modificar as seqüências de branqueamento tradicionais, em que o cloro molecular tem um papel fundamental para produzir uma polpa de alta alvura.

As fábricas de celulose estão buscando alternativas para o cloro molecular, não somente em resposta à legislação

que limita a descarga de material organoclorado nos efluentes, mas também para satisfazer às demandas do mercado. Nos últimos anos tem crescido rapidamente o chamado "consumismo verde", ou seja, a busca, pelos consumidores, de produtos cuja fabricação não cause danos ao meio ambiente.

No Brasil, a principal matéria-prima utilizada na fabricação de celulose kraft branqueada é o eucalipto, um material cuja celulose é comprovadamente fácil de branquear, mesmo com baixas cargas de cloro molecular. Isto ocorre porque o eucalipto é uma madeira de fibra curta e pode ser cozida a baixos valores de número kappa (medida do teor de lignina residual da polpa após cozimento), comparados com os de madeiras de fibra longa, que são mais comumente utilizadas para fabricação de celulose nos países do Hemisfério Norte. Mesmo assim, as fábricas brasileiras que exportam celulose para a Europa e América do Norte certamente terão que desenvolver novas seqüências de branqueamento que excluam o cloro molecular, para poderem competir no mercado internacional.

As alternativas mais comumente empregadas para eliminar o cloro molecular do branqueamento se dividem em dois principais grupos: 1) a redução do número kappa, tanto quanto possível, antes do branqueamento, por meio da deslignificação intensiva no cozimento ou da deslignificação com oxigênio, e 2) a substituição do cloro molecular por outros reagentes de branqueamento, tais como dióxido de cloro, oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio.

O objetivo deste estudo foi branquear polpa kraft de eucalipto a uma alvura de 90% ISO sem cloro molecular, por meio da combinação de algumas alternativas ao branqueamento em seqüências tradicionais. As alternativas estudadas incluíram:

- a deslignificação intensiva (cozimento modificado);
- a extração alcalina a quente, reforçada com oxigênio ou oxigênio e peróxido, e
- o branqueamento final com peróxido, dióxido de cloro ou uma combinação dos dois estádios.

Entre as principais modificações de processo avaliadas neste estudo, as mais importantes foram:

- a deslignificação com oxigênio a 120°C;
- o uso de metanol, etanol, metanol+Mg e etanol+Mg como protetores de viscosidade na deslignificação com oxigênio, e
- a ativação com peróxido ácido catalisado por molibdênio após a deslignificação com oxigênio.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. *Formação do Material Organoclorado no Efluente de Branqueamento*

Os compostos organoclorados encontrados no efluente do branqueamento de polpa kraft são formados principalmente pelas reações do cloro com a lignina residual durante o branqueamento da polpa. No cozimento kraft convencional, 90 a 95% da lignina original é dissolvida (KRINGSTAD e LINDSTROM, 1984). Uma remoção adicional de lignina no cozimento não é possível sem uma considerável degradação da fração celulósica da polpa. Os 5 a 10% de lignina residual são responsáveis pela cor escura da polpa kraft não-branqueada (DENCE, 1979). Essa lignina residual precisa ser removida durante o branqueamento, para que altas alvuras sejam atingidas. O branqueamento da polpa kraft é feito por seqüências de múltiplos estádios, em duas partes distintas. Na primeira parte, chamada de pré-branqueamento, a maioria da lignina residual é removida sem que ocorra um aumento expressivo na alvura da polpa. A deslignificação se realiza tipicamente por tratamentos sucessivos da polpa com cloro molecular (estádio C) ou misturas de cloro e dióxido de cloro (estádio C+D) e soda cáustica (estádio E). O verdadeiro branqueamento da polpa ocorre na segunda parte da seqüência, pela aplicação de oxidantes, tais como dióxido de cloro (D), hipoclorito (H) e peróxido de hidrogênio (P), à

polpa (DENCE, 1979). O teor de lignina da polpa pré-branqueada (número kappa após o segundo estágio) serve como indicador da dosagem de reagentes oxidantes necessária nos estádios finais para atingir a alvura almejada (GERMGARD e LUNDQVIST, 1990). Embora seja reconhecido que o uso de Cl_2 gera efluentes com altos teores de material organoclorado, este reagente não foi ainda completamente eliminado do pré-branqueamento de polpa kraft, por ser altamente seletivo para a lignina e de baixo custo, comparado com reagentes alternativos (EARL e REEVE, 1989).

Durante a cloração, o cloro reage com a lignina (Figura 1, I) por meio de reações de substituição aromática, de deslocamento eletrofílico e de oxidação (DENCE, 1979). A substituição pelo cloro pode alcançar de zero a quatro átomos de cloro por unidade fenólica de lignina (três por substituição aromática e um por deslocamento eletrofílico), levando (Figura 1, rota A) à formação de guaiacóis policlorados (II). O deslocamento eletrofílico, rota B, separa as porções aromáticas e alifáticas da lignina e, portanto, é um importante mecanismo de degradação que leva à formação de aldeídos de dois ou três átomos de carbonos (III), cetonas e ácidos carboxílicos (IV). A reação de oxidação de maior importância que ocorre durante a cloração é a quebra da ligação éter no carbono 4 das unidades de lignina, rota B. Essa reação leva à formação de ortobenzoquinonas (V) instáveis, que podem: 1) ser oxidadas para formar polímeros de baixo peso molecular, rota C, 2) ser reduzidas aos respectivos catecóis (VI), rota D, ou 3) ser oxidadas a ciclopentadienonas (VII), rota E, que são posteriormente decompostas a ácidos dicarboxílicos (DENCE, 1979; LINDSTROM e OSTERBERG, 1986). Os dois últimos casos resultam a solubilização da lignina. Uma outra reação importante de oxidação é a remoção de grupos metoxílicos, levando à geração de metanol, o composto orgânico formado em maior quantidade durante a cloração da polpa (DENCE, 1979). Durante o estágio de extração alcalina, alguns átomos de cloro são hidrolizados, dando origem a grupos hidroxílicos, e os grupos de ácidos carboxílicos são ionizados (KRINGSTAD

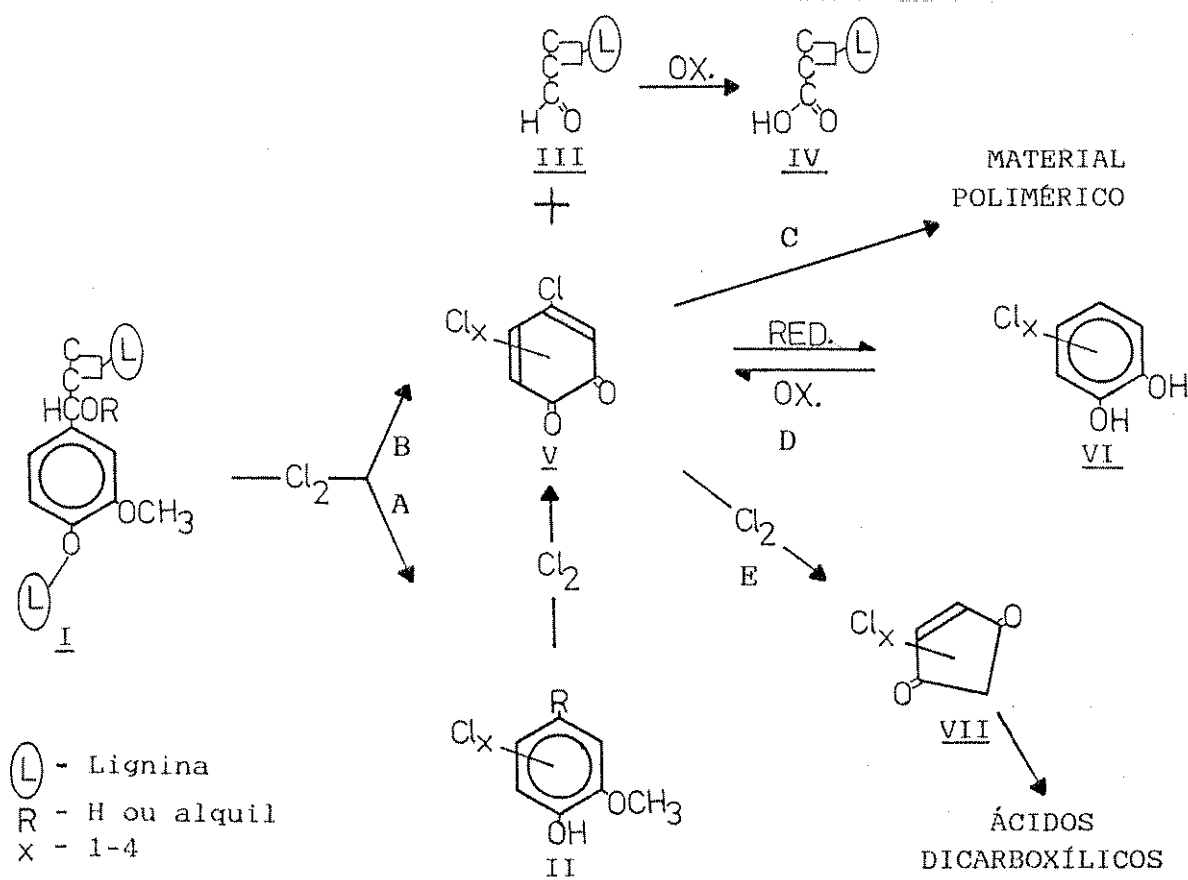


FIGURA 1 - Reações do Cloro Molecular com a Lignina Residual.

LINDSTROM, 1984). Essas reações aumentam a solubilidade dos produtos de degradação da lignina, permitindo assim sua extração da polpa.

Em uma seqüência convencional de branqueamento com cloro molecular, tem sido estimado que são dissolvidos aproximadamente 45 kg (polpa de fibra curta) a 70 kg (polpa de fibra longa) de matéria orgânica e de 6 a 8 kg de cloro organicamente ligado (Cl-org) por tonelada de polpa branqueada (KRINGSTAD e McKAGUE, 1988). Cerca de 75% do total do material orgânico e 50 a 75% dos organoclorados são dissolvidos nos efluentes da cloração e da extração alcalina (KRINGSTAD e LINDSTROM, 1984). Portanto, o efluente desses dois estádios é responsável pela maior parte da carga poluente da planta de branqueamento.

2.2. Carga Poluente de Efluente de Branqueamento

A carga poluente do efluente do branqueamento é medida em termos da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), da demanda química de oxigênio (DQO), do carbono orgânico total (TOC), dos sólidos em suspensão (SS) e da cor do efluente. A DBO representa a quantidade e o grau de biodegradabilidade dos compostos orgânicos presentes no efluente de branqueamento. Uma redução do valor da DBO pode indicar redução da carga poluente ou aumento da quantidade de substâncias não-biodegradáveis no efluente (KUTNEY et alii, 1984). A significância desse parâmetro sozinho é difícil de interpretar. A DQO e o TOC são dois parâmetros que medem a quantidade total de carbono orgânico no efluente. A relação entre DBO e DQO ou TOC serve para avaliar a biodegradabilidade da matéria orgânica presente nos efluentes de branqueamento (TRUBACEK e WILEY, 1979). O teor de sólidos em suspensão reflete a quantidade de material fibroso no efluente. Os sólidos suspensos contribuem para o assoreamento dos leitos receptores. A cor do efluente mede a presença de grupos cromóforos que podem interferir na fotossíntese, por restringirem a penetração de luz na água, resultando distúrbios nos processos essenciais da vida aquática em águas receptoras (TRUBECEK e WILEY, 1979).

Mais recentemente, tem aumentado a preocupação com os efeitos biológicos diretos em ecossistemas aquáticos de efluentes de branqueamento realizado com reagentes à base de cloro. Em testes em laboratório, esses efeitos parecem estar relacionados com o teor de cloro orgânico no efluente (AXEGARD, 1986a). Compostos organoclorados, quando avaliados em concentrações muito acima daquelas em que são normalmente encontrados nos efluentes, apresentam atividade tóxica e mutagênica a diversos organismos (VOSS et alii, 1980; KRINGSTAD et alii, 1981; WALDEN e HOWARD, 1981; PRIHA e TALKA, 1986). Alguns dos compostos organoclorados nos efluentes são resistentes à degradação e permanecem por muitos anos nos ecossistemas em que são despejados (CARLBERG et alii, 1987; PAASIVIRTA et alii, 1988). Sabe-se também

que certos desses compostos organoclorados possuem uma alta lipoafinidade e, portanto, apresentam um alto potencial de bioacumulação em tecidos gordurosos animais (KRINGSTAD et alii, 1984; AXEGARD, 1989). Talvez o fato que mais despertou o interesse em restringir a descarga de material organoclorado nos efluentes de branqueamento foi a recente constatação de dioxina, um dos compostos mais tóxicos conhecidos, em polpa kraft branqueada com cloro molecular e no seu licor residual de branqueamento (BERRY et alii, 1989; RAPPE et alii, 1989).

No pré-branqueamento tradicional, feito com cloro molecular, cerca de 75% do material organoclorado do efluente combinado da cloração e da extração alcalina apresenta peso molecular maior que 1000 (LINDSTROM e OSTERBERG, 1984; OSTERBERG e LINDSTROM, 1985). Essa fração de alto peso molecular consiste principalmente de material polimérico insaturado de natureza alifática, sendo o conteúdo de material aromático em torno de 5 a 10% do total. Acredita-se que a fração de alto peso molecular seja biologicamente inativa, porque seus constituintes não conseguem atravessar a membrana celular, por serem de tamanho elevado (WALDEN e HOWARD, 1981). Entretanto, a fração de alto peso molecular é significativa em termos de poluição, porque contém grupos cromóforos que aumentam a cor do efluente. Esse material pode também ser degradado biologicamente ou quimicamente a compostos clorados de mais baixo peso molecular (NEILSON et alii, 1983). Portanto, a fração de alto peso molecular pode servir como uma fonte de material organoclorado, que pode ser liberado para o meio ambiente a qualquer momento (SUSS et alii, 1989).

A fração de baixo peso molecular (i.e. $PM < 1000$) contém tipicamente 25% do total do material organoclorado dissolvido no licor residual de um pré-branqueamento tradicional (KRINGSTAD e LINDSTROM, 1984). Já foram identificados aproximadamente 300 compostos orgânicos nos licores residuais dos estádios de cloração e de extração alcalina, 200 dos quais são clorados (KRINGSTAD e McKAGUE, 1988).

Devido à grande variedade de compostos organoclorados presentes nos efluentes de branqueamento, foram desenvolvidos métodos genéricos para sua quantificação, conhecidos como TOCl (cloro orgânico total), TOX (halogênio orgânico total) e AOX (halogênio orgânico adsorvível). Para fins práticos, medições de AOX e TOX de efluentes de branqueamento são iguais e resultam valores aproximadamente 20 a 100% maiores do que os de TOCl (REEVE e EARL, 1989). Existe também o EOCl (ou EOX), que mede a quantidade de material organoclorado extraível em solvente orgânico e serve para estimar a fração de AOX que é de caráter lipofílico (ODENDAHL et alii, 1990). Sabe-se que o teor de AOX nos efluentes é diretamente proporcional à dosagem de cloro molecular aplicada no branqueamento e que em estudos de laboratório a formação de AOX se correlaciona com a formação de compostos reconhecidamente tóxicos (AXEGARD, 1989). Porém, em estudos no campo, não foi possível estabelecer uma relação clara entre AOX ou EOX e o grau de toxidez aguda ou subletal de efluentes (CRAIG et alii, 1990). Em uma avaliação detalhada dos resultados de pesquisas feitas em laboratório e no campo, concluiu-se (EYSENBACH et alii, 1990) que é difícil generalizar sobre os efeitos de efluentes no meio ambiente e não se deveria tentar caracterizar o potencial de seus impactos com apenas um parâmetro como o TOCl/AOX. Há um crescente reconhecimento de que é preferível avaliar os impactos dos efluentes no meio ambiente pela quantificação específica dos compostos tóxicos, persistentes e lipofílicos, contidos neles (BERRY et alii, 1991). Mesmo assim, o AOX, por ser de medição rápida e de baixo custo operacional, tem se tornado um parâmetro de controle de operações em plantas de branqueamento e de regulamentação por órgãos governamentais encarregados de fiscalizar a emissão das fábricas.

Os licores residuais de branqueamento exercem efeitos tóxicos contra peixes e outros organismos aquáticos, em testes em laboratório (WALDEN e HOWARD, 1981). Não existe uma correlação entre a toxidez e a DBO ou TOC (HOWARD e WALDEN, 1971), mas existe uma relação entre a toxidez e o EOCl do licor (AXEGARD, 1986b). A toxidez pode ser aguda

(letal) ou crônica e se manifestar de diversas maneiras, tais como alterações nas taxas de respiração, metabolismo, crescimento ou reprodução dos organismos afetados (LEHTINEN et alii, 1991). Considera-se que os compostos clorofenólicos (clorofenóis, cloroguaiacóis e clorocatecóis) e os ácidos dehidroabiéticos mono e diclorados sejam os mais importantes contribuintes à toxidez aquática dos efluentes de seqüências de branqueamento que incluem um tratamento com cloro molecular (KRINGSTAD et alii, 1984). A resistência à biodegradação e a lipoafinidade dos clorofenólicos aumentam com o aumento no número de átomos de cloro substituído no anel aromático (CROOKS e SIKES, 1990).

A atividade mutagênica é encontrada apenas no licor residual da cloração (PRIHA e TALKA, 1986; ANDER et alii, 1977; ERIKSSON et alii, 1979). Os testes de mutagenicidade em microrganismos e em culturas de tecidos animais são utilizados para pré-selecionar os contaminantes do meio ambiente que são potencialmente cancerígenos (ICPEMC, 1988). Embora os compostos mutagênicos encontrados nos efluentes de branqueamento com reagentes à base de cloro tenham demonstrado ser capazes de se acumularem em organismos terrestres e aquáticos (KINAE et alii, 1981a,b; KRINGSTAD et alii, 1984), os riscos ambientais associados com a mutagenicidade do licor residual da cloração não são ainda muito claros. Até agora não foi determinada nenhuma relação entre mutagenicidade e compostos tóxicos, tais como ácidos resinosos e clorofenóis (BOYLE et alii, 1983). Os principais compostos mutagênicos até agora identificados no licor residual da cloração são 2-cloropropenal, 1,3-dicloroacetona e 3-cloro-4-diclorometil-5-hidroxi-2(5H)-furanona, todos originários da degradação da lignina pelo cloro (KRINGSTAD e LINDSTROM, 1984). Compostos presentes no licor residual de branqueamento de polpa kraft que são classificados como cancerígenos, com base em testes em animais, são o clorofórmio e o tetracloreto de carbono. Compostos suspeitos de serem cancerígenos são os vários benzenos e fenóis clorados, ácido epoxiesteárico e diclorometano (KRINGSTAD e LINDSTROM, 1984).

Muita atenção tem sido dada às dioxinas e aos furanos clorados desde que foram descobertos em polpa branqueada com cloro molecular e efluentes de fábricas de celulose (NCASI, 1989). Esses compostos são muito persistentes e há algumas indicações, ainda muito discutidas, de que eles sejam fortes agentes promotores de câncer (De SOUSA et alii, 1989). As dioxinas e os furanos podem ser substituídos por um até oito átomos de cloro (mono a octoclorado), mas os homólogos, mais tóxicos e que são produzidos em maior quantidade no branqueamento com cloro molecular, são o 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano (TCDF) e 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-dioxina (TCDD) (KRINGSTAD et alii, 1989). Hoje em dia, é geralmente aceito que as dioxinas e os furanos clorados sejam formados na cloração a partir, principalmente, dos seus precursores não-clorados. Acredita-se que esses precursores sejam onipresentes no meio ambiente, mas sejam associados particularmente com agentes antiespumantes à base de óleo utilizados no processo de fabricação de celulose (BERRY et alii, 1989). A quantidade de TCDD e TCDF formada no branqueamento é da ordem de apenas picogramas por grama de polpa (10^{-12} g/g ou ppt) (KRINGSTAD et alii, 1989).

O licor residual do branqueamento de polpa kraft de madeira de fibra curta tipicamente contém menos material orgânico dissolvido do que o de madeira de fibra longa, porque as primeiras contêm menos lignina e são usualmente deslignificadas a teores de lignina residual mais baixos antes do branqueamento (TRUBACEK e WILEY, 1979). Quando polpas provenientes de madeiras de fibra curta e de fibra longa são branqueadas em condições similares, o efluente das primeiras tem demonstrado possuir menor DBO, DQO, cor, TOCl, toxidez e mutagenicidade (KACHI et alii, 1980; VOSS et alii, 1981a,b; KUTNEY et alii, 1984; GERGOV et alii, 1988). Porém, o teor de sólidos em suspensão pode ser mais alto nos licores residuais do branqueamento de polpa de fibra curta, devido à maior perda de matéria fibrosa durante o processo (HYNNINEN e GULLICHSEN, 1985).

2.3. *Remoção do Material Organoclorado por Tratamento Externo dos Efluentes*

O tratamento externo dos efluentes de branqueamento tem se tornado uma prática obrigatória em muitos países, para reduzir a carga poluente abaixo dos limites estabelecidos por órgãos de fiscalização (BOMAN et alii, 1988). O tratamento biológico aeróbico tem provado ser um método eficiente para a redução da toxidez, da mutagenicidade e da carga orgânica do efluente do branqueamento, desde que o suprimento de oxigênio e nitrogênio, a agitação e o pH sejam cuidadosamente controlados (MUELLER et alii, 1977; GERGOV et alii, 1988; LANGI e PRIHA, 1988; GOSTICK, 1990). Lagoas de estabilização, tratamento com lodo ativado, filtros biológicos e leitos estabilizadores de contato têm sido empregados para tratar esse tipo de efluente (WALDEN e HOWARD, 1981). As lagoas de estabilização e as lagoas aeradas são os sistemas mais amplamente empregados, por serem métodos econômicos e eficientes para reduzir efetivamente a DBO do efluente de branqueamento (LINDSTROM e MOHAMED, 1988). De fato, esses sistemas de tratamento foram projetados para remoção de DBO e sólidos em suspensão (BOMAN et alii, 1988) e, geralmente, têm uma eficiência de remoção da carga poluente, medida por esses parâmetros, da ordem de 90% (LINDSTROM e MOHAMED, 1988). Porém, eles exibem menor eficiência na remoção de material organoclorado (APRAHAMIAN e STEVENS, 1990). Verificou-se que as lagoas aeradas conseguem retirar aproximadamente 30-50% do AOX (BRYANT et alii, 1987; 1988). O sistema de lodo ativado pode remover até 60% do AOX (SAUNAMAKI, 1989) do efluente. Recentemente, BARKLEY et alii (1989) conseguiram uma eficiência de remoção de 90% do AOX, por meio do tratamento do efluente em filtro biológico aeróbico, em laboratório. Um possível mecanismo para a remoção do AOX é por meio da adsorção do material organoclorado na biomassa e a subsequente desalogenação anaeróbica pelos organismos nos sedimentos (AMY et alii, 1988; BRYANT et alii, 1988).

O tratamento biológico aeróbico é muito mais eficiente na degradação de material organoclorado de baixo peso molecular ($PM < 1000$) do que no de alto peso molecular (BOMAN et alii, 1988). APRAHAMIAN e STEVENS (1990) verificaram que o tratamento numa lagoa aerada reduziu a fração de AOX com $PM < 1000$ em 58-63%, enquanto a fração com $PM > 1000$ só foi reduzida em 19-21%. Tem sido verificado que dioxinas (AMENDOLA et alii, 1989) e clorofórmio (BRYANT et alii, 1987) podem ser eliminados durante o tratamento aeróbico. O clorato, um subproduto do branqueamento com ClO_2 , pode ser eliminado numa lagoa aerada quando há baixa concentração de oxigênio, uma condição que existe muitas vezes na entrada da lagoa (WORSTER e BUGAJER, 1990).

Devido à baixa eficiência dos sistemas biológicos na remoção de material organoclorado de alto peso molecular, tem-se proposto tratar separadamente o licor residual da extração, que contém a maioria desse material. Uma das alternativas mais promissoras nesse sentido é o processo de ultrafiltração do licor residual da extração antes de misturá-lo com o efluente total (BOMAN et alii, 1988). Por meio da combinação de ultrafiltração e ozonólise do licor residual da extração, conseguiu-se reduzir o AOX e a cor do efluente combinado de branqueamento em 87% (WAGNER, 1982). SUN et alii (1991) submeteram o licor residual da extração após ultrafiltração a uma pré-oxidação, para degradar o material de alto peso molecular, e verificaram uma melhora na eficiência de remoção de AOX e DQO numa lagoa aerada, após tal tratamento.

Uma fração do efluente do branqueamento de polpa kraft é resistente ao tratamento biológico. Foi demonstrado que a eficiência da biodegradação (WALDEN e HOWARD, 1981) decresce com o aumento da concentração dos organoclorados e ácidos carboxílicos e com o decréscimo da concentração de fenóis livres nos sólidos do efluente do branqueamento. A taxa de degradação de clorofenóis e cloroguaiacóis é muito baixa em condições típicas de tratamento biológico aeróbico (MUELLER et alii, 1977). As cloroligninas de alto peso molecular podem ser biologicamente degradadas para formar veratróis clorados, que são muito mais difíceis de degradar

que o material original (NEILSON et alii, 1983). Não surpreendentemente, portanto, vários compostos persistem depois do tratamento biológico. Dentre esses compostos estão clorofenóis, cloroguaiacóis e cloroveratróis (VOSS, 1983; ALLARD et alii, 1988; MUNRO et alii, 1990). Acredita-se, porém, que efeitos de toxidez aguda ou crônica em organismos aquáticos não deveriam se manifestar quando efluentes tratados biologicamente são diluídos de 10 a 20 vezes nos leitos receptores (EYSENBACH et alii, 1990).

2.4. Alternativas ao Uso de Cloro Molecular

Mesmo com a maior eficiência demonstrada pelos novos sistemas de tratamento externo para remoção de material organoclorado dos efluentes, as fábricas que produzem celulose branqueada estão buscando alternativas que permitam eliminar totalmente o cloro molecular da planta de branqueamento, para responder à demanda crescente do mercado por esse tipo de polpa (CAPPS, 1990). As alternativas propostas para reduzir ou eliminar o cloro molecular de seqüências de branqueamento baseiam-se ou na redução do número kappa, tanto quanto possível, antes do branqueamento (i.e. por deslignificação intensiva ou com oxigênio) ou no uso de outros reagentes oxidantes no branqueamento (i.e. dióxido de cloro, ClO_2 , peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , oxigênio, O_2 e ozônio, O_3).

2.4.1. Deslignificação Intensiva

Valores de número kappa de polpa branqueável após o cozimento kraft convencional variam tipicamente de 28 a 32 para polpa de fibra longa e de 18 a 22 para polpa de fibra curta (HEIMBURGER et alii, 1988a). Uma deslignificação maior pode ser atingida por meio do aumento do tempo de reação ou da carga de álcali, mas levará a uma maior degradação alcalina da polpa, e conseqüentemente, a piores propriedades físico-mecânicas da mesma.

A deslignificação intensiva, porém, melhora a seletividade do cozimento, permitindo maior redução do

número kappa (SJOBLÖM et alii, 1983). Para melhorar a seletividade do cozimento é necessário: 1) manter um nível baixo e uniforme de álcali efetivo, 2) manter a sulfidez alta e 3) remover a lignina dissolvida, principalmente no final do cozimento. Uma adaptação do processo de deslignificação intensiva ao cozimento contínuo, conhecido como cozimento contínuo modificado (MCC), está comercialmente em operação desde 1983 (HEIMBURGER et alii, 1988a). Têm-se conseguido reduções do número kappa de oito unidades em polpa de fibra longa e de quatro-cinco unidades em polpa de fibra curta com esse processo, sem perdas de resistência das polpas. Aproximadamente 20-25% menos cloro ativo é necessário para branquear a polpa MCC a 88% ISO, comparado com a polpa kraft convencional.

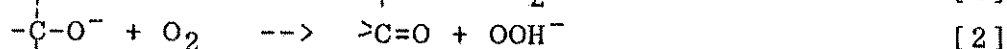
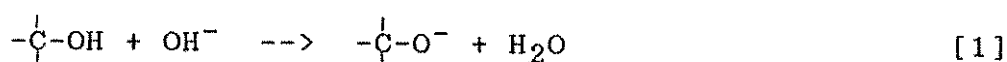
Devido à sua alta viscosidade, a polpa MCC tem comprovado ser adequada para deslignificação com oxigênio (DILLNER et alii, 1990). A combinação da deslignificação intensiva e deslignificação com oxigênio facilita o branqueamento em seqüências curtas sem cloro molecular (BERGNOR et alii, 1988; DILLNER et alii, 1990). Os efluentes de branqueamento de polpa MCC contêm uma menor carga poluente do que efluentes de branqueamento de polpa kraft convencional, principalmente porque o branqueamento pode ser realizado com uma menor quantidade de cloro molecular (APRAHAMIAN e STEVENS, 1990).

2.4.2. Deslignificação com Oxigênio

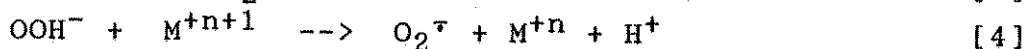
Considerada originalmente como uma alternativa de alto custo, a deslignificação com oxigênio é vista atualmente como uma das melhores alternativas para reduzir a carga poluente de uma planta de branqueamento (GERMGARD e LARSSON, 1983). O efluente da deslignificação com oxigênio pode ser enviado à caldeira de recuperação, onde a matéria orgânica nele dissolvida serve como fonte de energia. A incorporação da deslignificação com O_2 numa seqüência de branqueamento também permite uma redução na dosagem dos reagentes à base de cloro nos estádios subseqüentes, o que

resulta a diminuição da formação de compostos organoclorados (GERMGARD e LARSSON, 1983). Assim, conseguem-se reduções da ordem de 20% na DBO, 30% na DQO e até 40% no TOCl dos efluentes de polpa de fibra longa (HEIMBURGER et alii, 1988a). O efeito benéfico será menor para polpa de fibra curta, porque essa polpa, normalmente, entra no tratamento com menor teor de lignina residual (AXEGARD, 1986a).

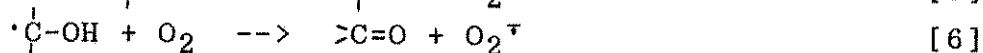
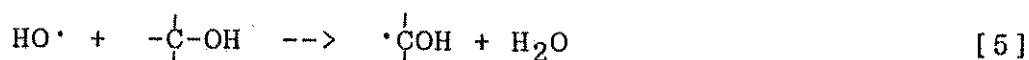
A deslignificação com oxigênio geralmente se limita a uma redução do número kappa de 40 a 45% para polpa de fibra curta e 45 a 50% para polpa de fibra longa, para evitar degradação da fração celulósica (McDONOUGH, 1986). A degradação dos carboidratos que ocorre durante a deslignificação com oxigênio parece se dever a reações em cadeia de radicais livres, iniciadas por oxigênio e influenciadas pela presença de peróxido de hidrogênio e metais de transição (SINGH e DILLNER, 1979). Possíveis precursores de peróxido de hidrogênio na polpa são grupos funcionais reativos, tais como carbonilas, presentes na celulose e na lignina; hidroxilas, predominantes na celulose, ou outras estruturas específicas na lignina que reagem com o oxigênio em meio alcalino (eqs. 1 e 2, SINGH e DILLNER, 1979).

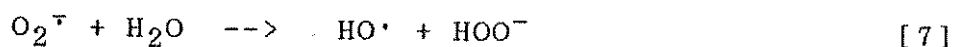


A presença de certos metais de transição (M^{n+}) leva à degradação do ânion peridróxido (HOO^-) em radical hidroxil ($\text{HO}\cdot$) e ânion superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$),



que por sua vez levam à degradação dos carboidratos por meio da introdução de grupos carbonila à celulose,





Esses grupos carbonila tornam a celulose mais suscetível à hidrólise alcalina e à reação de descascamento (SINGH e DILLNER, 1979).

A adição de sais de magnésio tem comprovado (NUNN e LINDE, 1980) ser eficiente na diminuição da degradação dos carboidratos, principalmente em polpa de fibra longa (SJOSTROM, 1980). Existem diversas teorias sobre a função do magnésio na proteção dos carboidratos (SINGH e DILLNER, 1979), mas numa investigação recente (COLODETTE et alii, 1990), concluiu-se que o magnésio provavelmente atue pela prevenção da propagação das reações em cadeia dos radicais livres.

Diversos outros aditivos têm sido avaliados para proteger os carboidratos e/ou aumentar a eficiência da deslignificação por oxigênio. Agentes quelantes, tais como poliaminocarboxilados, poliaminofosfonados e trietanolamina, foram estudados (LANDUCCI, 1980; SJOSTROM, 1980; COLODETTE et alii, 1990), objetivando remover do meio os metais de transição que causam a degradação dos hidroperóxidos em radicais livres. Outros metais de transição, tais como manganês e estanho, resultaram efeito benéfico no rendimento e na qualidade de polpa deslignificada com oxigênio (MONOUCHEHRI e SAMUELSON, 1977; LANDUCCI, 1980; COLODETTE et alii, 1990). O uso de metanol como aditivo proporcionou um aumento na seletividade da deslignificação, provavelmente atuando na supressão da formação de radicais livres (KORDSACHIA e PATT, 1988).

A aplicação de oxigênio em dois estádios, com apenas mistura do oxigênio à polpa entre os estádios, resulta até 60% de deslignificação em polpa de fibra longa (STROMBERG, 1990). A adição de pequenas cargas de peróxido de hidrogênio (0,2 - 0,5%) no primeiro estágio de oxigênio aumentou a deslignificação para 73% (PARTHASARATHY et alii, 1990).

Uma outra maneira que tem sido estudada visando aumentar a seletividade durante a deslignificação com oxigênio é o pré-tratamento da polpa. Os processos

avaliados incluem pré-tratamentos com ácido e agentes quelantes para remover metais de transição indesejáveis (SJOSTROM, 1980; SUSS et alii, 1989a). FOSSUM e MARKLUND (1988) investigaram o uso de diversos agentes de ativação da lignina, inclusive ozônio, peróxido ácido, óxidos de nitrogênio, sulfito, sulfeto e hipoclorito. Dos tratamentos que se comprovaram eficientes, a ordem de eficiência foi $\text{Cl}_2 > \text{NO}_2 > \text{ClO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3$. No pré-tratamento com Cl_2 , foi possível aumentar a deslignificação em 26%, sem perda de viscosidade em polpa kraft de fibra longa, porém tal tratamento conduz à formação de AOX no efluente (SOTELAND, 1988). No tratamento com NO_2 , pôde-se alcançar uma deslignificação de 80%, sem perda de resistência da polpa (SIMONSON et alii, 1987). A partir do princípio de que a eficiência da deslignificação com O_2 é melhorada por um pré-tratamento da lignina com eletrófilos em meio ácido, SUSS e HELMLING (1987) realizaram um pré-tratamento de polpa kraft com uma combinação de oxigênio e peróxido de hidrogênio a pH baixo. Esse tratamento aumentou a deslignificação total, após uma deslignificação com O_2 subsequente, em 5 a 10%, porém esses autores reconheceram que, em termos práticos, será difícil controlar a perda de viscosidade no processo.

Uma variação do processo de pré-tratamento é a deslignificação com oxigênio em dois estádios, separados por uma ativação da lignina com baixas cargas de cloro molecular, dióxido de cloro ou dióxido de nitrogênio (LACHENAL et alii, 1988, 1991; MUGUET et alii, 1990). A grande vantagem desse tipo de tratamento, denominado OxO, é que ele permite branquear a polpa à alta alvura, com baixa geração de AOX (LACHENAL et alii, 1991).

Tem sido sustentado que a deslignificação com oxigênio decresce significativamente o número de grupos fenólicos livres da lignina, reduzindo, assim, sua reatividade (CHANG, 1980). Portanto, a ativação da lignina após a deslignificação com oxigênio torna-se um requisito necessário ao sucesso dos estádios subsequentes de branqueamento. Essa ativação tem sido tradicionalmente feita com Cl_2 ou misturas de Cl_2 e ClO_2 , que degradam a

lignina e geram novos grupos fenólicos livres (GIERER, 1982). Tem sido sugerido que um tratamento com peróxido em meio ácido pode ativar a lignina via hidroxilação eletrofílica do anel aromático (SCHIRMANN e DELAVARENNE, 1979). ECKERT (1982) propôs o uso de peróxido ácido catalisado por metais do grupo molibdênio, tungstênio, cromo, ósmio e selênio, que estabilizam o peróxido e ativam seu ataque sobre a lignina. O autor notou que o processo é particularmente útil para o branqueamento de polpa kraft de fibra curta deslignificada com O_2 .

2.4.3. Substituição de Cl_2 por ClO_2

O método mais comumente empregado para reduzir o uso de cloro molecular em seqüências de branqueamento é certamente a substituição do cloro por dióxido de cloro no primeiro estágio (AXEGARD 1986a,b; LIEBERGOTT et alii, 1990; REEVE e WEISHAR, 1990a). Demonstrou-se que um alto grau de substituição (maior do que 50%) no estágio de cloração reduz o $TOCl$, a toxidez, a mutagenicidade, a cor e o conteúdo de fenólicos clorados e dioxinas do efluente de branqueamento, mas não estabeleceu uma relação clara entre a DBO e o grau de substituição (KUTNEY et alii, 1984; PRYKE, 1989; MUNRO et alii, 1990). Acredita-se que o efeito do grau de substituição do cloro pelo dióxido de cloro no conteúdo de compostos organoclorados do licor residual se deve ao decréscimo no consumo de cloro molecular e não à degradação oxidativa de organoclorados pelo dióxido de cloro (VOSS et alii, 1981 a,b; TEDER e TORMUND, 1990).

Em um estudo compreensivo sobre a relação entre o consumo de Cl_2 e ClO_2 na cloração e a formação de compostos organoclorados (AXEGARD, 1989), foi concluído que a formação de clorofenólicos e dioxinas cloradas é afetada apenas pelo consumo de Cl_2 e independe do consumo de ClO_2 . Portanto, ficou demonstrado que a melhor maneira de decrescer a formação de compostos indesejáveis é por meio da realização do branqueamento com um baixo múltiplo de cloro molecular (% cloro molecular/ n° kappa da polpa marrom), o que se faz facilmente utilizando-se graus de substituição de Cl_2 por

ClO_2 iguais ou superiores a 50%. Pesquisadores do PAPRICAN (Pulp and Paper Research Institute of Canada) reuniram dados sobre os efeitos do múltiplo de cloro ativo total e substituição de Cl_2 por ClO_2 na formação de dioxinas e furanos clorados. Esses pesquisadores (BERRY et alii, 1989) concluíram que para evitar a formação de dioxinas em níveis detectáveis basta realizar a cloração (com 100% de Cl_2) a um múltiplo de cloro ativo total $\leq 0,17$. Para polpas que exigem uma carga maior de cloro ativo, será necessário praticar uma substituição parcial de Cl_2 por ClO_2 .

Foi demonstrado, em um estudo de otimização do pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto (GERMGARD e LUNDQVIST, 1990), que essa polpa é facilmente branqueada à alta alvura, dentro de condições que minimizam a formação de compostos organoclorados nocivos ao meio ambiente. De fato, foi demonstrado que polpa kraft de eucalipto pode ser branqueada à alvura acima de 90% ISO com 100% de ClO_2 no pré-branqueamento (ASPLUND e GERMGARD, 1991), porém o múltiplo de cloro ativo deve ser $\geq 0,20$, para se conseguir uma deslignificação suficiente e otimizar a dosagem de reagentes aplicados no branqueamento final. O pré-branqueamento feito com 100% de dióxido de cloro não leva à formação de compostos clorofenólicos nem dioxinas em níveis detectáveis (VOSS et alii, 1981a,b; BERRY et alii, 1989), mas pode resultar o aumento da formação de clorato, composto tóxico a algas marinhas (WORSTER e BUGAJER, 1990).

2.4.4. Extração Oxidativa

Nos últimos anos tornou-se comum a utilização do oxigênio no primeiro estágio de extração alcalina, i.e., estágio (E+O), (HEIMBURGER et alii, 1988b). Essa extração oxidativa visa principalmente reduzir o consumo de reagentes à base de cloro nos estádios subseqüentes. AXEGARD (1989) verificou que cada unidade de redução do número kappa após (E+O) representa uma economia de 4 a 6 kg de cloro ativo por tonelada de polpa no branqueamento final, para uma alvura final de 90% ISO. Porém, a melhor deslignificação

conseguida na extração oxidativa, comparada com uma extração alcalina convencional, possibilita também uma redução do cloro ativo aplicado no estágio de cloração (HONG et alii, 1989). Estimativas de redução de TOCl , que pode ser conseguida por meio da incorporação de oxigênio na extração, variam de 0,05 a 0,3 kg TOCl por tonelada de polpa branqueada (HEIMBURGER et alii, 1988b). A extração oxidativa é particularmente eficiente na redução do material organoclorado no efluente de polpa deslignificada com oxigênio (HONG et alii, 1989), porque a cloração de uma polpa pré-branqueada com O_2 envolve mais oxidação e menos substituição do que a cloração de polpa que não sofreu uma deslignificação com oxigênio, e há maior conversão do material organoclorado em cloro inorgânico (i.e. Cl^-) durante a extração oxidativa do que durante a extração sem oxigênio.

Recentemente, SJOBLM e HARDMEIER (1988) demonstraram que o aumento da temperatura na extração oxidativa, de 60 para 75 - 90°C, pode resultar a redução substancial da quantidade de material organoclorado no efluente. A maior deslignificação conseguida na extração "a quente" permite uma redução maior da dosagem de cloro molecular aplicada no pré-branqueamento. Os autores recomendam que o tempo de reação com oxigênio à temperatura mais alta não ultrapasse 30 min, para evitar perdas de viscosidade da polpa.

LACHENAL et alii (1986) relataram os efeitos aditivos, em termos de economia de ClO_2 no branqueamento final, associados ao uso de peróxido de hidrogênio e oxigênio juntos na extração oxidativa. SJOBLM e HARDMEIER (1988) observaram que, dependendo dos custos de energia, pode ser economicamente mais interessante realizar a extração oxidativa a 75°C com H_2O_2 , do que realizá-la a 90°C sem H_2O_2 . Porém, SUSS et alii (1989a) concluíram que, em termos de economia, é melhor aumentar a temperatura da extração do que adicionar H_2O_2 , porque o potencial máximo dos dois reagentes se manifesta quando se separa os tratamentos.

2.4.5. Branqueamento em Sequências Totalmente Livres de Cloro

Mesmo quando se usa apenas ClO_2 , eliminando o Cl_2 do branqueamento, ainda ocorre a formação de AOX no efluente e na polpa branqueada (BASTA et alii, 1989; Ni et alii, 1991). Para eliminar completamente a formação de AOX, é necessário fazer o branqueamento em seqüências totalmente livres de reagentes à base de cloro ("total chlorine free bleaching"). LIMA et alii (1990) realizaram o branqueamento de polpa kraft de eucalipto deslignificada com oxigênio até 80% ISO, por uma seqüência que incluiu um tratamento ácido para eliminar metais de transição, uma extração oxidativa reforçada com peróxido e branqueamento final com H_2O_2 . A polpa branqueada apresentava propriedades de resistência inferiores à polpa branqueada convencionalmente (com Cl_2/ClO_2). MACAS et alii (1991) demonstraram que a combinação de deslignificação intensiva com oxigênio foi importante para branquear polpa kraft de fibra longa com boas propriedades físico-mecânicas, até 90% ISO, em seqüências sem reagentes à base de cloro. As seqüências incluíram pré-tratamento da polpa com agentes quelantes, deslignificação com oxigênio em dois estádios, e branqueamento final com ozônio e peróxido de hidrogênio. Polpas kraft convencionais de fibra longa e curta foram branqueadas até 83-86% ISO, por uma seqüência contendo um pré-branqueamento com ácido peroxifórmico para ativar a lignina, seguido por tratamentos com peróxido de hidrogênio em meio alcalino sozinho ou em combinação com oxigênio (POPPIUS-LEVLIN et alii, 1991). A incorporação de um estádio de ozônio elevou a alvura das duas polpas até 90% ISO e as propriedades de resistência foram semelhantes às de polpa branqueada por uma seqüência mais tradicional.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. *Material*

Foram usados quatro tipos de polpa kraft de eucalipto (Quadro 1). A amostra A foi uma polpa kraft convencional deslignificada com oxigênio à média consistência (MCCOD), em laboratório. As amostras B e D foram polpas kraft convencionais não-branqueadas, obtidas de fábricas nacionais. A amostra C foi preparada em laboratório por simulação do processo de cozimento contínuo modificado (MCC).

A amostra A foi utilizada somente em estudos preliminares. As amostras B e C foram utilizadas para os estudos de branqueamento com as várias seqüências, e a amostra D foi utilizada para produzir efluentes em quantidades suficientes para estudos de tratabilidade por meios biológicos aeróbicos.

Foram utilizados reagentes químicos p.a., exceto o dióxido de cloro, que foi preparado em laboratório, livre de cloro molecular, a partir de clorito de sódio, e os agentes quelantes (DTPA e Albristab), que foram produtos comerciais.

QUADRO 1 - Características das Polpas

Amostra	Tipo de Polpa	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
A	MCOD	9,1	22,1	52,4
B	Convencional	17,0	34,6	35,4
C	MCC	13,3	52,2	43,0
D	Convencional	17,8	45,9	34,8

3.2. Métodos

3.2.1. Preparo da Polpa pelo Cozimento Contínuo Modificado (MCC)

Simulou-se o cozimento contínuo modificado (MCC), utilizando um digestor de laboratório M&K, após ter ligado seus dois vasos independentes a um vaso de pressão com capacidade de 1 l. As condições de cozimento foram: álcali efetivo = 11,9%, sulfidez = 41%, licor/madeira = 4,5/1, temperatura máxima = 170°C, tempo até temperatura máxima = 85 min, tempo a temperatura máxima = 40 min. Injetou-se a carga de álcali gradativamente ao digestor, da seguinte maneira: carga inicial de 47% da carga do álcali efetivo preestabelecida, mais três injeções individuais de 11,7%, após 20, 40 e 60 min de reação. Quando a temperatura alcançou 170°C, descarregou-se o licor de cozimento do digestor e substituiu-se esse licor por um licor fresco, a 170°C, contendo uma carga de álcali equivalente ao álcali residual do licor descarregado, mais os 17,9% da carga do álcali efetivo necessários para complementar a carga de álcali efetivo estabelecida no início.

3.2.2. Deslignificação e Extração com Oxigênio

A deslignificação com oxigênio (O) e a extração oxidativa [(E+O) e (E+O+P)] foram efetuadas em duplicata, numa autoclave rotativa aquecida eletricamente. A autoclave

possui quatro reatores de aço inox, com capacidade de 2 l cada, dotados de manômetro e válvulas de carregamento com engate rápido e de degaseificação. Um dos reatores é dotado também de um termômetro, que serve para monitorar a temperatura de reação de todos os quatro. Utilizou-se o equivalente a 150g de polpa a.s. nos estádios de deslignificação com oxigênio e 50 g de polpa a.s. nos estádios de extração oxidativa, para manter a dosagem de oxigênio constante num determinado estádio, por uma determinada pressão aplicada. Após adicionar o álcali e ajustar a consistência da polpa pela adição de água, massageou-se a amostra vigorosamente por 2 min e mediu-se, então, o pH inicial da mistura. Quando se trabalhou com aditivos, esses foram completamente misturados à polpa antes de se adicionar o álcali. Transferiu-se a amostra ao reator, que foi purgado com nitrogênio e aquecido até a temperatura de reação. Atingida essa temperatura, descarregou-se o nitrogênio e injetou-se oxigênio ou oxigênio e nitrogênio para se atingir a carga de oxigênio e a pressão de reação desejadas. Começou-se a contagem do tempo de reação a partir desse momento. No caso da extração oxidativa, o oxigênio foi descarregado após 15 min, e a reação completada dentro do reator até chegar ao tempo total de reação de 75 min. As condições gerais utilizadas nos estádios O e $(E+O)/(E+O+P)$ estão apresentadas no Quadro 2. As polpas foram lavadas exaustivamente após a deslignificação e extração oxidativa, e amostras de polpa foram separadas para análise do número kappa e viscosidade.

3.2.3. Outros Estádios de Branqueamento

Os tratamentos com dióxido de cloro (D100 e D), sulfito de sódio/DTPA (A) e peróxido de hidrogênio em meio ácido (aP) e alcalino (P) foram realizados em duplicata, em sacos de polietileno, em banho-maria, com aquecimento a vapor, nas condições apresentadas no Quadro 2. Nesses tratamentos, adicionaram-se os reagentes e a água necessária para ajustar a consistência da polpa, massageou-se a mistura vigorosamente durante 2 min, mediu-se o pH inicial e

QUADRO 2 - Condições Gerais de Branqueamento

Condições	Estádios de Branqueamento ¹									
	0	D100	aP	A	(E+O)/(E+O+P)	D	P	D ²	E ²	D ²
Consistência, %	12	10	10	4	10	10	10	10	10	10
Pressão de O ₂ , MPa	0,4	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-
ClO ₂ , %	-	FK ³	-	-	-	1,0	-	2,8	-	1,5
Na ₂ SO ₃ /DTPA, %/%	-	-	-	2/0,2	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , %	-	-	1,0	-	0/0,5	-	0,5;1;1,5	-	-	-
NaOH, %	1,5-3	-	-	-	1,7	-	var.	-	0,5	-
H ₂ SO ₄ , %	-	1,5	1,1	-	-	-	-	-	-	-
Temperatura, °C	100/120	70	70	90	65 ² /90	70	70,80,90	70	70	70
Tempo de Reação, min	60	60	60	60	(15+60) ⁴	180	var.	180	120	180
pH Final	10-12	2,5-3	2,5-3	5-5,5	10-11,5	3,5-4	var.	3,5	11	4,5

¹ D100 = Primeiro estágio com 100% dióxido de cloro; aP = tratamento com peróxido ácido.

A = Tratamento com sulfito/DTPA.

² Estádios da sequência controle, D(E+O)DED, sem deslignificação com O₂.

³ FK = Fator Kappa = 0,22;

⁴ 15 min com O₂ + 60 min sem O₂.

colocou-se a amostra em banho-maria. O pH final ideal para cada estágio foi obtido pela adição de quantidades previamente determinadas de hidróxido de sódio ou de ácido sulfúrico à polpa no início do tratamento. A contagem do tempo de reação começou no momento em que se adicionaram os reagentes à polpa. Trabalhou-se com um fator kappa (% cloro ativo/nokappa da polpa não-branqueada) igual a 0,22, com base em informações de literatura (ASPLUND e GERMGARD, 1991). Após cada estágio de uma sequência, retiraram-se alíquotas do licor residual para análise de pH final, de consumo de reagentes e de carga poluente e então lavou-se a polpa com um excesso de água. Após o último estágio de uma sequência de branqueamento, as amostras de polpa foram tratadas com uma solução de sulfito de sódio 0,8 M a um pH de aproximadamente 2,5 e uma consistência de 2%, por 10 min, à temperatura ambiente. As amostras foram então lavadas com água em excesso e o pH ajustado para 5,5 a 5,6 pela adição

de hidróxido de sódio. Foram preparadas folhas manuais, para medição de alvura e viscosidade a partir da polpa neutralizada.

3.2.4. Análises da Polpa

Determinaram-se o número kappa, a viscosidade, a alvura, o número de cor posterior (NCP) e algumas propriedades físico-mecânicas das polpas, de acordo com os procedimentos da Tappi (TAPPI, 1988). A viscosidade de amostras de polpa não-branqueada foi avaliada na holocelulose da amostra, preparada por tratamento da polpa com clorito de sódio em pH 4, a 75°C, por 30 min.

A seletividade da deslignificação com oxigênio foi calculada pela equação:

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Redução percentual do número kappa}}{\text{Redução percentual da viscosidade}} \quad [8]$$

Mediu-se a alvura em folhas manuais, após acondicionamento à frente de um ventilador por 12 a 24 h, usando um fotômetro Elrepho modelo 19-987 da Carl Zeiss. Mediu-se a alvura revertida em folhas manuais após acondicionamento por 4 h, a 20°C, e 65% de umidade relativa e envelhecimento por aquecimento, a 105°C, durante 18 h.

As propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas foram avaliadas após moagem em um moinho PFI, em três níveis de refino, obtidos a 0, 7500 e 15000 revoluções de moagem.

O teor de cloro orgânico e inorgânico na polpa foi quantificado pelo método descrito por REEVE e WEISHAR (1990b).

3.2.5. Análises dos Efluentes

Juntaram-se alíquotas de igual volume dos licores residuais de cada estágio, exceto do estágio O, de uma mesma sequência de branqueamento, para preparar o efluente combinado de cada sequência. Os efluentes foram mantidos a

4°C e pH 2, até serem analisados. A acidificação até pH 2 foi efetuada com ácido nítrico. Todas as análises dos efluentes foram feitas dentro de um mês depois da coleta das alíquotas.

A demanda química de oxigênio (DQO), a demanda bioquímica de oxigênio em cinco dias (DBO₅) e a cor dos efluentes combinados foram medidas de acordo com os métodos da CPPA (1986). Para preparar uma semente biológica adaptada aos efluentes de branqueamento para análise da DBO₅, seguiu-se o método descrito pela APHA (1975): 400 ml de esterco suíno, a 22% sólidos totais (obtidos da pocilga da Universidade Federal de Viçosa, UFV), foram diluídos para 6 l com água da represa do Campus da UFV. Um litro dessa mistura foi adicionado a 5 l de água, e a nova solução aerada com ar comprimido continuamente. Nos segundo e terceiro dias, a aeração foi interrompida por 30 min, para que os sólidos se decantassem. Um litro do sobrenadante foi removido e repostado por 500 ml de efluente de branqueamento neutralizado (uma mistura de efluentes de branqueamento de polpa kraft de eucalipto obtida de estudos efetuados no Laboratório de Celulose e Papel da UFV) e 500 ml da mistura diluída de esterco suíno. Da mesma maneira, do quarto dia em diante, fez-se a reposição do litro de sobrenadante com 750 ml do efluente neutralizado e 250 ml do esterco diluído. Utilizou-se a semente adaptada a partir do sexto dia de aeração. A utilização de uma mistura de efluentes de branqueamento na adaptação da semente visava eliminar a variabilidade de degradação dos efluentes gerados, neste estudo, pelos microrganismos contidos na semente adaptada. Usou-se uma solução de glucose 0,9 mM e ácido sulfâmico 2 mM como controle de viabilidade da semente, conforme recomenda a APHA (1975). Aceitaram-se resultados de ensaios em que a análise da solução controle acusou uma DBO₅ de 220 mg/l ± 30 mg/l.

Estimou-se o teor de AOX dos efluentes da maioria das seqüências de branqueamento avaliadas pela equação proposta por EARL e REEVE (1989):

$$\text{AOX} = 0,1(0,526 \times \text{ClO}_2)$$

em que ClO_2 está expresso em kg/tonelada de polpa a.s.. Para o efluente de algumas seqüências escolhidas, o teor de AOX foi medido pelo método SCAN (1989), em que o cloro orgânico foi adsorvido em carvão ativado, o carvão ativado queimado e os íons cloreto resultantes quantificados por titulação colométrica num aparelho da Euroglas.

Para a realização do estudo de tratabilidade dos efluentes por métodos biológicos aeróbicos, seguiu-se o método descrito por ECKENFELDER e FORD (1970). Juntaram-se 4500 ml de efluente combinado neutralizado puro (100%) e diluído 1:2 (50%) e 1:5 (20%) com água destilada e 500 ml de semente biológica adaptada a efluentes de branqueamento, conforme descrito anteriormente, em baldes de 10 l. O teor médio de sólidos voláteis da mistura variou de 1150 a 1320 mg/l. Fez-se a aeração com ar comprimido, num fluxo suficiente para manter o conteúdo do balde em agitação completa e constante. Após 0, 2, 4, 8, 12 e 24 h, interrompeu-se a aeração, para permitir a decantação dos sólidos, e alíquotas de 50 ml do sobrenadante foram retiradas para a análise da DQO. Calculou-se a remoção de DQO ao decorrer do tratamento, a partir do seu valor inicial.

Mediu-se o teor de molibdênio no efluente e na polpa, por absorção atômica a 303,3 nm, em um espectrofotômetro Carl Zeiss AAS3, após mineralização das amostras por via úmida, de acordo com a norma CPPA (1986).

3.2.6. Custos Relativos das Seqüências

Uma comparação dos custos dos reagentes de cada seqüência de branqueamento otimizada foi feita utilizando os preços apresentados no Quadro 3, obtidos com base em informações da literatura. Os custos foram normalizados, estabelecendo-se um valor de 100 para o custo da seqüência OD(E+O)D para a polpa MCC. Foram levados em consideração todos os reagentes, exceto o etanol (utilizado como protetor de viscosidade na deslignificação com oxigênio), que teria de ser recuperado para tornar seu uso economicamente viável. Calculou-se a quantidade de reagentes como aquela

QUADRO 3 - Preços de Reagentes de Branqueamento Utilizados na Análise de Custo

Reagente	US\$/kg
ClO_2^1	0,50
H_2O_2	1,10
O_2	0,10
NaOH	0,30
H_2SO_4	0,10
N_5DTPA	1,40
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,00
Na_2SO_3	0,60

¹ Calculado como cloro ativo.

dosada (inclusive o álcali ou ácido necessário para ajuste de pH), uma vez que não se previa nenhuma recuperação dos licores residuais de branqueamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No desenvolvimento de seqüências de branqueamento livres de cloro molecular para produzir polpa branqueada com alvura de 90% ISO e viscosidade acima de 13,5 cP, foram realizados estudos de otimização das condições de cada estágio das seqüências avaliadas. Os estudos de otimização não foram realizados com base em análises fatoriais, mas por um processo de otimização passo a passo, em que foram estudadas somente as variáveis mais importantes de cada estágio, separadamente. Amostras de polpa dos dois tipos, kraft convencional e MCC, produzidas sob as condições ótimas estabelecidas para o primeiro estágio, foram utilizadas na otimização das condições do estágio seguinte, e assim adiante, até chegar ao final da seqüência de branqueamento. Estudos de otimização foram realizados para os estágios de deslignificação com oxigênio, tratamento de ativação da lignina após a deslignificação, extração oxidativa e branqueamento final com peróxido de hidrogênio.

4.1. *Deslignificação com Oxigênio*

4.1.1. *Efeito da Temperatura*

O primeiro passo no desenvolvimento de novas seqüências de branqueamento foi a otimização do estágio de

deslignificação com oxigênio, para o qual foi estabelecida a meta de $50 \pm 1\%$ de eficiência de deslignificação. Em primeiro lugar, foi avaliado o efeito da temperatura de reação na eficiência da deslignificação com oxigênio. A carga de álcali foi otimizada variando-se a carga de NaOH aplicada de 1,5 a 3%, nas duas temperaturas avaliadas, 100 e 120°C.

Os resultados médios da deslignificação com oxigênio a 100 e 120°C, em quatro níveis de álcali, estão apresentados no Quadro 4 para a polpa kraft convencional (Amostra B) e no Quadro 5 para a polpa MCC (Amostra C). Os resultados experimentais deste estudo se encontram nos Quadros 1A e 2A, do Apêndice A, para a polpa kraft convencional e MCC, respectivamente.

O aumento da temperatura de 100 para 120°C resultou aumento da alvura e redução da viscosidade e do número kappa das polpas kraft convencional e MCC. Pelos resultados apresentados nos Quadros 4 e 5, observa-se que a meta de $50 \pm 1\%$ de deslignificação só foi atingida quando a deslignificação com oxigênio foi realizada a 120°C e portanto a deslignificação com oxigênio a 100°C foi considerada inadequada.

A maior seletividade de deslignificação na reação realizada a 120°C foi obtida a uma dosagem de 2% NaOH para a polpa kraft convencional e a 1,5% NaOH para a polpa MCC. Essas dosagens de NaOH levaram a graus de deslignificação semelhantes, 49,4% para a polpa kraft convencional e 49,6% para a polpa MCC. A deslignificação da polpa MCC consumiu menos álcali devido, provavelmente, ao seu menor teor inicial de lignina residual e, talvez, à maior solubilidade de sua lignina comparada à da polpa kraft convencional. Tem sido demonstrado que a lignina da polpa MCC é mais rica em grupos fenólicos livres, devido à maior quebra de ligações alquil-aril-éter durante o cozimento o que a torna mais solúvel (GELLERSTEDT, 1991).

QUADRO 4 - Efeito da Temperatura e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa Kraft Convencional (Amostra B)

Temperatura °C	NaOH Aplicado (%)	pH Final	NaOH Consumido (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Redução do Nº Kappa (%)	Redução da Viscosidade (%)	Seletividade
100	1,5	9,87	1,08	11,6	23,4	49,1	31,8	32,3	0,98
	2,0	10,14	1,32	10,4	22,0	50,4	38,5	36,4	1,06
	2,5	11,30	1,40	9,9	19,0	50,8	42,1	45,1	0,93
	3,0	11,40	1,55	9,9	17,4	51,0	41,8	49,7	0,84
120	1,5	9,70	1,18	9,7	19,8	50,8	42,9	42,7	1,00
	2,0	9,77	1,60	8,6	18,3	52,5	49,4	47,1	1,05
	2,5	9,84	1,97	8,2	15,7	54,4	51,5	54,6	0,94
	3,0	9,98	2,37	7,7	13,7	54,5	54,7	60,4	0,91

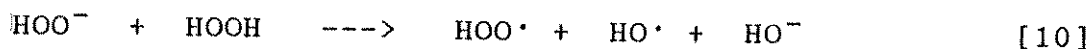
QUADRO 5 - Efeito da Temperatura e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa MCC (Amostra C)

Temperatura (°C)	NaOH Aplicado (%)	pH Final	NaOH Consumido (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Redução do Nº Kappa (%)	Redução da Viscosidade (%)	Seletividade
100	1,5	11,62	1,14	7,4	38,0	57,4	44,4	27,2	1,63
	2,0	12,39	1,26	7,3	29,8	58,4	45,1	42,9	1,05
	2,5	12,36	1,44	7,1	26,2	60,0	46,6	49,2	0,98
	3,0	12,63	1,49	7,0	23,8	61,0	47,4	54,4	0,87
120	1,5	10,11	1,32	6,7	29,8	61,7	49,6	42,9	1,16
	2,0	10,54	1,65	6,4	23,1	64,1	51,9	55,8	0,93
	2,5	11,10	2,04	6,3	19,7	65,3	52,6	62,3	0,84
	3,0	11,53	2,38	6,2	15,1	66,9	53,4	71,1	0,75

COOK et alii (1990) têm afirmado que a deslignificação com oxigênio após cozimento modificado não se justifica para polpas de folhosas, devido à pequena redução adicional do número kappa que se obtém a um custo de capital muito elevado. Neste estudo, porém, a polpa MCC mostrou-se tão reativa quanto a polpa kraft convencional durante a deslignificação com O_2 , sendo possível alcançar a meta de $50 \pm 1\%$ de deslignificação para os dois tipos de polpa. Este resultado está em desacordo com a afirmativa de COOK et alii (1990), e sugere que a combinação de cozimento modificado e deslignificação com O_2 pode ser uma alternativa interessante para o branqueamento de polpa de eucalipto.

4.1.2. Efeito de Aditivos

GRATZL (1990) tem relatado que a deslignificação com O_2 realizada acima de 110 a $120^\circ C$ pode resultar a perda significativa de viscosidade, devido à desproporção de hidroperóxidos (formados pela reação entre o oxigênio e a lignina), que leva à formação de radicais livres (eq. 12). Esses radicais livres e, em particular, o radical hidroxil ($HO^\bullet$) causam clivagem das cadeias de celulose.



De fato, esse efeito prejudicial da temperatura na viscosidade foi observado nas polpas kraft convencional e MCC deslignificadas com O_2 a $120^\circ C$. Portanto, investigou-se o uso de aditivos, visando melhorar a seletividade do processo a $120^\circ C$.

4.1.2.1. Polpa Kraft Convencional (Amostra B)

A polpa kraft convencional deslignificada com oxigênio a $120^\circ C$, sob as condições que levaram à maior seletividade (2% NaOH), apresentava uma viscosidade de 18,3 cP, que foi considerada baixa para produzir uma polpa totalmente branqueada com valor de viscosidade aceitável.

Conseqüentemente, foram avaliados alguns aditivos (magnésio, metanol, etanol, peróxido de hidrogênio e Albristab) para estabilizar os carboidratos durante a deslignificação com oxigênio a 120°C, em níveis de álcali de 1,5-3%. Os aditivos escolhidos têm sido sugeridos na literatura como potencialmente benéficos ou possuem características semelhantes a aditivos já propostos. O Albristab é um produto proprietário à base de sal parcial de ácido aminopolifosfônico.

Os resultados médios da deslignificação com oxigênio a 120°C da polpa kraft convencional na presença dos diferentes aditivos estão apresentados no Quadro 6. Os resultados experimentais deste estudo encontram-se no Quadro 3A, do Apêndice A.

Dos aditivos avaliados, as combinações metanol+Mg e etanol+Mg tiveram o efeito mais positivo na seletividade do processo. Na reação realizada na presença de etanol+Mg, porém, a meta de 50±1% de deslignificação não foi alcançada. De fato, quando se trata de Mg, a meta de deslignificação preestabelecida só foi atingida pela combinação metanol+Mg, embora o Mg sozinho ou em combinação com outros aditivos, tivesse um efeito positivo na seletividade. O aumento da seletividade de deslignificação na presença de Mg já foi demonstrado para uma outra polpa kraft de eucalipto deslignificada com oxigênio a 100°C (COLODETTE et alii, 1990). O fato do Mg, adicionado sozinho ou em combinação com etanol ou peróxido de hidrogênio, ter retardado a deslignificação, neste estudo, pode ser atribuído à falta de álcali durante a reação (DILLNER et alii, 1990). É possível que na presença de Mg uma parte do NaOH fosse consumida na formação de $Mg(OH)_2$, restando menos álcali para a deslignificação.

O etanol e o metanol sozinhos também tiveram efeito positivo na seletividade do processo. Acredita-se que o papel do solvente durante o tratamento de polpa em meio alcalino é de agir ou na supressão da formação de radicais livres (PATT et alii, 1991) ou no aumento da solubilidade da lignina (SARKANEN, 1990). Neste estudo, uma maior solubilização da lignina (menor número kappa), comparada com

QUADRO 6 - Efeito de Aditivos e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa Kraft Convencional (Amostra B)

Aditivo (mM) (% p/p)	NaOH Aplicado (%)	pH Dinal	NaOH Consumido (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvara (XISO)	Redução do Nº Kappa (%)	Redução da Viscosidade (%)	Seletividade
Nenhum	1,5	9,70	1,18	9,7	19,8	50,8	42,9	42,7	1,00
	2,0	9,77	1,60	8,6	18,3	52,5	49,4	47,1	1,05
	2,5	9,84	1,97	8,2	15,7	54,4	51,5	54,6	0,94
	3,0	9,98	2,37	7,7	13,7	54,5	54,7	60,4	0,91
Mg (5,6) (0,1)	1,5	9,70	1,20	10,3	23,4	48,6	39,4	32,4	1,22
	2,0	9,84	1,62	9,6	20,7	51,0	43,5	40,2	1,08
	2,5	9,92	1,94	9,2	19,3	52,4	45,9	44,2	1,04
	3,0	10,04	2,28	8,8	18,6	54,2	48,2	46,2	1,04
Metanol (4120) (96,6)	1,5	9,79	1,22	9,0	24,0	56,4	47,1	30,6	1,54
	2,0	9,91	1,60	8,6	19,9	57,7	49,4	42,5	1,16
	2,5	10,00	2,03	8,4	18,3	59,3	50,6	47,1	1,07
	3,0	10,08	2,33	8,2	16,4	60,2	51,8	52,6	0,98
Metanol/Mg (4120/5,6) (96,6/0,1)	1,5	9,82	1,24	9,8	28,6	52,5	42,4	17,3	2,45
	2,0	9,90	1,60	9,1	25,8	54,2	46,5	25,4	1,83
	2,5	10,05	2,02	8,8	25,4	55,3	48,2	26,6	1,81
	3,0	10,18	2,30	8,2	23,5	57,2	51,8	32,1	1,61
Etanol (2860) (96,4)	1,5	9,86	1,22	8,8	23,1	56,2	48,2	33,2	1,45
	2,0	9,94	1,58	8,4	22,0	57,5	50,6	36,4	1,39
	2,5	9,97	2,04	7,8	18,9	58,7	54,1	45,4	1,19
	3,0	10,15	2,32	7,4	16,2	59,4	56,5	53,2	1,06
Etanol/Mg (2860/5,6) (96,4/0,1)	1,5	9,99	1,24	9,7	27,3	50,4	42,9	21,1	2,03
	2,0	10,06	1,58	9,0	25,9	52,8	47,1	25,1	1,88
	2,5	10,07	1,99	9,0	25,8	53,8	47,1	25,4	1,85
	3,0	10,24	2,31	8,8	23,2	55,5	48,2	32,3	1,49
H ₂ O ₂ (20) (0,5)	1,5	9,70	1,26	9,3	18,2	55,2	45,3	47,4	0,96
	2,0	9,80	1,59	9,2	16,2	56,3	45,9	53,2	0,86
	2,5	9,90	2,10	8,4	13,5	57,4	50,6	61,0	0,83
	3,0	9,94	2,46	8,4	12,1	58,2	50,6	65,0	0,78
H ₂ O ₂ /Mg (20/5,6) (0,5/0,1)	1,5	9,78	1,29	10,3	23,6	51,0	39,4	31,8	1,24
	2,0	9,89	1,68	9,6	19,6	52,9	43,5	43,4	1,00
	2,5	9,93	2,04	9,4	19,6	53,4	44,7	43,4	1,03
	3,0	9,94	2,42	9,2	17,5	55,9	45,9	49,4	0,93
Albristab HP (0,5)*	1,5	9,43	1,22	10,8	22,7	53,1	36,5	34,4	1,06
	2,0	9,52	1,58	9,6	19,3	55,4	43,5	44,2	0,98
	2,5	9,60	1,92	9,2	16,7	56,0	45,9	51,5	0,89
	3,0	10,10	2,39	9,0	14,7	57,4	47,1	57,5	0,82

* Albristab HP: densidade 1,4 g/ml a 20°C.

o tratamento sem aditivo, só foi observada na presença de etanol. Tanto o etanol quanto o metanol, quando aplicados sozinhos, mostraram menor efeito na seletividade que suas respectivas combinações com o Mg. O efeito mais positivo da combinação metanol+Mg na seletividade, comparado com o metanol ou Mg sozinhos, já foi observado num outro estudo sobre o uso de aditivos na deslignificação (KORDSACHIA e PATT, 1988).

O peróxido de hidrogênio exibiu a pior seletividade com a polpa kraft convencional utilizada neste estudo. Sua combinação com o Mg melhorou a seletividade, mas nesse caso a meta de $50 \pm 1\%$ de deslignificação não foi atingida, conforme discutido anteriormente. O resultado negativo obtido com peróxido de hidrogênio também foi observado por outros autores (COLODETTE et alii, 1990) e contrasta com o trabalho de PARTHASARATHY et alii (1990) e KLEIN et alii (1990), que propuseram usar o peróxido como aditivo para melhorar a seletividade na deslignificação com O_2 em dois estádios. O efeito maléfico do peróxido sobre a viscosidade, observado neste estudo se deveu, provavelmente, à elevada temperatura do estádio ($120^\circ C$), que acelerou a decomposição do peróxido, gerando radicais livres deletérios aos carboidratos da polpa.

O Albristab também demonstrou efeito negativo na seletividade. É interessante notar que a maior alvura atingida na presença do Albristab, 57,4% ISO, a 3% NaOH, só foi inferior às alvuras atingidas na presença de metanol, etanol e H_2O_2 , todos a 3% NaOH. Ao contrário do caso dos solventes e peróxido, porém, a maior alvura observada quando a reação foi efetuada na presença de Albristab não foi acompanhada de uma correspondente maior deslignificação. Albristab é um agente quelante poliaminofosfonado, que aparentemente imobiliza os metais que catalisam a decomposição dos hidroperóxidos gerados durante a deslignificação com oxigênio, os quais são responsáveis pela maior parte do branqueamento durante o processo (GIERER e IMSGARD, 1980).

Para uma deslignificação de $50 \pm 1\%$ da polpa kraft convencional, a maior seletividade foi obtida pela

combinação metanol+Mg a 3% NaOH, seguido por etanol a 2% NaOH, metanol a 3% NaOH e H_2O_2 a 2,5% NaOH. Nos dois últimos casos, a seletividade foi inferior à da reação realizada a 2% NaOH na ausência de aditivos. A adição de etanol aumentou em 25% a seletividade da deslignificação com oxigênio da polpa kraft convencional, realizada a 120°C e 2% NaOH. A maior seletividade na presença de metanol+Mg do que na presença de etanol só foi obtida ao custo de uma maior carga de álcali. O uso de etanol foi considerado interessante pela sua eficiência, a uma carga de álcali mais baixa do que dos demais aditivos. Portanto, a polpa produzida na deslignificação com O_2 na presença de etanol, a 120°C e 2% NaOH, foi usada nos estudos de branqueamento subsequentes. Obviamente, seria necessário otimizar a dosagem de etanol, uma vez que a quantidade utilizada neste estudo foi muito alta (2,86 M, correspondente a um sexto do volume do licor), o que demandaria um sistema de recuperação para tornar o processo economicamente viável. Uma das vantagens de usar um solvente com baixo ponto de ebulição no tratamento de polpa é a facilidade de recuperá-lo (SARKANEN, 1990). A recuperação do etanol poderia ser feita de uma maneira semelhante à do metanol no processo Organosolv, em que se recupera mais de 90% do solvente.

4.1.2.2. Polpa MCC (Amostra C)

Embora tenha sido obtido um valor de viscosidade aceitável após a deslignificação com oxigênio da polpa MCC a 120°C, investigou-se o uso da combinação metanol+Mg, que demonstrou ser o mais eficiente aditivo no estudo com a polpa kraft convencional. Também avaliou-se o efeito de metanol e Mg sozinhos. Os resultados médios apresentados no Quadro 7 demonstram que a combinação metanol+Mg melhorou consideravelmente a seletividade, mas os benefícios foram menores em números kappa mais baixos. Para uma eficiência de deslignificação de $50 \pm 1\%$, o metanol e o Mg sozinhos apresentaram seletividades inferiores à do processo na ausência de aditivos realizado a 120°C e 1,5% NaOH. Os resultados experimentais deste estudo estão apresentados no

QUADRO 7 - Efeito de Aditivos e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa MCC (Amostra C)

Aditivo (mM) (% p/p)	NaOH Aplicado (%)	pH Dinal	NaOH Consumido (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Redução do Nº Kappa (%)	Redução da Viscosidade (%)	Seletividade
Nenhum	1,5	10,11	1,32	6,7	29,8	61,7	49,6	42,9	1,16
	2,0	10,54	1,65	6,4	23,1	64,1	51,9	55,8	0,93
	2,5	11,10	2,04	6,3	19,7	65,3	52,6	62,3	0,84
	3,0	11,53	2,38	6,2	15,1	66,9	53,4	71,1	0,75
Mg (5,6) (0,1)	1,5	9,59	1,45	8,0	38,4	58,4	39,8	26,4	1,51
	2,0	9,92	1,53	7,1	30,9	61,6	46,6	40,8	1,14
	2,5	10,31	2,00	6,7	25,5	64,2	49,6	51,1	0,97
	3,0	10,96	2,35	6,6	21,8	65,6	50,4	58,2	0,87
MeOH (4120) (96,6)	1,5	10,04	1,32	6,8	31,7	64,4	48,9	39,3	1,24
	2,0	10,72	1,65	6,7	26,6	64,2	49,6	49,0	1,01
	2,5	11,06	1,99	6,6	22,4	65,4	50,4	57,1	0,88
	3,0	11,74	1,91	6,5	21,8	66,6	51,1	58,2	0,88
MeOH/Mg (4120) (96,6/0,1)	1,5	9,81	1,36	7,2	41,5	59,5	45,9	20,5	2,24
	2,0	10,32	1,68	7,0	35,4	63,2	47,4	32,2	1,47
	2,5	11,04	1,96	6,6	34,2	64,6	50,4	34,5	1,46
	3,0	11,43	1,62	6,4	27,8	66,3	51,9	46,6	1,11

Quadro 4A, do Apêndice A. Embora houvesse um ganho de seletividade advindo do uso da combinação metanol+Mg, esse foi considerado supérfluo para a polpa MCC avaliada, devido ao alto valor inicial de viscosidade desta polpa. De fato, uma das características mais importantes de polpa MCC é sua alta viscosidade inicial, o que faz com que este tipo de polpa seja muito adequado para a deslignificação com O₂ (DILLNER et alii, 1990). Sem aditivos, produziu-se uma polpa com viscosidade de 29,8 cP, valor muito aceitável para uma polpa deslignificada com oxigênio, a uma eficiência de deslignificação de 49,6%. Portanto, essa polpa foi usada nos estudos de branqueamento subseqüentes.

4.1.3. Efeito do Tempo de Reação

Antes de prosseguir com os estudos de branqueamento, julgou-se interessante avaliar o efeito do tempo de reação na deslignificação com O_2 , para verificar se a meta de $50 \pm 1\%$ de deslignificação poderia ser atingida em um tempo menor, o que resultaria uma economia de energia para o processo. O estudo foi feito com a polpa kraft convencional, utilizando as condições otimizadas, conforme discutidas anteriormente ($120^\circ C$, 2% NaOH, etanol 2,86 M). Pode-se verificar pelos resultados médios no Quadro 8 que foi necessário um tempo de reação de 60 min para alcançar o grau de deslignificação almejado nas condições utilizadas. Os resultados experimentais deste estudo estão apresentados no Quadro 5A, do Apêndice A.

QUADRO 8 - Efeito do Tempo de Reação na Deslignificação com Oxigênio de Polpa Kraft Convencional (Amostra B). Etanol (2,86 M) Utilizado como Protetor de Viscosidade

Tempo de Reação (min)	pH Final	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Redução do Nº Kappa (%)	Redução da Viscosidade (%)	Seletividade
30	9,97	9,6	23,2	52,8	43,5	33,0	1,32
45	9,93	9,2	22,5	54,3	45,9	35,0	1,31
60	9,87	8,4	22,0	57,5	50,6	36,4	1,39

4.2. Tratamentos de Ativação da Lignina

O tratamento de ativação da lignina com peróxido ácido após a deslignificação com O_2 é uma alternativa atraente, por não envolver compostos à base de cloro. Resultados iniciais (Quadro 9) indicam que o peróxido ácido não-catalisado produziu um ligeiro decréscimo do número kappa e um grande decréscimo da viscosidade da polpa, ambos medidos após (E+O). Resultados similares têm sido relatados

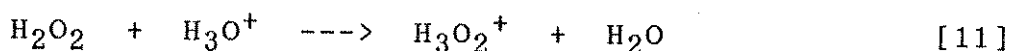
QUADRO 9 - Ativação da Lignina de Polpa Kraft Convencional (Amostra A) Deslignificada com Oxigênio, por ClO_2 ou Peróxido Ácido sem e com Catalisadores Metálicos

Tipo de Tratamento Ácido	Após o Tratamento Ácido ¹		Após $(\text{EtO})^2$					
	pH Final	H_2O_2 Consumido (%)	NO Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Redução do NO Kappa (%)	Redução da Viscosidade(%)	Seletividade
Nenhum	-	-	9,0	17,3	52,4	1,1	21,7	0,05
ClO_2	2,20	-	3,5	18,5	76,1	61,5	16,3	3,77
H_2O_2	2,70	0,07	8,3	17,6	58,3	8,8	20,4	0,43
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}$	2,83	0,37	5,4	19,2	60,6	40,7	13,1	3,11
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{W}$	2,83	0,19	6,8	20,5	58,5	25,3	7,2	3,51

¹ ClO_2 : 2% como cloro ativo; 10% consistência; 60 min; 70°C. Tratamento peróxido ácido: 0,5% H_2O_2 ; 3% consistência; 30 min; 80°C; catalisadores: Mo 10,4 mM, W 5,4 mM.

² Extração oxidativa: 1,7% NaOH; 0,3 MPa O_2 ; 10% consistência, 90°C, 15+60 min.

por outros pesquisadores (FOSSUM e MARKLUND, 1988) e podem ser atribuídos ao baixo consumo de peróxido observado sob as condições utilizadas neste estudo (80°C, pH 2,5, 30 min). O pequeno consumo de peróxido pode ser atribuído à protonação deficiente do peróxido no pH de reação utilizado. Por ser um ácido fraco, a protonação do H_2O_2 é difícil e o equilíbrio da reação [11] abaixo tende a se deslocar para a esquerda.



A concentração de peróxido teria que ser muito alta para obter a espécie protonada em solução aquosa, uma vez que a basicidade da água é 10^6 vezes maior do que a do peróxido de hidrogênio (GMELINS, 1966). De fato, tem sido demonstrado que a espécie HO^+ , formada pela clivagem heterolítica do peróxido de hidrogênio, não existe como íon independente em solução aquosa (SUNDMAN, 1988). O peróxido de hidrogênio sozinho não é um agente oxidante suficientemente forte para

oxidar o núcleo aromático da lignina residual (SPRINGER, 1990). Conseqüentemente, é necessário realizar a oxidação na presença de agentes que podem ativar a lignina ou catalisar a reação.

Na tentativa de aumentar a eletrofilicidade do oxigênio peroxídico, sais dos metais de transição molibdênio (Mo) e tungstênio (W) foram avaliados. Resultados iniciais (Quadro 9) mostram que ambos Mo e W aumentaram a seletividade, medida após (E+O), do tratamento de ativação da lignina pelo peróxido de hidrogênio, sendo o Mo superior em termos de deslignificação. Os metais cobre (Cu) e manganês (Mn) também foram avaliados, mas tiveram efeitos negativos sobre a seletividade (Quadro 6A, do Apêndice A). É importante ressaltar que, a despeito da eficiência de deslignificação do peróxido ácido catalisado por Mo, os resultados não foram tão bons quanto aqueles obtidos no tratamento efetuado com dióxido de cloro.

É interessante notar que, na ativação catalisada com Mo ou W, não se verificou um aumento de alvura correspondente à redução do número kappa após (E+O). Pode-se explicar isso pelo fato de que em meio ácido o peróxido funciona como agente de deslignificação, em vez de agente de branqueamento, contrastando com o que acontece em meio alcalino (ECKERT, 1982). O ataque eletrofílico ao anel aromático pelo peróxido ácido resulta a hidroxilação e a degradação da lignina, em vez da descoloração de grupos cromóforos.

Análogo ao que se tem proposto para a deslignificação com peróxido catalisado por tungstênio (ECKERT, 1982), especula-se que um complexo peroxi-molibdato, na razão 2:1, funciona como a espécie ativa na oxidação seletiva da lignina (Figura 2) (SUNDMAN, 1988). Deve-se mencionar que esses complexos de peroxi-metais são estruturalmente parecidos com os peroxiácidos orgânicos, cujo uso como agentes de deslignificação tem sido bem documentado (GIERER, 1982; POPPIUS et alii, 1989). Maiores detalhes sobre o papel de catalisadores no tratamento com peróxido ácido encontram-se num estudo compreensivo (SUNDMAN, 1988), em que foram estudados os mecanismos de reação conduzindo à

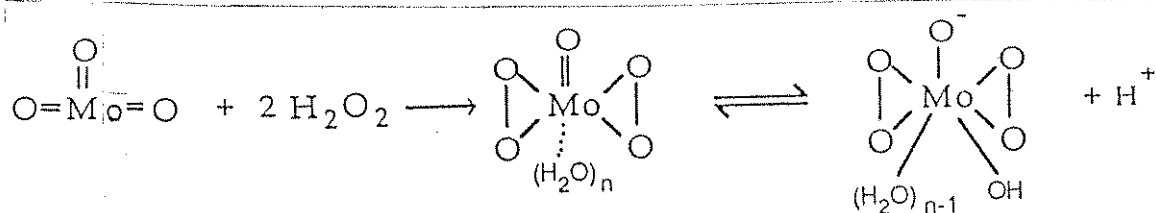


FIGURA 2 - Estrutura do Complexo Peroxi-Molibdato em Meio, Ácido Aquoso.

deslignificação no tratamento por peróxido ácido catalisado por Mo ou W, em compostos modelos representativos de lignina kraft e em lignina residual kraft liberada por enzimas.

Devido aos resultados promissores obtidos utilizando Mo como catalisador, investigou-se o uso desse metal mais detalhadamente. Os resultados médios apresentados no Quadro 10 demonstram o efeito da dosagem de Mo no número kappa e na viscosidade, nas dosagens de 0,5 e 1,0% de peróxido aplicado. Os resultados experimentais deste estudo encontram-se no Quadro 7A, do Apêndice A. Pode-se notar que a deslignificação e a seletividade após (E+O) aumentaram com o aumento da concentração de Mo até 1,2 mM, correspondente a 0,1% base polpa. Devido à importância de maximizar a deslignificação nos estádios iniciais de uma seqüência de branqueamento para chegar a altas alvuras nos estádios finais, escolheu-se o tratamento com 0,1% Mo e 1% de H_2O_2 para os estudos subseqüentes.

Como alternativa ao tratamento com peróxido ácido catalisado por Mo, que elimina o cloro mas introduz um metal pesado na polpa e no efluente, um tratamento com $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{DTPA}$ (A) também foi incluído neste trabalho para o pré-branqueamento, numa seqüência livre de cloro. Os resultados iniciais (Quadro 11) demonstram que a seletividade após (E+O) do tratamento com $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{DTPA}$ é inferior à do tratamento com ClO_2 ou com peróxido ácido catalisado por Mo (Quadro 9). A seletividade foi muito maior quando a reação com $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{DTPA}$ foi efetuada a 90°C do que à temperatura ambiente. O tratamento com $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{DTPA}$ não caracteriza propriamente uma ativação da lignina, mas foi proposto para preparar a polpa kraft para subseqüente branqueamento com

QUADRO 10 - Efeito das Cargas de Mo e de Peróxido na Ativação com Peróxido Ácido de Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Deslignificada com Oxigênio a 120°C e 2% NaOH sem Aditivos

Tipo de Tratamento Ácido	Tratamento Ácido ¹			Após (E+O) ²					
	Molibdênio Aplicado (mM/% p/p)	H ₂ O ₂ Aplicado (%)	H ₂ O ₂ Consumido (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Redução do Nº Kappa (%)	Redução da Viscosidade (%)	Seletividade
H ₂ SO ₄	-	-	-	9,0	16,8	53,6	3,2	8,2	0,39
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	-	0,5	0,165	8,8	9,8	56,4	5,4	46,4	0,12
	-	1,0	0,259	8,7	9,0	57,2	6,4	50,8	0,13
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /Mo	0,12/0,01	0,5	0,499	8,4	16,2	55,2	9,7	11,5	0,84
		1,0	0,862	7,8	14,0	57,6	16,1	23,5	0,69
	0,58/0,05	0,5	0,500	7,2	16,6	57,0	22,6	9,3	2,43
		1,0	0,845	6,2	15,4	58,2	33,3	15,8	2,11
	1,20/0,10	0,5	0,500	6,4	16,4	56,6	31,2	10,4	3,00
		1,0	1,000	5,0	17,0	56,8	46,2	7,1	6,51

¹ Tratamento ácido: H₂SO₄ (32,7 mM/74% p/p); 10% consistência; 60 min; 70°C.

² Extração oxidativa: 1,7% NaOH; 0,2 MPa O₂; 10% consistência; 90°C; 15+60 min.

QUADRO 11 - Efeito de Tratamentos¹ Ácido e de Quelação de Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Deslignificada com Oxigênio a 100°C e 2% NaOH sem Aditivos. Resultados após (E+O)²

Tipo de Tratamento Ácido	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Redução do Nº Kappa (%)	Redução da Viscosidade (%)	Seletividade
Nenhuma	10,3	19,4	53,2	1,0	11,8	0,08
H ₂ SO ₂	9,9	19,6	54,2	4,8	10,9	0,44
H ₂ SO ₂ /DTPA	10,0	18,1	54,1	3,8	17,7	0,21
H ₂ SO ₂ /DTPA/Sulfito (amb)	9,7	19,4	54,0	6,7	11,8	0,57
H ₂ SO ₂ /DTPA/Sulfito (90°C)	7,6	19,0	54,7	26,9	13,6	1,98

¹ Tratamento ácido: H₂SO₄ 32,7 mM/74% p/p; Na₂SO₃ 6,6 mM/2% p/p; DTPA 0,08 mM/0,2%; consistência 4%.

² Extração oxidativa: 1,7% NaOH; 0,2 MPa O₂; consistência 10%; 90°C; 15+60 min.

peróxido de hidrogênio (GELLERSTEDT e PETTERSON, 1982), por meio da remoção de metais de transição da polpa. O sulfito reduz e dissolve sulfetos e/ou hidróxidos insolúveis de metais de transição, gerados durante o cozimento kraft, e o DTPA complexa esses metais, que são subseqüentemente removidos da polpa por lavagem. Na ausência de DTPA, os metais permaneceriam quelados com estruturas de lignina e carboidratos.

4.3. Otimização da Extração Oxidativa (Estádios E+O e E+O+P)

Antes de prosseguir com o branqueamento da polpa, foi necessário determinar as condições ótimas aproximadas para a extração oxidativa com oxigênio (E+O), e a extração oxidativa com oxigênio e peróxido (E+O+P). Este estudo foi efetuado numa polpa previamente deslignificada com O_2 e ativado com D100. Os resultados médios apresentados no Quadro 12 demonstram que o aumento da temperatura de 65°C ("convencional") para 90°C ("quente") resultou redução do número kappa e aumento da alvura da polpa após (E+O). Os resultados experimentais deste estudo encontram-se nos Quadros 8A e 9A, do Apêndice A.

Os resultados no Quadro 12 demonstram que, após o branqueamento final DP ou PP, o tempo de reação exibiu pouco efeito sobre a alvura ou viscosidade da polpa, enquanto o aumento da temperatura resultou viscosidade menor e alvura mais elevada após DP, mas não após PP. Esse efeito diferenciado da temperatura na alvura final talvez seja devido à quantidade dos reagentes utilizados no branqueamento final. Se a quantidade de peróxido aplicado no branqueamento final PP foi suficiente para saturar todos os sítios de ataque reativos com peróxido na lignina residual, mesmo após a extração "convencional", a alvura final não deveria ser mesmo afetada pela temperatura. Por outro lado, se a quantidade de dióxido aplicada no branqueamento final DP não foi suficiente para saturar todos os sítios de ataque reativos com dióxido, então era de se esperar que a maior eficiência da extração "a quente", que reduziu o teor de

QUADRO 12 - Estudo do Efeito da Temperatura e do Tempo de Reação na Extração Oxidativa de uma Polpa Kraft Deslignificada com Oxigênio (Amostra A) e Ativada com Dióxido de Cloro (D100). Resultados após o Estádio (E+O)¹ e após o Branqueamento Final (DP ou PP)²

Condições no Estádio (E+O)			Após (E+O)			Após DP		Após PP	
Temperatura (°C)	H ₂ O ₂ Aplicado (%)	Tempo (min)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
65	0	15	3,6	20,6	79,2	19,1	90,6	18,0	87,8
		75	3,6	19,6	79,5	19,1	90,8	18,2	88,0
	0,5	15	3,4	14,9	85,9	17,0	91,4	16,0	89,4
		75	3,4	15,0	86,2	17,9	91,4	16,3	89,4
90	0	15	3,4	18,8	79,6	17,4	91,2	17,5	88,0
		75	3,4	18,1	80,8	16,8	91,2	16,6	88,0
	0,5	15	3,3	15,0	85,4	16,6	91,8	15,5	89,5
		15	3,2	14,6	86,0	15,1	92,1	15,3	89,7

¹ Extração oxidativa: 0,15 MPa O₂ a 65°C e 0,3MPa a 90°C.

² P: 1% H₂O₂ ou 0,5% H₂O₂ (estádio final); 10% consistência; 90°C; 90 min.

lignina residual na polpa após (E+O), levasse a uma maior alvura final da polpa.

Alguns pesquisadores têm afirmado que o peróxido de hidrogênio e o oxigênio têm efeitos aditivos na extração, o que permite a redução na dosagem de dióxido de cloro necessária para atingir altas alvuras no branqueamento final (LACHENAL et alii, 1986; SANCHEZ et alii, 1988; DILLNER et alii, 1990). Acredita-se que os dois reagentes agem por mecanismos diferentes, para melhorar a eficiência do tratamento (LACHENAL et alii, 1986). Neste estudo, a presença de peróxido de hidrogênio na extração oxidativa resultou aumentos de alvura e deslignificação e perdas de viscosidade após (E+O). Tem sido relatado que a perda de viscosidade resultante do uso de peróxido de hidrogênio na extração não traduz em resistências inferiores da polpa branqueada, e que de fato seu uso facilita o refino da polpa (SANCHEZ et alii, 1988). O uso de peróxido de hidrogênio na extração continuou proporcionando aumentos de alvura e

perdas de viscosidade final da polpa branqueada pelas duas seqüências, DP e PP, porém o efeito foi menos pronunciado do que após (E+O) (Quadro 12). É geralmente aceito que o efeito do peróxido de hidrogênio sobre a alvura seja menor após o branqueamento final do que após a extração (ALTHOUSE, 1988; SUSS et alii, 1989a), mas seu uso pode reduzir a reversão de alvura (SANCHEZ et alii, 1988).

Uma vez que foram observadas vantagens e desvantagens associadas ao uso de peróxido de hidrogênio na extração oxidativa, resolveu-se incluir extrações oxidativas com e sem peróxido no branqueamento dos dois tipos de polpa. Extrações "a quente" com tempo de exposição ao oxigênio de 15 min foram utilizadas, devido à maior deslignificação conseguida à temperatura mais elevada, o que aparentemente facilita o branqueamento final pela seqüência DP.

O estudo do efeito do tempo, da temperatura e da adição de H_2O_2 em (E+O) não foi efetuado na polpa ativada com peróxido ácido (aP). Partiu-se do princípio que o comportamento seria o mesmo do observado para o tratamento de ativação com D100.

As características das polpas kraft convencional e MCC após deslignificação com O_2 , ativação com dióxido (D100) ou peróxido ácido (aP) ou tratamento com Na_2SO_3 /DTPA (A) e extração com oxigênio (E+O) ou com oxigênio e peróxido (E+O+P), estão apresentadas no Quadro 13. Também estão incluídas nesse quadro, para fins de comparação, as características da polpa kraft convencional pré-branqueada pela seqüência D(E+O), sem deslignificação com O_2 . Os resultados experimentais do pré-branqueamento pelas várias seqüências encontram-se nos Quadros 10A e 11A, do Apêndice A, para as polpas kraft convencional e MCC, respectivamente. Após a ativação com D100, os dois tipos de polpa apresentaram números kappa semelhantes, mas a viscosidade e a alvura da polpa MCC foram superiores às da polpa kraft convencional. Após a ativação com aP e tratamento com Na_2SO_3 /DTPA, a polpa MCC apresentou menor número kappa e maior alvura e viscosidade do que a polpa kraft convencional. Nesses dois últimos tratamentos, a dosagem de reagentes foi constante para os dois tipos de polpa e,

QUADRO 13 - Características das Polpas Kraft Convencional e MCC Pré-Branqueadas sob Condições Otimizadas

Característica da Polpa	Tratamento da Polpa					
	OD(E+O)	OD(E+O+P)	OaP(E+O)	OaP(E+O+P)	OA(E+O+P)	D(E+O)
<i>Polpa Kraft Convencional (Amostra B)</i>						
Número Kappa	2,8	2,8	3,6	3,1	7,7	5,0
Viscosidade, cP	17,9	16,4	16,5	15,3	15,5	31,1
Alvura, %ISO	79,1	85,3	64,4	72,5	66,3	55,6
<i>Polpa MCC (Amostra C)</i>						
Número Kappa	2,8	2,7	3,0	2,8	6,9	-
Viscosidade, cP	22,5	18,3	19,3	17,1	17,4	-
Alvura, %ISO	82,4	86,9	71,7	79,1	71,7	-

portanto, menores números kappa foram obtidos para a polpa MCC, que apresentava um menor número kappa inicial. No caso da ativação com D100, trabalhou-se com um fator kappa constante, o que significou uma maior dosagem de ClO_2 na ativação da polpa kraft convencional do que na polpa MCC, e conseqüentemente os dois tipos de polpa apresentaram números kappa após (E+O) semelhantes. Para um dado tipo de polpa, a ativação com D100 resultou menor número kappa e maior alvura e viscosidade do que a ativação com aP. A polpa kraft convencional pré-branqueada pela seqüência D(E+O), sem deslignificação com O_2 , apresentou maior viscosidade e mais baixa alvura do que após pré-branqueamento dessa polpa pelas outras seqüências.

4.4. Otimização da Peroxidação (Estádio P)

O próximo passo do trabalho foi o branqueamento final com um ou dois estádios de peroxidação (P ou PP), um estágio de dioxidação (D) ou uma combinação de estádios de dióxido de cloro e peróxido (DP). Para servir de comparação, também

foi feito o branqueamento da polpa kraft convencional, numa seqüência longa, D(E+O)DED, sem deslignificação com O_2 .

A eficiência do branqueamento de polpa kraft com peróxido de hidrogênio depende das variáveis do processo, tais como pH, temperatura e estabilização do peróxido, mais particularmente do tipo de tratamento sofrido pela polpa antes do estágio P (GELLERSTEDT e PETTERSON, 1982). O branqueamento com peróxido é mais eficiente em polpa previamente tratada com cloro molecular, porque os metais de transição são liberados da polpa quando o cloro degrada a estrutura da lignina e solubilizados no meio ácido da cloração. A estabilização do H_2O_2 é normalmente desnecessária em tais polpas. Todavia, não se conhece a eficiência do branqueamento final com peróxido de polpas kraft pré-branqueadas com peróxido ácido ou dióxido de cloro. Portanto, realizou-se um estudo preliminar para avaliar o efeito do pH inicial (10,5 - 12,5), da temperatura (70 - 90°C) e de estabilizadores (3% Na_2SiO_3 + 0,05% Mg) na eficiência do branqueamento com H_2O_2 . O pH e a temperatura afetam a concentração da espécie ativa no branqueamento com peróxido, o ânion perhidroxil (HOO^-), que pode influenciar as três principais reações que ocorrem durante o processo. As reações de alveamento da polpa, de decomposição do H_2O_2 e de escurecimento da polpa tendem a aumentar com o aumento do pH e da temperatura, devido à maior concentração de ânions hidroxil e perhidroxil no sistema. Por outro lado, as reações de decomposição do H_2O_2 são aceleradas pela presença de metais de transição, que aceleram as reações de escurecimento e diminuem as reações de alveamento. Assim, o uso de estabilizadores pode ou não desempenhar um papel durante o branqueamento, dependendo do grau de contaminação por metais de transição da polpa entrando no estágio P.

Os resultados médios da peroxidação após uma seqüência $OaP(E+O)$ estão apresentados no Quadro 14. Resultados experimentais deste estudo encontram-se no Quadro 12A, do Apêndice A. Os dados indicam que, na ausência de estabilizadores, o maior ganho de alvura no estágio P foi obtido à temperatura de 90°C e pH inicial de 10,6. O tratamento com peróxido foi terminado após consumo de 90% do

QUADRO 14 - Otimização do Estádio P¹ para o Branqueamento de uma Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Pré-Branqueada pela Sequência OaP(E+O). Polpa após (E+O): η kappa 6,4; Viscosidade 15,5 cP; Alvura 58,0% ISO

Temperatura (°C)	NaOH Aplicado (%)	Tempo de Reação (min)	pH Inicial	pH Final	H ₂ O ₂ Consumido (%)	Ganho de Alvura (%ISO)
<i>Sem Estabilizadores</i>						
70	0,44	180	10,51	10,12	0,52	12,5
	1,30	180	11,51	11,34	0,82	14,4
	4,25	150	12,60	12,05	0,97	11,2
80	0,55	180	10,86	10,40	0,70	15,2
	1,30	120	11,46	11,56	0,87	15,0
	6,50	60	12,57	12,08	0,92	9,3
90	0,44	180	10,64	9,69	0,85	16,8
	1,40	90	11,42	11,14	0,90	15,4
	6,50	30	12,48	12,06	0,94	9,1
<i>Com Estabilizadores</i>						
90	0,44	180	10,56	9,76	0,74	16,6
	1,40	120	11,48	10,88	0,91	17,0
	6,50	120	12,67	11,35	0,92	14,4

¹ Peroxidação: 1% H₂O₂; 10% consistência; estabilizadores: NaSiO₃ 33,7 mM (3% p/p) e Mg 2,3 mM (0,05% p/p).

H₂O₂ aplicado ou após 180 min, o que ocorreu primeiro, e portanto o tempo de reação variou dependendo do pH inicial e da temperatura de reação. Os menores ganhos de alvura observados em valores de pH inicial acima de 11,5, na ausência de estabilizadores, indicam que quantidades significativas de catalisadores metálicos ainda permaneciam na polpa após o pré-branqueamento.

Os resultados médios do estudo de peroxidação após uma sequência OD(E+O), avaliada apenas na temperatura de 90°C, estão apresentados no Quadro 15. Os resultados experimentais deste estudo encontram-se no Quadro 13A, do Apêndice A. Na ausência de estabilizadores, o maior ganho de alvura foi obtido a um pH inicial 10,5, mas a realização

QUADRO 15 - Otimização do Estádio P¹ para o Branqueamento de uma Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Pré-Branqueada pela Seqüência OD(E+O). Polpa após (E+O): N₉ Kappa 6,4; Viscosidade 17,1 cP; Alvura 82,2% ISO

Temperatura (°C)	NaOH Aplicado (%)	Tempo de Reação (min)	pH Inicial	pH Final	H ₂ O ₂ Consumido (%)	Viscosidade (cP)	Ganho de Alvura (%ISO)
<i>Sem Estabilizadores</i>							
90	0,19	180	10,50	9,74	0,84	13,9	5,9
	0,56	90	11,52	11,22	0,88	15,3	5,3
	2,20	30	12,46	12,00	0,95	16,0	3,4
<i>Com Estabilizadores</i>							
90	0,19	180	10,47	9,66	0,38	15,7	5,4
	0,61	180	11,24	10,83	0,66	14,6	6,2
	2,16	180	12,48	11,81	0,87	14,8	5,6

¹ Peroxidação: 1% H₂O₂, 10% consistência, estabilizadores: NaSiO₃ 33,7 mM e Mg 2,3 mM.

da peroxidação a esse pH inicial resultou a menor viscosidade final da polpa. A perda de viscosidade observada pode ser atribuída ao maior tempo de reação necessário para consumir o peróxido, quando a peroxidação foi realizada a pH 10,5. O ganho de alvura no estágio P após a seqüência OD(E+O) (Quadro 14) foi menor do que após OaP(E+O) (Quadro 15). Isso provavelmente ocorreu devido à remoção de alguns dos grupos cromóforos pelo ClO₂ no estágio D100, os quais seriam oxidados pelo H₂O₂ no estágio P.

Em resumo, o maior ganho de alvura no estágio P após o pré-branqueamento pelas seqüências OaP(E+O) e OD(E+O) foi obtido à temperatura de 90°C. A essa temperatura, o tratamento realizado a um pH inicial de aproximadamente 11,5 resultou 90% do ganho de alvura do tratamento feito a pH inicial de aproximadamente 10,5, com consumo de 90% do peróxido em apenas a metade do tempo (90 versus 180 min). O uso de estabilizadores aumentou a alvura final da polpa, mas teve efeito negativo na viscosidade final após pré-branqueamento pela seqüência OD(E+O), quando a reação foi efetuada a um pH inicial ≥ 11,5. Com base nesses

resultados preliminares, as condições escolhidas para o branqueamento com peróxido das polpas MCC e kraft convencional foram: temperatura 90°C, pH inicial 11,5, sem estabilização do peróxido. As dosagens de peróxido foram: 1 ou 1,5% em P1 e 0,5% em P2 e em P após D.

4.5. Branqueamento Final

Os resultados médios do branqueamento final das polpas kraft convencional e MCC por várias seqüências estão apresentados no Quadro 16. Os resultados experimentais do branqueamento final dos dois tipos de polpa estão apresentados nos Quadros 14A a 18A, do Apêndice A. O branqueamento final da polpa MCC foi feito com um ou dois estádios de peroxidação (P ou PP), com um estádio de dioxidação (D) ou, para alcançar uma alvura de 90% ISO, com uma combinação de dioxidação seguida de peroxidação (DP). O branqueamento final da polpa kraft convencional só foi feito com aquelas seqüências que produziram valores de alvura e viscosidade acima de 90% ISO e 13,5 cP, respectivamente, na polpa MCC.

Cinco seqüências (nºs 3, 4, 5, 6, e 12) da polpa MCC e três seqüências (nºs 18, 20, 24) da polpa kraft convencional alcançaram as metas de viscosidade e alvura. De fato, apenas duas seqüências (nºs 22 e 25), ambas da polpa kraft convencional, não resultaram em polpas branqueadas com viscosidade acima de 13,5 cP. Para os dois tipos de polpa, apenas uma seqüência contendo o tratamento com peróxido ácido catalisado com Mo, OaP(E+O+P)DP (nºs 12 e 24), produziu polpa branqueada com valores de viscosidade e alvura dentro dos limites preestabelecidos.

As seqüências totalmente livres de cloro (nºs 9, 10, 13, 14, 15, 23, 25, 27) produziram polpas com alvuras menores de 90% ISO. O melhor resultado foi obtido para a polpa MCC, na seqüência OaP(E+O+P)PP (nº 14), que produziu uma polpa com alvura de 87,3 %ISO. Foi alcançada uma alvura acima de 91% ISO pela substituição da primeira peroxidação da seqüência acima por uma dioxidação (OaP(E+O+P)DP, nº

QUADRO 16 - Branqueamento Final das Polpas MCC (Amostra C) e Kraft Convencional (Amostra B) sob Condições Otimizadas

Nº Sequência	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	NCP ¹	Cloro Ativo Total(%)	H2O2, ² Total(%)	AOX, ³ (kg/tas)	Custos ⁴ Relativos(%)
Polpa MCC (Amostra C)							
1. OD(E+O)D	18,5	89,9	0,42	2,5	-	0,5	100
2. OD(E+O)P	19,7	89,2	0,40	1,5	1,5	0,3	104
3. OD(E+O)PP	18,1	90,4	0,47	1,5	2,0	0,3	213
4. OD(E+O+P)D	18,4	90,6	0,47	2,5	0,5	0,5	128
5. OD(E+O+P)P	17,5	90,0	0,48	1,5	2,0	0,3	199
6. OD(E+O+P)PP	16,6	90,6	0,52	1,5	2,0	0,3	213
7. OaP(E+O)D	17,3	84,9	0,84	1,0	1,0	0,2	116
8. OaP(E+O)DP	16,4	89,6	0,17	1,0	1,5	0,2	157
9. OaP(E+O)P	15,9	83,6	0,31	-	2,5	-	187
10. OaP(E+O)PP	15,9	86,9	0,38	-	3,0	-	228
11. OaP(E+O+P)D	16,2	88,4	0,63	1,0	1,5	0,2	143
12. OaP(E+O+P)DP	15,9	91,1	0,32	1,0	2,0	0,2	184
13. OaP(E+O+P)P	15,2	85,8	0,35	-	3,0	-	215
14. OaP(E+O+P)PP	15,9	87,3	0,44	-	3,0	-	228
15. OA(E+O+P)PP	14,7	83,2	0,88	-	2,0	-	242
Polpa Kraft Convencional (Amostra B)							
16. OD(E+O)D (A)	17,7	88,5	0,88	2,78	-	0,56	107
17. OD(E+O)D (B)	17,7	89,3	0,59	3,78	-	0,66	132
18. OD(E+O)DP	16,3	90,6	0,43	2,78	0,5	0,56	135
19. OD(E+O)PP	14,2	88,0	0,58	1,78	2,0	0,36	220
20. OD(E+O+P)D	15,7	90,0	0,63	2,78	0,5	0,56	135
21. OD(E+O+P)P	14,2	88,8	0,56	1,78	2,0	0,36	206
22. OD(E+O+P)PP	12,7	89,0	0,59	1,78	2,0	0,36	220
23. OaP(E+O)PP	14,5	80,4	0,57	-	3,0	-	263
24. OaP(E+O+P)DP	13,9	90,0	0,33	1,0	2,0	0,2	220
25. OaP(E+O+P)PP	13,0	80,4	0,48	-	3,0	-	263
26. OA(E+O+P)PP	14,1	78,2	1,21	-	2,0	-	242
27. D(E+O)DED	27,2	90,0	0,56	7,74	-	1,55	227

¹ Número de cor posterior;

² Peróxido total dosado. Dosagem: aP-1%; (E+O+P)-0,5%; P1-1 ou 1,5%; P2-0,5%;

³ Estimado pela eq. $AOX = 0,10(Cl_2 + 0,526 ClO_2)$;

⁴ Calculado como percentagem dos custos de reagentes para polpa MCC branqueada pela sequência OD(E+O)D, incluindo ácido/álcali adicionado para obter pH final desejado.

12). A polpa kraft convencional, que se mostrou mais difícil de branquear, produziu alvura de apenas 80,4% ISO e viscosidade abaixo da almejada quando branqueada pela seqüência OaP(E+O+P)PP (nº 25). Entretanto, a alvura e a viscosidade desejadas foram conseguidas também nessa polpa, pela substituição do primeiro estágio P por um estágio D, com apenas 1% de dióxido de cloro (nº 24). A possibilidade de branquear as duas polpas até 90% ISO com apenas 1% de dióxido de cloro, como cloro ativo, no branqueamento final, se deve à facilidade de remoção de lignina e de branqueamento de polpa kraft de eucalipto, um fato já destacado por outros pesquisadores (ASPLUND e GERMGARD, 1991).

Conforme os dados no Quadro 16, a alvura final e a viscosidade da polpa MCC branqueada pela seqüência OA(E+O+P)PP (nº 15), que incluiu um tratamento Na_2SO_3 /DTPA no pré-branqueamento, não se compararam favoravelmente com os valores da seqüência livre de cloro que incluiu o tratamento com peróxido ácido (nº 14). Não obstante, para a polpa kraft convencional, a seqüência OA(E+O+P)PP (nº 27) resultou uma alvura apenas dois pontos menor do que a seqüência OaP(E+O+P)PP (nº 25), enquanto sua viscosidade permaneceu acima do limite preestabelecido. Deve-se ressaltar que a seqüência com Na_2SO_3 /DTPA foi efetuada utilizando polpa kraft convencional, que foi deslignificada com oxigênio sem adicionar etanol como protetor de viscosidade, o que demonstra que esse tratamento foi bem menos prejudicial à viscosidade da polpa do que o tratamento com peróxido ácido. A seqüência OA(E+O+P)PP poderia se tornar interessante se um estágio D substituísse o primeiro estágio P no branqueamento final, para produzir alvura a níveis de mercado. No entanto, em termos de custos, esta seqüência é muito menos atraente do que as que incluem o pré-branqueamento com dióxido de cloro (D100).

A grande vantagem das seqüências livres de cloro é o fato delas não levarem à formação de AOX nos efluentes. Porém, mesmo nas seqüências contendo dióxido de cloro, o teor estimado de AOX variou de apenas 0,2 kg/tas para as

polpas MCC e kraft convencional pré-branqueadas com peróxido ácido a 0,66 kg/tas, para a polpa kraft convencional pré-branqueada com dióxido de cloro, valores 57 a 87% menores daquele da seqüência controle D(E+O)DED (nº 27).

É interessante notar que se obteve uma alvura de 90% ISO para a polpa MCC, mesmo com a seqüência curta OD(E+O+P)P (nº5); uma alternativa atraente, dado ao seu menor investimento de capital e menor AOX resultante. Obviamente, alvuras semelhantes ou melhores podem ser conseguidas com as seqüências contendo dióxido de cloro no branqueamento final (nºs 1 e 4), mas com maior formação de AOX.

De acordo com o que já tem sido demonstrado (BERGNOR et alii, 1988), a polpa MCC possuiu maior branqueabilidade do que a polpa kraft convencional. Essa diferença de branqueabilidade das polpas MCC e kraft convencional torna-se evidente quando se compara os resultados das seqüências OD(E+O)D (nº 1 versus nºs 16 e 17). Para a polpa kraft convencional, essa seqüência curta não alcançou uma alvura de 90% ISO, mesmo com uma dosagem de 2% de dióxido no estágio final (nº 17). Porém, as seqüências que incluíram 0,5% de peróxido adicional, num estágio final (nº 18) ou na extração (nº 20), alcançaram a alvura almejada e ainda mantiveram viscosidades aceitáveis. Esse peróxido adicional não foi necessário para o branqueamento da polpa MCC.

Os resultados apresentados nos Quadros 13 e 16 demonstram uma diferença de branqueabilidade entre as polpas pré-branqueadas com peróxido ácido e com dióxido de cloro. Embora os números kappa após o segundo estágio fossem semelhantes para a polpa MCC (Quadro 13), as alvuras finais das polpas pré-branqueadas com peróxido ácido foram consistentemente inferiores às daquelas pré-branqueadas com dióxido de cloro, para seqüências finais de branqueamento semelhantes. Essa diferença pode ser atribuída ao efeito superior de branqueamento do dióxido, comparado ao do peróxido ácido, quando utilizados no pré-branqueamento. Em meio ácido, o peróxido é um agente de deslignificação (ECKERT, 1982), enquanto o dióxido de cloro age ao mesmo tempo como agente de branqueamento e de deslignificação da polpa (RAPSON e

STRUMILA, 1979). Os valores de viscosidade foram geralmente superiores para as polpas pré-branqueadas com dióxido de cloro, mas os resultados obtidos para as polpas pré-branqueadas com peróxido ácido foram aceitáveis, exceto no caso da polpa kraft convencional branqueada pela seqüência OaP(E+O+P)PP (nº25).

O pré-branqueamento com dióxido de cloro resultou menor custo de reagentes do que o pré-branqueamento com peróxido ácido. Para alcançar uma alvura perto de 90% ISO, por exemplo, o custo dos reagentes de branqueamento para a seqüência OaP(E+O+P)DP (nºs 12 e 24) foi de 57 a 66% maior do que para a seqüência OD(E+O)D (nºs 1 e 16). As seqüências totalmente livres de cloro, OaP(E+O+P)PP (nºs 14 e 25) e OA(E+O+P)PP (nºs 15 e 26), apresentaram custos de reagentes duas a três vezes superiores aos da seqüência OD(E+O)D. Porém, os custos das novas seqüências são favoráveis, quando comparados com aquele da seqüência controle de cinco estádios, D(E+O)DED (nº 27).

Para a mesma quantidade total de peróxido aplicado (2%) no branqueamento final da polpa MCC, as seqüências OD(E+O+P)PP (nº 6) e OaP(E+O+P)PP (nº 14) resultaram alvuras maiores que as das seqüências OD(E+O)PP (nº 3) e OaP(E+O)PP (nº 10), respectivamente, indicando um efeito aparentemente sinérgico entre o oxigênio e o peróxido na extração oxidativa. Pode-se observar essa tendência também para a polpa kraft convencional pré-branqueada com dióxido de cloro, comparando-se a seqüência OD(E+O)PP (nº 19) com a seqüência OD(E+O+P)PP (nº22). Para a polpa kraft convencional pré-branqueada com peróxido ácido, entretanto, as seqüências OaP(E+O)PP (nº 23) e OaP(E+O+P)PP (nº 25) produziram a mesma alvura final a dosagens equivalentes de peróxido aplicadas. Dado que as diferenças de alvura, onde evidenciadas, foram pequenas, uma investigação mais profunda é aconselhável antes de promover o caso de efeitos sinérgicos. No branqueamento, um efeito sinérgico é difícil de comprovar, uma vez que sua existência pode depender das condições do processo, da dosagem de reagentes e do grau de deslignificação da polpa original. Para um dado tratamento

de ativação de lignina (peróxido ácido ou dióxido de cloro), as seqüências incluindo uma extração oxidativa reforçada com peróxido resultaram, geralmente, valores de viscosidade mais baixos.

A distribuição do peróxido em dois estádios, em vez de aplicar a dosagem total num só estágio no branqueamento final (PP *versus* P) resultou maior alvura, mas também maior reversão de alvura, evidenciada pelo maior número de cor posterior (seqüências nº 5 *versus* nº 6 e nº 13 *versus* nº 14). O branqueamento final feito pela combinação dióxido/peróxido (DP, seqüências nºs 8, 12, 18 e 24) se mostrou particularmente vantajoso em termos de reversão de alvura. Essas seqüências apresentaram os menores valores de número de cor posterior para as polpas MCC e kraft convencional, para os dois tipos de tratamento no pré-branqueamento (D100 ou aP).

4.6. *Carga Poluente dos Efluentes de Branqueamento*

Valores médios das características dos efluentes de branqueamento das seqüências OD(E+O)D, OaP(E+O+P)DP e OaP(E+O+P)PP, para as polpas MCC e kraft convencional, mais a seqüência D(E+O)DED, para a polpa kraft convencional, estão apresentadas no Quadro 17. Os resultados experimentais da análise dos efluentes encontram-se no Quadro 1B, do Apêndice B. Dependendo da seqüência, a polpa MCC produziu 30-48% menos cor, 5-26% menos DQO e 22-40% menos DBO do que a seqüência correspondente na polpa kraft convencional, um reflexo do maior número kappa da polpa kraft convencional após a deslignificação com oxigênio (8,4 *versus* 6,7). Sabe-se que a cor e DQO dos efluentes de branqueamento são proporcionais ao número kappa da polpa após a deslignificação com oxigênio (BERGNOR et alii, 1988).

Já foi demonstrado (BERGNOR et alii, 1988; APRAHAMIAN e STEVENS, 1990) que o branqueamento de polpa de cozimento modificado, deslignificada com oxigênio em seqüência curta, resulta menor carga poluente do que branqueamento de polpa kraft convencional em seqüências convencionais. Pode-se

QUADRO 17 - Carga Poluente dos Efluentes¹ de Sequências Escolhidas de Branqueamento de Polpa MCC e Kraft Convencional de Eucalipto

Nº Sequência	pH Final	Cor		DQO		DBO		DBO	AOX Medido		AOX Estimado
		-----		-----		-----			-----		
		mg/L	kg/tas	mg/L	kg/tas	mg/L	kg/tas		DQO	mg/L	

Polpa MCC (Amostra C)											
1. OD(E+O)D	5,65	219	5,9	604	16,3	141	3,8	0,23	20,4	0,55	0,91
12. OaP(E+O+P)DP	10,57	214	7,7	506	18,2	178	6,4	0,35	1,7	0,06	3,33
14. OaP(E+O+P)PP	12,28	106	3,8	400	14,4	167	6,0	0,42	-	-	-
Polpa Kraft Convencional (Amostra B)											
16. OD(E+O)D	6,43	422	11,4	633	17,1	181	4,9	0,29	18,5	0,50	1,12
24. OaP(E+O+P)DP	9,79	469	16,9	594	21,4	214	7,7	0,36	1,7	0,06	3,33
25. OaP(E+O+P)PP	11,89	153	5,5	544	19,6	278	10,0	0,51	-	-	-
27. D(E+O)DED	6,31	1255	56,5	1024	46,1	273	12,3	0,27	27,1	1,22	1,27

¹ Efluente do estágio O não incluído.

notar, pela comparação dos resultados dos dois tipos de polpas, que o maior efeito do cozimento modificado foi na redução da cor do efluente. Quando se comparam os resultados da sequência controle, D(E+O)DED (nº 27), com a sequência curta, OD(E+O)D (nº 16), verifica-se que deslignificação com oxigênio e branqueamento em sequência curta produziram um efluente com 80% menos cor, 64% menos DQO e 60% menos DBO. A incorporação da deslignificação com oxigênio numa sequência de branqueamento ajuda a reduzir a carga poluente dos efluentes de duas maneiras, primeiro pela recuperação do licor residual e segundo pela eficiente lavagem da polpa após a deslignificação (LINDSTROM e NORDEN, 1990). Essa lavagem é particularmente vantajosa na remoção dos precursores de dioxinas (DeSOUSA et alii, 1989; HISE e HINTZ, 1990) e de fenóis que possam estar aderidos à polpa (BLOMBERG et alii, 1990).

Para uma dada polpa, a seqüência OaP(E+O+P)DP (nºs 12 e 24) resultou os maiores valores de cor e DQO do efluente. Sabe-se que o tratamento com peróxido ácido degrada mais a fração celulósica da polpa (SUSS e HELMLING, 1987) e que a extração oxidativa reforçada com peróxido é muito eficiente na extração de matéria orgânica (KLEIN et alii, 1990), ambos fatores que possivelmente levaram à maior carga poluente. A cor da seqüência OaP(E+O+P)PP (nºs 14 e 25) foi apenas 33-43% daquela da seqüência OaP(E+O+P)DP, o que ilustra o reconhecido benefício de branqueamento com peróxido sobre a cor do efluente (KLEIN et alii, 1990).

A mais alta razão DBO/DQO foi encontrada para a seqüência livre de cloro, OaP(E+O+P)PP, sugerindo que a matéria orgânica dissolvida no efluente se encontrava num estado de oxidação mais elevado, devido à oxidação pelo peróxido. Uma maior oxidação da matéria orgânica facilitará sua biodegradação e, portanto, aumentará a DBO do efluente, mas também diminuirá a DQO, uma vez que a DQO é diretamente proporcional ao estado de oxidação do material dissolvido (KUTNEY et alii, 1984).

Os valores medidos de AOX no efluente de branqueamento das polpas MCC e kraft convencional foram semelhantes, o que era de se esperar, uma vez que as dosagens de dióxido de cloro aplicadas nessas polpas foram iguais para a seqüência OaP(E+O+P)DP (1%) e apenas ligeiramente diferentes para a seqüência OD(E+O)D (2,5% versus 2,78%). Os valores estimados de AOX foram próximos (91 a 127%) dos valores medidos para aquelas seqüências em que se usou dióxido de cloro no pré-branqueamento (nºs 1 e 16). Entretanto, o valor do AOX foi superestimado (0,2 versus 0,06 kg/tas, 333% maior) para a seqüência OaP(E+O+P)DP (nºs 12 e 24), em que o dióxido de cloro foi utilizado somente no branqueamento final. Isto sugere que a contribuição de reagentes contendo cloro à formação de AOX seja muito maior no pré-branqueamento do que nos estádios finais de branqueamento, conforme observado previamente (GERMGARD e VANNFALT, 1990). O fator utilizado na equação para estimar o AOX foi determinado (GERMGARD e LARSSON, 1983) a partir de dados de laboratório de

seqüências de branqueamento que continham um estágio de cloração/dioxidação no pré-branqueamento. Outros autores, se baseando em dados obtidos em fábricas sob condições diversas, calcularam valores para o fator que variam de 0,065 a 0,14 (ANDERSON e CARMICHAEL, 1990; BRANNLUND e FOSSUM, 1987; LINDSTROM e NORDEN, 1988). Os resultados obtidos neste estudo sugerem que se deveria usar fatores diferentes na equação de estimativa do AOX, dependendo do estágio em que se aplica o reagente. Uma equação que melhor representa o AOX produzido nos efluentes deste estudo é:

$$\text{AOX} = 0,1(0,526 \times \text{ClO}_2 \text{ no pré-branqueamento}) + 0,03(0,526 \times \text{ClO}_2 \text{ no branqueamento final}) \quad [12]$$

em que ClO_2 e AOX estão expressos em kg/tas de polpa.

Sabe-se desde os anos sessenta (HOWARD e HISTED, 1964) que quando se faz o branqueamento com reagentes contendo cloro, sempre há algum cloro orgânico retido na polpa branqueada. No caso do branqueamento com 100% dióxido de cloro, acredita-se que esse cloro orgânico advém principalmente da formação *in situ* de HOCl pela reação do ClO_2 com a lignina residual (NI et alii, 1991). O destino e os efeitos desse cloro orgânico nos produtos finais são desconhecidos, mas hoje em dia existem preocupações sobre sua presença em papel para fins sanitários e embalagens para alimentos (REEVE, 1991).

Devido aos resultados promissores obtidos pela seqüência OaP(E+O+P)DP em termos de viscosidade e alvura finais da polpa, fez-se uma análise completa do teor de cloro contido na polpa kraft convencional branqueada por essa seqüência (Quadro 18). Além do cloro inorgânico (principalmente íons Cl^-), existem várias formas de cloro orgânico, o extraível com H_2O , o extraível com solvente orgânico e o não-extraível. A fração extraível em água, 14 ug/g polpa, representou 17,7% do cloro total na polpa kraft convencional branqueada pela seqüência OaP(E+O+P)DP . Num estudo da formação de cloro orgânico em polpa kraft de madeira de fibra longa branqueada por diversas seqüências (JANNSSON et alii, 1991), foi encontrado um teor de 60 ug

QUADRO 18 - Distribuição de Cloro na Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Branqueada pela Seqüência OaP(E+O+P)DP

Fração	Cl (ug/g a.s. ¹)
Total (orgânico e inorgânico)	79
Extraível por H ₂ O	14
Não-extraível por H ₂ O	51
Extraível por EtOH/Tolueno	ND
Não-extraível por H ₂ O nem EtOH/Tolueno	43

¹ Limites de detecção: 3-4 ug/g, pelo método de combustão.

Cl-org/g polpa, com 10 ug Cl-org/g na fração extraível por água, após o branqueamento pela seqüência OZEDP com 2,5% dióxido de cloro. Os autores encontraram 7 ug Cl-org/g na polpa, mesmo antes do branqueamento. É possível que a polpa kraft convencional utilizada neste estudo também já apresentava algum cloro orgânico antes do branqueamento. Esse cloro orgânico provavelmente dissolverá no efluente durante a fabricação do papel, o que aumentará a carga poluente do efluente da fábrica de papel utilizando polpa branqueada por esta seqüência. Uma possível fonte dessa fração são os fenóis monoméricos retidos nas fibras pela formação de complexos de ligações π com os fragmentos poliméricos de lignina (MARWAH et alii, 1991).

A fração de cloro extraível em solvente orgânico, que foi abaixo dos limites de detecção na polpa kraft convencional estudada, pode ser importante em produtos sanitários e embalagem para alimentos, desde que contenha os compostos lipofílicos. A quantidade de cloro orgânico nessa fração depende da quantidade de extrativos retida na polpa (JANSSON et alii, 1991). Evidentemente, a polpa kraft de eucalipto utilizada continha um baixo teor de extrativos. A fração não-extraível, que representou 54% do cloro total na polpa kraft convencional analisada, não deve representar um risco, porque permanecerá imóvel na polpa (REEVE, 1991). Acredita-se que essa fração não-extraível seja encontrada em

lignina ligada quimicamente às xilanas por ligações éter, muito estáveis, e portanto dificilmente biodegradáveis (TANEDA et alii, 1991).

Dos 10 kg/t de dióxido de cloro aplicados na sequência OaP(E+O+P)DP, 0,079 kg/t foi retido pela polpa. É interessante notar que a polpa continha 0,065 kg/t de cloro orgânico (0,014 kg/t extraível em H₂O + 0,051 kg/t não-extraível em H₂O), enquanto o efluente continha apenas 0,06 kg/t. Porém, a fração do cloro orgânico na polpa que pode representar um risco é de apenas 0,014 kg/t, bem abaixo do valor médio de 0,04 kg/t para polpas branqueadas de folhosas encontrado num levantamento de 12 polpas, realizado por REEVE (1991).

A sequência OaP(E+O+P)PP, livre de reagentes à base de cloro, é atraente, tendo em vista a nova recomendação mundial sobre descarga de AOX. Entretanto, os problemas de tratamento do efluente associados com o uso do peróxido ácido catalisado ainda precisam ser investigados. A retenção de molibdênio pela polpa não deverá ser um problema, uma vez que análises de absorção atômica mostraram que apenas 1,2% do Mo, correspondente a 0,012 kg/t, permanece na polpa. A quantidade descarregada no efluente misto, que baseado na diferença entre o aplicado e o retido na polpa foi 275 mg/ml ou 0,988 kg/t, teria no entanto que ser recuperada para tornar a sequência uma alternativa economicamente e ecologicamente viável. Os resultados experimentais das análises de Mo por absorção atômica estão no Quadro 2B, do Apêndice B. A toxidez do molibdênio através de inalação ou ingestão tem sido documentada, com limites de exposição fixos em 15 mg/m³ ar (CLAYTON e CLAYTON, 1981), mas os limites para exposição na água são desconhecidos.

Um estudo de tratabilidade dos efluentes de branqueamento da polpa kraft convencional pelas sequências OD(E+O)D, OaP(E+O+P)D e OaP(E+O+P)PP foi efetuado para avaliar possíveis diferenças de comportamento dos três tipos de efluente durante o tratamento biológico. A prática de tratar efluentes de branqueamento feito com reagentes à

base de cloro em lagoas aeradas é bastante difundida, mas a tratabilidade de efluentes das novas seqüências de branqueamento avaliadas neste estudo por tratamento biológico não é conhecida. Os resultados dos estudos de tratabilidade dos efluentes por tratamento biológico aeróbico estão apresentados na Figura 3. Os resultados experimentais da remoção da DQO dos três tipos de efluente ao longo do tratamento biológico aeróbico estão apresentados no Quadro 3B, do Apêndice B. Pode-se verificar que a remoção de DQO dos três tipos de efluente apresentou uma taxa acentuada no início e uma taxa menor depois de aproximadamente 4 h de aeração. Existem diferenças entre a taxa de remoção de DQO para os efluentes das três seqüências. Não obstante, a remoção de DQO após 24 h de aeração se difere em apenas 7% entre os três tipos de efluente não diluídos. Após 24 h, em torno de 40 a 70% da DQO original foram removidos, dependendo da diluição. Valores típicos para a remoção de DQO de polpa kraft branqueada com reagentes à base de cloro por tratamento biológico aeróbico variam de 30 a 60%, com o sistema de lodo ativado, sendo mais eficiente do que o de lagoa aerada (GERGOV et alii, 1988, LINDSTROM e MOHAMED, 1988; CROOKS e SIKES, 1990). A fração de DQO não-removida é composta de matéria orgânica de alto peso molecular (LINDSTROM e OSTERBERG, 1984). Acredita-se (HAGLIND et alii, 1991) que esse material contenha pouco cloro orgânico, e portanto sua degradação no meio ambiente não levaria à formação de fragmentos policlorados e lipofílicos. As semelhanças entre o comportamento das três diluições de cada efluente indicam, conforme discutido por ECKENFELDER e FORD (1970), que os efluentes não continham grandes quantidades de material tóxico, que pudessem interferir com sua biodegradação.

4.7. *Propriedades de Resistência das Polpas*

As relações lineares entre as propriedades de tração e rasgo, obtidas por interpolação gráfica em três níveis de refino (600, 450 e 300 ml CSF), para a polpa MCC branqueada

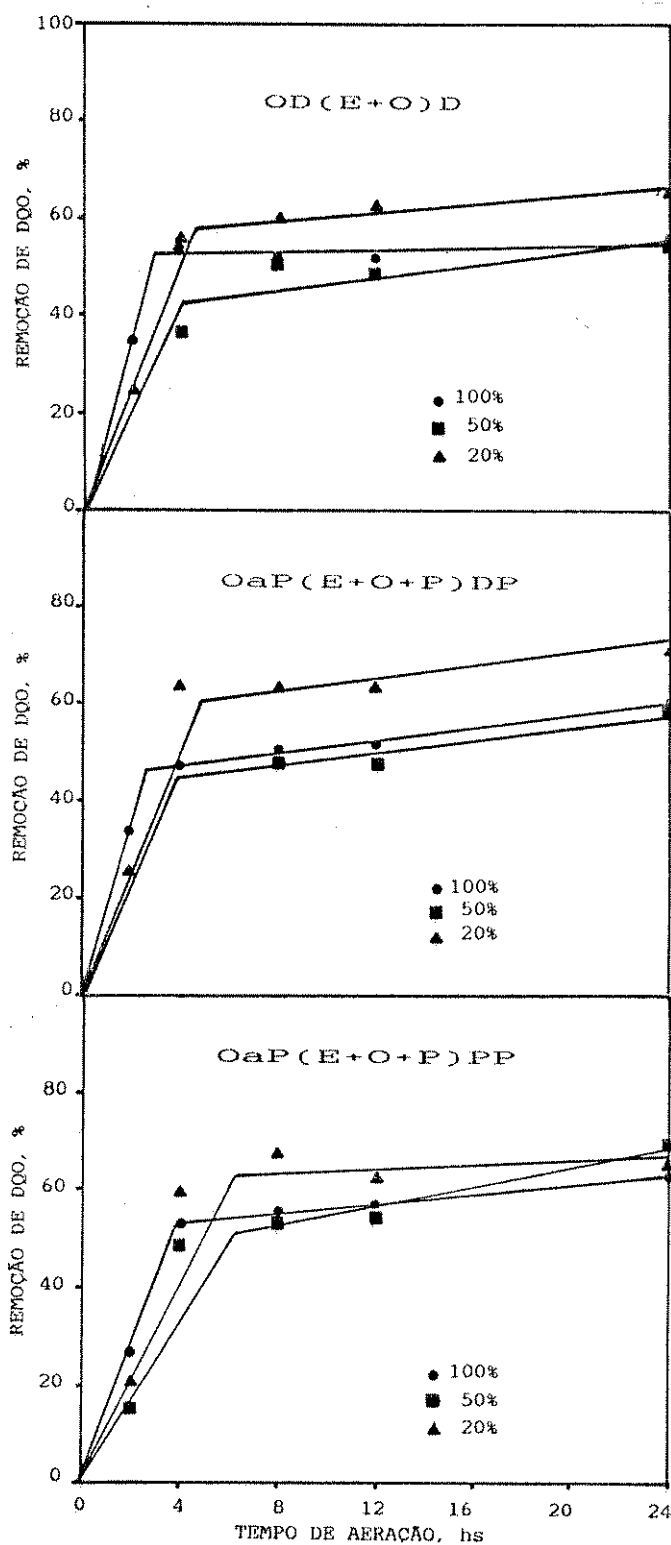


FIGURA 3 - Remoção de DQO do Efluente Combinado Concentrado (100%) e Diluído 1:2 (50%) e 1:5 (20%) das Sequências de Branqueamento OD(E+O)D, OaP(E+O+P)DP e OaP(E+O+P)PP por Tratamento Biológico Aeróbico.

pelas seqüências OD(E+O)D e OaP(E+O+P)DP e polpa kraft convencional branqueada pelas seqüências OD(E+O)D, OaP(E+O+P)DP e D(E+O)DED, estão apresentados na Figura 4. Os resultados médios dos ensaios físico-mecânicos dos dois tipos de polpa branqueadas pelas seqüências mencionadas estão apresentados no Quadro 1C, do Apêndice C. Os valores obtidos para o índice de rasgo são elevados em relação aos obtidos em aparelhos de fabricação norte-americana ou européia. Valores do índice de rasgo em polpa kraft de eucalipto raramente excedem $12 \text{ mN.m}^2/\text{g}$.

Para ambas as polpas, as propriedades de tração e rasgo continuaram a aumentar com o refino. Para uma dada resistência à tração, as polpas MCC e kraft convencional branqueadas pela seqüência livre de cloro, OaP(E+O+P)PP, apresentaram menor resistência ao rasgo nos níveis mais altos de refino e maior resistência ao rasgo nos níveis mais baixos de refino, comparado com a seqüência OD(E+O)D. Esse efeito diferenciado nos índices de tração e rasgo em polpa branqueada por seqüências totalmente livre de cloro já foi observado por outros pesquisadores (POPPIUS et alii, 1989; LIMA et alii, 1990) e atribuído à maior degradação da celulose e maior remoção de hemiceluloses ocorridas durante o branqueamento pela seqüência livre de cloro. LIMA et alii (1990) demonstraram que polpa kraft de eucalipto branqueada em seqüências livre de cloro é mais facilmente desfibrilada e produz uma maior fração de finos durante o refino, o que contribuiria também para uma menor resistência ao rasgo nos níveis mais altos de refino. A degradação da celulose está refletida nos valores de viscosidade final mais baixos das polpas branqueadas pela seqüência OaP(E+O+P)PP, comparado com os da seqüência OD(E+O)D (Quadro 16, seqüências nº 1 versus nº 14 e nº 16 versus nº 25). A viscosidade influi mais pronunciadamente nas propriedades que dependem também da resistência intrínseca da fibra, como no caso da resistência ao rasgo, mas tem pouca relação com as propriedades que dependem mais acentuadamente do entrelaçamento e ligações entre fibras como a resistência à tração (D'ALMEIDA, 1986). É interessante notar que a correlação entre

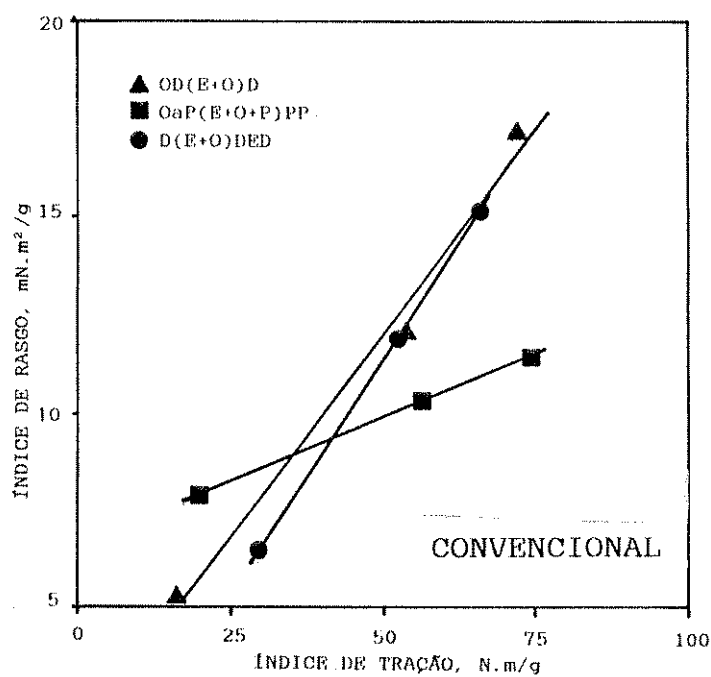
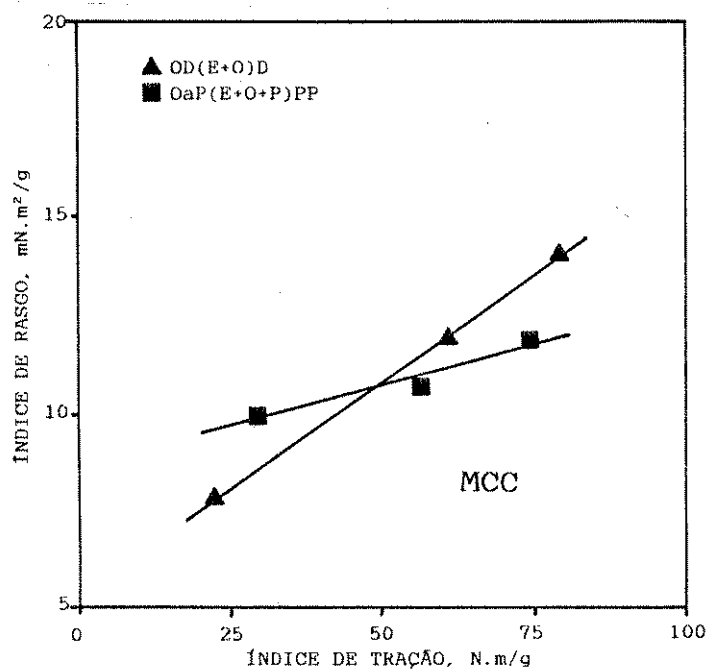


FIGURA 4 - Relação entre Tração e Rasgo durante o Refino para as Polpas Kraft Convencional (Amostra B) e MCC (Amostra C).

resistência ao rasgo e viscosidade final só é válida para uma comparação das diferentes seqüências numa mesma polpa. Embora a polpa MCC tivesse uma maior viscosidade final do que a polpa kraft convencional, a resistência ao rasgo da primeira polpa não desenvolveu tão bem quanto aquela da segunda, para uma dada seqüência de branqueamento, o que sugere uma diferença fundamental entre as características das fibras dos dois tipos de polpa. Essa diferença fundamental pode estar relacionada com o provável menor teor de hemiceluloses contido na polpa MCC, um fato já documentado na literatura (GELLERSTEDT, 1991).

A polpa kraft convencional branqueada pela seqüência curta OD(E+O)D exibiu comportamento semelhante ao da polpa branqueada pela seqüência convencional D(E+O)DED. Aparentemente, a redução esperada na resistência ao rasgo causada pela deslignificação com oxigênio (ANDREWS, 1989) foi compensada pelo branqueamento numa seqüência curta, com menor carga total de dióxido de cloro.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste estudo investigou-se o branqueamento de polpa kraft de eucalipto até uma alvura de 90% ISO, em seqüências curtas sem cloro molecular. Polpas kraft convencional e de cozimento contínuo modificado (MCC) foram tratadas utilizando-se dois estádios de deslignificação com oxigênio, com o primeiro estágio realizado a 120°C e o segundo sendo uma extração alcalina, a 90°C, reforçada com oxigênio ou com oxigênio e peróxido de hidrogênio. Avaliou-se o uso de aditivos na deslignificação com oxigênio para aumentar a seletividade do processo. Efetuou-se a ativação da lignina entre os dois estádios com oxigênio por tratamento das polpas com peróxido ácido catalisado com molibdênio, dióxido de cloro ou sulfito/DTPA. Realizou-se o branqueamento final com dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio ou uma combinação dos dois estádios. Os resultados desse estudo levaram às seguintes conclusões principais:

- O etanol e as combinações etanol+Mg e metanol+Mg são eficientes protetores de viscosidade quando a deslignificação com O_2 de polpa kraft convencional é efetuada a 120°C. A combinação metanol+Mg também funciona para proteger a viscosidade de polpa MCC durante a deslignificação com O_2 a 120°C.

- O tratamento com peróxido ácido catalisado por molibdênio pode, potencialmente, substituir Cl_2 e ClO_2 no

pré-branqueamento das polpas kraft convencional e MCC.

- A combinação cozimento modificado (MCC)/deslignificação com oxigênio torna fácil o branqueamento de polpa de eucalipto até 90% ISO em seqüências curtas sem cloro molecular.

- A deslignificação e a extração com oxigênio em elevadas temperaturas permitem significativa diminuição do uso de reagentes clorados no branqueamento.

- O uso de H_2O_2 na extração oxidativa ou num estágio final reduz o teor de AOX nos efluentes e facilita o branqueamento de polpa kraft convencional a 90% ISO.

- As novas seqüências, OaP(E+O+P)PP e OaP(E+O+P)DP, produzem pouco ou nenhum AOX, mas resultam em custos de reagentes de branqueamento duas a três vezes maiores do que a seqüência curta OD(E+O)D.

- As seqüências curtas economicamente interessantes para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto a 90% ISO são: OD(E+O)D, OD(E+O)DP e OD(E+O+P)D.

- A quantidade real de AOX descarregada no efluente é três vezes menor do que o valor estimado quando o ClO_2 é usado nos estádios finais de branqueamento, mas aproximadamente igual ao valor estimado quando o ClO_2 é utilizado no pré-branqueamento.

- O pré-branqueamento com peróxido ácido (aP) em vez de dióxido de cloro (D100) não produz AOX no efluente, mas resulta em mais altos valores de DBO_5 e DQO.

- A seqüência OaP(E+O+P)PP não produz AOX e apresenta menos cor do que a seqüência OD(E+O)D.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. ALLARD, A.S.; REMBERGER, M.; VIKTOR, T.; NEILSON, A.H. Environmental fate of chloroguaiacols and chlorocatechols. *Wat. Sci. Technol.*, 20(2):131-141, 1988.
2. ALTHOUSE, E.B. Hydrogen peroxide addition to bleaching stages is beneficial. *Pulp Paper*, 62(6):68-70, 1988.
3. AMENDOLA, G.A.; HANDY, R.E.; BODIEN, D.G. Bench-scale study of dioxin and furan (2378-TCDD and 2378-TCDF) treatability in pulp and paper mill wastewaters. *Tappi*, 72(12):189-195, 1989.
4. AMY, G.L.; BRYANT, C.W.; ALLEMAN, B.C.; BARKLEY, W.A. Biosorption of organic halide in a kraft mill generated lagoon. *J. Water. Pollut. Cont. Fed.*, 60(8):1445-53, 1988.
5. ANDERSON, D. & CARMICHAEL, M. H₂O₂ technology for chlorine reduction. In: ANNUAL MEETING CPPA TECHNICAL SECTION, Montreal, 76, 1990. *Proceedings 76th Annual Meeting...*, CPPA, Montreal, 1990. p.104.
6. ANDREWS, E.K. RDH kraft pulping to extend delignification, decrease effluent, and improve selectivity. *Tappi*, 72(11):55-61, 1989.
7. ANDER, P.; ERIKSSON, K.; KOLAR, M.; KRINGSTAD, K. Studies on the mutagenic properties of bleaching effluents. *Svensk Papperstidn.*, 80(14):454-459, 1977.
8. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 14. ed. Washington, D.C. 1975. 1193p.

9. APRAHAMIAN, E. & STEVENS, S. The characterization of organochlorine compounds (AOX) in conventional and modified kraft mills. In: 1990 PULPING CONFERENCE, Toronto, 1990. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1990. v.1. p.209-15.
10. ASPLUND, C. & GERMGARD, U. Bleaching of eucalyptus kraft pulp, part 3. *Appita*, 44(2):95-99, 1991.
11. AXEGARD, P. Substituting chlorine dioxide for elemental chlorine makes the bleach plant effluent less toxic. *Tappi*, 69(10):54-59, 1986a.
12. AXEGARD, P. Effect of ClO₂ substitution on bleaching efficiency and the formation of organically bound chlorine - Part II. *J. Pulp Paper Sci.*, 12(3): J67-J72, 1986b.
13. AXEGARD, P. Improvement of bleach plant effluent by cutting back on Cl₂. *Pulp Paper Can.*, 90(5): T183-T187, 1989.
14. BARKLEY, W.A.; BRYANT, C.W.; SIERKA, R.A. Biological dechlorination of forest product wastewaters. In: ANNUAL WPCF CONFERENCE, 62, 1989. *Proceedings of the Industrial Waste Symposia*. WPCF, 1989. p.20-33.
15. BASTA, J.; HOLTINGER, L.; HOOL, J.; LUNDGREN, P. Low AOX, possibilities and consequences. In: 1989 TAPPI PULPING CONFERENCE, Seattle, 1989. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1989. p.427-36.
16. BERGNOR, E.; SANDSTROM, P.; SJOBLUM, K. Modified cooking and oxygen bleaching for improved production economy and reduced effluent load. *Nordic Pulp Paper Res. J.* (3):145-55, 1988.
17. BERRY, R.M.; FLEMING, B.I.; VOSS, R.H.; LUTHE, C.E.; WRIST, P.E. Toward preventing the formation of dioxins during chemical pulp bleaching. *Pulp Paper Can.*, 90(8):T279-T289, 1989.
18. BERRY, R.M.; LUTHE, C.E.; BOSS, R.H.; WRIST, P.E.; AXEGARD, P.; GELLERSTEDT, G.; LINDBLAD, P-O.; POPKE, I. The effects of recent changes in bleached softwood kraft mill technology on organochlorine emissions: An international perspective. *Pulp Paper Can.*, 92(6): T155-T165, 1991.
19. BLOMBERG, L.; JARVINEN, R.; TALKA, E.; VALTTILA, O. Organic carry-over in kraft pulp and bleaching discharges. In: 1990 PULPING CONFERENCE, Toronto, 1990. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1990. v.1. p.217-26.
20. BOMAN, B.; FROSTELL, B.; EK, M.; ERIKSSON, K.-E. Some aspects on biological treatment of bleached pulp effluents. *Nordic Pulp Paper Res. J.* (6):13-18, 1988.

21. BOYLE,V.J.; LARDNER,C.A.; FRANKLE,W.E. Evaluation of pulping and bleaching by-products for their mutagenic potential. *Tappi*, 63(12):59-62, 1983.
22. BRANNLAND,R. & FOSSUM,G. How to cope with TOCl. In: 1987 INTERNATIONAL OXYGEN DELIGNIFICATION CONFERENCE, San Diego, 1987. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1987. p.57-62.
23. BRYANT,C.W.; AMY,G.L.; ALLEMAN,B.C. Organic halide and organic carbon distribution and removal in a pulp and paper wastewater lagoon. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 59(10):890-896, 1987.
24. BRYANT,C.W.; AMY,G.L.; NEILL,R.; AHMAD,S. Partitioning of organic chlorine between bulk water and benthal interstitial water through a kraft mill aerated lagoon. *Water Sci. Technol.*, 20(1):.73-9, 1988.
25. CAPPS,C. Chlorine's bleaching days are numbered. *Pulp Paper Intl.* p.60-61, abr., 1990.
26. CARLBERG,G.E.; KRINGSTAD,A.; MARTINSEN,K.; NASHAUG,O. Environmental impact of organochlorine compounds discharged from the pulp and paper industry, *Pap. Puu*, 69(4):337-341, 1987.
27. CHANG, H.M. *Pulp Paper Can.*, 54(3):87, 1980.
28. CLAYTON,G.D. & CLAYTON,F.E. Eds. *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*. 3 ed. New York, John Wiley & Sons, 1981. v.2A. 1114p.
29. COCKRAM,R. Chlorine free pulps: Demand from papermakers will grow. *Pulp Paper Intl.* p.49-51, jun., 1991.
30. COLODETTE,J.L.; GOMIDE,J.L.; BATISTA,J.C. Efeito de aditivos na deslignificação com oxigênio de polpa kraft de eucalipto. *O Papel* p.25-35, maio, 1990.
31. COOK,R.A.; EAGLE,A.J.; GOUGH,G.P. Cost effective AOX reduction. In: 1990 OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, Toronto, 1990. *Tappi Notes.....*, Atlanta, Tappi Press, 1990. p.91-99.
32. CPPA TECHNICAL SECTION. *Standard Test Methods*, CPPA, Montreal, 1986. p.irreg.
33. CRAIG,G.R.; ORR,P.L.; ROBERTSOM,J.L.; VROOMAN,W.M. Toxicity and bioacumulation of AOX and EOX. *Pulp Paper Can.*, 91(9):39-45, 1990.
34. CROOKS,R. & SIKES,J. Environmental effects of bleached kraft mill effluents. *Appita*, 43(1):67-76, 1990.
35. D'ALMEIDA,M.L.O. Viscosidade de uma pasta celulósica e a resistência do papel formado. *O Papel*, 47(8):39-42, 1986.

36. DENCE, C. Chlorination. In: SINGH, R. ed. *The Bleaching of Pulp*. 3 ed. Atlanta, Tappi Press, 1979. p.29-80.
37. DeSOUSA, F.; KOLAR, M.; KRINGSTAD, K.; SWANSON, S.; RAPPE, C.; GLAS, B. Influence of chlorine ratio and oxygen bleaching on the formation of PCDFs and PCDDs in pulp bleaching. Part I. A laboratory study. *Tappi*, 72(4):147-153, 1989.
38. DILLNER, B.; LARSSON, L.O.; TIBBLING, P. Nonchlorine bleaching of pulp produced by the modified continuous cooking process. *Tappi*, 73(8):167-172, 1990.
39. EARL, P.F. & REEVE, D.W. Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production. The effect of chlorination stage variables on chlorinated organic matter in effluent. *Tappi*, 72(10):183-187, 1989.
40. ECKENFELDER, W.W. & FORD, D.L. Screening analysis for biological treatment. In: *Water Pollution Control Experimental Procedures for Process Design*, Austin, Jenkins Book Publishing Co., 1970. p.113-8.
41. ECKERT, R.C. Delignification and bleaching process and solution for lignocellulosic pulp with peroxide in the presence of metal additives. CANADIAN PATENT No. 1,129,161 08 out. 1982.
42. ERIKSSON, K.; KOLAR, M.; KRINGSTAD, K. Studies on the mutagenic properties of bleaching effluents. Part II. *Svensk Papperstidn.*, 82(4):95-104, 1979.
43. EYSENBACH, E.J.; NEAL, L.W.; OWENS, J.W. Pulping effluents in the aquatic environment. Data compilation and scientific panel report. *Tappi*, 73(8): 104-7, 1990.
44. FOSSUM, G. & MARKLUND, A. Pretreatment of kraft pulp is the key to easy final bleaching. In: 1988 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Orlando, 1988. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1988. p. 253-60.
45. GELLERSTEDT, G. On the structure and reactivity of residual lignin in kraft pulp fibers. In: PRODUCTION OF BLEACHED CHEMICAL PULP IN THE FUTURE, Stockholm, 1991. Preprints International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, SPCI, 1991. v.1. p.73-88.
46. GELLERSTEDT, G. & PETTERSON, I. Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching. Part II. The bleaching of kraft pulps. *J. Wood Sci. & Tech.*, 2(3):231-50, 1982.
47. GERMGARD, U. & LARSSON, S. Oxygen bleaching in the modern softwood kraft pulp mill. *Pap. Puu*, 65(4):287-290, 1983.

48. GERMGARD,U. & LUNDQVIST,M. Bleaching of eucalypt kraft pulp - Optimization of prebleaching. *Appita*, 43(1):63-6, 1990.
49. GERMGARD,U. & VANNFALT,C. Bleaching of eucalypt kraft pulp. Part 2. *Appita*, 43(4):305-309, 1990.
50. GERGOV,M.; PRIHA,M.; TALKA,E.; VALTTILA,O.; KANGAS,A.; KUKKONEN,K. Chlorinated organic compounds in effluent treatment at kraft mills. *Tappi*, 71(12):175-84, 1988.
51. GIERER,J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 2. *Holzforschung*, 36(2):55-64, 1982.
52. GIERER,J. & IMSGARD,F. The reactions of lignin with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. In: GRATZL,J.S.; NAKANO,J.; SINGH,R.P. eds. *Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone, and Peroxide*. Tokyo, Uni Publ., 1980. p.137-50.
53. GMELINS,G. *Handbuch Der Anorganische Chemie*. 8. ed. (s.l) (s.Ed.) 1966. v.7 (s.n.p.).
54. GOSTICK,N.A. The nutrient requirements in biological effluent treatment. *Paper Technology*, (8):33-35, 1990.
55. GRATZL,J.S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: 1990 OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, Toronto, 1990. *Tappi Notes...*, Atlanta, Tappi Press, 1990. p.1-22.
56. HAGLIND,I.; STROMBERG,L.; HULTMAN,B.; LANDNER,L.; LOVBLAD,R. Environmental impact from modern Swedish bleached kraft pulp mills. In: PRODUCTION OF BLEACHED CHEMICAL PULP IN THE FUTURE, Stockholm, 1991. Preprints International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, SPCI, 1991. v.3. p.59-72.
57. HEIMBURGER,S.A.; BLEVINS,D.S.; BOSTWICK,J.H.; DONNINI,G.P. Kraft mill bleach plant effluents: recent developments aimed at decreasing their environmental impact, part I. *Tappi*, 71(10):51-60, 1988a.
58. HEIMBURGER,S.A.; BLEVINS,D.S.; BOSTWICK,J.H.; DONNINI,G.P. Kraft mill bleach plant effluents: recent developments aimed at decreasing their environmental impact, part II. *Tappi*, 71(11):69-78, 1988b.
59. HISE,R.G. & HINTZ,H.L. The effect of brownstock washing on the formation of chlorinated dioxins and furans during bleaching. *Tappi*, 73(1):185-90, 1990.
60. HONG,Q.; SHIN,N.H.; CHANG,H. Effects of oxygen extraction on organic chlorine contents in bleach plant effluents. *Tappi*, 72(6):157-62, 1989.

61. HOWARD, E.J. & HISTED, J.A. Pulp brightness reversion: Influence of residual lignin on the brightness reversion of bleached sulfite and kraft pulps. *Tappi*, 47(11):653, 1964.
62. HOWARD, T.E. & WALDEN, C.C. Effluent characteristics of bleached kraft pulp mills. *Pulp Paper Can.*, 72(1): T3-T9, 1971.
63. HYNINEN, P. & GULLICHSEN, J.H. Suspended solids in bleach plant effluents. *Pap. Puu*, 67(12):758-60, 1985.
64. ICPEMC. Publ. No. 16. Testing for mutagens and carcinogens; the roll of short term genotoxicity assays. *Mutat. Res.*, 205:3-12, 1988.
65. JANSSON, M.B.; DAHLMAN, O.; MANSSON, K.; RUTQUIST, A.; WICKHOLM, J. On the nature of chlorinated organic matter in bleached kraft pulp. In: PRODUCTION OF BLEACHED CHEMICAL PULP IN THE FUTURE, Stockholm, 1991. Preprints International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, SPCI, 1991. v.1. p.123-36.
66. KACHI, S.; YONESE, N.; YONEDA, Y. Identifying toxicity from bleached hardwood mills. *Pulp Paper Can.*, 81(10):T287-T290, 1980.
67. KINAE, N.; HASHIZUME, T.; MAKITA, T.; TOMITA, I.; KIMNURA, I.; KANAMORI, H. Studies on the toxicity of pulp and paper mill effluents-I. Mutagenicity of the sediment samples derived from kraft paper mills. *Water Res.*, 15:17-24, 1981a.
68. KINAE, N.; HASHIZUME, T.; MAKITA, T.; TOMITA, I.; KIMNURA, I.; KANAMORI, H. Studies on the toxicity of pulp and paper mill effluents-II. Mutagenicity of the extracts of the liver from spotted sea trout. *Water Res.*, 15:25-30, 1981b.
69. KLEIN, R.J.; JAMEEL, H.; MENG, Y.; SUNDARAM, V.S.M. Hydrogen peroxide reinforced extraction lowers chlorinated organics and color in bleach plant effluent. In: 1990 PULPING CONFERENCE, Toronto, 1990. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1990. p.829-35.
70. KORDSACHIA, O. & PATT, R. Full bleaching of ASAM pulps without chlorine compounds. *Holzforschung*, 42(3):203-9, 1988.
71. KRINGSTAD, K.P.; LJUNGQUIST, P.O.; deSOUSA, F.; STROMBERG, L.M. Identification and mutagenic properties of some chlorinated aliphatic compounds in the spent liquor from kraft pulp chlorination. *Environ. Sci. Technol.*, 15(5):562-66, 1981.

72. KRINGSTAD, K.P.; DeSOUSA, F.; STROMBERG, L.M. Evaluation of lipophilic properties of mutagens present in the spent chlorination liquor from pulp bleaching. *Environ. Sci. Technol.*, 18(3):200-03, 1984.
73. KRINGSTAD, K.P. & LINDSTROM, K. Spent liquors from pulp bleaching. *Environ. Sci. Technol.*, 18(8):236A-248A, 1984.
74. KRINGSTAD, K.P.; JOHANSSON, J.; KOLAR, M.C.; DeSOUSA, F.; SWANSON, S.; GLAS, B.; RAPPE, C. The influence of chlorine ratio and oxygen bleaching on the formation of PCDFs and PCDDs in pulp bleaching. Part 2: a full mill study. *Tappi*, 72(6):163-70, 1989.
75. KRINGSTAD, K.P. & MCKAGUE, A.B. Bleaching and the environment. In: 1988 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Orlando, 1988. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1988. p.63-8.
76. KUTNEY, G.W.; HOLTON, H.H.; ANDREWS, D.H.; duMANOIR, J.R.; DONNINI, G.P. A review of low versus high ClO_2 substitution in the C stage: Part II - Effluent properties. *Pulp Paper Can.*, 85(8):T95-T102, 1984.
77. LACHENAL, D.; DeCHOUDENS, C.; BOURSON, L. Reinforcement of oxygen-alkali extraction with hydrogen peroxide or hypochlorite. *Tappi*, 69(7):90-93, 1986.
78. LACHENAL, D.; DeCHOUDENS, C.; BOURSON, J.; LACHAPELLE, R. Full bleaching of chemical pulp with low charges of chlorine. *Pap. Puu*, 70(7):616-19, 1988.
79. LACHENAL, D.; MUGUET, M.; JOLY, P. EOxEO prebleaching: a way to reduce the formation of AOX. *Pap. Puu*, 73(5):437-40, 1991.
80. LANDUCCI, L.L. Effect of transition metals in oxidative delignification. In: GRATZL, J.S.; NAKANO, J.; SINGH, R.P. eds. *Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides*, Tokyo, Uni Publ., 1980. p.189-98.
81. LANGI, A. & PRIHA, M. Mutagenicity in pulp and paper mill effluents and recipient. *Wat. Sci. Technol.*, 20(2):p.143-52, 1988.
82. LEHTINEN, K.J.; AXELSSON, B.; KRINGSTAD, K.; STROMBERG, J. Characterization of pulp mill effluents by the model ecosystem technique. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, (2):p.81, 1991.
83. LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; KOVACS, T.; NOLIN, A. A comparison of the order of addition of chlorine and chlorine dioxide in the chlorination stage. Comparison at constant chemical charge. *Tappi*, 73(10):207-13, 1990.

84. LIMA, M.M.De; MANFREDI, V.; CLAUDIO-DA-SILVA JR., E. Total chlorine-free bleaching of eucalypt kraft pulp. In: 1990 PULPING CONFERENCE, Toronto, 1990. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, 1990. v.2. p.799-807.
85. LINDSTROM, K. & OSTERBERG, F. Characterization of the high molecular mass chlorinated matter in spent bleach liquors (SBL). Part I. Alkaline SBL. *Holzforschung*, 38(4):201-12, 1984.
86. LINDSTROM, K. & OSTERBERG, F. Chlorinated carboxylic acids in softwood kraft pulp spent bleach liquors. *Environ. Sci. Technol.*, 20(2):133-8, 1986.
87. LINDSTROM, K. & MOHAMED, M. Selective removal of chlorinated organics from kraft mill total effluents in aerated lagoons. *Nordic Pulp Paper Res. J.* (1):26-33, 1988.
88. LINDSTROM, L.A. & NORDEN, S. Efficient post oxygen washing - Crucial for low bleach plant emissions. *Appita*, 43(9):373-76, 1990.
89. MACAS, T.; BECKER, E.; JIANG, J.; GREENWOOD, B.F. Achieving high pulp brightness and good pulp strength without any chlorine bleaching compounds. In: PRODUCTION OF BLEACHED CHEMICAL PULP IN THE FUTURE, Stockholm, 1991. Preprints International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, SPCI, 1991. v.3. p.67-82.
90. MARWAH, N.; RAJAN, R.S.; JOYCE, T.W.; CHEN, C-L.; GRATZL, J.S. Chemistry and kinetics of formation of chloro-organics in chlorine bleaching of softwood kraft pulp. In: PRODUCTION OF BLEACHED CHEMICAL PULP IN THE FUTURE. Stockholm, 1991. Preprints International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, SPCI, 1991. v.1. p.103-122.
91. McDONOUGH, T.J. Oxygen bleaching processes. *Tappi*, 69(6):46-52, 1986.
92. MONOUCHEHRI, M. & SAMUELSON, O., Oxygen bleaching in presence of manganese and iron compounds. *Svensk Papperstidn.*, 80(12):381-86, 1977.
93. MUELLER, J.C.; LEACH, J.M.; WALDEN, C.C. Detoxification of bleached kraft mill effluents - a manageable problem. *Tappi*, 60(9):p.135-37, 1977.
94. MUGUET, M.; LACHENAL, O.; JOLY, P.; BOLHMAN, G. Mill scale implementation of the OxO process. In: 1990 OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, Toronto, 1990. *Tappi Notes...*, Atlanta, Tappi Press, 1990. p.115-21.
95. MUNRO, F.C.; CHANDRASEKARAN, S.; COOK, C.R.; PRYKE, D.C. Impact of high chlorine dioxide substitution for chlorine on the oxygen delignified pulp at Espanola. *Tappi*, 73(5):123-30, 1990.

96. NCASI. Environmental Protection Agency Paper Industry Cooperative Dioxin Screening Study. Technical Bulletin no 545, New York, NCASI, 1989.
97. NEILSON, A.H.; ALLARD, A.S.; HYNNING, P.A.; REMBERGER, M.; LANDNER, L. Bacterial methylation of chlorinated phenols and guaiacols: Formation of veratroles from guaiacols and high-molecular-weight chlorinated lignin. *Appl. Environ. Microbiol.*, 45(3): 774-83, 1983.
98. NI, Y.; KUBES, G.J.; VAN HEINIGEN, A.R.P. Rate processes of AOX formation and chlorine species. In: PRODUCTION OF BLEACHED CHEMICAL PULP IN THE FUTURE, Stockholm, 1991. Preprints International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, SPCI, 1991. v.2. p.195-218.
99. NUNN, J.R. & LINDE, J.V.D. The protective action of magnesium in oxygen bleaching of pulp. In: GRATZL, J.S.; NAKANO, J.; SINGH, R.P. eds. *Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides*, Tokyo, Uni Publ. p.79-88, 1980.
100. ODENDAHL, K.M.; WEISHAR, K.M.; REEVE, D.W. Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production Part II: A review of measurement techniques for effluents. *Pulp Paper Can.*, 91(4):T136-T140, 1990.
101. OSTERBERG, F. & LINDSTROM, K. Characterization of the high molecular mass chlorinated matter in spent bleach liquors (SBL). Part II. Acidic SBL. *Holzforschung*, 39(3):149-58, 1985.
102. PAASIVIRTA, J.; KNUUTINEN, J.; MATELA, P.; PAUKKU, R.; SOIKKELI, J.; SARKKA, J. Organic chlorine compounds in lake sediments and the role of the chlorobleaching effluents. *Chemosphere*, 17(1):137-146, 1988.
103. PARTHASARATHY, V.R.; KLEIN, R.; SUNDARAM, V.S.M.; JAMEEL, H.; GRATZL, J.S. Hydrogen peroxide-reinforced oxygen delignification of southern pine kraft pulp and short sequence bleaching. *Tappi*, 73(7):177-87, 1990.
104. PATT, R.; KNOBLAUCH, J.; FAIX, O.; KORDSACHIA, O.; PULS, J. Lignin and carbohydrate reactions in alkaline sulfite anthraquinone, methanol (ASAM) pulping. *Das Papier*, 45(7):389-96, 1991.
105. POPPIUS, K.; HORTLING, B.; SUNDQUIST, J. Chlorine free bleaching of chemical pulps - The potential for organic peroxyacids. In: 1989 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, Raleigh, 1989. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1989. p.145-50.

106. POPPIUS-LEVLIN, K.; OIKKANEN, L.; TUOMINEN, I.; SUNDQUIST, J. Chlorine free bleaching of kraft pulps. In: PRODUCTION OF BLEACHED CHEMICAL PULP IN THE FUTURE, Stockholm, 1991. Preprints International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, SPCI, 1991. p.103-20.
107. PRIHA, M.H. & TALKA, E.T. Biological activity of bleached kraft mill effluent (BKME) fractions and process streams. *Pulp Paper Can.*, 87(12):T447-T449, 1986.
108. PRYKE, D.C. Substituting chlorine dioxide for chlorine. *Tappi*, 72(10):147-55, 1989.
109. RAPPE, C.; SWANSON, S.; GLAS, B.; KRINGSTAD, F.; DeSOUSA, F.; JOHANSSON, L.; ABE, Z. On the formation of PCDDs and PCDFs in the bleaching of pulp. *Pulp Paper Can.*, 90(8):T273-T278, 1989.
110. RAPSON, H. & STRUMILA, G.B. Chlorine dioxide bleaching. In: SINGH, R.P. ed. *The Bleaching of Pulp*. 3. ed. Atlanta, Tappi Press, 1979. p.116-58.
111. REEVE, D.W. Organochlorine in bleached kraft pulp. *Tappi*, 74 (2):123-26, 1991.
112. REEVE, D.W. & EARL, P.F. Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production: Part I: Environmental impact and regulation of effluents. *Pulp Paper Can.*, 90(4):T128-T132, 1989.
113. REEVE, D.W. & WEISHAR, K.M. Chlorine dioxide delignification - Process variables. In: 1990 PULPING CONFERENCE, Toronto, 1990. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1990a. v.2. p.837-41.
114. REEVE, D.W. & WEISHAR, K.M. Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production. Part IV: The occurrence of chlorinated organic matter in bleached pulp. *J. Pulp Paper Sci.*, 16(4):J118-J125, 1990b.
115. SANCHEZ, F.; HERNANDEZ, M.; IGLESIAS, F.; REINOSO, E. Influencia del oxígeno y/o del peróxido en la extracción alcalina en una pasta de eucalipto preblanqueada con oxígeno. *Inv. Téc. Papel*, 98:925-39, 1988.
116. SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping. *Tappi*, 73 (10):215-19, 1990
117. SAUNAMAKI, R. Biological wastewater treatment in the Finnish pulp and paper industry. *Pap. Puu*, 71 (2):158-64, 1989.
118. SCAN. Organically bound chlorine by the AOX method. *Pap. Puu*, (3):269-72, 1989. (SCAN-W 9:89).

119. SCHIRMANN, J-P. & DELAVARENNE, S.Y. *Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry*, Lyons, Lyons Research Center, 1976.
120. SCHIRMANN, J-P. & DELAVARENNE, S.Y. *Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry*, Paris, EDI, 1979. 111p.
121. SIMONSON, O.; LINDSTROM, L-A.; MARKLUND, A. The Prenox process - experiences from a pilot plant installation. *Tappi*, 69(8):73-6, 1987.
122. SINGH, R.P. & DILLNER, B.C. Oxygen bleaching. In: SINGH, R.P. ed. *The Bleaching of Pulp*. 3 ed. Atlanta, Tappi Press, 1979. p.159-210.
123. SJOBLÖM, K. & HARDMEIER, P. Reduced discharge of TOCl with a hot (EO) stage. In: 1988 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Orlando, 1988. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1988. p.263-70.
124. SJOBLÖM, K.; HARTLER, N.; MJOBERG, J.; SJÖDEN, L. A new technique for pulping to low kappa numbers in batch pulping: results of mill trials. *Tappi*, 66(9):97-102, 1983.
125. SJÖSTROM, E. Behaviour of pulp polysaccharides during oxygen-alkali delignification. in GRATZL, J.S.; NAKANO, J.; SINGH, R.P. eds. *Chemistry of Bleaching with Oxygen, Ozone and Peroxide*. Uni Publ., 1980. p.61-78.
126. SOTELAND, N. Pretreatment of pulps with chlorine before oxygen delignification. *Nordic Pulp Paper J.* (3):124-7, 1988.
127. SPRINGER, E.L. Delignification of aspen wood using hydrogen peroxide and peroxymonosulfate. *Tappi*, 73(1):175-8, 1990.
128. STROMBERG, B. In: 1990 OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, Toronto, 1990. *Tappi Notes...*, Atlanta, Tappi Press, 1990. p.104.
129. SUN, Y.; JOYCE, T.W.; CHANG, H. Dechlorination and decolorization of the E1 effluent from a bleach plant by oxygen oxidation. *Nordic Pulp Paper Res. J.* (2):66-73, 1991.
130. SUNDMAN, G. *Molybdenum and tungsten catalyzed reactions of acidic hydrogen peroxide with kraft lignin model compounds and enzymatically-liberated kraft lignin*. Ph.D. Thesis, SUNY College of Environmental Science & Forestry, 1988. 135p.
131. SUSS, H.U. & HELMLING, O. Acid hydrogen peroxide/oxygen treatment of kraft pulp prior to oxygen delignification. *Das Papier*, 41(10):546-51, 1987.

132. SUSS, H.Y.; EUL, W.; HELMLING, O. Semibleaching of kraft pulp using oxygen and hydrogen peroxide. *Das Papier*, 43 (7):318-23, 1989a.
133. SUSS, H.U.; NIMMERFROH, N.; EUL, W.; MEIER, J. Environmental aspects of short-sequence bleaching. In: 1989 PULPING CONFERENCE, 1989. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1989b. p.527-37.
134. TANEDA, H.; MATSUKURA, M.; HATA, K. Characterization of organo-chlorine compounds in hardwood bleached kraft pulp. In: PRODUCTION OF BLEACHED CHEMICAL PULP IN THE FUTURE, Stockholm, 1991. Preprints International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, SPCI, 1991. v.2. p.137-50.
135. TAPPI. *Test Methods*, Atlanta, Tappi Press, 1988. p. irreg.
136. TEDER, A. & TORMUND, O. What happens during sequential DC bleaching? In: 1990 PULPING CONFERENCE, Toronto, 1990. *Tappi Proceedings...*, Atlanta, Tappi Press, 1990. p. 441-49.
137. TRUBACEK, J. & WILEY, A. Bleaching and Pollution, In: SINGH, R. ed. *The Bleaching of Pulp*. 3 ed. Atlanta, Tappi Press, 1979. p.431-60.
138. VOSS, R.; WEARING, J.T.; WONG, A. Pulp chlorination in relation to bleaching effluents. *Pulp Paper Can.*, 81 (12):T367-T373, 1980.
139. VOSS, R.; WEARING, J.T.; WONG, A. Effect of softwood chlorination conditions on the formation of toxic chlorinated compounds. *Pulp Paper Can.*, 82(2):T65-T71, 1981a.
140. VOSS, R.; WEARING, J.T.; WONG, A. Effect of hardwood chlorination conditions on the formation of toxic chlorinated compounds. *Tappi*, 64(3):167-170, 1981b.
141. VOSS, R. Chlorinated neutral organics in biologically treated kraft mill effluents. *Environ. Sci. Technol.*, 17 (9):530-37, 1983.
142. WALDEN, C.C. & HOWARD, T.E. Toxicity of pulp and paper mill effluents - a review. *Pulp Paper Can.*, 82 (4):T143-T148, 1981.
143. WAGNER, J. Removal of colour, COD and toxicity from kraft bleach effluent. *Appita*, 36(1):52-5, 1982.
144. WORSTER, H.E. & BUGAJER, S. Clorato resultante do branqueamento com dióxido de cloro - uma revisão bibliográfica. *O Papel* (1):49-52, 1990.

APÉNDICES

APÊNDICE A

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ESTUDOS DE BRANQUEAMENTO

QUADRO 1A - Efeito da Temperatura e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa Kraft Convencional (Amostra B)

Temperatura (°C)	NaOH Aplicado (%)	Repetição	pH Final	NaOH Consumido (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
100	1,5	A	9,87	1,05	11,7	24,0	48,5
		B	9,87	1,10	11,5	23,3	49,7
	2,0	A	10,12	1,33	10,6	22,4	50,1
		B	10,15	1,31	10,3	21,6	50,8
	2,5	A	11,38	1,37	9,8	19,6	50,3
		B	11,22	1,43	9,9	18,4	51,4
	3,0	A	11,38	1,56	10,0	17,8	50,6
		B	11,42	1,54	9,8	17,0	51,4
120	1,5	A	9,64	1,19	9,8	20,0	50,4
		B	9,75	1,17	9,6	19,5	51,2
	2,0	A	9,76	1,62	8,6	18,0	52,1
		B	9,78	1,57	8,6	18,7	52,9
	2,5	A	9,86	2,04	8,0	15,3	54,6
		B	9,83	1,90	8,5	16,2	54,1
	3,0	A	9,99	2,36	7,9	14,0	53,8
		B	9,97	2,38	7,5	13,4	55,5

QUADRO 2A - Efeito da Temperatura e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio da Polpa MCC (Amostra C)

Temperatura (°C)	NaOH Aplicado (%)	Repetição	pH Final	NaOH Consumido (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
100	1,5	A	11,75	1,15	7,4	37,7	57,7
		B	11,50	1,12	7,4	38,2	57,0
	2,0	A	12,39	1,24	7,3	30,0	58,8
		B	12,39	1,27	7,4	29,7	58,0
	2,5	A	12,37	1,44	7,2	27,3	60,3
		B	12,36	1,44	7,0	25,1	59,7
	3,0	A	12,63	1,52	7,0	23,1	61,0
		B	12,63	1,46	7,1	24,4	61,0
120	1,5	A	10,03	1,34	6,7	29,6	62,1
		B	10,19	1,31	6,7	29,9	61,3
	2,0	A	10,64	1,65	6,4	23,6	64,1
		B	10,43	1,65	6,4	22,6	64,1
	2,5	A	11,21	2,08	6,4	20,6	65,3
		B	10,99	2,01	6,3	18,8	65,3
	3,0	A	11,53	2,47	6,2	15,0	67,0
		B	11,53	2,30	6,2	15,3	66,9

QUADRO 3A - Efeito de Aditivos e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio de Polpa Kraft Convencional (Amostra B)

Aditivo (mM)	NaOH Aplicado (%)	Repetição	pH Final	NaOH Consumido (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
Mg (5,6)	1,5	A	9,67	1,21	10,3	23,8	48,8
		B	9,73	1,20	10,3	23,0	48,4
	2,0	A	9,83	1,62	9,5	21,0	51,1
		B	9,84	1,61	9,6	20,5	51,0
	2,5	A	9,88	1,96	9,2	19,8	51,6
		B	9,95	1,93	9,2	18,9	53,2
	3,0	A	10,09	2,31	8,8	18,3	54,2
		B	10,00	2,25	8,7	18,9	54,2
	1,5	A	9,75	1,22	8,8	24,1	56,5
		B	9,83	1,22	9,2	23,9	56,4
Metanol (4120)	2,0	A	9,92	1,61	8,5	20,6	57,9
		B	9,90	1,60	8,7	19,3	57,5
	2,5	A	10,02	2,04	8,5	18,8	59,2
		B	9,98	2,02	8,2	17,9	59,4
	3,0	A	10,17	2,33	8,1	16,9	60,1
		B	9,98	2,33	8,2	16,0	60,4
	1,5	A	9,81	1,26	9,8	28,5	52,5
		B	9,83	1,22	9,8	28,6	52,5
	2,0	A	9,87	1,61	9,1	25,5	54,2
		B	9,93	1,60	9,1	26,1	54,5
Metanol/Mg (4120/5,6)	2,5	A	10,02	2,01	9,0	24,6	55,3
		B	10,08	2,02	8,7	25,1	56,3
	3,0	A	10,21	2,31	8,2	23,4	57,2
		B	10,15	2,29	8,3	23,6	57,0
	1,5	A	9,85	1,24	8,9	23,6	56,1
		B	9,88	1,20	8,8	22,5	56,4
	2,0	A	9,96	1,59	8,2	21,1	56,6
		B	9,93	1,58	8,2	20,9	56,8
	2,5	A	9,94	2,04	7,8	19,2	58,6
		B	10,00	2,03	7,9	18,5	58,8
Etanol (2860)	3,0	A	10,15	2,35	7,5	16,3	59,4
		B	10,15	2,28	7,4	16,1	59,4
	1,5	A	9,97	1,26	9,7	27,5	50,7
		B	10,01	1,22	9,7	27,1	50,2
	2,0	A	10,10	1,60	9,0	26,0	52,6
		B	10,03	1,56	8,9	25,9	52,9
	2,5	A	10,07	2,01	9,0	25,8	53,8
		B	10,07	1,97	8,9	25,8	53,8
	3,0	A	10,27	2,33	8,9	23,6	55,4
		B	10,21	2,29	8,8	22,7	55,6
Etanol/Mg (2860/5,6)	1,5	A	9,97	1,26	9,7	27,5	50,7
		B	10,01	1,22	9,7	27,1	50,2
	2,0	A	10,10	1,60	9,0	26,0	52,6
		B	10,03	1,56	8,9	25,9	52,9
	2,5	A	10,07	2,01	9,0	25,8	53,8
		B	10,07	1,97	8,9	25,8	53,8
	3,0	A	10,27	2,33	8,9	23,6	55,4
		B	10,21	2,29	8,8	22,7	55,6

Continua ...

QUADRO 3A, Cont.

Aditivo (mM)	NaOH Aplicado (%)	Repetição	pH Final	NaOH Consumido (%)	NO Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
H ₂ O ₂ (40,1)	1,5	A	9,67	1,26	9,3	18,4	55,6
		B	9,72	1,26	9,3	18,1	54,8
	2,0	A	9,87	1,59	9,3	16,2	56,0
		B	9,73	1,59	9,2	16,3	56,7
	2,5	A	9,93	2,12	8,4	14,2	57,3
		B	9,86	2,08	8,3	12,9	57,5
	3,0	A	9,93	2,48	8,4	12,0	58,1
		B	9,95	2,43	8,4	12,2	58,3
	1,5	A	9,77	1,30	10,4	24,5	51,3
		B	9,78	1,28	10,2	22,8	50,6
H ₂ O ₂ /Mg (40,1/5,6)	2,0	A	9,88	1,68	9,7	22,9	52,3
		B	9,90	1,67	9,5	21,2	53,5
	2,5	A	9,89	2,08	9,4	20,4	53,4
		B	9,98	2,07	9,5	18,9	53,5
	3,0	A	9,91	2,42	9,1	18,0	54,8
		B	9,98	2,41	9,3	17,1	57,0
Albristab HP (0,5% p/p)*	1,5	A	9,40	1,21	10,7	23,0	53,4
		B	9,46	1,22	11,0	22,4	52,8
	2,0	A	9,52	1,61	9,8	20,1	55,2
		B	9,52	1,55	9,3	18,5	55,7
	2,5	A	9,62	1,93	8,9	16,9	55,9
		B	9,58	1,90	9,5	16,5	56,2
	3,0	A	10,24	2,38	8,9	15,1	57,6
		B	9,97	2,40	9,0	14,4	57,2

* Albristab HP: sal parcial de um ácido poliaminofosfônico, densidade 1,4 g/mL a 20°C

QUADRO 4A - Efeito de Aditivos e da Carga de Alkali na Deslignificação com Oxigênio de Polpa MCC (Amostra C)

Aditivo (mM)	NaOH Aplicado (%)	Repetição	pH Final	NaOH Consumido (%)	N ₂ Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
Mg (5,6)	1,5	A	9,59	1,44	8,0	37,6	58,0
		B	9,59	1,46	8,0	39,1	58,8
	2,0	A	9,90	1,50	7,0	30,4	61,6
		B	9,94	1,56	7,2	39,8	61,5
	2,5	A	10,33	2,00	6,7	25,4	64,3
		B	10,29	2,01	6,7	25,6	64,1
	3,0	A	10,93	2,31	6,5	21,7	65,7
		B	10,98	2,39	6,6	22,0	65,4
	1,5	A	10,02	1,33	6,8	31,2	64,4
		B	10,06	1,31	6,8	32,2	64,4
MeOH (4120)	2,0	A	10,65	1,67	6,7	27,3	64,6
		B	10,80	1,62	6,7	25,8	63,8
	2,5	A	11,00	1,99	6,7	22,9	65,5
		B	11,12	1,99	6,6	21,9	65,2
	3,0	A	11,69	1,91	6,5	21,7	66,8
		B	11,79	-	6,6	21,9	66,3
MeOH/Mg (4120/5,6)	1,5	A	9,73	1,33	7,2	40,0	59,1
		B	9,89	1,39	7,2	43,2	59,9
	2,0	A	10,24	1,67	7,0	36,6	62,9
		B	10,39	1,69	6,9	34,2	63,6
	2,5	A	10,97	1,99	6,7	33,9	64,9
		B	11,12	1,94	6,6	34,6	64,3
	3,0	A	11,42	1,63	6,5	27,8	66,4
		B	11,44	1,62	6,4	27,6	66,2

QUADRO 5A - Efeito do Tempo de Reação na Deslignificação com Oxigênio de Polpa Kraft Convencional (Amostra B)

Variável	Repetição	Tempo de Reação (min)		
		30	45	60
pH Final	A	9,90	9,92	9,96
	B	10,04	9,94	9,93
NaOH Consumido (%)	A	1,73	1,76	1,59
	B	1,73	1,72	1,58
Nº Kappa	A	9,6	9,2	8,2
	B	9,6	9,1	8,5
Viscosidade (cP)	A	20,4	22,6	21,1
	B	20,7	21,4	20,9
Alvura (%ISO)	A	52,8	54,2	56,7
	B	52,7	54,4	56,8

QUADRO 6A - Efeito de Catalisadores Metálicos na Ativação com Peróxido Acido de Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Deslignificada com Oxigênio. Estudo Preliminar. Polpa após Deslignificação com O₂: Nº Kappa 10,4; Viscosidade 22,0 cP; Alvura 50,4% ISO

Tipo de ¹	Após Tratamento Ácido ¹					Após (E+O) ²				
	pH Final	H ₂ O ₂ Consumido (%)	pH Final	NaOH Consumido (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)	Redução do Nº Kappa (%)	Redução da Viscosidade (%)	Seletividade
Nenhum	-	-	12,23	1,04	9,0	17,3	52,4	13,5	21,4	0,63
H ₂ O ₂ /Mn-1	2,77	0,32	11,27	1,25	8,3	9,2	59,7	20,2	58,2	0,35
H ₂ O ₂ /Mn-2	2,75	0,38	11,20	1,23	8,3	8,3	55,4	20,2	62,3	0,32
H ₂ O ₂ /Mn-3	2,80	0,39	11,27	1,16	8,2	8,5	55,7	21,2	61,4	0,35
H ₂ O ₂ /Cu	2,76	NA ³	11,41	0,93	8,2	12,0	56,0	21,2	45,5	0,47

¹ Tratamento ácido: Com Mn: 10% consistência; H₂O₂ 32,7 mM; 60 min; 70°C; Mn-1: 0,2 mM; Mn-2: 1,0 mM; Mn-3: 2,0 mM. Com Cu: 3% consistência; H₂O₂ 9,1 mM; 30 min; 80 °C; Cu 15,7 mM.

² Extração oxidativa: 1,7 % NaOH, 0,3 MPa O₂, 10% consistência, 90°C, 15+60 min.

³ NA = não-analisado

QUADRO 7A - Efeito das Cargas de Mo e de Peróxido na Ativação com Peróxido Ácido¹ de Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Deslignificada com Oxigênio

Tratamento Ácido	Molibdênio Aplicado (mM)	H ₂ O ₂ Aplicado (%)	Repetição	pH Final (T.A.)	H ₂ O ₂ Consumido (%)	pH Final (R+O) ²	NaOH Consumido (%)	NO Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
H ₂ SO ₄	-	-	A	2,85	-	12,23	0,74	9,4	16,8	53,8
			B	2,52	-	12,23	0,69	9,7	16,9	53,3
H ₂ O ₂	-	0,5	A	2,78	0,165	11,78	1,04	8,7	9,6	56,2
			B	2,77	0,149	11,88	1,07	8,9	10,1	56,7
	-	1,0	A	2,57	0,259	12,27	1,08	8,6	9,2	57,1
			B	2,67	0,249	12,11	1,14	8,8	8,8	57,3
H ₂ O ₂ /Mo	0,12	0,5	A	2,81	0,499	12,27	0,82	8,5	16,5	55,0
			B	2,68	0,499	12,23	0,79	8,4	16,0	55,3
		1,0	A	2,48	0,862	12,44	0,76	7,7	13,7	57,9
			B	2,50	0,767	12,40	0,75	8,0	14,2	57,3
	0,58	0,5	A	2,48	0,500	12,37	0,73	7,2	16,8	56,4
			B	2,50	0,500	12,36	0,71	7,1	16,4	57,5
		1,0	A	2,61	0,845	12,24	0,67	6,0	15,9	58,4
			B	2,50	0,791	12,20	0,66	6,5	14,9	58,1
	1,20	0,5	A	2,50	0,500	12,15	0,73	6,3	16,3	56,4
			B	2,61	0,500	12,28	0,63	6,6	16,4	56,9
		1,0	A	2,58	1,000	11,82	0,82	4,9	17,0	57,0
			B	2,73	1,000	12,16	0,62	5,1	16,9	56,7

¹ Tratamento ácido: 10% consistência; 60 min, 70°C.

² (E+O): 1,7% NaOH; 0,2 MPa O₂, 10% consistência; 90°C; 15+60 min.

QUADRO 8A - Efeito da Temperatura e do Tempo de Reação na Extração Oxidativa¹ com e sem H_2O_2 de Polpa Kraft Convencional (Amostra A), após Deslignificação com Oxigênio e Dioxidação

Temperatura (°C)	H_2O_2 Aplicado (%)	Tempo (min)	Repetição	pH Final	NaOH Consumido (%)	H_2O_2 Consumido (%)	N ₂ Kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
65	0	15	A	12,06	0,42	-	3,5	20,6	79,1
			B	12,03	0,31	-	3,6	20,5	79,4
		75	A	11,95	0,28	-	3,6	19,4	79,5
			B	11,87	0,21	-	3,7	19,8	79,5
	0,5	15	A	12,12	0,56	0,500	3,4	15,3	85,8
			B	12,11	0,56	0,500	3,4	14,6	86,0
		75	A	12,12	0,63	0,497	3,4	14,9	86,1
			B	12,00	0,49	0,499	3,4	15,0	86,2
		15	A	11,60	0,70	-	3,4	19,3	79,9
			B	11,53	0,74	-	3,4	18,3	79,4
90	0	75	A	11,65	0,77	-	3,4	18,7	80,6
			B	11,53	0,77	-	3,5	17,5	81,1
	0,5	15	A	11,60	0,81	0,497	3,3	13,5	85,6
			B	11,65	0,74	0,497	3,2	16,6	85,3
		75	A	11,62	0,77	0,497	3,1	12,7	86,1
			B	11,66	0,77	0,497	3,3	16,8	85,9

¹ Extração oxidativa 10% consistência; 0,15 MPa O_2 a 65°C e 0,3 MPa O_2 a 90°C.

QUADRO 9A - Efeito da Temperatura e do Tempo de Reação na Extração Oxidativa com e sem H_2O_2 . Resultados do Branqueamento Final pelas Sequências OD(E+O)DP, OD(E+O+P)DP, OD(E+O)P1P2 ou OD(E+O+P)P1P2

Extração				Estádios Finais ¹							
Tempo de Reação (min)	Temperatura (°C)	Variável	Repetição	Após (E+O)				Após (E+O+P)			
				D	P	P1	P2	D	P	P1	P2
15	65	pH Final	A	3,87	11,60	10,97	11,66	3,64	11,50	11,03	11,60
			B	3,51	11,50	11,00	11,59	3,55	11,45	10,92	11,56
		Reagente Consumido (%)	A	3,5	0,25	1,07	0,48	3,5	0,18	1,02	0,43
			B	3,5	0,19	1,02	0,48	3,5	0,21	1,02	0,47
		Viscosidade (cP)	A	20,3	18,7	19,5	17,7	18,4	17,6	18,2	16,4
			B	20,2	19,6	19,3	18,3	18,5	16,4	19,2	15,6
	90	Alvura (%ISO)	A	87,2	90,5	86,8	87,8	89,6	91,4	88,4	89,4
			B	88,4	90,6	87,0	87,7	89,7	91,4	88,5	89,4
		pH Final	A	3,61	11,54	10,90	11,55	3,82	11,26	10,99	11,43
			B	3,64	11,54	11,00	11,54	3,81	11,45	10,86	11,49
		Reagente Consumido (%)	A	3,5	0,23	1,13	0,48	3,5	0,20	0,93	0,47
			B	3,5	0,23	1,16	0,49	3,5	0,18	1,09	0,48
75	65	Viscosidade (cP)	A	19,2	17,5	18,9	17,3	17,5	16,1	16,8	16,1
			B	18,9	17,3	16,8	17,8	17,8	17,0	15,8	14,9
		Alvura (%ISO)	A	89,3	91,2	87,3	88,1	91,0	91,6	89,1	89,4
			B	89,3	91,1	87,0	87,8	90,9	92,0	89,1	89,6
		pH Final	A	3,81	11,48	10,96	11,63	3,58	11,48	10,85	11,54
			B	3,55	11,52	10,96	11,67	3,67	11,60	10,83	11,49
	90	Reagente Consumido (%)	A	3,5	0,19	1,01	0,47	3,5	0,17	0,94	0,40
			B	3,5	0,18	1,10	0,48	3,5	0,23	1,10	0,40
		Viscosidade (cP)	A	20,3	18,9	19,5	18,8	18,7	18,0	18,2	16,8
			B	20,4	19,4	19,5	17,7	18,7	17,7	17,8	15,9
		Alvura (%ISO)	A	88,2	90,8	87,2	88,2	90,0	91,5	88,6	89,2
			B	88,4	90,7	87,0	87,7	90,1	91,4	88,8	89,5
90	90	pH Final	A	3,67	11,55	10,90	11,54	3,83	11,36	10,80	11,37
			B	3,61	11,42	10,99	11,51	3,86	11,42	10,80	11,49
		Reagente Consumido (%)	A	3,5	0,26	1,14	0,50	3,5	0,17	0,99	0,44
			B	3,5	0,28	1,15	0,50	3,5	0,19	1,07	0,47
		Viscosidade (cP)	A	18,5	17,1	18,7	16,9	15,7	14,6	16,0	15,4
			B	19,2	16,6	18,4	16,4	16,1	15,7	15,4	15,3
	90	Alvura (%ISO)	A	89,6	91,1	87,1	87,8	90,9	92,1	89,2	89,8
			B	89,7	91,3	88,9	88,2	90,8	92,1	89,3	89,6

¹ Dioxidação: 3,5% ClO_2 como cloro ativo; 10% consistência; 70°C; 180 min.
 Peroxidação: H_2O_2 - 1,5% no P1, 0,5% no P2 ou P após D; 10% consistência; 70°C, 180 min.

QUADRO 10A - Resultados do Pré-Branqueamento Otimizado da Polpa Kraft Convencional (Amostra B)

Variável	Repetição	1º Estádio			Após D100		Após aP		Após A	Controle ¹	
		D100	aP	A	(E+O)	(E+O+P)	(E+O)	(E+O+P)	(E+O+P)	D100	(E+O)
pH Final	A	1,38	2,33	5,15	11,68	11,88	11,63	12,12	12,04	1,98	11,83
	B	2,36	2,12	5,36	11,60	11,72	11,64	12,11	12,10	1,95	11,80
ClO ₂ Consumido (%)	A	1,80	-	-	-	-	-	-	-	3,74	-
	B	1,80	-	-	-	-	-	-	-	3,74	-
NaOH Consumido(%)	A	-	-	-	0,73	0,87	0,64	0,85	0,61	-	0,52
	B	-	-	-	0,71	0,90	0,60	0,84	0,61	-	0,60
H ₂ O ₂ Consumido(%)	A	-	0,76	-	-	0,49	-	0,49	0,50	-	-
	B	-	0,71	-	-	0,49	-	0,49	0,50	-	-
Nº Kappa-2º Estádio	A	-	-	-	2,8	2,8	3,6	3,1	7,8	-	5,0
	B	-	-	-	2,8	2,7	3,7	3,1	7,6	-	5,0
Viscosidade (cP)	A	-	-	-	18,3	16,7	16,7	15,3	15,6	-	30,6
	B	-	-	-	17,5	16,1	16,2	15,3	15,4	-	32,3
Alvura (%ISO)	A	-	-	-	79,1	85,4	64,4	72,4	66,3	-	55,5
	B	-	-	-	79,1	85,2	64,5	72,6	66,3	-	55,6

¹ Sequência sem deslignificação com O₂.

QUADRO 11A - Resultados do Pré-Branqueamento Otimizado da Polpa MCC (Amostra C)

Variável	Repetição	1º Estádio			Após D100		Após aP		Após A
		D100	aP	A	(E+O)	(E+O+P)	(E+O)	(E+O+P)	(E+O+P)
pH Final	A	2,03	2,45	5,24	12,61	11,55	12,51	12,45	12,08
	B	2,50	2,17	5,15	12,57	11,67	12,51	12,33	12,10
ClO ₂ Consumido(%)	A	1,49	-	-	-	-	-	-	-
	B	1,48	-	-	-	-	-	-	-
NaOH Consumido(%)	A	-	-	-	0,77	1,28	0,66	0,73	0,61
	B	-	-	-	0,60	1,12	0,68	0,61	0,71
H ₂ O ₂ Consumido(%)	A	-	0,88	-	-	0,49	-	0,49	0,50
	B	-	0,99	-	-	0,49	-	0,49	0,50
No Kappa	A	-	-	-	2,8	2,7	3,0	2,8	6,9
	B	-	-	-	2,8	2,7	3,0	2,9	6,9
Viscosidade (cP)	A	-	-	-	22,8	18,5	19,3	17,6	17,4
	B	-	-	-	22,2	18,0	19,3	17,0	17,4
Alvura (%ISO)	A	-	-	-	82,4	87,0	71,6	79,1	71,7
	B	-	-	-	82,4	86,8	71,8	79,1	71,7

QUADRO 12A - Otimização do Estádio P¹ para uma Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Pré-Branqueada pela Sequência OaP(E+O). Polpa após o 2º Estádio: N° Kappa 6,4; Viscosidade 15,5 cP; Alvura 58,0% ISO

Temperatura (°C)	NaOH Aplicado (%)	Tempo de Reação (min)	Repetição	pH Inicial	pH Final	H ₂ O ₂ Consumido (%)	Alvura %ISO
Sem Estabilizadores							
70	0,44	180	A	10,64	10,28	0,50	70,3
			B	10,59	9,96	0,53	70,7
	1,30	180	A	11,52	11,42	0,82	72,3
			B	11,50	11,25	0,82	72,6
	4,25	150	A	12,56	12,13	0,97	68,0
			B	12,64	11,97	0,97	68,5
80	0,55	180	A	10,86	10,45	0,73	73,3
			B	10,87	10,35	0,66	73,1
	1,30	120	A	11,49	11,50	0,87	72,9
			B	11,44	11,62	0,87	73,0
	6,50	60	A	12,42	12,03	0,92	67,4
			B	12,52	12,13	0,92	67,2
90	0,44	180	A	10,70	9,74	0,86	74,8
			B	10,58	9,64	0,84	74,9
	1,40	90	A	11,44	11,10	0,92	73,5
			B	11,41	11,17	0,89	73,3
	6,50	30	A	12,49	12,02	0,95	67,0
			B	12,46	12,10	0,93	67,2
Com Estabilizadores							
90	0,44	180	A	10,59	9,83	0,71	74,7
			B	10,53	9,70	0,77	74,5
	1,40	120	A	11,42	10,97	0,90	75,2
			B	11,53	10,79	0,92	74,8
	6,50	120	A	12,66	11,33	0,92	72,4
			B	12,68	11,37	0,92	72,3

¹ Peroxidação: 1% H₂O₂; 10% consistência; estabilizadores: Na₂SiO₃ 33,7 mM e Mg 2,3 mM.

QUADRO 13A - Otimização do Estádio P¹ para uma Polpa Kraft Convencional (Amostra B) Pré-Branqueada pela Sequência OD(E+O). Polpa após o 2º Estádio: N^o Kappa 6,4; Viscosidade 17,1 cP; Alvura 82,2% ISO

Temperatura (°C)	NaOH Aplicado (%)	Tempo de reação (min)	Repetição	pH Inicial	pH Final	H ₂ O ₂ Consumido (%)	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
<i>Sem Estabilizadores</i>								
90	0,19	180	A	10,47	9,71	0,84	13,9	88,3
			B	10,52	9,78	0,84	13,8	88,3
	0,56	90	A	11,57	11,24	0,85	15,2	87,8
			B	11,47	11,21	0,90	15,4	87,7
	2,20	30	A	12,50	12,00	0,92	16,0	86,0
			B	12,43	12,01	0,98	16,0	85,6
<i>Com Estabilizadores</i>								
90	0,19	180	A	10,65	9,93	0,52	15,6	87,9
			B	10,29	9,40	0,24	15,8	87,7
	0,61	180	A	11,24	10,88	0,64	14,7	88,6
			B	11,24	10,78	0,68	14,5	88,6
	2,16	180	A	12,50	11,80	0,85	14,8	88,0
			B	12,46	11,82	0,89	14,9	88,0

¹ Peroxidação: 1% H₂O₂, 10% consistência, estabilizadores: Na₂SiO₃ 33,7 mM e Mg 2,3 mM.

QUADRO 14A - Branqueamento Final da Polpa MCC (Amostra C),
em Sequências Otimizadas após Pré-Branqueamento
com Dióxido

Estádios Finais de Branqueamento									
Variável	Repetição	Após (E+O)				Após (E+O+P)			
		D _{Total}		P _{Total}		P1P2		D _{Total}	
		D	P	P1	P2	D	P	P1	P2
ClO ₂ Aplicado(%)	-	1,0	-	-	-	1,0	-	-	-
H ₂ O ₂ Aplicado(%)	-	-	1,0	1,5	0,5	-	1,0	1,0	0,5
pH Final	A	4,60	11,45	11,09	11,32	4,71	11,52	11,23	11,24
	B	4,16	11,48	10,89	10,84	4,57	11,51	11,02	11,09
ClO ₂ Consumido(%)	A	1,0	-	-	-	1,0	-	-	-
	B	1,0	-	-	-	1,0	-	-	-
H ₂ O ₂ Consumido(%)	A	-	0,96	1,32	0,47	-	0,92	1,32	0,44
	B	-	0,92	1,38	0,44	-	0,92	1,42	0,46
Viscosidade(cP)	A	19,9	20,0	-	18,4	18,4	16,7	-	16,2
	B	17,2	19,4	-	17,7	18,4	18,3	-	16,9
Alvura (%ISO)	A	89,9	89,2	-	90,4	90,6	90,0	-	90,5
	B	89,8	89,2	-	90,4	90,5	90,0	-	90,6
NO Cor Posterior	A	0,87	0,38	-	0,48	0,47	0,51	-	0,54
	B	0,42	0,42	-	0,46	0,47	0,45	-	0,60

QUADRO 15A - Branqueamento Final da Polpa MCC (Amostra C), em Seqüências Otimizadas após Pré-Branqueamento com Peróxido Acido

Estádios Finais de Branqueamento											
Variável	Repetição	Após (E+O)					Após (E+O+P)				
		D _{Total} e DP		P _{Total}		P1P2	D _{Total} e DP		P _{Total}		P1P2
		D	P	P	P1	P2	D	P	P	P1	P2
ClO ₂ Aplicado(%)	-	1,0	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
H ₂ O ₂ Aplicado(%)	-	-	0,5	1,5	1,5	0,5	-	0,5	1,5	1,0	0,5
pH Final	A	4,37	11,32	11,65	11,45	11,14	4,24	11,25	11,09	11,64	11,37
	B	3,99	11,30	11,41	11,42	11,21	4,55	11,26	11,41	11,63	11,30
ClO ₂ Consumido(%)	A	0,99	-	-	-	-	0,99	-	-	-	-
	B	0,99	-	-	-	-	0,99	-	-	-	-
H ₂ O ₂ Consumido(%)	A	-	0,44	1,40	1,29	0,44	-	0,40	1,44	0,78	0,42
	B	-	0,41	1,37	1,26	0,42	-	0,40	1,39	0,77	0,42
Viscosidade (cP)	A	17,0	16,0	16,2	-	16,3	16,8	16,0	14,7	-	15,9
	B	17,6	16,7	15,5	-	15,6	15,7	15,8	15,7	-	15,9
Alvura (%ISO)	A	84,7	89,6	83,0	-	86,8	88,5	91,2	86,3	-	87,2
	B	85,1	89,7	84,1	-	87,0	88,4	91,1	85,4	-	87,4
Nº Cor Posterior	A	0,93	0,13	0,31	-	0,40	0,60	0,41	0,32	-	0,44
	B	0,75	0,21	0,31	-	0,35	0,66	0,24	0,38	-	0,43

QUADRO 16A - Branqueamento Final em Sequências Otimizadas da Polpa Kraft Convencional (Amostra B), após Pré-Branqueamento com Dióxido

Estádios Finais de Branqueamento											
Variável	Repetição	Após (E+O)						Após (E+O+P)			
		DP		D _{Total}		PIP2		D _{Total}		P _{Total}	
		D	P	D	D	P1	P2	D	P	P1	P2
ClO ₂ Aplicado(%)	-	1,0	-	1,5	2,0	-	-	1,0	-	-	-
H ₂ O ₂ Aplicado(%)	-	-	0,5	-	-	1,5	0,5	-	1,5	1,0	0,5
pH Final	A	4,20	10,93	4,17	4,34	11,28	10,64	4,12	11,21	11,33	10,82
	B	4,57	10,73	4,88	4,29	11,26	11,82	3,97	11,17	11,31	10,84
ClO ₂ Consumido(%)	A	0,96	-	1,50	2,00	-	-	0,99	-	-	-
	B	0,96	-	1,47	1,84	-	-	0,97	-	-	-
H ₂ O ₂ Consumido(%)	A	-	0,44	-	-	1,39	0,43	-	1,40	0,97	0,42
	B	-	0,41	-	-	1,42	0,47	-	1,36	0,97	0,44
Viscosidade (cP)	A	17,2	16,7	18,3	17,8	-	14,6	16,0	14,4	-	12,8
	B	18,3	15,9	17,8	17,5	-	13,9	15,4	14,0	-	12,5
Alvura (%ISO)	A	88,4	90,7	89,0	89,3	-	87,9	90,0	88,9	-	89,0
	B	88,6	90,5	89,0	89,3	-	88,1	90,0	88,6	-	89,0
Nº Cor Posterior	A	0,85	0,43	0,51	0,61	-	0,58	0,62	0,59	-	0,60
	B	0,88	0,42	0,57	0,57	-	0,60	0,69	0,53	-	0,57

QUADRO 17A - Branqueamento Final em Sequências Otimizadas da Polpa Kraft Convencional (Amostra B), após Pré-Branqueamento com Peróxido Acido

		Estádios Finais de Branqueamento					
Variável	Repetição	Após (E+O)		Após (E+O+P)			
		P1P2		DP		P1P2	
		P1	P2	D	P	P1	P2
ClO ₂ Aplicado(%)	-	-	-	1,0	-	-	-
H ₂ O ₂ Aplicado(%)	-	1,5	0,5	-	0,5	1,0	0,5
pH Final	A	10,84	10,64	4,28	10,46	11,14	10,91
	B	10,75	10,71	4,16	10,47	10,93	10,97
ClO ₂ Consumido(%)	A	-	-	1,00	-	-	-
	B	-	-	1,00	-	-	-
H ₂ O ₂ Consumido(%)	A	1,40	0,46	-	0,46	0,79	0,48
	B	1,42	0,44	-	0,45	0,75	0,41
Viscosidade (cP)	A	-	14,8	-	13,4	-	13,0
	B	-	14,3	-	14,4	-	-
Alvura (%ISO)	A	-	80,1	-	89,9	-	80,2
	B	-	80,7	-	90,1	-	80,7
Nº Cor Posterior	A	-	0,57	-	0,34	-	0,35
	B	-	0,54	-	0,32	-	0,51

QUADRO 18A - Branqueamento Final das Polpas MCC (Amostra C) e Kraft Convencional (Amostra B), após Pré-Branqueamento com $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{DTPA}$

Variável	Repetição	Polpa MCC		Polpa Kraft Convencional	
		P1	P2	P1	P2
H_2O_2 Aplicado(%)	-	1,0	0,5	1,0	0,5
pH Final	A	11,49	10,75	11,72	10,68
	B	11,41	10,76	11,49	10,66
H_2O_2 Consumido(%)	A	0,88	0,44	0,86	0,44
	B	0,85	0,44	0,82	0,45
Viscosidade (cP)	A	-	15,0	-	14,0
	B	-	14,4	-	14,2
Alvura (%ISO)	A	-	83,0	-	78,4
	B	-	83,3	-	78,0
Nº Cor Posterior	A	-	0,84	-	1,31
	B	-	0,91	-	1,06

APÊNDICE B

RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS EFLUENTES DE BRANQUEAMENTO

QUADRO 1B - Análise de Efluentes de Sequências de Branqueamento Escolhidas

Sequência	Repetição	pH Final	Cor (kg/tas)	AOX (kg/tas)	DQO (kg/tas)	DBO _{5,20} (kg/tas)
<i>Polpa Kraft Convencional (Amostra B)</i>						
OD(E+O)D	A	6,45	11,4	0,52	17,1	4,9
	B	6,41	11,3	0,49	17,1	4,9
OaP(E+O+P)DP	A	9,84	16,9	0,065	21,9	6,9
	B	9,74	16,9	0,065	20,8	8,5
OaP(E+O+P)PP	A	11,89	5,5	-	19,7	10,1
	B	11,89	5,5	-	19,6	9,8
D(E+O)DED	A	6,34	56,8	1,22	45,6	12,3
	B	6,28	56,2	1,21	46,6	12,3
<i>Polpa MCC (Amostra C)</i>						
OD(E+O)D	A	5,65	5,8	0,55	16,3	4,2
	B	5,65	6,0	0,55	16,3	3,5
OaP(E+O+P)DP	A	10,55	7,7	0,061	18,3	6,5
	B	10,59	7,7	0,065	18,0	6,3
OaP(E+O+P)PP	A	12,28	3,8	-	14,4	6,4
	B	12,27	3,9	-	14,4	5,6

QUADRO 2B - Teor de Mo na Polpa Kraft Convencional e no Efluente após Branqueamento pela Seqüência OaP(E+O+P)PP

Amostra	Mo (mg/l)
Polpa (a)	0,2430
(b)	0,2226
Efluente combinado	11,2198
Efluente do estágio aP	23,3023
Efluente do estágio (E+O+P)	2,1678

QUADRO 3B - Redução da DQO de Efluentes de Seqüências de Branqueamento Escolhidas por Tratamento Biológico Aeróbico

Seqüência	Diluição (%)	Rep.	DQO (mg/l) Tempo de Tratamento (h)					
			0	2	4	8	12	24
OD(E+O)D	100	A	419	278	192	205	200	186
		B	423	268	191	203	200	182
	50	A	257	208	156	128	129	105
		B	241	184	155	118	125	135
	20	A	174	119	71	64	64	59
		B	154	135	79	70	62	57
OaP(E+O+P)DP	100	A	398	271	205	197	179	161
		B	390	251	211	187	197	143
	50	A	229	180	126	160	151	133
		B	229	172	128	159	161	137
	20	A	190	132	64	66	67	57
		B	184	146	70	68	67	53
OaP(E+O+P)PP	100	A	363	267	170	154	149	135
		B	363	261	174	166	163	135
	50	A	208	178	105	93	96	60
		B	214	179	109	101	94	66
	20	A	153	127	61	48	58	50
		B	145	123	57	47	52	49

APÊNDICE C

RESULTADOS MÉDIOS DOS ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS EM POLPAS KRAFT CONVENCIONAL E MCC BRANQUEADAS

QUADRO 1C - Resultados de Ensaio Físico-Mecânicos¹ em Polpas Branqueadas

Seqüência	Número de Revoluções	CSF ² (ml)	Índice de Alongamento		Índice de Estouro (KPa.m ² /g)	Índice de Rasgo (mN.m ² /g)
			Tração (N.m/g)	%		
<i>Polpa kraft convencional</i>						
OD(E+O)D	0	595	17,3	1,1	1,2	5,5
	7500	380	64,7	4,0	5,0	14,4
	15000	230	73,5	4,8	5,6	18,8
OaP(E+O+P)PP	0	597	27,6	1,7	5,8	8,0
	7500	370	66,8	4,3	4,9	11,1
	15000	274	74,7	5,0	5,0	11,6
D(E+O)DED	0	610	16,7	1,0	0,8	6,0
	7500	427	55,6	4,1	3,8	12,6
	15000	331	64,5	4,9	4,5	14,7
<i>Polpa MCC</i>						
OD(E+O)D	0	584	26,7	1,4	1,0	8,3
	7500	399	68,7	4,6	5,1	12,7
	15000	280	79,7	5,5	6,5	14,1
OaP(E+O+P)PP	0	558	37,3	2,0	1,8	10,0
	7500	350	68,8	4,4	5,2	11,4
	15000	244	79,2	5,3	6,3	12,5

¹ Condições de refino: refinador PFI; abertura 0,2 mm; carga 3,4 kg.

² Condições de ensaio: umidade 65,8%; temperatura 20,2°C.

CSF = Canadian standard freeness.