

BRANQUEAMENTO COM OZÔNIO EM PH NEUTRO – UM NOVO CONCEITO OZONE BLEACHING AT NEUTRAL PH – A NEW CONCEPT

Fernando de Carvalho¹ Denis Asbahr² Antonio A. R. Godoy³ Jorge Luiz Colodette⁴

RESUMO

Foram avaliados o efeito do pH da ozonólise, a média consistência, em amostras industriais (fibra curta de eucalipto) de polpa marrom e pré-deslignificada com oxigênio (pré-O₂) obtidas na VCP – Unidade Luiz Antônio, tratadas ou não com um estágio de hidrólise ácida (A). O objetivo principal do estudo foi determinar a viabilidade de se elevar o pH da etapa da ozonólise, visando a reduzir o custo variável de fabricação. O estágio da ozonólise foi estudado numa ampla faixa de pH (2,5-9,0), considerando-se alguns fatores importantes: (1) número kappa da polpa que entra na ozonólise, (2) tratamento da polpa previamente à ozonólise (hidrólise ácida), (3) tratamento da polpa após a ozonólise (extração, dioxidação) e (4) relação lignina/HexA's que compõe o número kappa. Assim, o pH da ozonólise foi investigado em processos de branqueamento tais como Z/DEopD e AZ/DEopD, Z/E e AZ/E, Z/DEop e AZ/DEop. Os resultados foram interpretados com base na eficiência, seletividade da ozonólise e na performance global do branqueamento, medida pelo consumo de reagentes químicos, qualidade da polpa e impacto ambiental. Concluiu-se que o aumento do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0 tem impacto ligeiramente negativo na eficiência e na seletividade do processo, medidas após Z/DEop, mas esse efeito desaparece ao final do branqueamento pela seqüência Z/DEopD. A elevação do pH de 2,5 para 7,0 é justificável em nível industrial, visto que representa redução apreciável dos consumos de ácido sulfúrico e soda cáustica para controle de pH na planta de branqueamento. O aumento do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0 tem impacto muito negativo na eficiência e na seletividade dos processos Z/E e AZ/E.

Palavras-chave: polpa ligno-celulósica; ozônio; ácidos hexenurônicos; hidrólise ácida.

ABSTRACT

The effect of medium consistency ozone stage pH was evaluated for brown and oxygen delignified eucalyptus kraft pulp samples obtained from VCP - Luiz Antônio pulp mill. These samples were used as such or previously treated with the hot acid stage (A). The main objective of this study was to determine the viability of increasing the ozone stage pH aiming at decreasing bleaching variable costs. The ozone stage was studied in the pH range of 2.5-9.0, taking into account some important variables which affect ozone bleaching: (1) pulp kappa number entering the ozone stage, (2) reactivity of ozone towards lignin *versus* hexenuronic acids (HexA's), (3) pulp treatments prior to ozone stage (acid hydrolysis), and (4) pulp treatments after the ozone stage (extraction or a chlorine dioxide stage). Therefore, the impact of ozone stage pH was investigated in bleaching process such as Z/DEop vs AZ/DEop, Z/DEopD vs AZ/DEopD, Z/E vs AZ/E. The results were interpreted based on ozone stage efficiency and selectivity, and overall bleaching performance measured by the total bleaching chemical consumption required to achieve full brightness, pulp quality and environmental impact. It was concluded that the increase of ozone stage pH from 2.5 to 7.0 has a slightly negative impact on the efficiency and selectivity, measured after Z/DEop sequence, but this effect is not expressive in the end of Z/DEopD bleaching sequence. The increase of ozone stage pH from 2.5 to 7.0 in the sequence Z/DEopD is cost-effective at industrial level because it represents expressive reduction of sulphuric acid and caustic soda demand for pH control in the bleaching plant. These gain areas achieved without any significant changes in pulp quality and effluent load discharge. Nevertheless, the increase of ozone stage pH from 2.5 to 7.0 has a very high negative impact on the efficiency and selectivity for the Z/E and AZ/E processes and it is not recommended in such cases.

Key words: ligno-cellulosic pulp; ozone; hexenuronic acids; acid hydrolysis.

1. Engenheiro Químico, Consultor de Processo, Empresa Votorantim Celulose e Papel S.A., Rodovia SP 255, km 41240, CEP: 14210-000, Luiz Antônio (SP). fernandoc@vcp.com.br
2. Engenheiro Químico, Facilitador, Empresa Votorantim Celulose e Papel S.A., Rodovia SP 255, km 41240, CEP: 14210-000, Luiz Antônio (SP).
3. Engenheiro Químico, Técnico de Processo, Empresa Votorantim Celulose e Papel S.A., Rodovia SP 255, km 41240, CEP: 14210-000, Luiz Antônio (SP).
4. Engenheiro Florestal, PhD., Professor do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, CEP: 36570-000, Viçosa (MG). colodett@ufv.br

Recebido para publicação em 1/12/2004 e aceito em 10/02/2006.

INTRODUÇÃO

É bem documentado na literatura o fato de que o branqueamento com ozônio deve ser efetuado em pH na faixa de 2,5-3,0, já que em valores acima destes ocorre significativa decomposição do ozônio, catalisada por íons OH⁻, o que resulta em perda de eficiência e seletividade do reagente (Liebergott *et al.*, 1992; Colodette *et al.*, 1993; Shackford *et al.* 1993; Bouchard *et al.*, 1995). A perda de eficiência deriva das perdas de ozônio e a perda de seletividade do ataque aos carboidratos pelos radicais livres (HOO[·], HO[·]) provenientes da decomposição do ozônio.

As conclusões acima foram obtidas em experimentos industriais realizados, especialmente, com polpa kraft de fibra longa e de número kappa elevado, sendo esse último essencialmente constituído de produtos de degradação da lignina. Poucos estudos existem com relação ao efeito do pH da ozonólise em se tratando de polpas de fibra curta de eucalipto com baixo número kappa, sendo esse número kappa constituído sobretudo de ácidos hexenurônicos (HexA's).

Sendo a lignina um propagador de reações radiculares (Jacobson *et al.*, 1991), é fácil de entender o impacto negativo que polpas com níveis altos de lignina sofrem mediante uma reação com ozônio em pH acima do ideal. Entretanto, os ácidos hexenurônicos não têm o mesmo comportamento da lignina durante o branqueamento com ozônio, podendo não sofrer os mesmos efeitos quando oxidados pelo ozônio em faixas de pH mais elevadas.

Do ponto de vista prático operacional, o branqueamento de polpa com ozônio tem menor custo se efetuado em valores de pH mais elevados que o considerado ideal (2,5-3,0), já que a polpa que chega a um estágio de ozonólise provém de uma etapa de deslignificação com oxigênio efetuada em meio alcalino. Assim sendo, a operação da etapa de ozônio em pH neutro ou alcalino certamente requer menor consumo de reagentes para ajuste prévio de pH e ajuste posterior de pH, visto que usualmente o estágio de ozônio é seguido por um estágio de extração alcalina.

O estágio da ozonólise foi estudado numa ampla faixa de pH (2,5-9,0), considerando-se alguns fatores importantes: (1) número kappa da polpa que entra na ozonólise, (2) tratamento da polpa previamente à ozonólise (hidrólise ácida), (3) tratamento da polpa após a ozonólise (extração, dioxidação) e (4) relação lignina/HexA's que compõe o número kappa. Os fatores (2) e (3) permitiram determinar a interação entre pH e localização da etapa de ozônio na seqüência. Os resultados foram interpretados com base na eficiência e seletividade da ozonólise e no desempenho global do branqueamento, medido pelo consumo de reagentes químicos, qualidade da polpa e impacto ambiental.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foram utilizadas polpas marrom e kraft-O₂ industriais de fibra curta de eucalipto, provenientes da firma Votorantim Celulose e Papel-Unidade Luiz Antônio, cujas características são relatadas na Tabela 1.

TABELA 1: Caracterização das polpas.

TABLE 1: Pulp sample characterization.

Característica da Polpa	Polpa Marrom	Polpa Pré-O ₂
Número Kappa	17,0	9,4
Viscosidade, dm ³ /kg	1123	992
Alvura, % ISO	37,8	56,2
HexA's, mmol/kg	53,2	51,0
HexA's, ud kappa	5,3	5,1
Lignina solúvel, %	0,62	0,78
Lignina Insolúvel, %	1,30	0,60
Metais, mg/kg de polpa:		
Fe	35,9	26,0
Mn	13,9	9,3
Cu	1,9	0,8
Ca	1370	352
Mg	345	327

Métodos

O branqueamento com ozônio em média consistência (Z) e ozônio e dióxido de cloro em média consistência (Z/D) foram realizados num reator/misturador Mark V (Quantum Technologies) acoplado a um compressor de ozônio (Ozone Cart). A extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio Eop foi efetuada num reator/misturador Mark V revestido de teflon. O estágio final de branqueamento com dióxido de cloro (D), bem como a extração alcalina simples (E), foram efetuados em sacos de polietileno. A hidrólise ácida a quente (A) foi efetuada num reator/misturador Mark V de hastelloy (Quantum Technologies). Todas as etapas de branqueamento, bem como todas as determinações foram realizadas em duplicata nas condições gerais de branqueamento apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2: Condições gerais de branqueamento.

TABLE 2: General bleaching conditions.

Condições	Estágios de Branqueamento					
	A	Z	D	E	EOP	D
Consistência, %	12	12	10	10	12	12
Temperatura, °C	95	55	60	60	85	84
Tempo, minutos	120	2	40	90	40	60
Pressão Inicial, kPa	-	-	-	-	200	-
pH Final	3,0	2,5 / 4,0 / 5,5 / 7,0 / 9,0	4,0	11,0	10,6	4,5
O ₂ , kg/tsa	-	-	-	-	6,0	-
O ₃ , kg/tsa	-	4,0	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/tsa	-	-	-	-	5,0	-

Em que: 1 = As dosagens de ácido sulfúrico (H₂SO₄), soda cáustica (NaOH) e dióxido de cloro (ClO₂) estão expressas na Tabelas 4 e 5.

Procedimentos Analíticos

As análises da polpa e dos licores residuais de branqueamento foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da TAPPI, CPPA e SCAN, conforme descrito na Tabela 3.

TABELA 3: Métodos analíticos.

TABLE 3: Analytical methods.

Número kappa	TAPPI um 245
Viscosidade	TAPPI T230 om 82
Alvura	TAPPI T525 om 86
Reversão de alvura	4 h, 105 C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada (umidade relativa 50 ± 2% UR e temperatura 23 ± 1°C).
Ácidos Hexenourônicos	Proprietário LCP
Lignina Insolúvel	TAPPI T222 om-88
Lignina solúvel	Goldschmid, O. (1971) In Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions. p. 241-266, Editors K.V. Sarkanen and C.W. Ludwig. Wiley-Interscience, New York, USA.
OX da polpa	SCAN-W9:89
Análise de Metais	SCAN-CM 38:96
DQO do efluente	CPPA H.3
Cor do efluente	CPPA H.5
TOC do efluente	Standard Methods
AOX da polpa e efluente	SCAN-W9:89
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
Titulação do ozônio	Iodometria

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Efeito do pH do estágio Z no branqueamento de uma polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O₂) e outra marrom de eucalipto pela seqüência Z/DEopD

Na Tabela 4 e Figuras 1-4 estão apresentadas as condições e os resultados experimentais obtidos para a polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O₂) e outra marrom de eucalipto pela seqüência Z/DEopD.

Polpa Pré-O₂: Os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 97 e 30% respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 9,0. O consumo total de oxidantes (O₂, O₃, H₂O₂, ClO₂) requerido para se obter alvura final de 91% ISO não foi influenciado pelo pH da ozonólise até um valor de 7,0 (Figura 1).

Uma avaliação do número kappa da polpa medido após Eop indica uma ligeira perda de eficiência da ozonólise com o aumento do pH de 2,5 para 9,0, que resultou num aumento do kappa Eop de 1,3 para 1,9 (Figura 2).

Por outro lado, a alvura após Eop tendeu a crescer com o aumento do pH da ozonólise 2,5 para 5,5 (de 85,9 para 88,2% ISO), decrescendo posteriormente com o aumento do pH acima de 5,5. A menor eficiência de deslignificação em pH elevado foi compensada pela maior eficiência de alveamento em valores de pH até 5,5.

O teor de lignina solúvel e de HexA's medidos após a ozonólise, que são os principais componentes do número kappa, tenderam a aumentar ligeiramente com o aumento do pH da ozonólise (Figura 2).

Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente com o aumento do pH, havendo uma perda de 67 dm³/kg com a elevação do pH de 2,5 para 9,0. A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC não foi influenciada significativamente pelo pH da ozonólise (Tabela 4).

TABELA 4: Resultados médios da ozonólise, para a polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O₂) e outra marrom de eucalipto pela seqüência Z/DEopD.

TABLE 4: Medium results of the ozone stage, for the kraft-O pulp and other brown of eucalyptus for the sequence Z/DEopD.

Resultados e Condições pH da Ozonólise	Polpa Pré-O ₂				Polpa Marrom				
	2.5	4.0	5.5	7.0	9.0	2.5	4.0	5.5	7.0
Consumo de Reagentes									
H ₂ SO ₄ , Kg/tsa	10,5	5,5	3,2	2,0	0,3	9,4	3,4	1,6	0,7
NaOH, Kg/tsa	17,0	16,0	13,0	12,0	12,0	24,0	20,0	18,5	17,5
ClO ₂ , Kg/tsa	9,1	9,1	9,1	9,1	9,9	15,6	15,6	15,6	15,6
Características da Polpa Original (ver TABELA I)									
Kappa por causa da Lignina	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	11,7	11,7	11,7	11,7
HexA's Original, %	54	54	54	54	54	31	31	31	31
Lignina Original, %	46	46	46	46	46	69	69	69	69
Características da Polpa Após Z									
Lignina Insolúvel, após Z, %	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	1,15	1,15	1,15	1,15
Lignina Solúvel, após Z, %	0,14	0,17	0,18	0,21	0,26	0,48	0,51	0,52	0,54
Lignina Total, após Z, %	0,64	0,67	0,68	0,71	0,76	1,63	1,66	1,67	1,69
HexA's após Z, mmol/kg	15,0	15,1	15,2	15,5	15,7	22,0	22,3	22,5	22,6
Kappa após Z	-	-	-	-	-	12,8	13,1	13,2	13,3

Continua ...

TABELA 4: Continuação ...

TABLE 4: Continued ...

Resultados e Condições pH da Ozonólise	Polpa Pré-O ₂				Polpa Marrom				
	2.5	4.0	5.5	7.0	9.0	2.5	4.0	5.5	7.0
Características da Polpa Após Eop									
N. Kappa após Eop	1,3	1,5	1,7	1,8	1,9	1,8	1,9	2,1	2,1
Viscosidade após Eop, dm ³ /kg	861	851	831	808	786	890	882	877	863
Alvura após Eop, % ISO	85,9	86,6	88,2	87,8	87,4	84,0	83,7	83,5	83,0
Delta Kappa, ud kappa	8,1	7,9	7,7	7,6	7,5	15,2	15,1	14,9	14,9
Delta Viscosidade, dm ³ /kg	131	141	161	184	206	233	241	246	260
Delta Alvura, % ISO	29,7	30,4	32,0	31,6	31,2	46,2	45,9	45,7	45,2
Delta HexA's, mmol/kg	36,0	35,9	35,8	35,5	35,3	31,2	30,9	30,7	30,6
Eficiência, ud K/kg ClO ₂ ativo*	0,75	0,73	0,71	0,70	0,69	0,94	0,93	0,92	0,92
Seletividade, ud Visc/ud K, m ³ /kg	16,2	17,8	20,9	24,2	27,5	15,3	16,0	16,5	17,4
Características Polpa Final									
Alvura Final, %ISO	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Viscosidade Final, dm ³ /kg	783	769	752	738	716	850	839	831	829
Reversão de Alvura, %ISO	3,2	3,4	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1
Características do Efluente Combinado									
OX, mg Cl/kg	148	151	154	154	161	218	221	221	223
TOC, Kg C/tsa	9,2	9,2	9,2	9,2	9,3	18,4	18,4	18,4	18,3
DQO, Kg O ₂ /tsa	22,2	22,2	22,2	22,2	22,3	27,1	27,2	27,1	27,2
Cor, Kg Pt/tsa	6,6	6,5	6,5	6,6	6,6	8,1	8,1	8,1	8,1

Em que: *1 kg O₃ = 1 kg ClO₂ ativo.

Shackford *et al.*(1993) e Liebergott *et al.*(1992) relatam que o pH ideal para se realizar a ozonólise é de 2,5-3,0, porque nessa faixa de pH ocorrem as maiores taxas de deslignificação e as menores perdas de viscosidade. O melhor desempenho da ozonólise em valores mais baixos de pH tem sido atribuído a três fatores: alto potencial de oxidação do ozônio em meio ácido, baixa decomposição do ozônio em meio ácido e instabilidade dos carboidratos na presença de íons H⁺ (Bouchard *et al.*, 1995). Entretanto, estudos de branqueamento realizados por Muguet e Sundar (1996), com uma amostra de fibras secundárias, na faixa de pH de 2,5 a 10, indicam que maiores ganhos de alvura são obtidos em pH alcalino. Esses resultados, aparentemente contraditórios, não foram explicados pelos autores. Outros estudos (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, 1996) relatam que, em geral, o ozônio é mais eficiente em meio ácido, embora para alguns tipos de fibras secundárias, bons resultados são também obtidos em condições neutras ou alcalinas. No caso particular deste estudo, bons resultados foram obtidos até o valor de pH de 7,0. No pH de 9,0, já foi observado prejuízo na eficiência de deslignificação, pois houve aumento da demanda de OXE para se atingir o objetivo de alvura de 90% ISO (Figura 1).

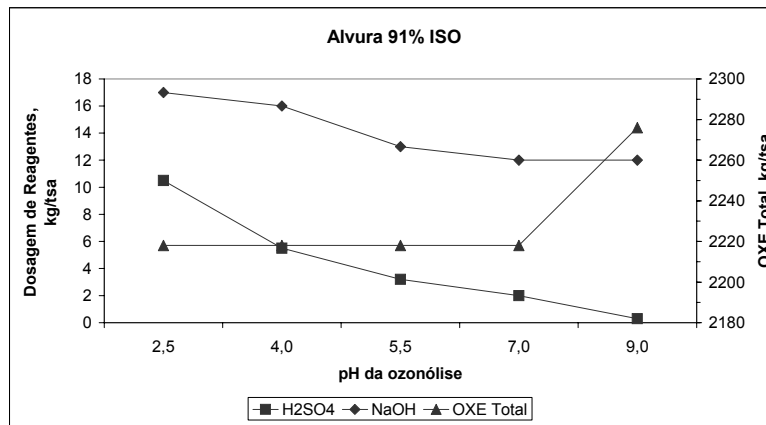


FIGURA 1: Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H₂SO₄ e oxidantes (OXE) pela seqüência Z/DEopD – Polpa Pré-O₂.

FIGURE 1: Effect of Z stage pH on NaOH, H₂SO₄ and oxidant (OXE) consumption for the sequence Z/DEopD – oxygen delignified kraft pulp.

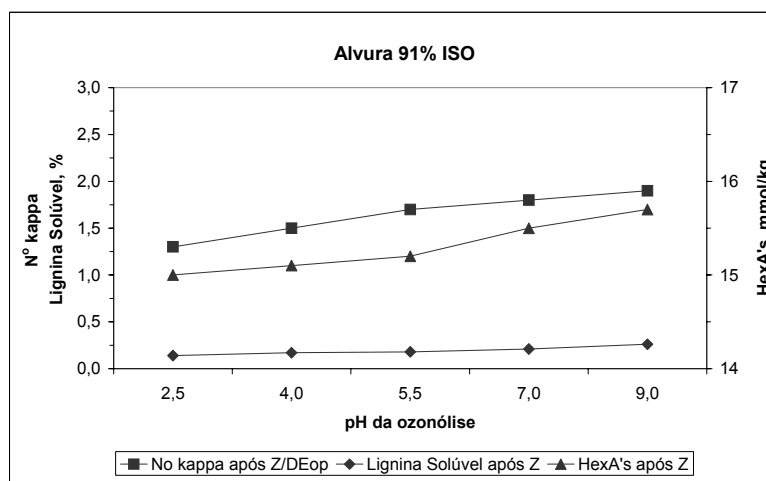


FIGURA 2: Efeito do pH da ozonólise no número kappa após Z/DEop e nos teores de lignina solúvel e de HexA's após Z – Polpa Pré-O₂.

FIGURE 2: Effect of Z stage pH on kappa number after Z/DEop and on soluble lignin and HexA's contents after Z and on – oxygen delignified kraft pulp.

Polpa Marrom: Os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 93% e 27%, respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0. O consumo total de oxidantes (O₂, O₃, H₂O₂, ClO₂) requerido para se obter alvura final de 90% ISO não foi significativamente influenciado pelo pH da ozonólise na faixa de 2,5 a 7,0 (Figura 3).

Uma avaliação do número kappa da polpa medido após Eop indica uma ligeira perda de eficiência da deslignificação com o aumento do pH de 2,5 para 7,0, que resultou num aumento do kappa Eop de 1,8 para 2,1 (Figura 4). Por outro lado, a alvura após Eop tendeu a decrescer com o aumento do pH da ozonólise, de 84,0 para 83,0% ISO. O teor de lignina solúvel e de HexA's medidos após a ozonólise, que são os principais componentes do número kappa, tenderam a aumentar ligeiramente com o aumento do pH da reação (Figura 4).

Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente com o aumento do pH, havendo uma perda de 21 dm³/kg com a elevação do pH de 2,5 para 7,0. A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC não foi influenciada pelo pH da ozonólise (Tabela 4).

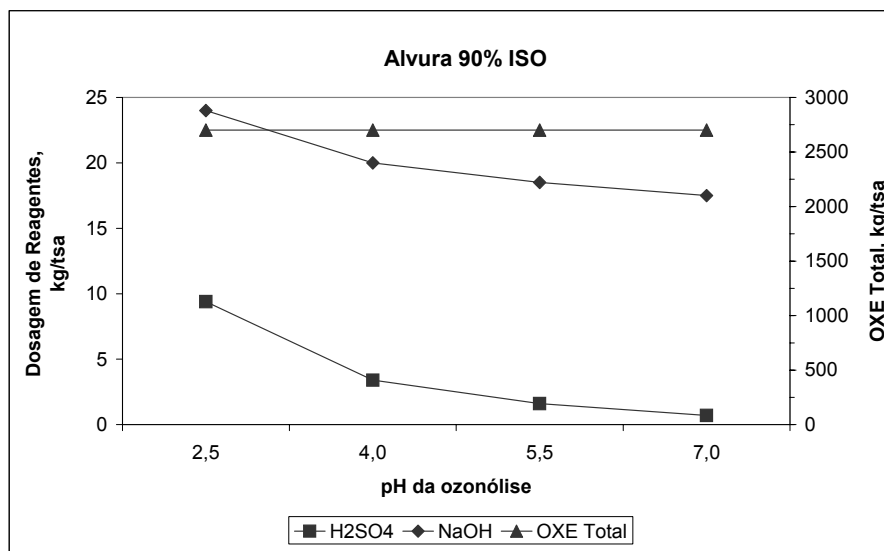


FIGURA 3: Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H₂SO₄ e oxidantes (OXE) pela seqüência Z/DEopD – Polpa Marrom.

FIGURE 3: Effect of Z stage pH on NaOH, H₂SO₄ and oxidant (OXE) consumption for the sequence Z/DEopD – Unbleached Pulp.

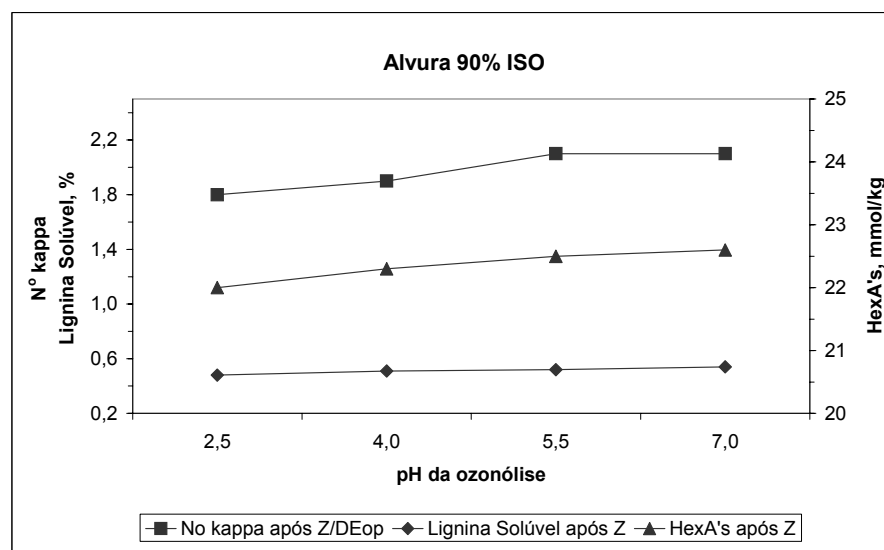


FIGURA 4: Efeito do pH da ozonólise no número kappa após Z/DEop e nos teores de lignina solúvel e de HexA's após Z – Polpa Marrom.

FIGURE 4: Effect of Z stage pH on kappa number after Z/DEop and on soluble lignin and HexA's contents after Z – Unbleached pulp.

Efeito do pH do estágio Z no branqueamento de uma polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O₂) e outra marrom de eucalipto pela seqüência AZ/DEopD

Na Tabela 5 e Figuras 5-8, estão apresentadas as condições e os resultados experimentais obtidos para a polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O₂) e outra marrom de eucalipto pela seqüência AZ/DEopD.

TABELA 5: Resultados médios da ozonólise, para a polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O₂) e outra marrom de eucalipto (Tabela 1) pela seqüência AZ/DEopD.

TABLE 5: Average results of the ozone stage, for the unbleached and oxygen delignified eucalyptus pulps (Table 1) for the sequence AZ/DEopD.

Resultados e Condições pH da Ozonólise	Polpa Pré-O ₂				Polpa Marrom				
	2.5	4.0	5.5	7.0	9.0	2.5	4.0	5.5	7.0
Consumo de Reagentes									
H ₂ SO ₄ , Kg/tsa	11,1	9,3	9,3	9,3	9,3	11,0	8,0	8,0	8,0
NaOH, Kg/tsa	16,0	15,0	14,8	14,0	14,0	23,0	20,5	20,5	20,0
ClO ₂ , Kg/tsa	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	14,2	14,2	14,2	14,2
Características da Polpa após A									
Kappa, após A	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	13,5	13,5	13,5	13,5
Viscosidade, após A, dm ³ /kg	923	923	923	923	923	1070	1070	1070	1070
Alvura, após A, % ISO	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	39,8	39,8	39,8	39,8
HexA's, após A, mmol/kg	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1	31,0	31,0	31,0	31,0
Lignina Insolúvel, após A, %	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	1,25	1,25	1,25	1,25
Lignina Solúvel, após A, %	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,30	0,30	0,30	0,30
Lignina Total, após A, %	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	1,55	1,55	1,55	1,55
HexA's, após A, %	53	53	53	53	53	23	23	23	23
Lignina, após A, %	47	47	47	47	47	77	77	77	77
Características da Polpa Após AZ									
Lignina Insolúvel, após AZ, %	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	1,05	1,05	1,05	1,05
Lignina Solúvel, após AZ, %	0,08	0,11	0,15	0,15	0,18	0,12	0,16	0,19	0,19
Lignina Total, após AZ, %	0,38	0,41	0,45	0,45	0,48	1,17	1,21	1,24	1,24
HexA's após AZ, mmol/kg	2,2	2,5	3,2	3,3	3,7	6,3	6,7	6,8	6,8
Características da Polpa Após AZ/DEop									
N. Kappa após AZ/DEop	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	1,3	1,4	1,5	1,6
Viscosidade após AZ/DEop, dm ³ /kg	727	714	709	697	683	858	851	844	838
Alvura após AZ/DEop, % ISO	89,3	89,1	88,8	89,4	88,4	85,8	85,6	85,6	84,2
Delta Kappa, ud kappa	4,4	4,3	4,3	4,3	4,2	12,2	12,1	12,0	11,9
Delta Viscosidade, dm ³ /kg	196	209	214	226	240	212	219	226	232
Delta Alvura, % ISO	29,5	29,3	29,0	29,6	28,6	46,0	45,8	45,8	44,4
Delta HexA's, mmol/kg	22,9	22,6	21,9	21,8	21,4	24,7	24,3	24,2	24,2
Eficiência, ud K/kg ClO ₂ ativo*	0,41	0,40	0,40	0,40	0,39	0,75	0,75	0,74	0,73
Seletividade, ud Visc/ud K, dm ³ /kg	44,5	48,6	49,8	52,6	57,1	17,4	18,1	18,8	19,5
Características da Polpa Final									
Alvura Final, %ISO	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Viscosidade Final, dm ³ /kg	688	679	672	668	659	802	797	789	781
Reversão de Alvura, %ISO	2,6	2,6	2,5	2,5	2,6	2,6	2,6	2,5	2,5
Características do Efluente Combinado									
OX, mg Cl/kg	137	140	141	146	149	174	178	179	171
TOC, Kg C/tsa	14,4	14,4	14,4	14,2	14,2	22,3	22,3	22,1	22,3
DQO, Kg O ₂ /tsa	32,0	32,0	32,2	32,1	32,2	38,0	38,0	38,4	38,2
Cor, Kg Pt/tsa	7,8	7,8	7,8	7,8	7,9	8,3	8,3	8,3	8,3

Em que: * = 1 kg O₃ = 1 kg ClO₂ ativo.

Polpa Pré-O₂: Os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 16 e 12% respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 9,0 (Figura 5). A economia de ácido sulfúrico foi menor nesse caso em relação aos resultados com a seqüência sem o estágio ácido (Figura 1). O estágio ácido requer uma fração significativa do total de ácido necessário, sendo essa etapa totalmente independente do pH da ozonólise. O consumo total de oxidantes (O₂, O₃, H₂O₂, ClO₂) requerido para se obter alvura final de 91% ISO não foi influenciado pelo pH da ozonólise na faixa de 2,5 a 9,0 (Figura 5). Esse resultado não está inteiramente coerente com os valores de número kappa, lignina solúvel e HexA's após

AZ/DEop (Figura 6), que tenderam a crescer com o aumento do pH da ozonólise e com a alvura após AZ/DEop que tendeu a decrescer. Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente com o aumento do pH, havendo uma perda de 29 dm³/kg com a elevação do pH de 2,5 para 9,0. A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC não foi influenciada pelo pH da ozonólise (Tabela 5).

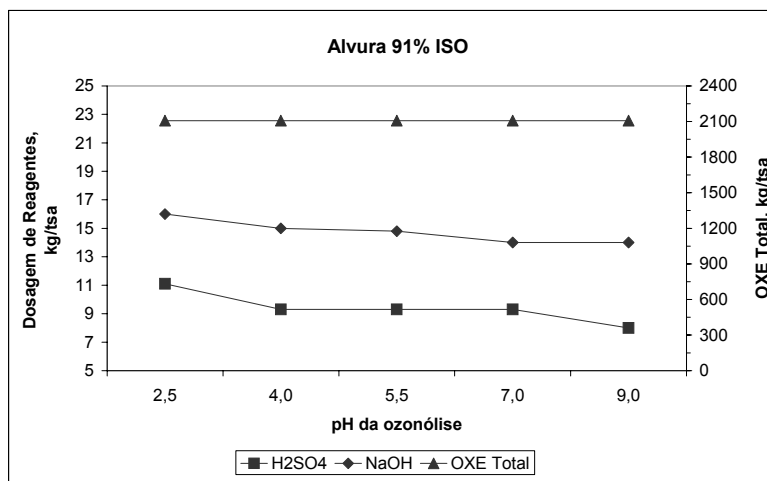


FIGURA 5: Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H₂SO₄ e oxidantes (OXE) pela seqüência AZ/DEopD – Polpa Pré-O₂.

FIGURE 5: Effect of Z stage pH on NaOH, H₂SO₄ and oxidant (OXE) consumption for the sequence AZ/DEopD – oxygen delignified kraft pulp.

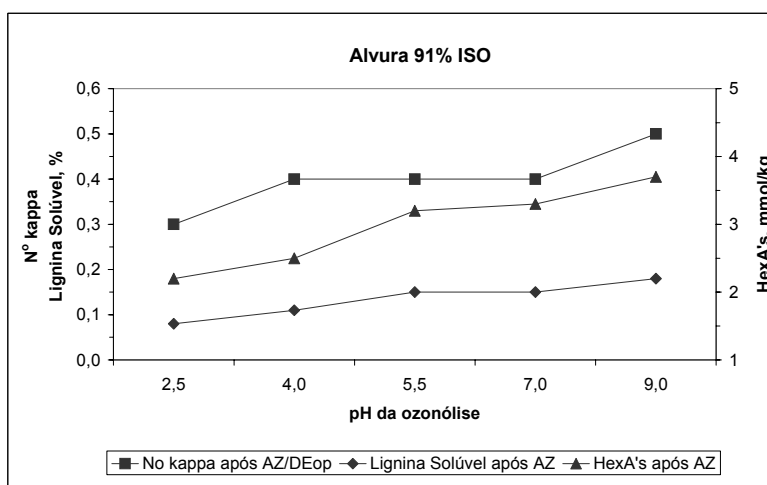


FIGURA 6: Efeito do pH da ozonólise no número kappa após AZ/DEop e nos teores de lignina solúvel e de HexA's após AZ – Polpa Pré-O₂.

FIGURE 6: Effect of Z stage pH on kappa number after AZ/DEop and on soluble lignin and HexA's contents after AZ – oxygen delignified kraft pulp.

Polpa Marrom: Os consumos totais de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio decresceram 27% e 13%, respectivamente, com a elevação do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0 (Figura 7). A economia de ácido sulfúrico razão do aumento do pH da ozonólise foi menor nesse caso em relação aos resultados com a seqüência sem o estágio ácido (Figura 3).

O consumo total de oxidantes (O₂, O₃, H₂O₂, ClO₂) requerido para se obter alvura final de 90% ISO não foi influenciado pelo pH da ozonólise (Figura 7). Esse resultado não está inteiramente coerente com os valores de número kappa após AZ/DEop (Figura 8) e alvura (Tabela 5) que tenderam a crescer e decrescer, respectivamente, com o aumento do pH da ozonólise.

Os valores de reversão de alvura e de OX da polpa branqueada não foram influenciados significativamente pelo pH da ozonólise. Por outro lado, a viscosidade final da polpa decresceu ligeiramente com o aumento do pH, havendo uma perda de 20 dm³/kg com a elevação do pH de 2,5 para 7,0. A carga orgânica do efluente, medida pela cor, DQO e TOC não foi influenciada pelo pH da ozonólise (Tabela 5).

Efeito do pH do estágio Z e do conteúdo de HexA's no branqueamento de duas amostras de polpa marrom de eucalipto pelas seqüências Z/E e AZ/E.

Na Tabela 6 e Figura 9, estão apresentadas as condições e resultados experimentais obtidos para duas amostras de polpa marrom de eucalipto, uma normal e outra tratada com ácido (A) para remoção parcial dos HexA's, sendo a ozonólise seguida de extração alcalina simples em vez de dioxidação, pelas seqüências Z/E e AZ/E.

TABELA 6: Resultados da ozonólise, medida após extração simples (10% consistência, 60°C, 90 minutos, pH 11,0), de uma polpa marrom de eucalipto (Z/E) e pré-tratada com ácido (AZ/E).

TABLE 6: Results of Z stage performance, measured after simple extraction (10% consistency, 60°C, 90 minutes, pH 11,0), for unbleached eucalyptus pulp untreated (Z/E) and treated with acid (AZ/E).

Resultados e Condições pH da Ozonólise	Polpa Marrom – Z/E				Polpa Marrom Tratada com A* – AZ/E			
	2.5	4.0	5.5	7.0	2.5	4.0	5.5	7.0
Consumo de Reagentes								
H ₂ SO ₄ , Kg/tsa	9,0	3,0	1,2	0,3	10,0	7,0	7,0	7,0
NaOH, Kg/tsa	10,0	6,0	5,0	4,0	10,0	7,0	7,0	7,0
Características da Polpa								
Kappa Original	17,0	17,0	17,0	17,0	13,5	13,5	13,5	13,5
Viscosidade Original, dm ³ /kg	1123	1123	1123	1123	1070	1070	1070	1070
Alvura Original, % ISO	37,8	37,8	37,8	37,8	39,8	39,8	39,8	39,8
HexA's Original, mmol/kg	53,2	53,2	53,2	53,2	31,0	31,0	31,0	31,0
HexA's Original, %	31	31	31	31	23	23	23	23
Lignina Original, %	69	69	69	69	77	77	77	77
Nº Kappa após A	-	-	-	-	13,5	13,5	13,5	13,5
Viscosidade após A, dm ³ /kg	-	-	-	-	1070	1070	1070	1070
Alvura após A, % ISO	-	-	-	-	39,8	39,8	39,8	39,8
Nº Kappa após Z	12,8	13,1	13,2	13,3	-	-	-	-
Alvura após Z, % ISO	45,7	45,0	44,6	43,2	48,8	47,7	46,3	46,2
Nº Kappa após E	11,7	12,0	12,1	12,3	9,4	10,3	10,5	11,0
Viscosidade após E, dm ³ /kg	1037	1009	992	978	922	891	887	871
Alvura após E, % ISO	42,9	42,7	42,3	41,9	47,3	46,9	45,7	45,5
HexA's após Z, mmol/kg	22,0	22,3	22,5	22,6	6,3	6,7	6,8	6,8
Delta Kappa, ud kappa	5,3	5,0	4,9	4,7	4,1	3,2	3	2,5
Delta Viscosidade, dm ³ /kg	86	114	131	145	148	179	183	199
Delta Alvura, % ISO	5,1	4,9	4,5	4,1	7,5	7,1	5,9	5,7
Delta HexA's, mmol/kg	31,2	30,9	30,7	30,6	24,7	24,3	24,2	24,2
Eficiência, ud K/kg O ₃	1,33	1,25	1,23	1,18	1,03	0,80	0,75	0,63
Seletividade, ud Visc/ud K, dm ³ /kg	16,2	22,8	26,7	30,9	36,1	55,9	61,0	79,6

Em que: * = 10% consistência, 95°C, 120 minutos, pH 3.

Verifica-se que a remoção parcial dos HexA's da polpa por um tratamento ácido resulta em decréscimo substancial da eficiência da ozonólise, fato esse explicado pela grande preferência do ozônio pelos HexA's da polpa (Ragnar, 2000) (Figura 9). Por outro lado, quando esses ácidos estão em menor quantidade na polpa, o ozônio tende a reagir mais com os carboidratos, reduzindo assim a seletividade da ozonólise. Esse fato é explicado pela maior formação de radicais livres no sistema quando o ozônio reage com uma polpa contendo alta relação lignina/HexA's, isto é, uma polpa pré-tratada com ácido (Ragnar, 2000). A eficiência da ozonólise é medida pela redução do número kappa por kg de O₃ aplicado ao sistema e a seletividade em unidades de viscosidade perdidas por unidade de número kappa removido. Portanto, valores altos de seletividade indicam seletividades baixas.

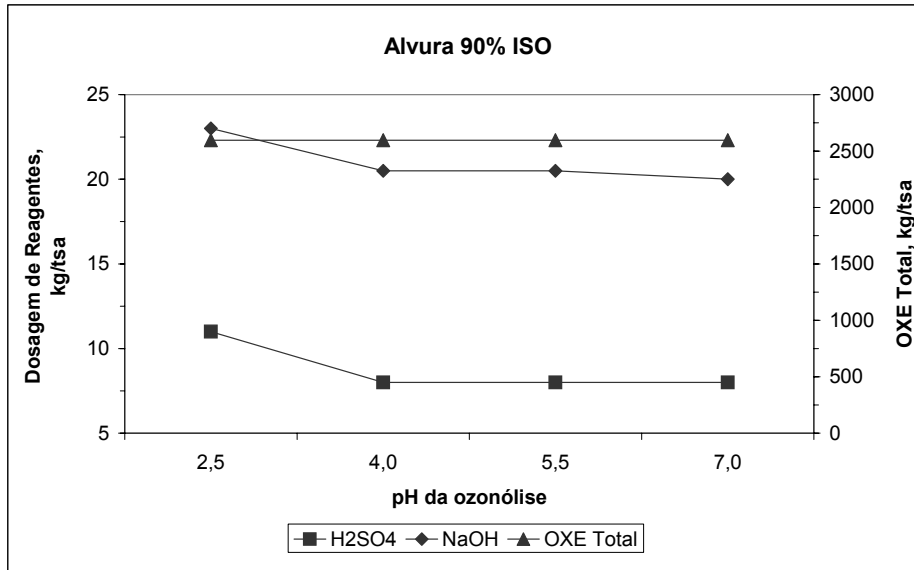


FIGURA 7: Efeito do pH da ozonólise no consumo de NaOH, H₂SO₄ e oxidantes (OXE) pela seqüência AZ/DEopD – Polpa Marrom.

FIGURE 7: Effect of Z stage pH on NaOH, H₂SO₄ and oxidant (OXE) consumption for the sequence AZ/DEopD – Unbleached pulp.

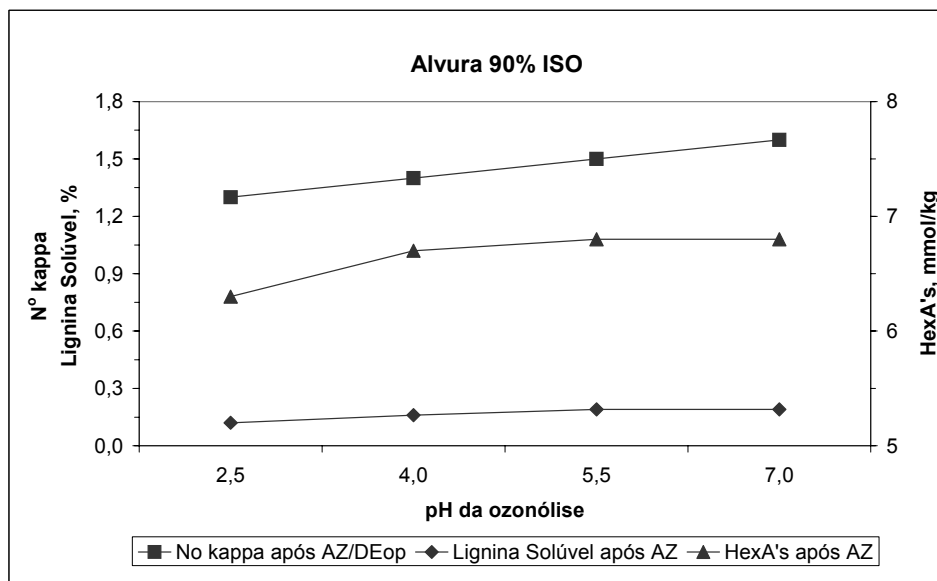


FIGURA 8: Efeito do pH da ozonólise no número kappa após AZ/DEop e nos teores de lignina solúvel e de HexA's após AZ – Polpa Marrom.

FIGURE 8 Effect of Z stage pH on kappa number after AZ/DEop and on soluble lignin and HexA's contents after AZ – Unbleached pulp.

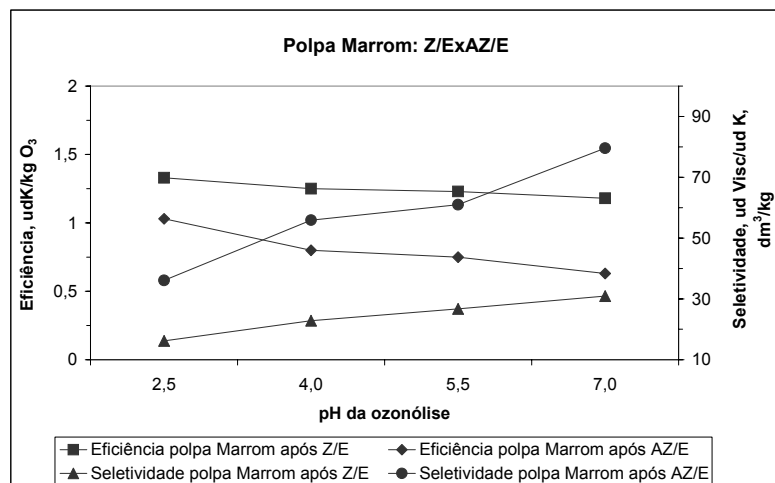


FIGURA 9: Efeito do pH no desempenho da ozonólise medida após extração simples (10% consistência, 60°C, 90 min, pH 11,0), de uma polpa marrom de eucalipto não tratada (Z/E) e tratada com ácido (AZ/E).

FIGURE 9: Effect of pH on the performance of the Z stage measured after simple extraction (10% consistency, 60°C, 90 min, pH 11,0), for on unbleached eucalyptus pulp untreated (Z/E) and treated with acid (AZ/E).

Contrariamente ao que fora notado anteriormente, para o caso da ozonólise seguida de dioxidação, processos Z/DEop e AZ/DEop (Tabelas 5-6, Figuras 1-8), observa-se que a eficiência e a seletividade da ozonólise seguida de simples extração, processos Z/E e AZ/E, decrescem significativamente com o aumento do pH da reação, sendo o efeito negativo mais pronunciado na polpa tratada com ácido, isto é, na polpa contendo menor teor de HexA's (Figura 9). O aumento do pH de 2,5 para 7,0 decresceu a eficiência da ozonólise de 1,33 para 1,18 na polpa marrom ($\cong 11\%$) e de 1,03 para 0,63 na polpa marrom previamente tratada com ácido ($\cong 40\%$). Tendência similar foi observada no caso da seletividade. O fato do aumento do pH ter efeito muito negativo na seletividade da ozonólise, quando esta é seguida de extração simples, e pouco negativo quando esta é seguida de uma dioxidação pode ser explicado, possivelmente, pela formação de carbonilas na polpa durante a etapa de ozonólise, fato esse já bem documentado na literatura (LACHENAL *et al.*, 1998). Nos casos Z/E e AZ/E, é provável que as carbonilas geradas nos carboidratos durante a ozonólise sejam eliminadas na etapa de extração, tendo como consequência uma redução significativa da viscosidade. A remoção de carbonilas no estágio de extração alcalina é fato bem documentado na literatura (Van Lierop *et al.*, 1996). Quando a ozonólise é seguida de dioxidação, tais como nos processos Z/DEop e AZ/DEop, é provável que tais carbonilas sejam oxidadas pelo dióxido de cloro antes da extração Eop, o que reduz a perda de viscosidade na etapa alcalina. A oxidação de carbonilas pelo dióxido de cloro tem sido relatada na literatura pertinente (Van Lierop *et al.*, 1996).

A eficiência da ozonólise tende a ser maior quando ela é seguida de extração simples em vez de dioxidação, em razão da provável saponificação pelo álcali das estruturas de lignina oxidadas pelo ozônio (Gierer, 1982). A eficiência dessa saponificação é tanto maior quanto mais baixo for o pH da ozonólise (Chrat e Lachenal, 1995). Portanto, quando o pH da ozonólise é elevado de 2,5 para 7,0, a eficiência dessa etapa, medida após Z/E ou AZ/E, é decrescida significativamente. No caso dos processos Z/DEop e AZ/DEop, provavelmente não ocorre saponificação após a ozonólise, pois a etapa seguinte de dioxidação ocorre em pH ácido (Van Lierop *et al.*, 1996), motivo pelo qual o efeito do pH da ozonólise é menos importante. Deve ser notado que a eficiência global da ozonólise é sempre muito maior se esta etapa for seguida de extração alcalina.

Embora o ozônio e o dióxido de cloro reajam tanto com a lignina quanto com os ácidos hexenourônicos, os mecanismos de reação desses dois reagentes são marcadamente diferentes. Enquanto o dióxido de cloro reage primariamente com a lignina, os HexA's são os principais sítios de reação para o ozônio. Tendo em vista que radicais livres não são formados durante a reação do ozônio com os HexA's, o uso do ozônio no branqueamento de polpas ricas em HexA's é um processo muito seletivo. Entretanto, a

redução do número kappa reflete ações diferentes nos branqueamentos Z/E e Z/D. O aumento da alvura correlaciona bem como a remoção da lignina, visto que a remoção de HexA's não afeta a alvura da polpa. Quando o ozônio reage com a lignina, o resultado é a formação extensiva de radicais livres, conduzindo a uma severa queda de viscosidade. A remoção de uma unidade de kappa, em razão da HexA's, requer significativamente menos OXE, talvez a metade, do que a remoção de uma unidade de kappa por causa da lignina. Portanto, o estágio D/Z/E tem uma possibilidade de ser mais seletivo e eficiente na redução do kappa do que os estágios D/E, Z/E, ou Z/D/E na mesma carga de OXE. Assim, a carga do ozônio é um parâmetro crucial e deve ser escolhida de modo que seja bastante para degradar somente os HexA's da polpa. Se cargas de ozônio acima do necessário para degradar os HexA's foram utilizadas, resultados superiores podem ser obtidos usando-se, por exemplo, a alternativa D/Z/E (Ragnar, 2000)

No branqueamento de polpas de fibra curta com ozônio esse reagente é consumido sobretudo pelo HexA's que não dão origem a radicais livres no sistema. Quando os HexA's são removidos da polpa antes do branqueamento com ozônio, a perda de viscosidade é maior para polpas de fibra curta que para polpas de fibra longa, o que está de acordo com o fato das ligninas de coníferas propagarem as reações radiculares menos intensamente por conterem menores teores de grupos fenólicos hidroxílicos (Ragnar, 2000).

A remoção de metais propiciada pelo estágio ácido (Tabela 7) não teve impacto positivo na eficiência e seletividade da ozonólise, ou esse efeito foi contrabalançado pelo impacto negativo da remoção dos HexA's. Previa-se que a remoção de metais da polpa pelo estágio ácido tivesse efeito muito significativo na eficiência e seletividade da ozonólise, pois a literatura científica tem considerado a presença de metais um fator importante no desempenho da ozonólise.

Os metais de transição Mn, Cu, Co e Fe, os quais possuem significativa atividade catalítica sobre oxidantes derivados do oxigênio, encontram-se na polpa kraft, provavelmente, ligados aos grupos de ácidos 4-O-metil glicourônicos e hexenourônicos das hemiceluloses e a grupos carboxílicos da celulose e da lignina. Esses metais devem ser removidos da polpa com quelantes com pH entre 4 e 7, ou por lavagem ácida em pH inferior a 3 (Devenyns *et al.*, 1994), antes do branqueamento com oxidantes derivados do oxigênio tais como ozônio, peróxido de hidrogênio, etc. É fato bastante conhecido que a presença de metais de transição pode comprometer o branqueamento de polpas celulósicas com peróxido de hidrogênio, em consequência da decomposição desse reagente (Smith e McDonough, 1985; Devenyns *et al.*, 1994; BROW, 1995; Lapierre *et al.*, 1995). Entretanto, o efeito de metais de transição no branqueamento com ozônio é ainda bastante controverso. Segundo Henricson e Lindholm (1993), citados por Kang *et al.* (1996), o tempo de reação de branqueamento de polpa com ozônio é muito curto, e o metal de transição não tem o tempo necessário para atuar.

Pan *et al.* (1984), estudando o efeito de metais de transição na estabilidade do ozônio em soluções aquosas (temperatura de 23 °C e pH 3,0), verificaram que, em baixas concentrações (~ 0,5 ppm), somente o cobalto decompõe o ozônio significativamente. Em contraste, em concentrações elevadas (~ 3 ppm), os metais Ca, Cr, Fe, Co, Ni e Cu contribuem para a decomposição de ozônio, e o Fe e Co têm efeito mais pronunciado, quando comparados aos outros elementos. Segundo esses autores, a presença de metais de transição na polpa também contribui para a baixa eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio. As reações de decomposição não apenas consomem ozônio, mas também resultam na formação de radicais que reduzem a viscosidade da polpa.

Conforme Gratzl (1990), os metais de transição exercem efeito negativo no branqueamento com peróxido de hidrogênio e, ou, ozônio, pois podem decompô-los, gerando radicais hidroxilas que são de baixa seletividade em relação à celulose. O manganês, apesar de ser efetivo catalisador da decomposição do peróxido de hidrogênio, não reduz a seletividade do branqueamento com peróxido, ozônio e oxigênio, porque não gera radicais hidroxilas durante a decomposição desses reagentes. No entanto, o ferro e o cobre, além de catalisarem a decomposição desses reagentes, resultam na formação de radicais hidroxilas, ocasionando perda na seletividade (Bryant, 1996).

Parthasarthy e Peterson (1990), investigando o efeito de pH, temperatura e metais de transição na decomposição do ozônio em água, verificaram que o ozônio se decompõe rapidamente em água na presença de traços de metais de transição. Neste estudo, foram testados os efeitos de Mn, Fe, Cu e Co, e o de maior efeito deletério foi o cobalto, enquanto o cobre apresentou o menor potencial na decomposição de ozônio.

Kang *et al.* (1996), estudando o efeito de Fe, Cu e Mn, verificaram que o manganês, dependendo da concentração, pode proteger a degradação de carboidratos, mas não influencia a deslignificação. Os resultados apresentados por Chirat e Lachenal (1994) também indicam que a presença de Mn diminui a degradação de carboidratos. A explicação para o fato é que parte da degradação da polpa se dá *via* decomposição do peróxido de hidrogênio pelo manganês com transferência de dois elétrons, sem gerar radicais livres (equações 1 e 2).



Resultados contraditórios a estes foram observados por Gierer e Zhang (1993), pois estes autores verificaram que a produção de radicais hidroxilas durante a ozonólise era aumentada quando se adicionavam Fe, Mn e Cu ao sistema. Colodette *et al.* (1996), estudando a seletividade, a eficiência e os ganhos de alvura em polpas queladas e não-queladas, constataram que, embora a remoção de metais seja desejável, não é absolutamente necessária ao tratamento com ozônio. Kang *et al.* (1996), avaliando o efeito da adição de metais de transição na aceleração da degradação de carboidratos durante o branqueamento com ozônio em polpa totalmente branqueada pela seqüência DEDED, verificaram que a presença de Fe⁺³ e Cu⁺² aumenta substancialmente o consumo de ozônio, indicando que esses metais, provavelmente, aumentam a decomposição do ozônio. Por outro lado, o aumento na degradação de carboidratos foi pequeno. O efeito do Mn⁺² também foi estudado, e os autores constataram que a adição de 100 ppm de Mn⁺² resulta em maior degradação da polpa que a adição de 500 ppm, quando uma mesma quantidade de ozônio é aplicada.

TABELA 7: Conteúdo de metais medidos nas polpas marrons e pré-O₂ normais e pré-tratadas com um estágio de hidrólise ácida a quente (A) (10% consistência, 95°C, 120 minutos, pH 3).

TABLE 7: Content of metals measured in the unbleached and oxygen delignified pulps before and after treatment with a hot acid stage (A) (10% consistency, 95°C, 120 minutes, pH 3).

Metal mg/kg polpa	Polpa Pré-O ₂		Polpa Marrom	
	Normal	Tratada com A	Normal	Tratada com A
Fe	26,0	21,0	35,9	27,4
Mn	9,3	2,4	13,9	5,8
Cu	0,8	0,5	1,9	1,2
Ca	352	184	1370	408
Mg	327	176	345	121

Efeito do pH do estágio Z no branqueamento de uma polpa pré-deslignificada com oxigênio (Pré-O₂) e outra marrom de eucalipto, medidos após Z/DEop

Na Tabela 4 e Figura 11 estão apresentados os resultados experimentais obtidos, os quais mostram o efeito do pH na performance da ozonólise, medida após o estágio Z/DEop. Verifica-se que muito embora os teores de HexA's das polpas Pré-O₂ e marrom fossem similares, a eficiência e a seletividade da ozonólise foi maior para a polpa marrom em razão do seu maior teor de lignina (Figura 11). A eficiência para a polpa marrom variou de 0,92-0,94 enquanto a da polpa pré-O₂ ficou na faixa de 0,69-0,75. Por outro lado, a seletividade para a polpa marrom foi melhor, variando de 15,3-17,4 enquanto a da polpa pré-O₂ variou de 16,2-27,5. A eficiência da ozonólise foi medida pela redução do número kappa por kg de ClO₂ ativo aplicado ao sistema. Para a polpa pré-O₂ o ClO₂ total foi de 10,84 kg/tsa (4 kg/tsa (Z) e 6,84 kg/tsa (D)). Para a polpa marrom, o ClO₂ total foi de 16,2 kg/tsa (4 kg/tsa (Z) e 12,2 kg/tsa (D)).

A eficiência da ozonólise está diretamente relacionada aos teores de lignina e de ácidos hexenourônicos presentes na polpa. Portanto, os resultados apresentados na Figura 11, indicando maior eficiência da ozonólise para polpa marrom, que possui maior teor de lignina e similar teor de HexA's em relação à polpa pré-O₂, parecem lógicos. Entretanto, há controvérsias em relação a esse tópico. Liebergott *et al.* (1992), avaliando a influência do kappa inicial na redução percentual de número kappa durante o branqueamento com ozônio em polpas kraft e kraft-O₂ de coníferas, verificaram maior eficiência para as polpas inicialmente tratadas com oxigênio, ou seja, polpas que possuíam menores números kappa. Para esses autores, a explicação para os resultados obtidos seria que a polpa kraft-O₂ possui menor fração de lignina altamente reativa e facilmente acessível. Subentende-se como lignina altamente reativa e facilmente acessível

aquela fração da lignina que contém estruturas de fenol livre (Colodette *et al.*, 1996; Kang *et al.*, 1995; Magara *et al.*, 1998). O ozônio é, provavelmente, mais eficiente e seletivo quando reage somente, ou em maior intensidade, com estruturas de lignina não-fenólicas. Sonnenberg e Pool (1994), trabalhando com polpas kraft (kappa 22) e polpas kraft-O₂ (kappa 16 e 12), verificaram que, para baixas cargas de ozônio, a deslignificação com ozônio foi mais eficiente para as polpas kraft-O₂. Para dosagens elevadas de ozônio, as polpas kraft e kraft-O₂ não apresentaram diferenças significativas em termos de eficiência, sendo a polpa kraft-O₂ de kappa 16 a mais resistente à degradação de carboidratos. Ainda segundo esses autores, as polpas tratadas com oxigênio deveriam apresentar menores eficiências quando tratadas com ozônio, uma vez que a introdução de grupos retiradores de elétrons do anel fenólico da lignina, como carboxílico e carbonílico, e a remoção de substituintes ativadores, como grupos hidroxílicos fenólicos, durante a deslignificação com oxigênio, deveriam reduzir a reatividade do ozônio com relação à lignina.

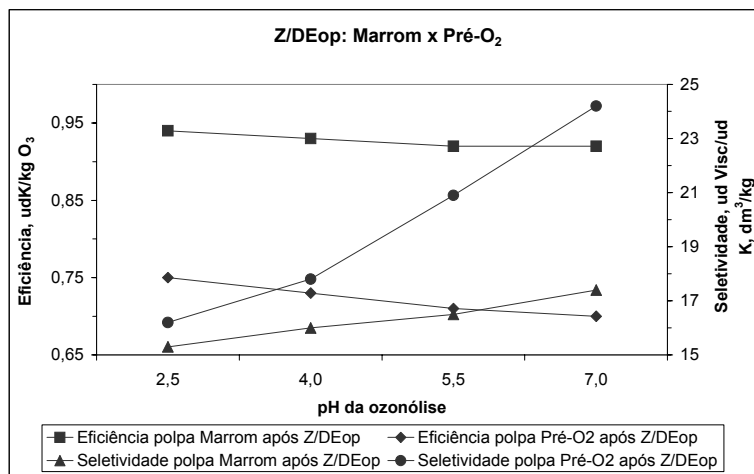


FIGURA 11: Resultados de eficiência e seletividade da ozonólise medidos após Z/DEop, de uma polpa pré-O₂ e outra marrom de eucalipto.

FIGURE 11: Efficiency and selectivity of the ozone stage measured after Z/DEop, for oxygen delignified and unbleached eucalyptus pulp.

Observa-se também que a eficiência e a seletividade da ozonólise decrescem ligeiramente com o aumento do pH da reação, sendo o efeito negativo mais pronunciado na polpa pré-O₂, isto é na polpa contendo menor teor de lignina (Figura 11). O aumento do pH de 2,5 para 7,0 decresceu a eficiência da ozonólise de 0,75 para 0,69 na polpa pré-O₂ ($\cong 7\%$) e de 0,94 para 0,92 na polpa marrom ($\cong 2\%$). Tendência similar foi observada no caso da seletividade. O efeito do pH na eficiência e na seletividade (na faixa de 2,5-7,0) foi pouco significativo, sendo o seu impacto tecnológico ao final do branqueamento de menor importância.

Sobre o efeito do pH na ozonólise para as polpas pré-O₂ e marrom previamente tratadas com um estágio de hidrólise ácida, as mesmas tendências discutidas acima, medidas após AZ/DEop são válidas (Figura 12).

As eficiências da ozonólise são menores nas polpas tratadas com ácido em relação àquelas não-tratadas (Figura 11). Também as diferenças entre eficiência da ozonólise para polpas marrom e pré-O₂ são muito mais pronunciadas nas amostras tratadas com o estágio ácido (Figura 11 *versus* Figura 10).

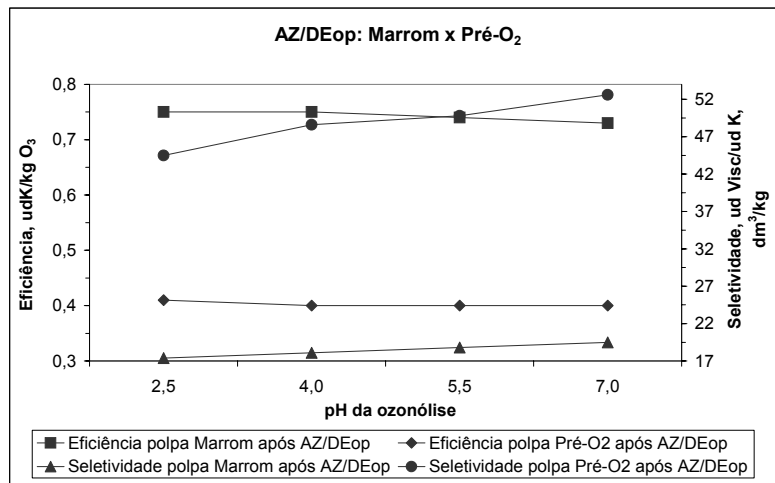


FIGURA 12: Resultados de eficiência e seletividade da ozonólise medidos após AZ/DEop, de uma polpa pré-O₂ e outra marrom de eucalipto.

FIGURE 12: Efficiency and selectivity of the ozone stage measured after AZ/DEop, for oxygen delignified and unbleached eucalyptus pulp.

CONCLUSÕES

O aumento do pH da ozonólise de 2,5 para 7,0 tem impacto ligeiramente negativo na eficiência e na seletividade do processo, medidas após Z/DEop, mas esse efeito desaparece ao final do branqueamento pela seqüência Z/DEopD.

A elevação do pH de 2,5 para 7,0 é justificável em nível industrial para a seqüência Z/DEopD, visto que representa significativa redução dos consumos de ácido sulfúrico e soda cáustica para controle de pH na planta de branqueamento, da ordem de 80 e 30% respectivamente.

As características dos efluentes combinados não são alteradas em função do pH da ozonólise.

As economias de ácido sulfúrico são menores para as seqüências com o estágio ácido, pois o estágio ácido requer uma fração significativa do total de ácido necessário, sendo essa etapa totalmente independente do pH da ozonólise.

A eficiência e a seletividade da ozonólise seguida de simples extração, processos Z/E e AZ/E, decrescem significativamente com o aumento do pH da reação, sendo o efeito negativo mais pronunciado na polpa tratada com ácido, isto é, na polpa contendo menor teor de HexA's.

A remoção de metais propiciada pelo estágio ácido não teve impacto positivo na eficiência e seletividade da ozonólise, ou esse efeito foi contrabalançado pelo impacto negativo da remoção dos HexA's.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOUCHARD, J.; NUGENT, H.M.; BERRY, R. The role of water and hydrogen ion concentration in ozone bleaching of kraft pulp at medium consistency. **Tappi Journal**, v. 78, n. 1, p. 74-78, 1995.

BROW, D.G.; ABBOT, J. Effects of metal ions and stabilisers on peroxide decomposition during bleaching. **Journal Wood Chemistry Technology**, v. 15, n. 1, p. 85-11, 1995.

BRYANT, P. Metals management in the fiberline. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM, 1996, Atlanta. **Anais...**, Atlanta: TAPPI, 1996, p. 95- 100.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Technical section standard test methods**. Montreal, 1986.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Fundamentals of ozone bleaching. In EMERGING PULPING & BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, Durham, 1995. **Anais...**, Durham: TAPPI, 1995, p. 99-140.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Minimizing pulp degradation during totally chlorine free bleaching sequences including an ozone stage. **Pulp and Paper Journal**, v. 21, n. 9, p. 316-321, 1995.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Others ways to use ozone in a bleaching sequence. In: PULPING CONFERENCE, 1995, Washington. **Anais...**, Washington, TAPPI, 1995, p. 415- 419.

- COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; SALLES, D.V.C.; BRITO, A.S.C.H. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, Orlando, 1996. **Anais...**, Orlando: PULP & PAPER, 1996, 20p.
- COLODETTE, J.L., SINGH, U.P., GHOSH, A.K. *et al.* Ozone Bleaching Research Focuses on Reducing high cost and poor selectivity. **Pulp and Paper Journal**, v. 67, n. 6, p. 139-145, 1993.
- VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A.; LIEBERGOTT, N. Ozone Delignification. In: DENCE, C.W. and REEVE, D. **Pulp Bleaching: principles and practice**. Local : Tappi, 1996. p. 321-345.
- DEVENYNS, J.; DESPREZ, F.; TROUGHTON, N. Metals control in TCF bleaching - implications for kraft bleaching sequence design. In: PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. **Anais...** San Diego: Tappi, 1994. v. 1, p. 233-247.
- ERIKSSON, T.; RAGNAR, M.; REITBERGER, T. Studies on the radicals formation in ozone reactions with lignin and carbohydrate model compounds. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1998, Finlândia. **Anais...**, Finlândia : SPCI, 1998, p.119-126.
- ERIKSSON, T.; REITBERGER, T. Formation of hydroxyl radicals from direct ozone reactions with pulps constituents. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 1995, Helsinki. **Anais...** Helsinki 1995, p.349-354.
- GHOSH, A. K. **The role of ozone in multistage TCF bleaching process**. 1996. 96p. Tese (Doutorado em Wood and Paper Science) – North Caroline University State, Raleigh, 1996.
- GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 2. **Holzforschung**, v. 36, n. 1, p. 43-51, 1982.
- GIERER, J.; ZHANG, Y. The role of hydroxyl radicals in ozone bleaching process. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 1993, China. **Anais...**, China, 1993. p. 951-960.
- GODSAY, M.P. **Ozone-cellulose studies: Physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic materials**. 1985. 239p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Polímeros) – Polytechnic Institute of New York, New York, 1985.
- JACOBSON, B.; LINDBLAD, P.; NILVEBRANT, N. Lignin reactions affect the attack of ozone on carbohydrates. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Estocolmo, 1991. **Anais...**, Estocolmo: SPCI, 1991, p.46-58.
- KANG, G.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A.R.P. Influence of transition metal ions on high consistency O₃ bleaching. In: PULPING CONFERENCE, Atlanta, 1996. **Anais...**, Atlanta: Tappi, 1996, p. 93-97.
- KANG, G.; ZHANG, Y.; NI, Y.; HEININGEN, A. Influence of lignins on the degradation of cellulose during ozone treatment. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 15, n. 4, p. 413-430, 1995.
- LACHENAL, D.; SEVILLANO, R. M.; GEORGE, J. Understanding the structure of residual lignin. A key to process in pulping and bleaching. In: FORUM ASSOCIATE MEMBERS, 3., 1998, Grenoble. **Anais...**, Grenoble : CTP, 1998, 15 p.
- L'AIR LIQUIDE; SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE. Jack Kogan, Michelle Steiner. **Method of reducing fluorescence in deinked pulp by treating pulp with ozone and a bleaching agent**. Int. CI6D21C 5/02. US Patent 5,529,660.15 April 1994; 25 June 1996.
- LAPIERRE, L.; BOUCHARD, J.; BERRY, R.M. Chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps: An overview. PREPRINTS. (**SPRING CONFERENCE - CANADIAN PULP & PAPER ASSOCIATION**, 1995, n.p.
- LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. A survey of the use of ozone in bleaching pulps : Part 1. **Tappi Journal**, v. 75, n. 1, p. 145-152, 1992.
- MAGARA, K.; IDEDA, T.; TOMIMURA, Y. Accelerated degradation of cellulose in the presence of lignin during ozone bleaching. **Pulp and Paper Journal**, v. 24, n. 8, p. 264-268, 1998.
- MUGUET, M.; SUNDAR, M. **Ozone bleaching of secondary fibers**. [S.l.: s.n.], 1996. 23p. Internal Report.
- PAN, G.Y.; CHEN, C.L.; CHANG, H.M. Studies on ozone bleaching. I. The effect of pH, temperature, buffer system and heavy metal-ions on stability of ozone in aqueous solution. **Journal of Wood Chemistry and Tecnology**, v. 4, n. 3, p. 367-387, 1984.
- PARTHASARTHY, V.R.; PETERSON, R.C. The decomposition of ozone in aqueous solution- Influence of pH, temperature and transition metals on the rate kinetics of ozone decomposition. In: OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, Toronto, 1990. **Anais...**, Toronto: Tappi, 1990, p. 23-52.

- RAGNAR, M. **On the importance of radical formation in ozone bleaching**. 2000. 94p. Thesis (Ph.D.) – Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, 2000.
- SCANDINAVIAN PULP; PAPER AND BOARD. **Scandinavian Pulp, Paper And Board Testing Committee**. Stockholm, 1997.
- SMITH, P.K.; McDONOUGH, T. J. Transition metal ions catalysis of the reaction of a residual lignin-related compound with alkaline hydrogen peroxide. **Svensk Papperstidning**, n. 1, p. 106-112, 1985.
- SONNENBERG, L.B.; POOL, K.M. Studies of high consistency ozone delignification of oxygen bleached pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Vancouver, 1994. **Anais...** Vancouver : Tappi, 1994. p. 101-108.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta, 1998-1999. paginação irregular.
- SHACKFORD, L.D.; MILLER, W.J.; MINAMI, S. T.C.F. Bleaching in the modern pulp mill. In: ABTCP International Workshop, 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1995. não paginado.
- ZHANG, Y.; KANG, Y.; NI, Y. *et al.* Degradation of wood polysaccharide model compounds during ozone treatment. **Pulp and Paper Journal**. v. 23, n. 1, p. 23-27, 1995.