

## BRANQUEAMENTO DE POLPA DE EUCALIPTO COM SEQUÊNCIAS CURTAS

### BLEACHING EUCALYPT PULPS WITH SHORT SEQUENCES

Flaviana Reis Milagres<sup>1</sup> Jorge Luiz Colodette<sup>2</sup> Marcos Sousa Rabelo<sup>3</sup> Danila Moraes de Carvalho<sup>4</sup>

#### RESUMO

A polpa kraft de *Eucalyptus* spp., em razão do elevado conteúdo de ácidos hexenurônicos, é relativamente fácil de ser branqueada. Dessa forma, estudos têm sido feitos para diminuir o número de estágios de branqueamento na planta, minimizando assim importantes custos do processo. Este estudo teve como objetivo a avaliação de sequências curtas de branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free) e TCF (Totally Chlorine Free): P<sub>Mo</sub>DP (Peróxido de hidrogênio catalisado com molibdênio, seguido por estágios de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio), P<sub>Mo</sub>D/P (Peróxido de hidrogênio catalisado com molibdênio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, sem lavagem entre os dois últimos estágios), P<sub>Mo</sub>D(PO) (Peróxido de hidrogênio catalisado com molibdênio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio pressurizado), D(EPO)DP (Dióxido de cloro, extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio), P<sub>Mo</sub>Q(PO) (Peróxido de hidrogênio catalisado com molibdênio, quelante e peróxido de hidrogênio pressurizado) e XP<sub>Mo</sub>Q(PO) (Enzima, peróxido de hidrogênio catalisado com molibdênio, quelante e peróxido de hidrogênio pressurizado), com polpas kraft de *Eucalyptus* spp., buscando uma alvura de 90% ISO. Foram realizados estágios de branqueamento com tratamentos menos usuais tais como: peróxido ácido catalisado com molibdênio (P<sub>Mo</sub>) e xilanase (X). Entre as sequências opcionais ECF, a sequência com dois estágios P<sub>Mo</sub>D/P, mostrou um custo efetivo alto, no entanto, sem afetar a qualidade da polpa em relação à sequência tradicional D(EPO)DP e obteve melhor qualidade do efluente também em relação à referência. Porém, a sequência de quatro estágios, XP<sub>Mo</sub>Q(PO), alcançou a alvura desejada utilizando a tecnologia TCF. Essa sequência não teve um custo efetivo baixo, embora tenha produzido uma polpa de qualidade aceitável.

**Palavras chaves:** Polpa ECF; polpa TCF; xilanase; peróxido catalisado.

#### ABSTRACT

*Eucalyptus* spp kraft pulp, due to its high content of hexenuronic acids, is quite easy to bleach. Therefore, investigations have been made attempting to decrease the number of stages in the bleaching process in order to minimize capital costs. This study focused on the evaluation of short ECF (Elemental Chlorine Free) and TCF (Totally Chlorine Free) sequences for bleaching oxygen delignified *Eucalyptus* spp. kraft pulp to 90% ISO brightness: P<sub>Mo</sub>DP (Molybdenum catalyzed acid peroxide, chlorine dioxide and hydrogen peroxide), P<sub>Mo</sub>D/P (Molybdenum catalyzed acid peroxide, chlorine dioxide and hydrogen peroxide, without washing), P<sub>Mo</sub>D(PO) (Molybdenum catalyzed acid peroxide, chlorine dioxide and pressurized peroxide), D(EPO)DP (chlorine dioxide, extraction oxidative with oxygen and peroxide, chlorine dioxide and hydrogen peroxide), P<sub>Mo</sub>Q(PO) (Molybdenum catalyzed acid peroxide, DTPA and pressurized peroxide), and XP<sub>Mo</sub>Q(PO) (Enzyme, molybdenum catalyzed acid peroxide, DTPA and pressurized peroxide). Uncommon pulp treatments, such as molybdenum catalyzed acid peroxide (P<sub>Mo</sub>) and xylanase (X) bleaching stages, were used. Among the ECF alternatives, the two-stage P<sub>Mo</sub>D/P sequence proved highly cost-effective without

1. Engenheira Florestal, Mestre em Ciência Florestal, doutoranda em Ciência Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, CEP 36570-000, Viçosa (MG). flavianamilagres@yahoo.com.br
2. Engenheiro Florestal, Ph.D., Professor titular, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, CEP 36570-000, Viçosa (MG). colodett@ufv.br
3. Engenheiro Industrial Químico, Doutor em Ciência Florestal, SENAI - Departamento Regional da Bahia, CEP 42700-000, Lauro de Freitas (BA). msrabelo2003@yahoo.com.br
4. Engenheira Florestal, Mestranda em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, CEP 36570-000, Viçosa (MG). d.fagaceae@hotmail.com

Recebido para publicação em 19/05/2009 e aceito em 1/07/2010.

affecting pulp quality in relation to the traditional D(EPO)DP sequence and produced better quality effluent in relation to the reference. However, a four stage sequence,  $XP_{Mo}Q(PO)$ , was required to achieve full brightness using the TCF technology. This sequence was highly cost-effective although it only produced pulp of acceptable quality.

**Keywords:** ECF pulp; TCF pulp; xylanase; acid-catalyzed peroxide bleaching.

## INTRODUÇÃO

Atualmente, a instalação de uma planta moderna de branqueamento com cinco estágios (incluindo etapa de oxigênio), de grande porte (~3000 toneladas por dia), para polpa de *Eucalyptus* spp., requer investimentos da ordem de 40-50 milhões de dólares. Esse elevado investimento tem despertado grande interesse nos meios empresariais e científicos em busca de opções para simplificar o processo. Uma das opções para minimizar o investimento de capital é pela utilização de sequências curtas, com menor número de estágios de branqueamento, pois cada estágio instalado custa cerca de 10 milhões de dólares (MILANEZ et al. 2008).

Sabe-se que grande parte dos reagentes químicos aplicados no branqueamento da polpa tem por objetivo principal remover o número kappa residual desta, que no caso do eucalipto é composto, basicamente, de lignina modificada e de ácidos hexenurônicos (CHAKAR et al., 2000; COSTA, 2001). Tem sido relatado em trabalhos na literatura (COSTA, 2001; LI e GELLERSTEDT, 1998) que o valor do número kappa medido na saída do digestor é representado por vários componentes da polpa potencialmente oxidáveis pelo  $KMnO_4$  e que depende da origem da polpa.

A experiência prática industrial no Brasil mostra que o número kappa da polpa de eucalipto, que entra na operação de branqueamento, após cozimento e pré-deslignificação com oxigênio, varia na faixa de 9 a 11 (COSTA et al., 2000; VENTORIM et al., 2006).

A minimização do kappa da celulose que entra no branqueamento e/ou aumento da branqueabilidade da polpa podem ser conseguidos pela redução do número kappa no digestor, ou pela redução do número kappa entre o digestor e o branqueamento. A redução do número kappa no digestor apresenta limitações, pois resulta em significativa perda de rendimento. A redução do número kappa entre o digestor e o branqueamento pode ser conseguida por várias técnicas, sendo uma boa opção o tratamento da polpa com enzimas xilanases (X), pois estas reduzem a necessidade

de reagentes químicos contendo cloro (SACON, 1993). Outra opção seria o uso do peróxido ácido catalisado por molibdênio ( $P_{Mo}$ ). Hämäläinen et al. (2003) e Rabelo (2006), mostraram que o estágio  $P_{Mo}$  pode economizar até 15 kg/t de  $ClO_2$ , expresso como cloro ativo.

Portanto, este estudo teve por objetivo reduzir o número kappa, entre digestor e branqueamento, pelo uso dos estágios  $P_{Mo}$  e X, seguido de branqueamento, com sequências curtas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados branqueamentos laboratoriais com polpas de *Eucalyptus* spp., provenientes da indústria kraft e pré-deslignificadas com oxigênio (Tabela 1).

Foram avaliadas três sequências ECF:  $P_{Mo}DP$ ,  $P_{Mo}D/P$  e  $P_{Mo}D(PO)$ . No primeiro caso (sequência  $P_{Mo}DP$ ), a polpa pré-deslignificada com oxigênio, foi tratada com peróxido de hidrogênio ácido catalisado com molibdênio na torre de alta consistência de polpa pré-branqueada a qual, é encontrada em todas as indústrias e não é considerada um estágio de branqueamento. Após, a polpa seguiu para o estágio com dióxido

TABELA 1: Caracterização das polpas kraft de *Eucalyptus* spp., pré-deslignificadas com oxigênio, branqueadas com sequências ECF (Elemental chlorine-free) e TCF (Totally chlorine-free).

TABLE 1: Characteristics of oxygen delignified *Eucalyptus* spp. kraft pulps utilized for ECF (Elemental chlorine-free) and TCF (Totally chlorine-free) bleaching sequence.

Parâmetros analisados	ECF	TCF
Número kappa	13,0	11,3
Viscosidade (cP)	39,0	30,5
Alvura (% ISO)	46,6	49,0
Ácidos hexenurônicos (mmol/kg)	57,5	57,5

de cloro e finalmente para o estágio com peróxido de hidrogênio atmosférico, com lavagem entre eles. No segundo caso (sequência  $P_{Mo}D/P$ ), o mesmo procedimento foi realizado, porém, foi omitida lavagem entre os estágios com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio. No terceiro caso (sequência  $P_{Mo}D(PO)$ ), após o estágio com peróxido de hidrogênio ácido catalisado com molibdênio, foi realizado um estágio com dióxido de cloro, sendo que foi aplicada uma carga fixa de 10,0 kg  $ClO_2$ /ta.s. (dióxido de cloro por tonelada absolutamente seca) de polpa, e posteriormente um estágio com peróxido pressurizado, havendo lavagem entre os estágios.

Foram avaliadas duas sequências TCF:  $XP_{Mo}Q(PO)$  e  $P_{Mo}Q(PO)$ . No tratamento  $XP_{Mo}Q(PO)$ , a polpa pré-deslignificada com oxigênio, posteriormente, foi tratada com a enzima xilanase (X), em seguida passou pelo estágio com peróxido de hidrogênio ácido catalisado

com molibdênio ( $P_{Mo}$ ), seguindo a sequência com o quelante DTPA (Q), e finalmente tratamento com peróxido de hidrogênio pressurizado(PO). A sequência  $P_{Mo}Q(PO)$  foi realizada similarmente a anterior, exceto, sem o estágio X.

Após cada estágio de branqueamento foram avaliados os seguintes parâmetros: número kappa (exceto no estágio D), viscosidade, ácidos hexenurônicos, alvura e reversão de alvura, que foram medidos conforme procedimentos descritos na Tabela 2. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

### Condições do branqueamento e etapas de otimizações

As condições gerais utilizadas em cada estágio de branqueamento, das sequências estudadas, estão apresentadas na Tabela 3. Cada estágio de branqueamento foi realizado em duplicata.

TABELA 2: Procedimentos analíticos utilizados para avaliação do número kappa, viscosidade, ácidos hexenurônicos, alvura e reversão de alvura.

TABLE 2: Analytical procedures to evaluate kappa number, viscosity, hexenuronic acids, brightness and brightness reversion

Parâmetros	Procedimentos
Número kappa	TAPPI um 245
Viscosidade	TAPPI T230 om 82
Alvura	TAPPI T525 om 86
Reversão de alvura	Tappi UM 200
Titulação de soluções e residuais de branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725

TABELA 3: Condições gerais de branqueamento.

TABLE 3: General bleaching conditions.

Variáveis	$P_{Mo}$	X	Q	D	EPO	D	P	(PO)
Tempo, min	240	60	60	30	15+45	180	120	60-120
Temperatura, °C	75	60	60	60	80	70	95	105
Pressão, atm	---	---	---	---	2+0	---	---	5
Consistência, %	11	10	10	10	10	10	10	10
pH final	3,5	7,0	7,0	2,5-3	11	3,8	10,5	10,5
Reagentes de Branqueamento, kg/tsa								
$ClO_2$ , como cloro ativo	---	---	---	*FK=0,2	---	15	---	---
$H_2O_2$	10	---	---	---	3	---	4-12	15-50
Mo	0,1	---	---	---	---	---	---	---
Xilanase	---	0,22	---	---	---	---	---	---
DTPA	---	---	2	---	---	---	---	---
NaOH	---	---	---	---	10	2,5-6,0	8-11	10
$H_2SO_4$	3,5-6,0	---	---	2	---	---	---	---
$O_2$	---	---	---	---	4	---	---	8,0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	---	---	---	---	---	---	3,0	3,0

\*FK: Fator Kappa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Branqueamento ECF referência: sequência D(EPO)DP

A sequência D(EPO)DP é uma das mais utilizadas para o branqueamento de polpa de eucalipto na atualidade, por isso foi admitida aqui como sequência referência (LOREIRO et al. 2009; ROBLES et al. 2006; SUESS et al. 2001). Os resultados obtidos com esta sequência são apresentados na Figura 1.

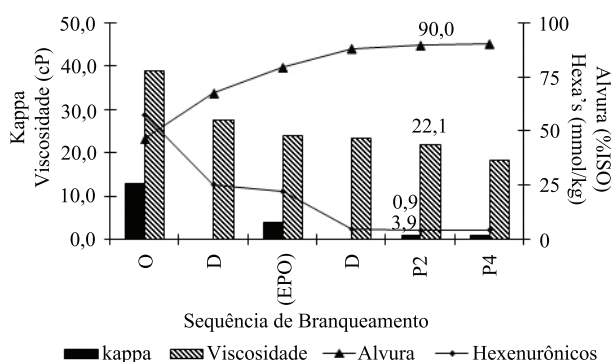


FIGURA 1: Resultados do branqueamento para sequência D(EPO)DP. P2 e P4 representam estágios P com 2 e 4 kg de  $H_2O_2$ /tas, respectivamente.

FIGURE 1: Results of bleaching for D(EPO)DP sequence. P2 and P4 represent P stages run with 2 and 4 kg  $H_2O_2$ /odt pulp, respectively.

Para esta sequência de branqueamento, tida como referência, o teto de alvura desejado de 90% ISO foi alcançado utilizando uma carga de 2 kg de  $H_2O_2$ /tas no P final, e consumo de 41 kg/tas de cloro ativo total, com todas as outras condições constantes. Robles et al. (2006) desejando atingir um teto de alvura de 92% ISO, utilizaram esta mesma sequência, porém com temperaturas mais elevadas no D inicial (90 °C), sendo necessária uma carga de 3 kg de  $H_2O_2$ /tas no P final, e consumo de 46,64 kg/tas de cloro ativo total.

### Branqueamento ECF e TCF com sequências curtas

Dentre as sequências ECF:  $P_{Mo}$ D/P,  $P_{Mo}$ DP e  $P_{Mo}$ D(PO), e TCF:  $XP_{Mo}$ Q(PO) e  $P_{Mo}$ Q(PO),

avaliadas, as únicas que resultaram em polpa branqueada de alvura 90% ISO, foram as sequências  $P_{Mo}$ D/P,  $P_{Mo}$ DP e  $XP_{Mo}$ Q(PO). As Figuras 2, 3 e 4 mostram os resultados alcançados com essas três sequências, respectivamente. A sequência  $P_{Mo}$ D/P (Figura 2) atingiu a alvura de 89,9% ISO com dosagens de 20 kg/tas de  $ClO_2$  no estágio D e 15 kg/tas de  $H_2O_2$  no estágio P. Por outro lado, a sequência  $P_{Mo}$ DP (Figura 3) alcançou alvura de 90,3% ISO com estas mesmas dosagens, indicando não haver necessidade de lavar a polpa entre os estágios D e P. Por outro lado, a sequência TCF  $XP_{Mo}$ Q(PO) demandou 10 kg/t de  $H_2O_2$  no estágio  $P_{Mo}$  e 50 kg/t de  $H_2O_2$  no estágio (PO) para alcançar alvura de 90,4% ISO (Figura 4). Não foi possível alcançar a alvura de 90% ISO com a sequência  $P_{Mo}$ Q(PO), como destacado na Figura 5, onde não foi utilizada a enzima xilanase.

Todas as sequências opcionais, ECF ou TCF, produziram polpas branqueadas de viscosidade inferiores à da sequência referência que foi de 22,1 cP, sendo mais baixa a viscosidade da polpa TCF  $XP_{Mo}$ Q(PO) com 10,0 cP, que utilizou carga muito elevada (50 kg/tas) de peróxido de hidrogênio no estágio (PO). As maiores perdas de viscosidade ocorreram nos estágios Do (primeiro estágio com dióxido de cloro) e (EPO) da sequência referência e P/(PO) das sequências opcionais.

Como podemos observar nas Figuras 2 e 3, as sequências ECF opcionais produziram polpas

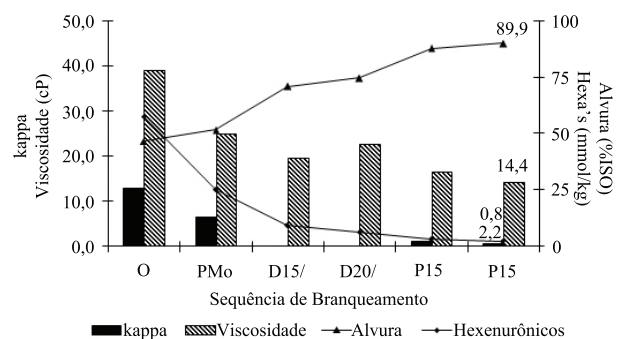


FIGURA 2: Resultados do branqueamento para sequência  $P_{Mo}$ D/P. D15 e D20 representa estágios de dioxidação com 15 e 20 kg/tas de  $ClO_2$  respectivamente. P15 representam estágio de peroxidação com 15 kg/tas de  $H_2O_2$ .

FIGURE 2: Results of bleaching for  $P_{Mo}$ D/P sequence. D15 and D20 represent D stages run with 15 and 20 kg  $ClO_2$ /odt pulp, respectively. P15 represents a P stage run with 15  $H_2O_2$ /odt pulp.



branqueada contendo menores teores de HexA's que a sequência referência, fato explicado pela presença de estágios  $P_{Mo}$  e D na sequência. O estágio  $P_{Mo}$  vem demonstrando ser bastante efetivo para degradar os HexA's em outros trabalhos citados na literatura (HÄMÄLÄINEN et al. 2003; Rabelo, 2006).

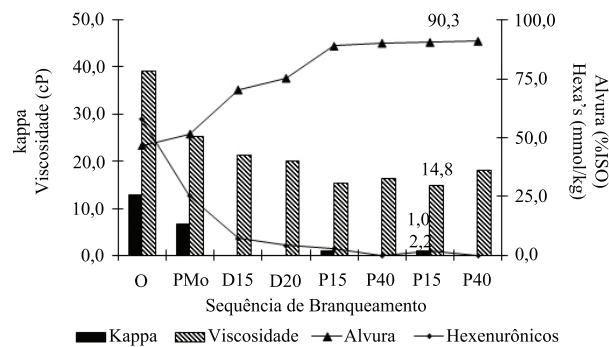


FIGURA 3: Resultados do branqueamento para sequência  $P_{Mo}$  DP.  $D_{15}$  e  $D_{20}$  representam estágios de dioxidação com 15 e 20 kg/tas de  $ClO_2$  respectivamente.  $P_{15}$  e  $P_{40}$  representam estágios de peroxidação com 15 e 40 kg/tas de  $H_2O_2$ , respectivamente.

FIGURE 3: Results of bleaching for  $P_{Mo}$  DP sequence.  $D_{15}$  and  $D_{20}$  represent D stages run with 15 and 20 kg  $ClO_2$ /odt pulp, respectively.  $P_{15}$  and  $P_{40}$  represent P stages run with 15 and 40  $H_2O_2$ /odt pulp, respectively.

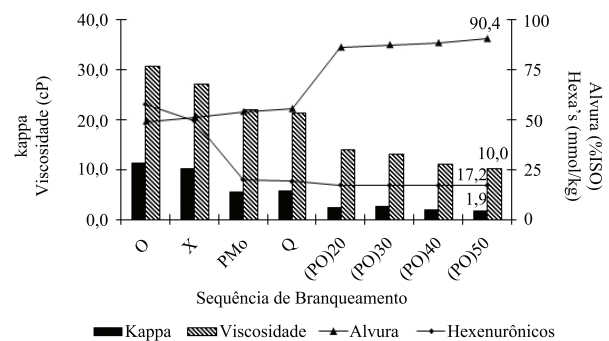


FIGURA 4: Resultados do branqueamento para sequência  $XP_{Mo}$  Q(PO). (PO)20, (PO)30, (PO)40, (PO)50 representam estágios de peroxidação com 20, 30, 40 e 50 kg/tas de  $H_2O_2$  respectivamente.

FIGURE 4: Results of bleaching for  $XP_{Mo}$  Q(PO) sequence. (PO)20, (PO)30, (PO)40 and (PO)50 represent (PO) stages run with 20, 30, 40 and 50 kg  $H_2O_2$ /odt pulp, respectively.

No caso da sequência TCF  $XP_{Mo}$  Q(PO) (Figura 4), observou-se o maior residual de HexA's (17,2 mmol/kg) na polpa branqueada, embora com o estágio  $P_{Mo}$ . Esse resultado pode ser explicado pela ausência do estágio D. Note que os estágios X e (PO) não são efetivos para remover os HexA's. A maior queda no teor de HexA's durante o branqueamento TCF com a sequência  $XP_{Mo}$  Q(PO) ocorreu no estágio  $P_{Mo}$ . Pequena remoção de HexA's foi também observado no estágio X, o que pode ser explicado pela extração de xilanas nessa etapa, segundo Roncero et al. (2005), durante a produção de polpas kraft parte das cadeias de xilanas precipitam na superfície das fibras. A enzima xilanase tem como função a hidrólise dessas xilanas, e a eliminação, conseqüentemente, da barreira física da superfície das fibras antes criada por tais hemiceluloses, melhorando assim a penetração dos reagentes químicos nos estágios posteriores de branqueamento.

Os valores finais de número kappa das polpas branqueadas  $P_{Mo}$  D/P,  $XP_{Mo}$  DP,  $P_{Mo}$  Q(PO) e  $P_{Mo}$  Q(PO) foram, respectivamente, 0,8, 1,0, 1,9 e 1,8 sendo os valores mais altos para as polpas TCF. Com base no número kappa, não houve boa correlação entre os teores de HexA's e de lignina residuais, indicando diferenças entre as sequências no que tange à remoção de lignina. O estágio  $P_{Mo}$  foi efetivo para a remoção de número kappa, demonstrando o caráter eletrofilico desse estágio.

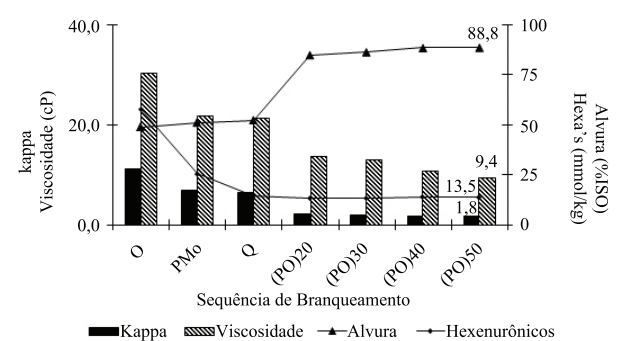


FIGURA 5: Resultados do branqueamento para sequência  $P_{Mo}$  Q(PO). (PO)20, (PO)30, (PO)40 e (PO)50 representam estágios de peroxidação com 20, 30, 40 e 50 kg/tas de  $H_2O_2$  respectivamente.

FIGURE 5: Results of bleaching for  $P_{Mo}$  Q(PO) sequence. (PO)20, (PO)30, (PO)40 and (PO)50 represent (PO) stages run with 20, 30, 40 and 50 kg  $H_2O_2$ /odt pulp, respectively.

### Reversão de alvura das polpas branqueadas

Em geral, a reversão de alvura das polpas branqueadas pelas sequências opcionais foram superiores à da sequência referência D(EPO)DP<sub>2</sub>, porém os valores obtidos foram aceitáveis, da ordem de 1,8-2,0% ISO de perda, de acordo com o método Tappi UM200 (Tabela 2). De acordo com Buchert et al. (1997), a reversão de alvura é proporcional ao conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa e de acordo com Forsskåhl et al. (2000), a indução ao amarelecimento da polpa está fundamentada em reações com a lignina residual e com os carboidratos, porém a reversão neste estudo (Tabela 4), não se correlacionou bem com os valores de kappa e HexA's encontrados na polpa branqueada. Recentemente, Gellerstedt et al. (2003) citam que nem os ácidos hexenurônicos presentes nas xilanas, nem as estruturas oxidadas tipo não-ligninas (carboxilas e carbonilas na celulose) contribuem, na sua origem, para a cor da polpa. Mas, significativa mudança pode ser observada no conteúdo desses componentes durante o branqueamento, sendo essas mudanças talvez responsáveis pela reversão de alvura e ainda citam que é no estágio de deslignificação com oxigênio que ocorre o aumento de estruturas oxidadas tipo não-ligninas, porém o conteúdo de HexA's permanece inalterado.

### Custos dos reagentes de branqueamento

De acordo com a Tabela 4, as sequências opcionais mostraram-se mais caras que a sequência referência D(EPO)DP<sub>2</sub>, porém, a sequência P<sub>M0</sub>D/P resultou em um aumento de custo da ordem de 35% a mais que a referência, mas vantajosamente, possui apenas dois estágios completos de branqueamento, ou seja o estágio P<sub>M0</sub> e o estágio D/P, lembrando que esses dois últimos estágios são considerados como um único estágio, além disso necessitou menor

quantidade de cloro ativo total (20 kg/tas), assim como a sequência P<sub>M0</sub>DP. A sequência referência com quatro estágios necessitou um total de cloro ativo de 41 kg/tas. Além disso, o estágio P<sub>M0</sub> pode ser efetuado na torre de estocagem da indústria, o que, conseqüentemente, reduz tal sequência para apenas um estágio.

### Caracterização dos efluentes

A Tabela 5 apresenta a caracterização dos efluentes gerados pelas sequências de branqueamento e também a caracterização da sequência referência D(EPO)DP<sub>2</sub>, pré-estabelecida anteriormente. Comparativamente, à sequência referência, as sequências opcionais produziram efluentes com menores teores de AOX, porém as cargas orgânicas medidas pelos valores de DQO e o TOC foram maiores para essas sequências, exceto no caso da sequência P<sub>M0</sub>D/P, e no valor do TOC

TABELA 5: Valores de cor, demanda química de oxigênio (DQO), teor de carbono orgânico total (TOC) e conteúdo de orgânicos halogenados totais (AOX), dos efluentes das sequências de branqueamento.

TABLE 5: Values of colour (COR), chemical oxygen demand (DQO), total organic carbon (TOC), and absorbable organic halides (AOX) of effluents from the bleaching sequences.

Sequência	COR (kg Pt/tas)	DQO (kg O <sub>2</sub> /tas)	TOC (kg C/t)	AOX (kg Cl/tas)
*D(EPO)DP <sub>2</sub>	14,0	39,7	21,7	1,5
XP <sub>M0</sub> Q(PO)	15,2	58,5	45,1	-
P <sub>M0</sub> D <sub>20</sub> P <sub>15</sub>	14,7	46,1	20,8	0,7
P <sub>M0</sub> D <sub>20</sub> /P <sub>15</sub>	8,6	39,3	17,5	0,6

\*Sequência referência

TABELA 4: Valores dos custos relativos de reagentes químicos (Custo Rel.), da viscosidade (Visc.), alvura e reversão de alvura (Rev.) das sequências de branqueamento testadas.

TABLE 4: Relative bleaching chemical costs (Custo Rel.), viscosity (Visc.), brightness, brightness reversion (Rev.) for the sequences evaluated.

Sequência	Cloro Ativo total, kg/tas	Custo Rel.	Visc., dm <sup>3</sup> /kg	Alvura, % ISO	Rev., % ISO
*D(EPO)DP <sub>2</sub>	41,0	100,0	956,8	90,0	1,0
XP <sub>M0</sub> Q(PO)	-	210,2	629,8	90,4	1,8
P <sub>M0</sub> D <sub>20</sub> P <sub>15</sub>	20,0	133,6	791,3	90,3	2,0
P <sub>M0</sub> D <sub>20</sub> /P <sub>15</sub>	20,0	135,3	778,9	89,9	1,8

\*Sequência referência

da sequência  $P_{Mo}$ DP. De fato a sequência  $P_{Mo}$ D/P destacou-se por produzir o efluente de mais baixa cor, DQO, TOC e AOX que a referência.

## CONCLUSÕES

Concluiu-se que a sequência de branqueamento  $P_{Mo}$ D/P produz polpa branqueada de qualidade similar a da sequência D(EPO)DP, com as vantagens de gerar efluente de menor carga orgânica, AOX e cor, e de ser uma sequência de apenas dois estágios, sendo um destes incompleto, já que o estágio  $P_{Mo}$  pode ser efetuado na torre de estocagem. Como desvantagem, a sequência  $P_{Mo}$ D/P, apresenta custo de reagentes químicos cerca de 35% mais elevado que a referência, sendo esse custo, provavelmente contrabalanceado pelos menores custos de vapor, energia elétrica e manutenção.

Apesar da sequência TCF,  $XP_{Mo}$ Q(PO), não ter sido vantajosa em relação as demais sequências, ficou comprovado que a enzima utilizada aumentou a alvura e a qualidade da polpa, diminuindo a carga de peróxido de hidrogênio que seria utilizada para alcançar a alvura de 90% ISO, além de diminuir a degradação da polpa, com o aumento da viscosidade.

## AGRADECIMENTO

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento do projeto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUCHERT, J. et al. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 80, n. 6, p. 165-171, 1997.
- CHAKAR, F. S. et al. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. **Tappi Journal**, v. 83, n. 11, p. 62-68, 2000.
- COSTA, M. M. et al. Branqueamento ECF de baixo investimento para a produção de 1 milhão adt/ano na CENIBRA. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL, 2000, Iguazu, Argentina. **Proceedings...** Iguazu: CIADICYP, 2000. Não paginado.
- COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade da polpa kraft – O2 de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., 2001, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, 2001. Não paginado.
- FORSSKÅHL, I. **Papermaking science and technology**. Atlanta: Tappi, 2000. 350 p.
- GELLERSTEDT, G. et al. The distribution of oxidizable structure in unbleached and bleached kraft pulps. In: EUCEPA CONFERENCE. SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28., 2003, Lisboa. **Proceedings...** Tomar: Tecnicelpa, 2003. p. 58-64.
- HÄMÄLÄINEN H. et al. Mill-scale application of a molybdate-activated peroxide delignification process in ECF and TCF production of softwood and hardwood kraft pulps. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 12., 2003, Madison. **Proceedings...** Madison, 2003. p. 81-84.
- KRAFT, P. Titulação de soluções e residuais de branqueamento. In: MCDONALD, R. G. (Ed.). **Pulp & paper manufacture**. New York: McGraw-Hill Book, 1967. v. 1, p. 628-725.
- LI, J., GELLERSTEDT, G.: On the structural significance of kappa number measurement. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 13, n. 2, p. 153-158, 1998.
- LOREIRO, P. E. G. et al. Comparação das cinéticas de branqueamento no estágio final de peróxido de hidrogênio das sequências de branqueamento DEopDP e PQ(PO)DP. **O Papel**, São Paulo, v. 70, n. 05, p. 56-68, maio 2009.
- MILANEZ, A. F. et al. Condições ótimas para branquear polpa kraft de eucalipto com uma sequência em três estágios. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 36, n. 78, p. 105-113, jun. 2008.
- RABELO, M. S. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 2006. 242 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.
- ROBLES, Y. A. M. et al. Avaliação de diferentes tecnologias de branqueamento para obtenção de polpa kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, n. 7, p. 62-78, jul. 2006.
- RONCERO, M. B. et al. The effect of xylanase on lignocellulosic components during the bleaching of wood pulps. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 21-31, 2005.
- SACON, V. M.; YANG, J. L. Branqueamento de celulose de eucalipto com sequências contendo oxigênio, xilanase, Ozônio e Peróxido. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 26.; 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1993, p.14.

SUESS, H. U. et al. Alvura superior no branqueamento de pasta kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, n. 3, p. 78-86, mar. 2001.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Standard methods of technical association of the pulp and paper industry.**

Atlanta, 2002.

VENTORIM, G. et al. M. Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 71, p. 87-97, ago. 2006..