

UFRB

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS**

**AVALIAÇÃO DA BRANQUEABILIDADE DE POLPAS KRAFT PRÉ-O₂ DE
EUCALIPTO**

DAIANE DEYSE DA SILVA BRITO

Cruz das Almas
2010

DAIANE DEYSE DA SILVA BRITO

**AVALIAÇÃO DA BRANQUEABILIDADE DE POLPAS KRAFT PRÉ-O₂ DE
EUCALIPTO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Centro de Ciências
Agrárias, Ambientais e Biológicas da
Universidade Federal do Recôncavo da
Bahia, como requisito para obtenção do
título de Engenheiro Florestal.

Orientadora: Prof^a. Claudia Marcia Gomes

Co-Orientador: Eng. Antônio Marcos Rosado

Cruz das Almas

2010

DAIANE DEYSE DA SILVA BRITO

**AVALIAÇÃO DA BRANQUEABILIDADE DE POLPAS KRAFT PRÉ-O₂ DE
EUCALIPTO**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Centro de Ciências
Agrárias, Ambientais e Biológicas da
Universidade Federal do Recôncavo da
Bahia, como requisito para obtenção do
título de Engenheiro Florestal.**

APROVADA:

.....
Prof^a Claudia Marcia Gomes
Orientadora

.....
Prof. José Mauro Almeida
Membro Titular

.....
Eng. Marcelo Carvalho de Miranda
Membro Titular

DEDICATÓRIA

A DEUS.

A minha mãe.

Aos meus irmãos.

A minha Família.

Ao meu noivo.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Ivony, por todos os ensinamentos, pelo enorme amor dedicado a mim e por ser um porto seguro na minha vida.

Aos meus irmãos Ivanildo, Iolanda, Marco, André e Luiz pela atenção e carinho dedicado à caçula da família.

A minha família, em especial a minha tia Elça, por se fazer sempre presente, e por ser, para mim, um grande exemplo de ser humano.

Ao meu noivo Rafael, cuja vida tem tornado a minha um oceano de felicidade, pelo incentivo e amor dedicado a mim.

A minha orientadora Claudia Marcia Gomes, por tudo que me ensinou, pela paciência e incentivo no decorrer desse trabalho e pelo exemplo de profissional.

À Universidade Federal do Recôncavo da Bahia e aos mestres do curso de Engenharia Florestal, pela colaboração imprescindível na construção da minha formação e na realização deste sonho.

Ao Eng. Antônio Marcos Rosado, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À CENIBRA Celulose, pela colaboração e apoio.

À Universidade Federal de Viçosa, pelo apoio prestado.

À Eng. Adriana Gomes pela colaboração e apoio imprescindíveis.

A colega Thâmara, pela grande colaboração e por me quebrar tantos galhos nos momentos de dificuldades.

Aos funcionários do Laboratório de Química Analítica e Ambiental, pela colaboração no trabalho de laboratório, sempre prestativos e prontos a ajudar.

Aos amigos que ganhei no decorrer da minha vida, por todo o carinho dedicado a mim e por fazerem de mim uma pessoa sempre melhor.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado!

BIOGRAFIA

DAIANE DEYSE DA SILVA BRITO, filha de Ivony da Silva Brito e Adonias Leão de Brito nasceu em 09 de dezembro de 1987, na cidade de Teixeira de Freitas, Bahia.

Em dezembro de 2005 concluiu o ensino médio na Escola Cooperativa de Teixeira de Freitas, em Teixeira de Freitas, Bahia.

Em março de 2006, ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, em Cruz das Almas, diplomando-se no curso, com defesa de monografia em dezembro de 2010. Paralelamente ao curso desenvolveu trabalhos de iniciação científica, tendo como orientadora a professora Claudia Marcia Gomes.

RESUMO

BRITO, Daiane Deyse da Silva, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, dezembro de 2010. **AVALIAÇÃO DA BRANQUEABILIDADE DE POLPAS KRAFT-O₂ DE EUCALIPTO**. Orientadora: Claudia Marcia Gomes. Co-Orientador: Antônio Marcos Rosado.

O objetivo deste estudo foi avaliar a branqueabilidade de polpas Kraft Pré-O₂ provenientes de cinco clones de eucalipto da Cenibra. As amostras foram submetidas à deslignificação com dióxido de cloro a quente seguida de extração reforçada com peróxido – Dht(EP). O desempenho desse processo foi avaliado pelo ganho de alvura, eficiência, seletividade e CAT (Cloro Ativo Total). Foi verificado que as polpas avaliadas possuem significativas variabilidades. As polpas A e B apresentaram os melhores desempenhos na etapa de branqueamento Dht(EP). A polpa proveniente do clone A apresentou maior ganho de alvura, branqueabilidade, rendimento e custo de reagentes, porém menor seletividade e eficiência, quando comparado com o B. No entanto, a sua menor seletividade foi compensada pela maior viscosidade inicial e ao final da etapa Dht(EP). O clone A apresentou maior viscosidade para o mesmo número kappa. As polpas E e C apresentaram as menores branqueabilidades, porém o clone C apresentou rendimento 5% maior que o E. Portanto, a polpa E apresentou o pior desempenho no branqueamento pelas etapas Dht(EP). O clone D apresentou um desempenho intermediário, quando comparado com as demais polpas.

Palavras Chave: celulose, branqueabilidade, clone, eucalipto

ABSTRACT

BRITO, Daiane Deyse da Silva, Federation University of Recôncavo of Bahia, December 2010. **EVALUATION OF BLEACHABILITY PULP KRAFT-O₂ EUCALYPTUS CLONES.** Supervisor: Claudia Marcia Gomes. Co-Supervisor: Antônio Marcos Rosado.

This aim of this study was to evaluate the bleachability of pulp Kraft pre-O₂ from five eucalyptus clones of Cenibra. The samples were subjected to delignification with chlorine dioxide followed by extraction reinforced with peroxide - Dht(EP). The performance of this process was evaluated by the gain in brightness, efficiency, selectivity and CTA (Chlorine Total Assets). It was found that the pulps evaluated have significant variability. The pulp A and B showed the best performance in bleaching Dht(EP). The clone pulp A showed a higher gain in brightness, bleachability, efficiency and cost of reagents, but lower selectivity and efficiency compared with B. However, their lower selectivity was offset by the higher initial viscosity and the final step Dht(EP) clone A showed highest viscosity for the same kappa number. The E and C clone pulp showed the lowest bleachability, but the clone C showed yield 5% higher than E. Therefore, the clone pulp E showed the worst bleaching performance by steps Dht(EP). The clone pulp D showed an intermediate performance when compared with other pulps.

Keywords: cellulose, bleachability, clone, eucalyptus

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS INICIAIS DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES	17
TABELA 2- PREÇOS DOS REAGENTES UTILIZADOS NO BRANQUEAMENTO.....	21
TABELA 3 - RESULTADOS MÉDIOS DAS POLPAS DOS CINCO CLONES NA ETAPA DHT(EP).....	22
TABELA 4 – BRANQUEABILIDADE DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NO TRATAMENTO DHT(EP).....	31
TABELA 5- CONSUMO E CUSTO DE REAGENTES DE BRANQUEAMENTO DAS CINCO POLPAS PELA ETAPA DHT(EP)	32

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PRODUTO DA REAÇÃO DO DIÓXIDO DE CLORO COM OS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS (EIRAS, 2002).	8
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INSTALAÇÃO DA TECNOLOGIA DHT INDUSTRIAL (GOMES, 2006).....	10
FIGURA 3- LUZ ATINGINDO A FOLHA DE PAPEL. FONTE: (SILVA, 2001).	14
FIGURA 4 – GANHO DE ALVURA DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NA ETAPA DHT(EP).	23
FIGURA 5 – ALVURA DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NA ETAPA DHT(EP).	23
FIGURA 6 – EFICIÊNCIA DE DESLIGNIFICAÇÃO DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NA ETAPA DHT(EP).	24
FIGURA 7 – NÚMERO KAPPA DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES A ETAPA DHT(EP).	25
FIGURA 8 – RELAÇÃO ENTRE EFICIÊNCIA DE DESLIGNIFICAÇÃO E GANHO DE ALVURA DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NA ETAPA DHT(EP).....	25
FIGURA 9 - SELETIVIDADE DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NA ETAPA DHT(EP).	26
FIGURA 10 – VISCOSIDADE DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NA ETAPA DHT(EP).	27
FIGURA 11 – RELAÇÃO ENTRE SELETIVIDADE E KAPPA INICIAL DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NA ETAPA PRÉ-O ₂	27
FIGURA 12– RENDIMENTOS PARCIAL E TOTAL DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES.	28
FIGURA 13 – RELAÇÃO ENTRE RENDIMENTO TOTAL E KAPPA INICIAL DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES.	29
FIGURA 14 - RELAÇÃO ENTRE O RENDIMENTO TOTAL E A SELETIVIDADE PARA AS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NA ETAPA DHT(EP).....	29
FIGURA 15 – RELAÇÃO ENTRE O RENDIMENTO DA ETAPA DHT E O RENDIMENTO DA ETAPA (EP) PARA AS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES.	30
FIGURA 16 - RELAÇÃO ENTRE O RENDIMENTO TOTAL E O RENDIMENTO DA ETAPA DHT PARA AS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES.	30
FIGURA 17 - RELAÇÃO ENTRE O RENDIMENTO TOTAL E O RENDIMENTO DA ETAPA (EP) PARA AS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES.	30
FIGURA 18 – BRANQUEABILIDADE DAS POLPAS PROVENIENTES DOS CINCO CLONES NA ETAPA DHT(EP).	31

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	III
AGRADECIMENTOS.....	IV
BIOGRAFIA	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
SUMÁRIO.....	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 BRANQUEAMENTO DE CELULOSE.....	3
2.2 ÁCIDOS HEXENURÔNICOS.....	7
2.3 BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE CLORO EM ALTA TEMPERATURA (DHT)	9
2.4 EXTRAÇÃO ALCALINA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO – (EP)	10
2.5 AVALIAÇÃO DO BRANQUEAMENTO.....	13
2.5.1 <i>Número Kappa</i>	13
2.5.2 <i>Viscosidade</i>	13
2.5.3 <i>Alvura</i>	14
2.6 EFEITO DOS CLONES NO BRANQUEAMENTO	15
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1 MATERIAL.....	17
3.2 MÉTODOS	17
3.2.1 <i>Estágios de Branqueamento</i>	18
3.2.1.1 Branqueamento com Dióxido de Cloro em Alta Temperatura (Dht).....	18
3.2.1.2 Extração Alcalina com Peróxido de Hidrogênio (EP)	18
3.2.2 <i>Avaliação do Branqueamento</i>	19
3.2.2.1 Determinação do Rendimento dos Estágios de Branqueamento.....	19
3.2.2.2 Número kappa, Viscosidade e Alvura da Polpa	19
3.2.2.3 Cálculo do Ganho de Alvura, Eficiência da Deslignificação e Seletividade da etapa de branqueamento Dht(EP)	19
3.2.2.4 Cálculo do Cloro Ativo Total (CAT) e Branqueabilidade da etapa de branqueamento Dht(EP)	21
3.2.3 <i>Cálculo dos Custos dos Reagentes Químicos do Branqueamento</i>	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 DESEMPENHO DAS CINCO POLPAS NO TRATAMENTO DHT(EP).....	22
4.1.1 <i>Ganho de alvura</i>	22
4.1.2 <i>Eficiência de deslignificação</i>	23

4.1.3	<i>Seletividade</i>	26
4.1.4	<i>Rendimento</i>	28
4.2	BRANQUEABILIDADE.....	31
4.3	CONSUMO E CUSTOS DE REAGENTES DOS CINCO CLONES NO TRATAMENTO DHT(EP)	32
5	CONCLUSÕES	33
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
	APÊNDICE A	37

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de celulose branqueada de eucalipto. A melhoria da qualidade da madeira e a redução do custo variável de sua produção são os dois grandes desafios de um moderno empreendimento para a produção de celulose Kraft branqueada de eucalipto. Essa tem sido uma preocupação permanente dos grandes fabricantes de celulose que, através de contínuos programas de melhoramento florestal, procuram expressar as características desejáveis da madeira para a produção de celulose (MOKFIENSK, 2004).

As indústrias procuram diferenciar seus produtos para manter e conquistar mercado num ambiente altamente competitivo. A seleção e utilização da matéria-prima mais apropriada para o suprimento da indústria podem ser decisivas para produção de celulose que atenda a qualidade requerida e resulte em custos de produção e impactos ambientais reduzidos.

A crescente necessidade da indústria de celulose e papel em atender os requisitos de órgãos ambientais e exigências de mercado tem sido a força motora para o desenvolvimento e a prática de processos que utilizam compostos menos agressivos ao meio ambiente (ROBLES et al, 2006).

As indústrias de papel e celulose substituíram o uso do cloro elementar como agente de branqueamento visando à redução da formação de compostos organoclorados nos seus produtos e efluentes, com o objetivo de atender as novas normas e legislações ambientais, que atualmente exigem determinados níveis de organoclorados nos efluentes oriundos do processo de produção. A partir desse momento teve início o uso de novas tecnologias, menos agressivas ao meio ambiente, sendo elas as tecnologias de branqueamento livre de cloro elementar (ECF) e a tecnologia totalmente livre de cloro (TCF).

Mokfiensk (2004) afirma que grandes esforços científicos e tecnológicos foram feitos para melhorar o desempenho ambiental do processo de branqueamento.

A consolidação do processo de branqueamento livre de cloro elementar, menos agressivo ambientalmente, foi progressiva e rápida. Atualmente, a tecnologia ECF está consolidada (MOKFIENSK, 2004). Cerca de 75% da celulose química

branqueada do mundo é produzida com essa tecnologia, com a expectativa de a proporção aumentar ainda mais, dada a tendência em relação à adesão ao processo ECF no Japão e no Brasil. A celulose ECF já responde por mais de 70% da produção brasileira (VENTORIM et al, 2009). A preferência pela tecnologia ECF ocorre devido a sua melhor eficiência no processo de branqueamento de polpa celulósica, tendo maior alvura em relação ao processo TCF, que é um processo mais caro e de eficiência menor.

O objetivo deste estudo foi avaliar a branqueabilidade da primeira etapa do branqueamento pelos estágios Dht(EP) de polpas Kraft Pré-O₂ provenientes de cinco clones de eucalipto da Cenibra.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Branqueamento de Celulose

O branqueamento de polpa celulósica consiste da degradação e solubilização de componentes coloridos nelas presentes por meio da ação de agentes químicos oxidantes, como oxigênio, cloro, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio. O objetivo é obter polpa alvejada, de qualidade superior, com rendimento máximo (EIRAS, 2002).

O objetivo principal do branqueamento é aumentar a alvura das polpas, seja por eliminação ou por modificação de constituintes das polpas brutas, como lignina, resinas, íons metálicos, hidratos de carbono não-celulósicos e outras impurezas (MÉNDEZ, 2009a). A meta do branqueamento é a alvura alta e estável (SUESS et al, 2005).

O mercado de polpa branqueada de alta alvura tem sinalizado no sentido de elevar os níveis de alvura correntemente praticados (88-90% ISO) para valores mais altos, da ordem de 92% ISO. A motivação para tal demanda tem sido o alto preço de alvejantes óticos na fábrica de papel, e os riscos ambientais relativos ao uso excessivo de tais aditivos e também pela solicitação do mercado consumidor (ROBLES et al, 2006).

Segundo Costa et al (1998), a principal finalidade do branqueamento é obter polpa de alvura adequada para as exigências de mercado, pela remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo, principalmente, lignina e seus produtos degradados, extrativos e íons metálicos. O branqueamento é realizado, preferencialmente, com o mínimo de degradação da polpa, de consumo de produtos químicos, de formação de grupos carbonilas, de impacto ao meio ambiente, bem como mínima perda de rendimento.

O processo de branqueamento pode ser dividido em três fases. Uma primeira fase em que os químicos são misturados com a polpa. A segunda, quando a temperatura da polpa é estável e em equilíbrio com o meio (de pseudo primeira ordem relativamente à concentração de cromóforos), e uma fase final ou residual muito diferente da anterior. Isso acontece tanto em pastas mecânicas como em polpas químicas (MÉNDEZ et al, 2009b).

O branqueamento de uma polpa celulósica é feito em múltiplos estágios. Cada etapa ou estágio de branqueamento é constituído de misturadores de vapor e reagentes, de uma torre de retenção, de um filtro lavador e de um sistema de controle de processo. Nos primeiros estágios da seqüência de branqueamento, os agentes químicos utilizados têm a função de atacar quimicamente a lignina residual e outros compostos indesejáveis, a fim de dissolvê-los e eliminá-los do processo. Nos estágios finais, os agentes químicos principais têm a função de promover o alveamento da polpa até níveis desejados de alvura (DENCE et al, 1998 citados por MOKFIENSK, 2004).

A seqüência de branqueamento compreende uma série de estágios em que diversos reagentes são aplicados. O sucesso de cada operação de branqueamento depende do controle de variáveis interdependentes, que devem ser otimizados para cada estágio, tal como descritas a seguir por (D'ALMEIDA, 1988).

-Quantidade de reagentes: é expressa em teor percentual do reagente ativo, relativo à massa de pasta seca. Para cada tipo de pasta e dependendo da alvura final desejada, existem relações que estabelecem a quantidade de reagentes a ser aplicada.

-Consistência: definida como o teor percentual de pasta seca, relativo à massa total da suspensão (solução e pasta), sendo diferenciadas três faixas de consistência: baixa (de 0,5 a 5%), média (de 5 a 15%) e alta (acima de 15%). Sob o aspecto da conservação de energia e aproveitamento do espaço, a consistência alta é mais vantajosa, porém apresenta maior dificuldade em se obter mistura uniforme da pasta com o reagente, sendo usual a opção pela consistência média (10 a 12%).

-Temperatura: a temperatura deve favorecer a reação sem consumo excessivo de energia (vapor).

-Tempo de reação: estudos da cinética da reação em conjunto com as demais variáveis definem o tempo de retenção. Como regra geral, ao final do estágio deve-se ter consumido cerca de 90% do reagente aplicado, variando o tempo entre 5 minutos até 4 horas.

-pH: o pH da solução indica o nível de acidez ou alcalinidade em que a concentração do reagente ativo é máxima, favorecendo o branqueamento.

No início da década de 1980, diversos estudos mostraram o impacto adverso do uso do cloro elementar no branqueamento, tanto na qualidade da polpa como na qualidade do efluente descarregado para o meio ambiente. O cloro elementar, aplicado no estágio de branqueamento, é reconhecidamente um excelente agente químico para a remoção da lignina residual da polpa. Além da sua efetividade no trato de polpas com alto teor de lignina residual, o cloro elementar contribui para a obtenção de polpas com alvuras elevadas e estáveis. No entanto, foi constatada uma relação direta entre o uso de cloro elementar e o aparecimento de diversos compostos organoclorados de baixos, médios e elevados pesos moleculares, sendo alguns deles de difícil degradação natural, além de bioacumulativos em certos organismos aquáticos, portanto, em seus consumidores. Grandes esforços científicos e tecnológicos foram utilizados para melhorar o desempenho ambiental do processo de branqueamento (MOKFIENSK, 2004).

Até o presente, foram identificadas algumas centenas de compostos clorados, mas pouco se tem investigado quanto a sua origem em termos de qual a fase específica da seqüência de branqueamento em que surgem e em que quantidade (MARTIKKA et al, 2007).

A utilização do cloro, que desde 1774 vinha sendo aplicado como agente alvejante, tem sido eliminada das plantas de branqueamento por gerar compostos orgânicos clorados prejudiciais ao meio ambiente e à saúde do homem. Os processos que não utilizam gás cloro são denominados ECF (Elemental Chlorine Free) (MÉNDEZ et al 2009a).

Atualmente, o branqueamento é feito por processos sem cloro elementar, conhecidos como ECF do inglês "elemental chlorine free" (usam dióxido de cloro) ou totalmente livres de cloro conhecido como TCF do inglês "total chlorine free" (usam peróxidos, ozônio, etc.). Estudos apontam que o efluente que sai de ambos os processos quando tratado não possui diferença significativa quanto ao teor tóxico, sendo ambos de baixíssimo impacto ambiental. Aplicações industriais têm apontado para uma redução na emissão de óxidos de nitrogênio (dióxido de nitrogênio e monóxido de nitrogênio) na mudança do processo TCF para o processo ECF. Essas duas evidências em conjunto têm começado a fazer o setor repensar quanto a qual processo dentre os dois é efetivamente menos poluente, e quebra um grande

paradigma no setor que acreditava como dogma que o processo totalmente livre de cloro (TCF) era o mais adequado ambientalmente (WIKIPEDIA, 2010).

O branqueamento por processos ECF apresenta a vantagem de gerar um efluente menos nocivo ao meio ambiente, em relação a processos convencionais. O principal reagente utilizado no branqueamento ECF, o dióxido de cloro, gera cinco vezes menos compostos organoclorados durante o branqueamento, em relação ao cloro elementar (AXEGARD, 1989 citado por VENTORIM, 1999).

A consolidação do processo de branqueamento livre de cloro elementar, menos agressivo ambientalmente, foi progressiva e rápida. Atualmente, a tecnologia ECF está consolidada (MOKFIENSK, 2004). O processo de branqueamento atualmente dominante é o branqueamento ECF. Ele corresponde a mais de 90% de toda a produção mundial de polpa branqueada (SUESS et al, 2005).

O branqueamento ECF é conduzido tipicamente em quatro ou cinco estágios de branqueamento com um estágio de oxigênio no início. O primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro e a subsequente extração são os estágios de designificação dominantes (SUESS et al, 2001).

As modernas seqüências de branqueamento têm passado por imensos melhoramentos ao longo das últimas décadas, mas, ainda assim, novas indagações sobre química e desempenho de seqüências continuam surgindo com relação ao branqueamento com dióxido de cloro (MARTIKKA et al, 2007).

A própria escolha das condições de operação para cada estágio de branqueamento permite encontrar a alvura desejada com menores custos de reagentes químicos. A escolha das condições pode também influenciar o rendimento e causar implicações na qualidade da polpa e carga ambiental (MILANEZ, 2008).

Apesar da significativa melhoria na qualidade do efluente, a indústria de celulose ainda tem grande interesse em reduzir o consumo de dióxido de cloro durante o branqueamento ECF, devido às novas legislações ambientais, cada vez mais rígidas e aos altos custos de instalação da planta de produção de dióxido de cloro (GOMES, 2006).

Os principais agentes químicos utilizados nos estágios de branqueamento são Oxigênio (O_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e Dióxido de Cloro (ClO_2) (GOMES, 2006).

Uma planta típica de branqueamento de polpas químicas consiste de vários estágios, podendo alternar condições ácidas (ClO_2) e alcalinas ($NaOH$, H_2O_2 , e/ou O_2) (MÉNDEZ et al, 2009a).

A demanda de produtos químicos, o rendimento, o consumo de água, a carga e a tratabilidade de efluentes, o teor de organoclorados, a estabilidade da alvura, a refinabilidade e a resistência da celulose são fatores determinantes para a seleção da tecnologia de branqueamento (COLODETTE et al, 2006).

2.2 Ácidos hexenurônicos

Em meados da última década foi diagnosticada a presença de grupos de ácidos hexenurônicos nas cadeias de xilanas, formados durante a polpação alcalina pela modificação dos ácidos 4-O-metilglucurônicos, originalmente presentes nessas cadeias. Apesar de os HexA's protegerem contra a reação de despolimerização terminal no processo de polpação, a presença de ligações duplas e conjugadas, em suas estruturas, é prejudicial ao processo de branqueamento da polpa. Os HexA's consomem reagentes químicos durante o processo, causam reversão de alvura de polpas branqueadas e são fontes de ácido oxálico, responsável por incrustações em equipamentos industriais (EIRAS, 2002).

A celulose Kraft de eucalipto apresenta forte conteúdo de ácido hexenurônico (HexA) após o cozimento, o que contribui para estabilidade inferior da alvura da celulose branqueada se esta não tiver o tratamento correto e adequado. Ácidos hexenurônicos são formados durante o cozimento da celulose Kraft quando grupos de ácido 4-O-metilglucurônico e glucuronoxilana são convertidos em grupos de ácido 4-deoxi-4-hexenurônico (FORSSTROM et al, 2007).

Em fábricas que produzem polpa Kraft de eucalipto tem sido verificado crescente interesse em identificar e aplicar a adequada tecnologia para remover os HexA's da polpa. A razão disso é que as madeiras do gênero *Eucalyptus* possuem, originalmente, alto teor de xilanas e, conseqüentemente, alto conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa marrom (EIRAS, 2002).

O Ácido Hexenurônico, ou HexA, é formado durante a polpação química e consome agentes de branqueamento, como o ClO_2 , reagindo com os mesmos, gerando produtos como os observados na Figura 1. Para a remoção do HexA é freqüentemente aplicada hidrólise ácida antes do primeiro estágio D, (MARTIKKA et al, 2007) ou aumento de temperatura no estágio D.

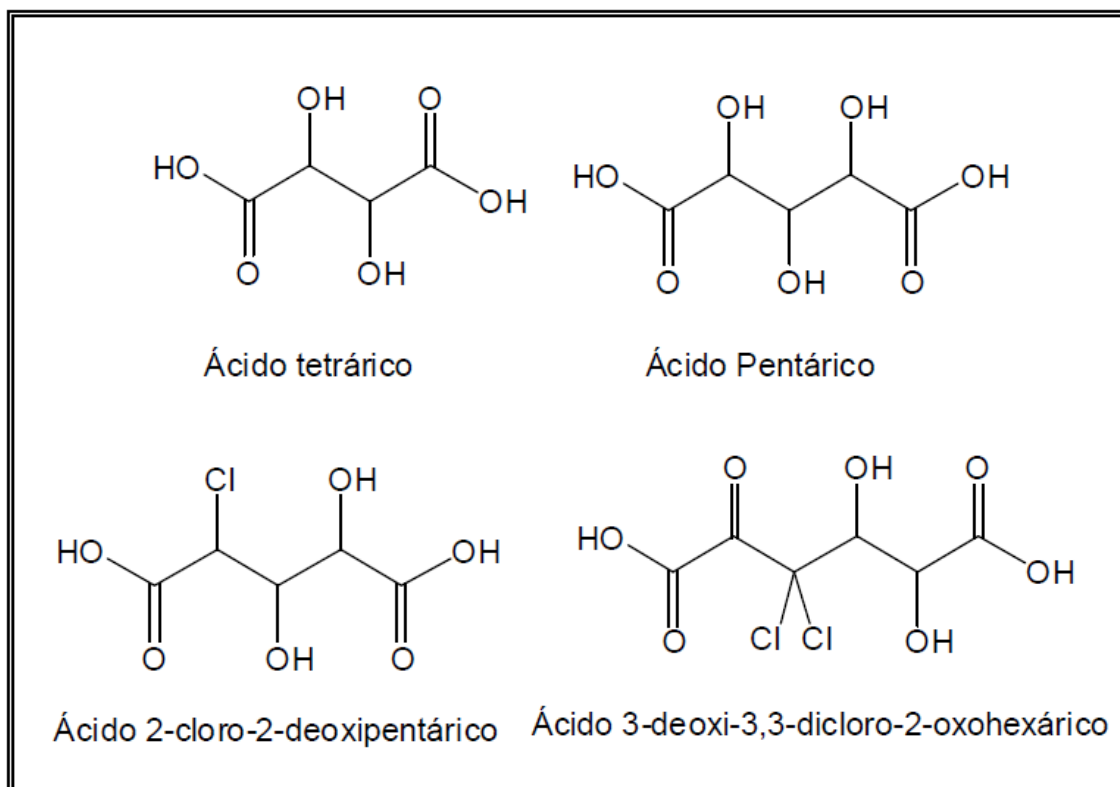


Figura 1 - Produto da reação do dióxido de cloro com os ácidos hexenurônicos (EIRAS, 2002).

Os ácidos hexenurônicos retêm metais na polpa e, por isto, contribuem para aumentar a reversão de alvura (OLIVEIRA, 2004).

As tecnologias mais utilizadas nas indústrias para a remoção de HexA's são a hidrólise ácida e o dióxido de cloro em alta temperatura. A hidrólise ácida tem sido sugerida antes do estágio inicial de dióxido de cloro convencional com lavagem intermediária da polpa (tecnologia A/D), antes do estágio inicial de dióxido de cloro em alta temperatura sem lavagem intermediária da polpa (tecnologia A/D*) e a tecnologia com dióxido de cloro em alta temperatura (tecnologia D*) (GOMES, 2006).

2.3 Branqueamento com Dióxido de Cloro em Alta Temperatura (Dht)

Na primeira etapa do branqueamento, o dióxido de cloro pode atuar como um agente deslignificante; nas etapas subseqüentes do branqueamento, pode atuar como agente alvejante (OLIVEIRA, 2004).

O tratamento com ClO_2 oxida a lignina e gera ácidos carboxílicos (SUESS et al, 2001).

O dióxido de cloro é o agente alvejante mais indicado para o ataque a lignina residual, pois reage muito lentamente com carboidratos (MOKFIENSK, 2004).

O dióxido de cloro é um oxidante eletrofílico, relativamente seletivo, com ataque predominante nos anéis aromáticos dos fragmentos da lignina residual de polpa Kraft e mais especificamente, nos grupos hidroxilas fenólicos livres. A eficiência das reações no primeiro estágio de dioxidação é fortemente auxiliada pelo hipoclorito e pelo cloro elementar gerados como subprodutos das reações (MOKFIENSK, 2004).

O estágio D_0 pode ser convencional (30 min, 50-70°C) ou a alta temperatura (120 min, 90-95°C) para melhorar a remoção de ácidos hexenurônicos na polpa (COLODETTE et al, 2006).

O estágio Dht fundamenta-se no princípio de que a taxa de reação do dióxido de cloro com a lignina é muito mais rápida de que com os HexA's e que a maior parte desse reagente é consumida em reações com a lignina nos primeiros minutos de reação. Os HexA's são eliminados posteriormente, durante a retenção prolongada da polpa em meio ácido e em alta temperatura (EIRAS, 2002). A alta temperatura no branqueamento aumenta a destruição, assim como a solubilidade da lignina e de outros compostos, além de facilitar a lavagem (SUESS et al, 2005).

O branqueamento com dióxido de cloro proporciona uma estabilidade de alvura menor. Entretanto, a temperatura muito alta (90°C) em qualquer estágio D melhorará os resultados (SUESS et al, 2005).

Plantas mais novas de branqueamento já vem com ácido/dióxido de cloro à quente no primeiro estágio (tecnologias Dht ou Aht/D) em vez de um estágio D_0 convencional de 30 minutos. A tecnologia Dht (Figura 2) requer um investimento de

capital ligeiramente mais baixo e de menos ácido sulfúrico/clorídrico para operar (COLODETTE et al, 2006).

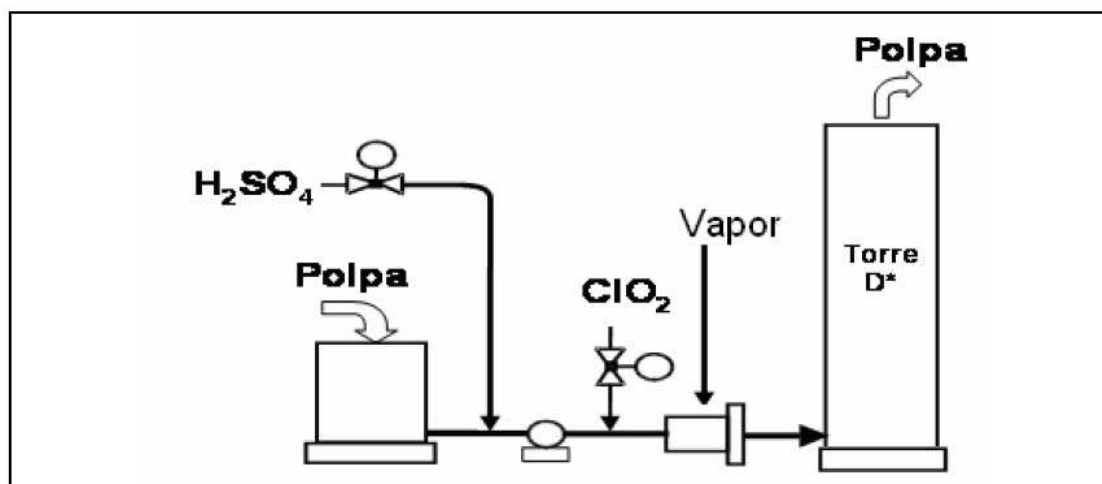


Figura 2 – Representação esquemática da instalação da tecnologia Dht industrial (GOMES, 2006).

2.4 Extração Alcalina com Peróxido de Hidrogênio (EP)

O peróxido de hidrogênio é usado como reforço na extração oxidante da polpa e também como uma substância química branqueadora única. Seus produtos de decomposição são os ânions hidroxila e hidroperoxila, que reagem, principalmente, com estruturas de lignina, e radicais hidroxila que são eletrófilos fortes e oxidantes indiscriminados que reagem tanto com estruturas de lignina residual quanto com os carboidratos. As reações dos radicais hidroxila com carboidratos resultam, principalmente, na oxidação dos carbonos dois e três (C2 e C3) da celulose e hemiceluloses, levando a formação de grupos carbonila (ANDRADE et al, 2010).

O uso de dióxido de cloro como principal agente de branqueamento para obtenção de altas alvuras pode ser dificultado se não houver capacidade adicional de produção de dióxido de cloro. A forma mais rápida de superar esta necessidade tem sido o uso de peróxido de hidrogênio e ozônio em substituição ao dióxido adicional que seria necessário para a elevação da alvura final da celulose (ROBLES et al, 2006).

A utilização de peróxido de hidrogênio, como agente de branqueamento de polpas kraft teve forte crescimento nos últimos anos como meio de reduzir o uso de

compostos clorados no processo de branqueamento sem redução dos níveis de alvura já alcançados (MÉNDEZ et al, 2009b).

As polpas kraft são de branqueamento difícil, pois que a lignina residual não se dissolve em um só estágio de aplicação de compostos clorados, sendo necessários múltiplos estágios e uma quantidade expressiva de reagentes para a obtenção de altos níveis de alvura. A inclusão de peróxido de hidrogênio no último estágio alcalino do branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free) de polpas kraft é atualmente uma prática comum, pois incrementa a alvura e sua estabilidade além de preservar a viscosidade das polpas e melhorar a qualidade dos efluentes (MÉNDEZ et al, 2009a).

Com redução da quantidade de ClO_2 e aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio numa seqüência de branqueamento, ocorre a diminuição da quantidade de OCl gerado (SUESS et al, 1999 citados por MARTIKKA et al, 2007)

A vantagem da adição de peróxido de hidrogênio no estágio de extração entre estágios D permanece visível não só em uma alta temperatura, mas também em uma diminuição da reversão de alvura (SUESS et al, 2005).

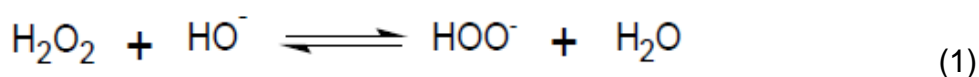
O peróxido de hidrogênio é um líquido incolor, pouco viscoso e miscível em água em todas as proporções. Geralmente, é encontrado no mercado em forma de solução aquosa. É oxidante poderoso, porém não é tóxico nem inflamável (COLODETTE, 1981).

O peróxido de hidrogênio tem se destacado pelo seu fácil manuseio e aplicação, pela sua versatilidade e pela natureza relativamente não - tóxica e inócua dos produtos de reação. Pode ser transportado com segurança e armazenado em solução aquosa a 70% de concentração, é relativamente não volátil e libera somente água e oxigênio como produtos de decomposição. Pode, ainda, ser aplicado em diversos estádios de uma seqüência de branqueamento em multiestádios, contribuindo significativamente para obtenção de alvuras mais altas e estáveis, bem como para redução de coloração do efluente do branqueamento (COLODETTE, 1981).

As principais variáveis do processo de branqueamento são: consistência da polpa, concentração inicial de peróxido, alcalinidade, temperatura e tempo de retenção (MÉNDEZ et al, 2009a).

É objetivo do branqueamento eliminar os grupos responsáveis pela cor das polpas. Esses grupos cromóforos são eliminados ou transformados por meio de reações químicas. Nos estágios alcalinos reforçados com peróxido de hidrogênio a reação se realiza entre os grupos cromóforos e o ânion perhidroxila (HOO⁻) (MÉNDEZ et al, 2009b).

O efeito alvejante do H₂O₂ tem sido geralmente atribuído à ação oxidante do ânion perhidroxila (HOO⁻), produto da reação entre peróxido e álcali (equação 1), que reage nucleofilicamente com os grupos carbonilas conjugados, cromóforos (C), formando aldeídos e ácidos carboxílicos incolores (P) (equação 2) (MÉNDEZ et al, 2009b).



Contudo, sua eficácia é freqüentemente diminuída por reações concorrentes, sendo uma delas sua decomposição em água e oxigênio quando em meio alcalino (equação 3). O mecanismo destas decomposições em meio alcalino ainda não está muito claro.



Adicionalmente, a presença de metais de transição, tais como manganês, ferro e cobre, presentes como impureza nos químicos de branqueamento, água de processo e nas polpas não branqueadas tem um peso enorme na decomposição do peróxido. Assim, os melhores resultados de branqueamento com um estágio de peróxido exigem previamente um controle dos metais na planta de branqueamento (LOUREIRO et al, 2009).

2.5 Avaliação do Branqueamento

Os parâmetros mais utilizados para medir a eficiência do branqueamento são número kappa, viscosidade, alvura e reversão de alvura.

2.5.1 Número Kappa

O número kappa é um dos parâmetros utilizados para identificar o desempenho da planta industrial, possui valor adimensional, linearmente proporcional à quantidade de lignina remanescente na polpa cozida, sendo, desta forma, um estimador da demanda de reagentes para os processos de deslignificação (RUBINI, 2006).

O número kappa é o número de mililitros de uma solução de permanganato de potássio 0,1N consumida por 1 grama de celulose a.s. (absolutamente seca) sob condições especificadas neste método. Os resultados são corrigidos para dar um consumo de 50% de permanganato de potássio em contato com o corpo de prova (D'ALMEIDA, 1988).

O teor de lignina residual é usado para avaliar a intensidade da deslignificação nos estágios pré-branqueamento e indicar a quantidade de reagente de branqueamento que será necessário nos próximos estágios (GOMIDE et al, 2000).

2.5.2 Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades mais discutidas como referência da qualidade de polpas. Os métodos de determinação da viscosidade são tradicionalmente adotados como referência para o grau de degradação química da celulose causada pelos processos de cozimento e de branqueamento (CARNEIRO et al, 1995).

Os métodos de viscosidade são simples e rápidos, sendo largamente empregados para a caracterização da celulose e de outros polissacarídeos. Consiste na determinação da viscosidade de uma solução de celulose 0,5%, utilizando como solvente etilenocuprodiamina 0,5M em viscosímetro Fenske-Ostwald. (RABELO, 2006).

A viscosidade da solução contendo polpa indica o grau médio da polimerização da celulose, e conseqüentemente indica a degradação (decréscimo do peso molecular da celulose) resultante da ação de aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes, ou seja, dos processos de polpação e/ ou branqueamento (D,ALMEIDA, 1988).

Elevadas viscosidades podem ser indicadoras de boa qualidade da polpa, mas não necessariamente determinam alta resistência mecânica das fibras, e, conseqüentemente da polpa (GOMIDE et al, 2005).

2.5.3 Alvura

A alvura da polpa branqueada é um importante parâmetro na indústria de celulose, principalmente quando a polpa é empregada para fabricar papéis de imprimir e escrever, impressão gráfica e para papéis especiais (OLIVEIRA, 2004).

Conforme apresentado na Figura 3, algumas substâncias aparecem coloridas por que elas contêm grupos funcionais que são capazes de absorver a radiação de certos comprimentos de onda. Outros componentes da luz branca são transmitidos, difundidos e refletidos para dar a sensação de cor ao observador (OLIVEIRA, 2004).

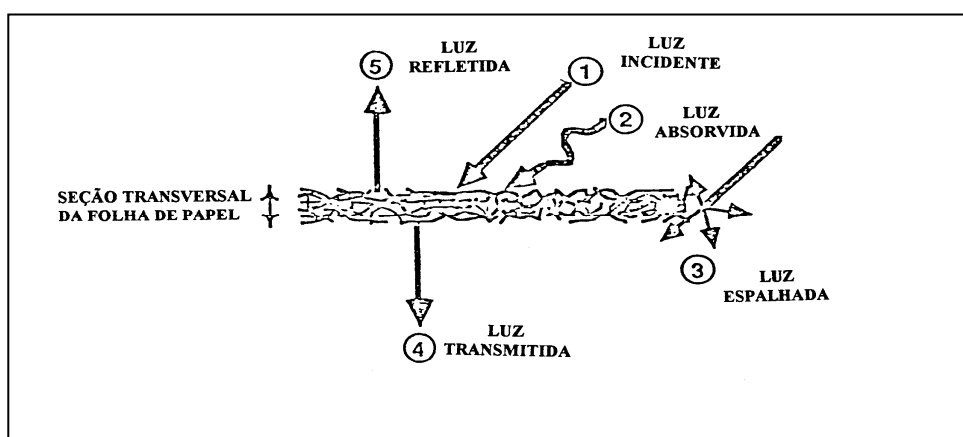


Figura 3- Luz atingindo a folha de papel. Fonte: (SILVA, 2001).

A alvura determinada através de valores numéricos de reflectância da luz azul (457 nm) quando comparado à reflectância, no mesmo comprimento de onda, de um padrão cuja reflectância é de $\cong 100\%$. Exemplos de padrões: MgO, BaSO₄, difusor de absoluta reflexão (ISO), etc.

No branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free – Livre de Cloro Elementar) a estabilidade da alvura da polpa é afetada por pequeno residual de lignina oxidada. Os compostos quinóides gerados durante o branqueamento com dióxido de cloro são uma importante fonte de íons cromóforos, resultando em perdas na alvura (SUESS et al, 2005).

A absorção da luz pela polpa, que resulta na sua cor, está fortemente associada com o teor de lignina residual. Assim, para a obtenção de polpas com nível de alvura compatível com a qualidade do papel desejado, a lignina residual deve ser completamente removida da polpa, ou, alternativamente, apenas modificada quimicamente, para remoção dos grupos funcionais cromóforos responsáveis pela absorção da luz (MOKFIENSK, 2004).

Atualmente o nível típico de alvura para uma pasta de madeira de lei de mercado é de 90% ISO (SUESS et al, 2001).

2.6 Efeito dos Clones no Branqueamento

A madeira de eucalipto é a principal matéria-prima utilizada na produção de celulose Kraft branqueada no Brasil, produção esta que requer madeira adequada e bem selecionada para que seja de baixo custo e de alta qualidade. O Brasil, como os demais grandes produtores mundiais de celulose, considerando o elevado interesse econômico envolvido, tem procurado incrementar pesquisas visando aprimorar conhecimentos relacionando matéria-prima com processo e produto (MORAIS, 2008).

Devido ao seu rápido crescimento, sua fácil adaptabilidade aos climas e solos brasileiros e da alta qualidade da madeira e da polpa, o eucalipto se tornou a matéria-prima mais utilizada para a fabricação de celulose no país. O uso de espécies selecionadas com características próprias que atendam às demandas do mercado está sendo cada vez mais difundido. Várias pesquisas mostram a tendência de o rendimento e a qualidade final da celulose Kraft branqueada estarem associadas com as características tecnológicas da madeira e com a seleção de clones de eucalipto (OLIVEIRA, 2004).

A madeira é um material heterogêneo, por ser formada de diversos tipos de células capacitadas a desempenhar funções específicas e também por ser

constituída de uma série de compostos orgânicos e inorgânicos. O melhoramento genético aplicado ao gênero *Eucalyptus* apresenta-se como opção potencial para o aumento da produção de madeira de qualidade. Conhecer a variabilidade contida e a forma de sua expressão é fundamental no processo de seleção ou melhoramento genético florestal (BOTREL, 2010).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Foram utilizadas polpas kraft Pré-O₂ de eucalipto provenientes de cinco clones da Cenibra (Celulose Nipo Brasileira), localizada no município de Belo Oriente, MG. Os clones foram codificados pelas letras A, B, C, D e E, por motivo de confidencialidade. As principais características das polpas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características iniciais das polpas provenientes dos cinco clones

Parâmetros	Clones				
	A	B	C	D	E
Nº Kappa	10,7	9,7	10	9,4	9,0
Viscosidade, cP	23,4	18,3	20,2	20,9	17,4
Alvura, %ISO	51,0	51,7	54,9	52,4	52,8

3.2 Métodos

Os experimentos foram realizados nos laboratórios de Química Analítica e Ambiental e de Tecnologia da Madeira da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.

As polpas Kraft Pré-O₂ foram submetidas às etapas Dht(EP) de branqueamento conforme condições apresentadas no Quadro 1, do Apêndice A.

Após cada etapa de branqueamento foram avaliados:

-Após Dht : pH, consumo de cloro e rendimento;

-Após EP: pH, consumo de peróxido, nº kappa, viscosidade, alvura e rendimento.

3.2.1 Estágios de Branqueamento

3.2.1.1 Branqueamento com Dióxido de Cloro em Alta Temperatura (Dht)

Este estágio foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 150 g a.s. de polpa. Após a adição de água para ajuste da consistência e de suficiente ácido sulfúrico para ajuste do pH, foi adicionada uma carga de dióxido de cloro pré-estabelecida. A necessidade de ácido sulfúrico para controle de pH foi determinada em estudo prévio com mini-amostras de polpa. Após mistura manual, a amostra foi transferida para um banho-maria à temperatura de 95 °C, onde permaneceu pelo tempo de 5 (pré-aquecimento) + 110 (reação) minutos. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de cloro. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com o equivalente a quatro m³ de água destilada por tonelada de polpa seca, e em seguida centrifugada para retirada do excesso de água.

3.2.1.2 Extração Alcalina com Peróxido de Hidrogênio (EP)

O estágio foi realizado em sacos de polietileno com amostras de 130 g a.s. de polpa. O licor de branqueamento, contendo peróxido de hidrogênio, água e hidróxido de sódio, foi adicionado à polpa. Após mistura manual, a amostra foi transferida para um banho-maria à temperatura de 80°C, onde permaneceu pelo tempo de 5 (pré-aquecimento)+ 50 (reação) minutos. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com o equivalente a quatro m³ de água destilada por tonelada de polpa seca, e em seguida centrifugada para retirada do excesso de água.

3.2.2 Avaliação do Branqueamento

3.2.2.1 Determinação do Rendimento dos Estágios de Branqueamento

O rendimento dos estágios de branqueamento foi determinado considerando-se o peso absolutamente seco da polpa antes e após o estágio de branqueamento, segundo a relação da Equação 4.

$$R, \% = \frac{P_2}{P_1} \cdot 100 \quad (4)$$

em que:

R= Rendimento do estágio, %;

P1= Peso absolutamente seco da polpa antes do estágio, g.a.s.; e

P2= Peso absolutamente seco da polpa após o estágio, g.a.s.

3.2.2.2 Número kappa, Viscosidade e Alvura da Polpa

A formação da folha para posterior determinação do número kappa, viscosidade e alvura seguiram os procedimentos analíticos da TAPPI (2002), conforme descritos a seguir:

Formação de Folhas Manuais	TAPPI T218 om 91
Número Kappa	TAPPI um 245
Viscosidade	TAPPI T230 om 82
Alvura	TAPPI T525 om 86

3.2.2.3 Cálculo do Ganho de Alvura, Eficiência da Deslignificação e Seletividade da etapa de branqueamento Dht(EP)

Os valores encontrados para o ganho de alvura, eficiência, seletividade e branqueabilidade foram determinados por meio das equações 5, 6 e 7, descritas a seguir.

Ganho de Alvura

$$GA, \% = \frac{(A_2 - A_1)}{A_2} * 100 \quad (5)$$

em que:

GA = Ganho de alvura, %;

A1 = Alvura inicial, % ISO; e

A2 = Alvura final, % ISO.

Eficiência de Deslignificação

$$E, \% = \frac{(K_i - K_f)}{K_i} * 100 \quad (6)$$

em que:

E = Eficiência de deslignificação, %;

Ki = Kappa inicial;

Kf = Kappa final.

Seletividade

$$S, \% = \frac{(\Delta K)}{(\Delta V)} \quad (7)$$

em que:

S = seletividade;

ΔK = unidades removidas do número Kappa; e

ΔV = unidades removidas da viscosidade, cP.

3.2.2.4 Cálculo do Cloro Ativo Total (CAT) e Branqueabilidade da etapa de branqueamento Dht(EP)

Cloro Ativo Total

$$\text{CAT} = \text{ClO}_2 \text{ c/ Cloro, kg/t.a.s (Dht)} + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ c/Cloro, kg/t.a.s. (EP)}$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ c/cloro ativo} = \text{kg/t H}_2\text{O}_2 * 2,09$$

Branqueabilidade

$$B = \frac{(\Delta K)}{(CAT)} \quad (8)$$

em que:

B = Branqueabilidade, ud.kappa/kg Cl;

CAT = Cloro Ativo Total, kgCl/t.a.s.

ΔV = unidades removidas da no kappa.

3.2.3 Cálculo dos Custos dos Reagentes Químicos do Branqueamento

O custo dos reagentes químicos foi calculado a partir das dosagens de reagentes aplicadas em cada estágio das várias seqüências, em kg/t.a.s de polpa branqueada, e nos preços de cada reagente em R\$ (Tabela 2).

Tabela 2- Preços dos reagentes utilizados no branqueamento

Reagente Químico	Preço, R\$/kg
ClO ₂	2,73
H ₂ O ₂	2,00
NaOH	1,46
H ₂ SO ₄	0,32

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação da branqueabilidade das polpas Kraft Pré-O₂ provenientes dos cinco clones de Eucalyptus sp foi determinada através da simulação em laboratório das etapas de branqueamento com dióxido de cloro a quente (Dht) seguida de extração com peróxido de hidrogênio (EP).

4.1 Desempenho das cinco polpas no tratamento Dht(EP)

Os resultados do desempenho das polpas provenientes dos cinco clones na etapa Dht(EP) estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados médios das polpas dos cinco clones na etapa Dht(EP)

Clones	A	B	C	D	E
Número Kappa	2,60	2,59	3,29	2,62	2,60
Viscosidade, cP	18,86	16,13	16,57	14,99	13,49
Alvura, % ISO	87,51	86,91	88,28	88,73	88,22
Ganho de Alvura, %	41,72	40,51	37,81	40,94	40,15
Eficiência, %	76,28	77,07	72,40	78,11	72,85
Seletividade	2,06	3,94	2,17	1,44	1,81
Rendimento, %	93,06	90,36	92,03	89,97	85,10

Características Iniciais da Polpa Kraft-O₂:

Clone A: N° kappa: 11,96 ; Viscosidade: 23,45 e Alvura: 51.
Clone B: N° kappa: 11,32 ; Viscosidade: 18,35 e Alvura: 51,70.
Clone C: N° kappa: 10,94 ; Viscosidade: 20,15 e Alvura: 54,90.
Clone D: N° kappa: 10,80 ; Viscosidade: 20,90 e Alvura: 52,40.
Clone E: N° kappa: 9,58 ; Viscosidade: 17,35 e Alvura: 52,80.

4.1.1 Ganho de alvura

Nas Figuras 4 e 5 estão apresentados o ganho de alvura e a alvuras das cinco polpas Kraft Pré-O₂, após o Dht(EP).

O ganho percentual de alvura das polpas variou de 37,81 a 41,72 %ISO. O clone A destacou-se por apresentar o maior ganho de alvura, seguida dos clones D,

B e E, com ganhos de alvura de 40,94%, 40,51% e 40,15 %ISO, respectivamente. O clone C apresentou o menor ganho de alvura.

A maior alvura foi obtida pela polpa proveniente do clone D, como mostra a figura 5.

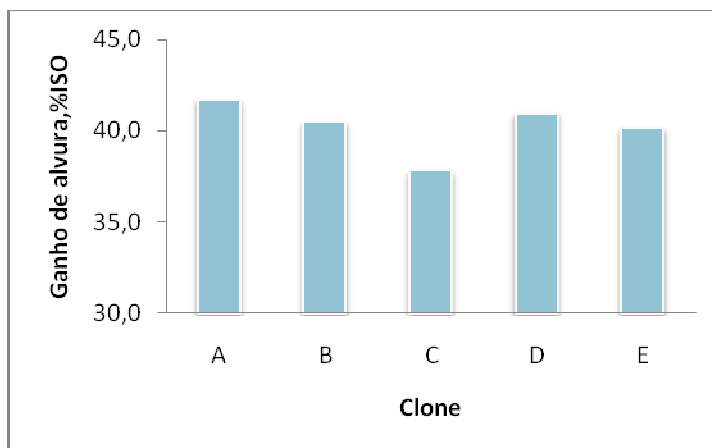


Figura 4 – Ganho de alvura das polpas provenientes dos cinco clones na etapa Dht(EP).

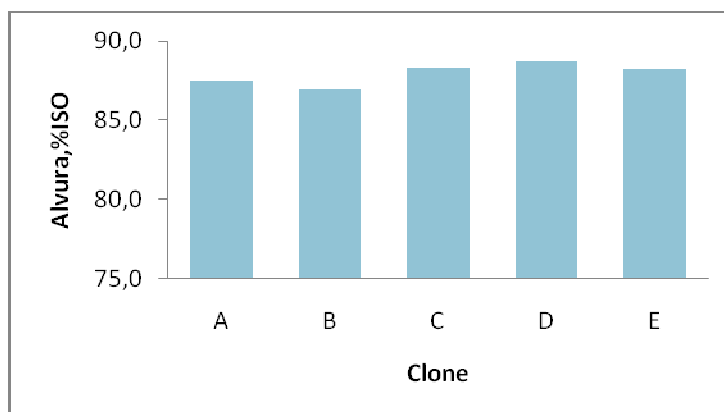


Figura 5 – Alvura das polpas provenientes dos cinco clones na etapa Dht(EP).

4.1.2 Eficiência de deslignificação

Conforme apresentado na Figura 6, os valores encontrados para eficiência de deslignificação das polpas na etapa de branqueamento Dht(EP) situaram-se na faixa de 72,40 a 78,11%. Os clones D e C destacaram-se por apresentarem a maior e menor eficiência de deslignificação, respectivamente.

O clone B destacou-se por apresentar a segunda maior eficiência de deslignificação na Dht(EP), no valor de 77,07%, seguido do clone A com 76,28% de eficiência de deslignificação.

De acordo com Oliveira (2004) o ataque do dióxido ocorre nos fenóis livres da estrutura da lignina, fragmentando-a. Essas reações causam severa oxidação e fragmentação da estrutura da lignina, sendo a lavagem posterior responsável por remover somente cerca de 40 a 60% da lignina oxidada, sendo necessária a extração alcalina subsequente. Portanto, deve-se ressaltar que intermediários formados durante a reação do dióxido com a lignina degradam também os ácidos hexenurônicos presentes no meio. Sendo assim, segundo o autor os valores de eficiência levam em conta também a remoção de ácidos hexenurônicos, além da lignina.

De acordo com Milanez et al (2006) o número kappa da polpa que deixa o estágio Dht é bem menor, devido a remoção dos HexA's. Essa tendência pode ser verificada através da Tabela 3 do apêndice A.

Conforme apresentado na Figura 7, o clone C apresentou o maior número kappa, no valor de 3,29. As demais polpas apresentaram número kappa próximo a 2,6.

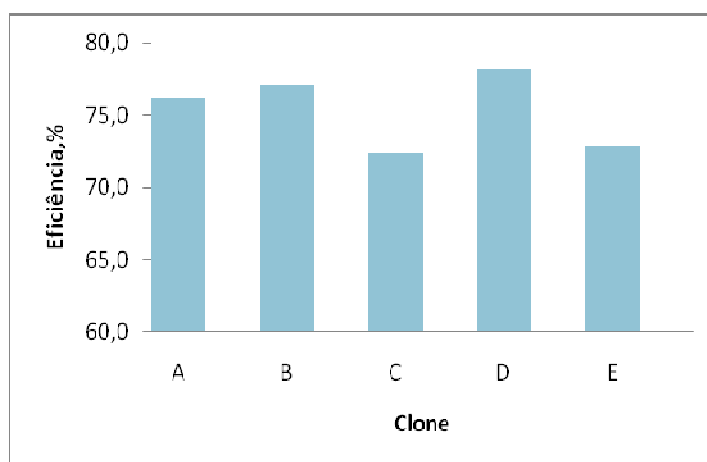


Figura 6 – Eficiência de deslignificação das polpas provenientes dos cinco clones na etapa Dht(EP).

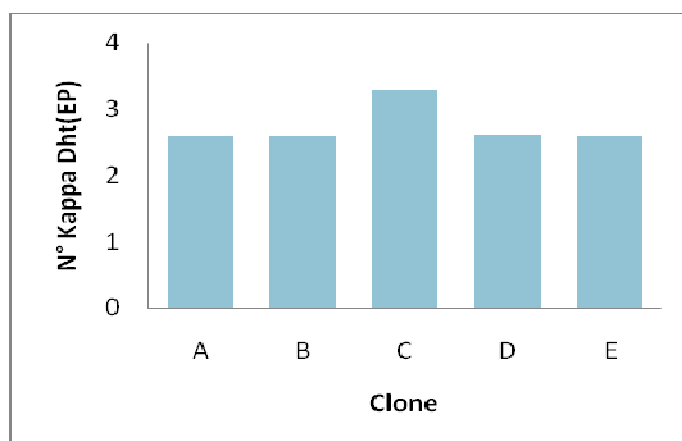


Figura 7 – Número kappa das polpas provenientes dos cinco clones a etapa Dht(EP).

A Figura 8 mostra que a eficiência de deslignificação não apresentou correlação com o ganho de alvura da polpa após Dht(EP).

Para uma mesma polpa é esperado que quanto maior a eficiência de deslignificação maior será o ganho de alvura da polpa. Esta tendência mostra a existência de significativa variabilidade entre as polpas estudadas. De fato, além da lignina, os HexA's são removidos no estágio Dht e contribui para a redução do no kappa, porém tem pouco efeito no ganho de alvura.

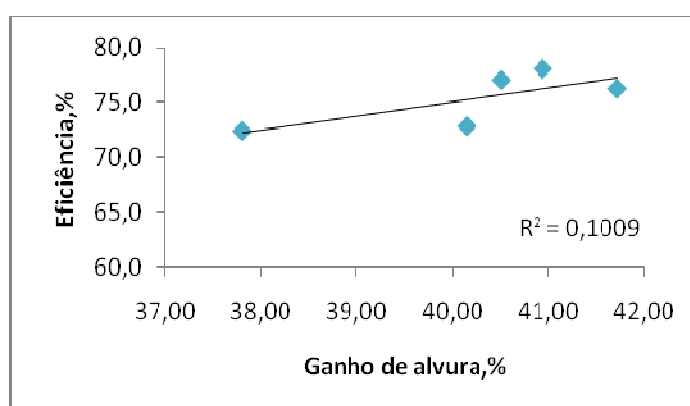


Figura 8 – Relação entre eficiência de deslignificação e ganho de alvura das polpas provenientes dos cinco clones na etapa Dht(EP).

4.1.3 Seletividade

A remoção de lignina sempre é acompanhada por alguma degradação dos carboidratos. A seletividade é um parâmetro que relaciona ao mesmo tempo a redução da viscosidade e o número kappa removido. Quanto maior a seletividade, melhor foi a preservação dos carboidratos durante a deslignificação, o que é desejável no processo de produção de celulose (SOUZA, 2009).

Conforme apresentado na Figura 10, os valores da seletividade da etapa Dht(EP) variaram de 1,44 a 3,94. Os clones B e D destacaram-se por apresentar a menor e maior seletividade, respectivamente. Os clones C, e A apresentaram a segunda maior seletividade.

O clone A apresentou a maior viscosidade da polpa Dht(EP), apesar de menor seletividade do que os clones B, devido a sua elevada viscosidade inicial.

O clone E apresentou a menor viscosidade da polpa Dht(EP).

Suess et al (2005) completa que as condições agressivas da deslignificação a quente com dióxido de cloro tem efeito sobre a viscosidade da polpa.

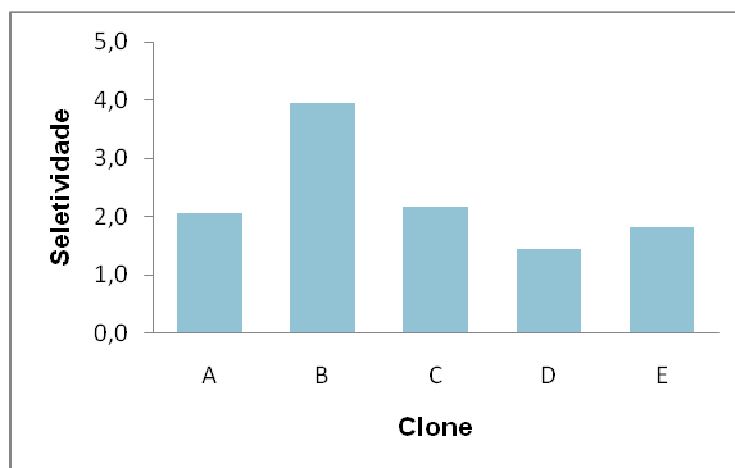


Figura 9 - Seletividade das polpas provenientes dos cinco clones na etapa Dht(EP).

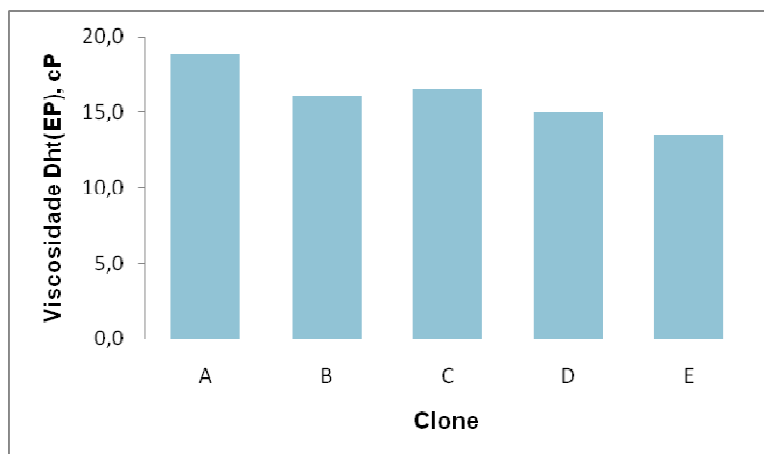


Figura 10 – Viscosidade das polpas provenientes dos cinco clones na etapa Dht(EP).

Conforme apresentado nas Figuras 11 não houve correlação entre a seletividade da etapa Dht(EP) e o número kappa da polpa Pré-O₂. No entanto, mostra claramente uma tendência de aumento da seletividade com o aumento do número kappa inicial da polpa. Este comportamento é explicado pelo fato da lignina das polpas com menores valores de número kappa ser mais difícil de serem removidas, portanto, um maior ataque aos carboidratos é observado.

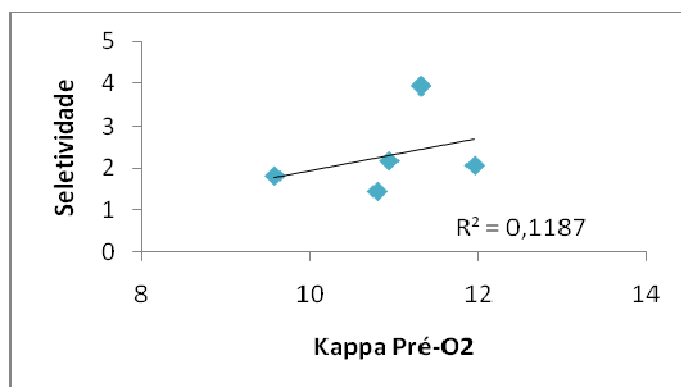


Figura 11 – Relação entre Seletividade e kappa inicial das polpas provenientes dos cinco clones na etapa Pré-O₂.

4.1.4 Rendimento

Conforme apresentado na Figura 12, o rendimento da Dht variou de 94,0 a 89,25%, enquanto o rendimento do (EP) variou de 95,36 a 99,3%.

O rendimento do estágio Dht é menor que o (EP), pois o dióxido de cloro é um reagente menos seletivo que o peróxido, degradando, assim, parte da celulose e hemicelulose presentes.

O rendimento total (Dht+EP) variou de 85,10 a 93,06%, com destaque para o clone A que obteve maior rendimento em cada estágio, assim como ao final da etapa Dht(EP). O clone E apresentou o menor rendimento em cada estágio, assim como ao final da etapa Dht(EP).

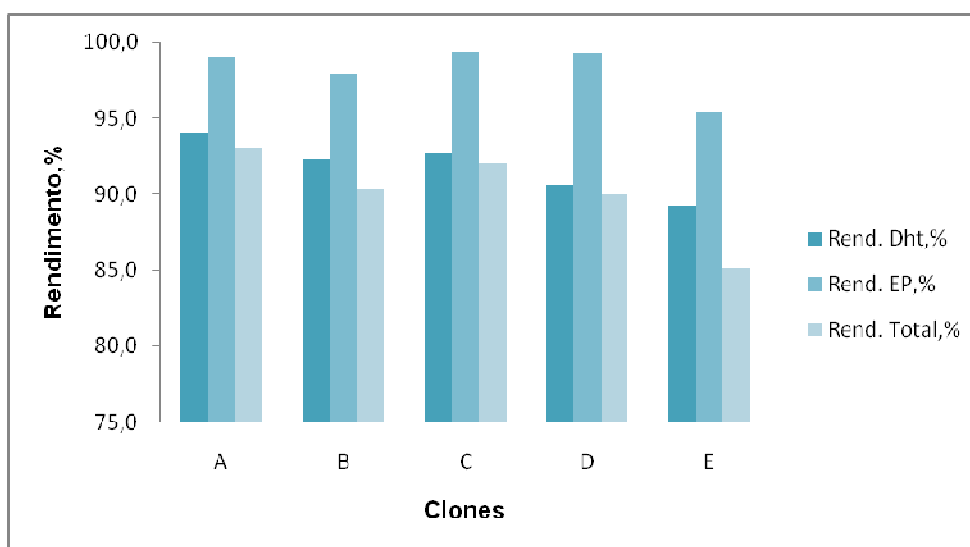


Figura 12– Rendimentos parcial e total das polpas provenientes dos cinco clones.

O rendimento total apresentou alta correlação com o número kappa da polpa Pré-O₂ (Figura 13). No entanto, não apresentou correlação com a eficiência e a seletividade (Figuras 15 e 16).

As Figuras 17, 18 e 19 mostra que houve correlação entre os rendimentos das polpas nas sequências Dht e (EP), o rendimento total e Dht e Rendimento Total

e EP, mostrando que a tendência de rendimento da polpa independe do estágio de branqueamento.

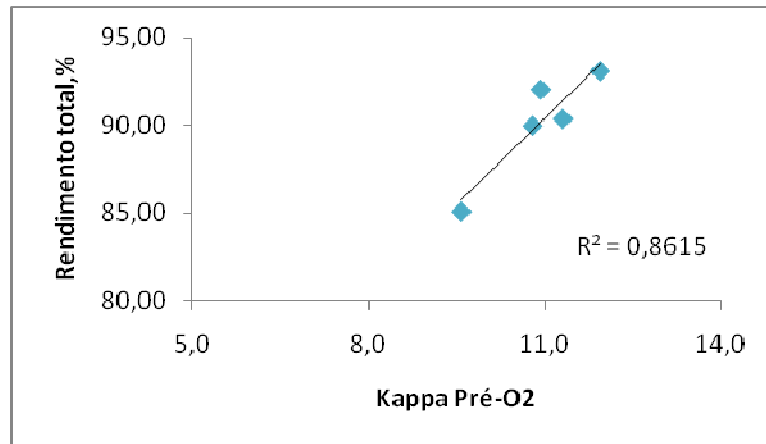


Figura 13 – Relação entre Rendimento total e kappa inicial das polpas provenientes dos cinco clones.

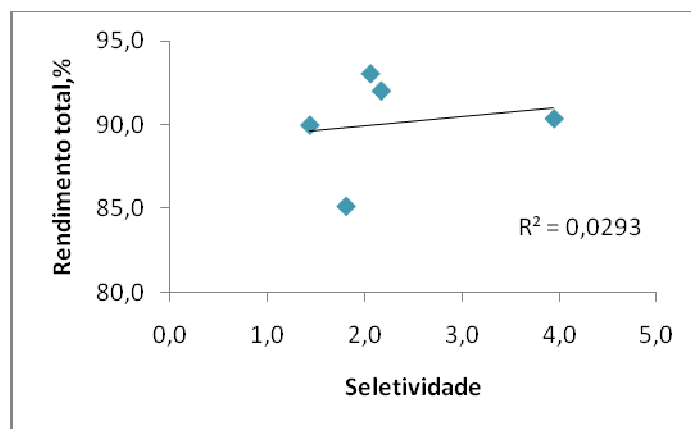


Figura 14 - Relação entre o rendimento total e a seletividade para as polpas provenientes dos cinco clones na etapa Dht(EP).

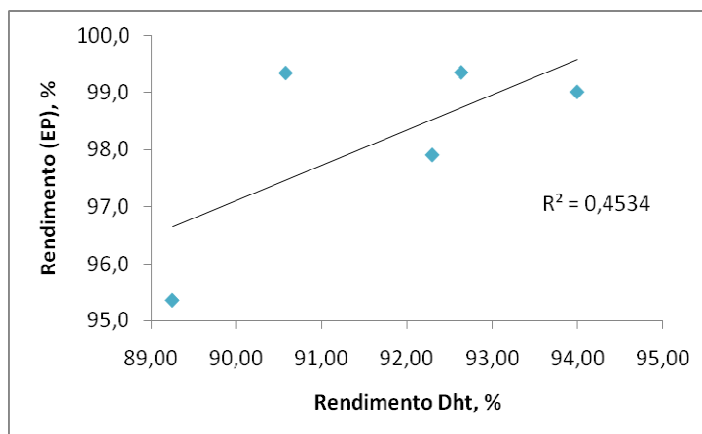


Figura 15 – Relação entre o rendimento da etapa Dht e o rendimento da etapa (EP) para as polpas provenientes dos cinco clones.

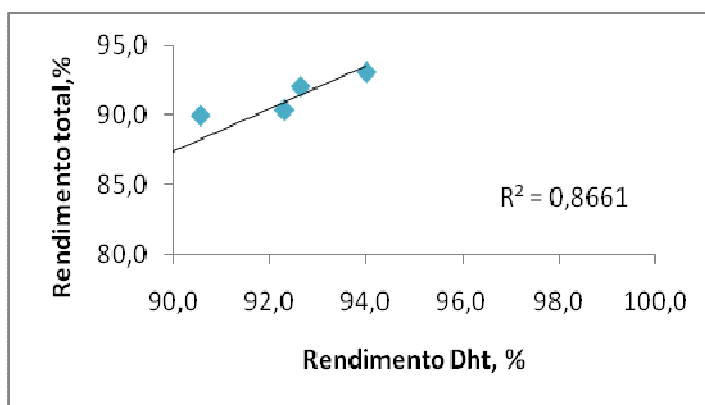


Figura 16 - Relação entre o rendimento total e o rendimento da etapa Dht para as polpas provenientes dos cinco clones.

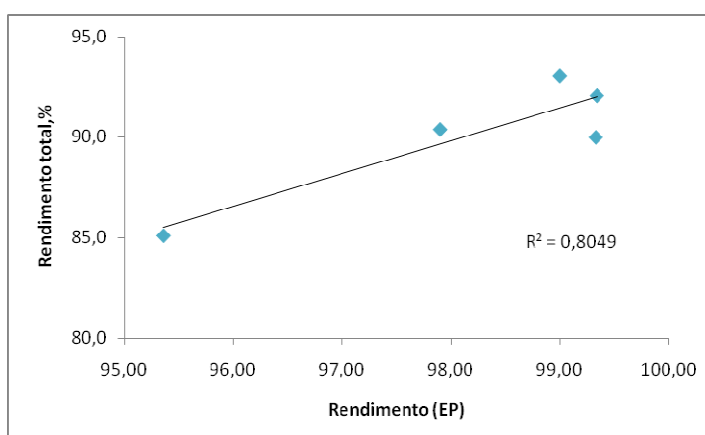


Figura 17 - Relação entre o rendimento total e o rendimento da etapa (EP) para as polpas provenientes dos cinco clones.

4.2 Branqueabilidade

Na Tabela 4 e na Figura 19 estão apresentados os valores de branqueabilidade das cinco polpas na etapa Dht(EP).

A branqueabilidade relaciona em uma só variável o consumo de cloro e a redução do número kappa. As polpas que consomem menos cloro ativo são desejáveis devido a aspectos de produtividade, custos e ambientais.

Os clones A e B apresentaram as maiores seletividade, no valor de 0,31 e 0,30, respectivamente. No entanto o clone A apresentou o maior rendimento e viscosidade que o B.

Os clones C e E apresentaram os menores valores de branqueabilidade, no valor de 0,27.

Tabela 4 – Branqueabilidade das polpas provenientes dos cinco clones no tratamento Dht(EP)

CLONES	A	B	C	D	E
CAT	30,19	28,91	28,15	27,87	25,43
Δ Kappa	9,36	8,73	7,65	8,18	6,98
Branqueab., ud kappa/kg cloro	0,31	0,30	0,27	0,29	0,27

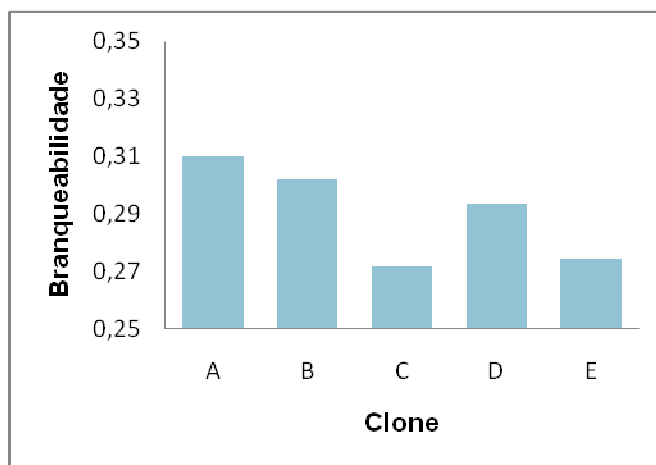


Figura 18 – Branqueabilidade das polpas provenientes dos cinco clones na etapa Dht(EP).

4.3 Consumo e custos de reagentes dos cinco clones no tratamento Dht(EP)

Na Tabela 5 está apresentado os resultados de consumo e custos de reagentes químicos utilizados no tratamento Dht(EP).

O custo de reagentes do branqueamento das cinco polpas pela etapa Dht(EP) variou de R\$72,50 a R\$84,90. O clone A apresentou o maior custo de branqueamento, seguido do clone B. O maior custo de reagente do clone A foi devido a maior carga de cloro necessária devido ao maior kappa inicial da polpa.

Tabela 5- Consumo e custo de reagentes de branqueamento das cinco polpas pela etapa Dht(EP)

CLONES	A		B		C		D		E	
Consumo, Kg/ton.a.s. polpa	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP
ClO ₂	23,9	-	22,6	-	21,9	-	21,6	-	19,2	-
H ₂ O ₂	-	3,0	-	3,0	-	3,0	-	3,0	-	3,0
NaOH	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0
H ₂ SO ₄	6,0	-	4,0	-	6,0	-	6,4	0,0	8,0	-
CAT, kg Cl ₂ /t.a.s.	30,2		28,9		28,1		27,9		25,4	
Custo, R\$	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP
ClO ₂	65,3	-	61,8	-	59,7	-	59,0	-	52,3	-
H ₂ O ₂	-	6,0	-	6,0	-	6,0	-	6,0	-	6,0
NaOH	-	11,7	-	11,7	-	11,7	-	11,7	-	11,7
H ₂ SO ₄	1,9	-	1,3	-	1,9	-	2,0	-	2,6	-
Custo Total, R\$	84,9		80,8		79,3		78,7		72,5	

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados permitiram as seguintes conclusões em relação ao branqueamento das polpas pela etapa Dht(EP).

- As polpas avaliadas possuem significativas variabilidades, devido ao seu desempenho diferenciado nas etapas de branqueamento Dht(EP).

- As polpas provenientes dos clones A e B apresentaram os melhores desempenhos na etapa de branqueamento Dht(EP).

- A polpa proveniente do clone A apresentou maior ganho de alvura, branqueabilidade, rendimento e custo de reagentes, porém menor seletividade e eficiência, quando comparado com o B. No entanto, a sua menor seletividade foi compensada pela maior viscosidade inicial. Ao final da etapa Dht(EP) a polpa do clone A apresentou maior viscosidade para um número kappa igual ao da polpa B.

- As polpas provenientes dos clones E e C apresentaram as menores branqueabilidades, porém o clone C apresentou rendimento 5% maior que o E. Portanto, a polpa E apresentou o pior desempenho no branqueamento pelas etapas Dht(EP).

- O clone D apresentou um desempenho intermediário, quando comparado com as demais polpas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M. F. COLODETTE, J. L. Influência do último estágio de branqueamento ECF, na branqueabilidade, no refino e nas propriedades da polpa. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 135-146, 2010.

BOTREL, M. C. G. TRUGILHO, P. F. ROSADO, S. C. S. SILVA, J. R. M. Seleção de clones de Eucalyptus para biomassa florestal e qualidade da madeira. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 237-245, 2010.

COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., LONGUE JR, D., GOMES, C. M. Improving the economics of eucalyptus kraft pulp ECF bleaching. In: RESEARCH PROGRESS IN PULPING AND PAPERMAKING, 2006, Guangzhou. **Proceedings...** Guangzhou: SCUTP, 2006. p. 330-340.

COSTA, M. M., COLODETTE, J. L. Branqueamento TCF de polpa kraft: uma revisão. In: Semana de celulose e papel, 5. 1998, Curitiba. **Anais...** [s.n.] Curitiba, 1998.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo Centro Técnico em Celulose e Papel - IPT, v. 1, n. 2, p. 113-114, 1988.

EIRAS, K. M. M. **Otimização do estágio de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura**. 2002. 88 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

GOMES, C. M. **Tratabilidade dos efluentes de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com tecnologias de hidrólise ácida/dióxido de cloro a quente**. 2006. 170 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C., SILVA, C. M., Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, vol. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GOMIDE, J.L., FANTUZZI NETO, H. Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de Eucalyptus. São Paulo: **O Papel**. n.3, p.62-68, 2000.

LACHENAL, D. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching hydrogen peroxide as a delignifying agent. In: Dence, C. W. and Reeve, D. W. **Pulp Bleaching – Principles and Practice**. Georgia: Tappi Press, 1996. p. 347-290.

LIEROP, B. V. Oxygen delignification: basics and new developments. In: PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. **Anais...**Durham:Tappi, 1995. p. 413-430.

MARTIKKA, M. DAHL, O. VUORINEN, PIKKA, T. TERVOLLA, P. VEHMAA, J. O. Cloro ligado organicamente no branqueamento ecf: foco na fração ligada a polpa (OCI). **O Papel**, 2007. p. 56-66.

MÉNDEZ, C.M. ÁREA, M. C. Cinética do estagio Ep no branqueamento ECF de polpas Kraft. **O Papel**, vol. 70, num. 06, p. 48-56, 2009 (a)

MÉNDEZ, C. M. ÁREA, M. C. Influência das variáveis de processo na etapa EP do branqueamento ECF. **O Papel**, v. 70, n. 6, p. 39-47, 2009. (b)

MILANÉZ, A. F. COLODETTE, J. L. CARVALHO, A. M. L. Condições ótimas para branquear polpa Kraft de eucalipto com uma seqüência de três estágios. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 36, n. 78, p. 105-113, 2008.

MOKFIENSK, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de Eucalyptus spp. no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa Kraft**. 2004. 153 p. Dissertação (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

MORAIS, P. H. D. **Efeito da idade da madeira de eucalipto na sua química e polpabilidade, e branqueabilidade e propriedades físicas da polpa**. 2008. 79 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

OLIVEIRA, Romildo Lopes de. **Influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas Kraft de eucalipto**. 2004. 87 p. Dissertação (mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

RUBINI, R., B. **Desenvolvimento de modelos matemáticos para uma planta de deslignificação de polpa celulósica com oxigênio**. 2006. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Paraná, Curitiba.

SILVA, M. R. **Estudo laboratorial e industrial do estágio ácido no branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 2001. 120 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SOUZA, L. M. S. **Avaliação da qualidade de clones de Eucalyptus sp. para a produção de celulose Kraft Pré-O₂**. 2010. 68 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.

SUESS, H. S. FILHO, C. L. SCHIMIDT, K. Alvura superior no branqueamento de pasta kraft de eucalipto. **O Papel**, 2001. p. 78-86.

SUESS, H. U. FILHO, C. L. Progressos obtidos no branqueamento para se atingir alta alvura com baixa reversão. **O papel**, v. 66, n. 2, p. 59-67, 2005.

RABELO, S., M. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 2006. 235 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

RAGNAR, M. On the theoretical basis for the low bleaching chemical requirement of hot chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp. Stockholm: **Nordic Pulp Paper Research Journal**, v. 19, n. 1, p. 78-83, 2004.

TAPPI: Technical Association of the American Pulp and Paper Industry. **Test Methods**. Atlanta: TAPPI, 1999. paginação irregular.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J.L.; EIRAS, K. M. M. The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching. **Nordic Pulp Paper Research Journal**, Stockholm, v. 20, n.1, p. 7-11, 2005.

VENTORIM, G. COLODETTE, J.L. EIRAS, K. M. M. O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas. **O Papel**, vol. 70, num. 08, pp. 39 – 50, 2009.

Wikipedia <http://pt.wikipedia.org/wiki/Papel>. Acesso em 18/11/2010

APÊNDICE A

1A - Condições Gerais de Branqueamento

Condições	Dht	(EP)
Tempo, min	110	50
Temperatura, °C	95	80
Consistência, %	10	10
ClO ₂ , kg/tsa	Fk=0,20	-
H ₂ O ₂ , kg/tsa	-	3
NaOH, kg/tsa	-	*Var.
H ₂ SO ₄ , kg/tsa	*Var.	-
Ph	3,5	>10,6
Lavagem, m ³ /tsa	4	4

*Variável, com dosagem otimizada para ajuste de pH.

2A - pH inicial e final dos cinco clones

CLONES	A		B		C		D		E	
	In	Fin	In	Fin	In	Fin	In	Fin	In	Fin
pH Dht	3,21	3,56	3,7	3,82	3,33	3,15	3,55	2,9	3,82	3,55
pH EP	11,46	10,2	11,53	10,94	10,9	10,4	11,41	10,58	11,2	10,22

3A - Determinação do número kappa

Clone	A		B		C		D		E	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Repetição										
Kappa Pré-O ₂	12,53	11,38	11,58	11,06	11,38	10,50	10,91	10,70	9,80	9,35
Média	11,96		11,32		10,94		10,80		9,58	
microkappa EP	2,82	2,38	2,59	2,59	3,36	3,23	2,81	2,44	2,57	2,63
Média	2,60		2,59		3,29		2,62		2,60	
Δ Kappa	9,71	9,00	8,99	8,46	8,02	7,27	8,10	8,26	7,23	6,73
Média	9,36		8,73		7,65		8,18		6,98	
Eficiência%	77,5	79,0	77,6	76,5	70,5	69,3	74,3	77,2	73,8	71,9

4A - Cálculo da eficiência de designificação dos cinco clones

CLONES	A		B		C		D		E	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Repetição										
Kappa Pré-O ₂	11,38	10,50	11,58	11,06	12,53	11,38	12,53	11,38	9,80	9,35
Kappa EP	2,82	2,38	2,59	2,59	3,36	3,23	2,80	2,44	2,57	2,63
Eficiência, %	75,22	77,33	77,61	76,54	73,18	71,62	77,66	78,56	73,80	71,89
Eficiência, %	76,28		77,07		72,40		78,11		72,85	

5A - Cálculos do rendimento dos cinco clones Dht

CLONES	A	B	C	D	E
PU Pré-O ₂ , g	447,22	479,53	459,69	453,17	449,10
PS Pré-O ₂ , g	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
Consist%	33,54	31,28	32,63	33,10	33,40
PU Dht, g	420,40	442,63	425,86	410,51	400,85
PS Dht, g	141,84	157,88	153,05	147,25	138,49
Consistência, %	33,74	35,67	35,94	35,87	34,55
Rendimento,%	94,00	92,30	92,64	90,58	89,25

6A - Cálculos do rendimento dos cinco clones EP

CLONES	A	B	C	D	E
PU Dht, g	420,40	442,63	425,86	410,51	400,85
PS Dht, g	141,84	157,88	153,05	147,25	138,49
Consistência%	33,74	35,67	35,94	35,87	34,55
PU EP, g	416,28	433,38	423,08	407,76	382,26
PS EP, g	147,78	162,95	157,85	168,40	149,65
Consistência, %	35,50	37,60	37,31	41,30	39,15
Rendimento,%	99,00	97,90	99,34	99,33	95,36

7A - Cálculo da viscosidade dos cinco clones na Pré-O2

CLONES	A		B		C		D		E	
Repetição	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Viscosidade, cP	22,7	24,2	18,3	18,4	19,9	20,4	21,6	20,2	17,5	17,2
Média	23,45		18,35		20,15		20,90		17,35	

8A - Cálculo da viscosidade dos cinco clones na EP

CLONES	A		B		C		D		E	
Repetição	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Viscosidade	18,49	19,23	15,87	16,38	16,70	16,43	14,60	15,38	13,60	13,38
Média	18,86		16,13		16,57		14,99		13,49	

9A - Cálculo da seletividade dos cinco clones na EP

CLONES	A	B	C	D	E
Kappa Pré-O ₂	11,96	11,32	10,94	10,80	9,58
Kappa EP	2,60	2,59	3,29	2,62	2,60
Δ kappa	9,36	8,73	7,65	8,18	6,98
Visc. Pré-O ₂ , cP	23,45	18,35	20,15	20,90	17,35
Visc. EP, cP	18,86	16,13	16,57	14,99	13,49
Δ viscosidade, cP	4,59	2,23	3,59	5,91	3,86
*Seletividade	2,06	3,94	2,17	1,44	1,81

* Seletividade (ud. Kappa/ud. Viscosidade).

10A – Ganho de alvura dos cinco clones na EP

CLONES	A	B	C	D	E
Alvura Inicial Pré-O ₂ , %ISO	51	51,7	54,9	52,4	52,8
Alvura Final EP, %ISO	87,51	86,91	88,28	88,73	88,22
Ganho de Alvura, %	41,72	40,51	37,81	40,94	40,15

11A – Quadro de condições e resultados médios dos cinco clones

Quadro de condições e resultados médios										
Condições	A		B		C		D		E	
	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	110	50	110	50	110	50	110	50	110	50
Temp., °C	95	80	95	80	95	80	95	80	95	80
Fator kappa	0,2	-	0,2	-	0,2	-	0,2	-	0,2	-
ClO ₂ c/ Cl ₂ , kg/t.a.s.	23,9	-	22,6	-	21,8	-	21,6	-	19,1	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	3	-	3	-	3	-	3	-	3
H ₂ SO ₄ , kgt.a.s.	6	-	4	-	6	-	6,4	-	8	-
NaOH, kg/t.a.s.	-	8	-	8	-	8	-	8	-	8
Resultados										
pH final	3,6	10,2	3,8	10,9	3,2	10,4	2,9	10,5	3,55	10,2
Consumo, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Nº kappa	-	2,6	-	2,6	-	3,3	-	2,6	-	2,6
Eficiência,%	76,28		77,07		72,40		78,11		72,85	
Viscosidade	-	18,8	-	16,1	-	16,5	-	14,9	-	13,4
Alvura,% ISO	-	87,5	-	86,9	-	88,3	-	88,7	-	88,2
Ganho de alv., % ISO	41,7		40,5		37,8		40,9		40,1	
Rendimento, %	94	99	92,3	97,9	92,6	99,3	90,6	99,3	89,3	95,4
Rend. Total, %	93,1		90,4		92,0		90,0		85,1	

12A - Consumo de reagentes químicos para o branqueamento

CLONES	A		B		C		D		E	
	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP
ClO ₂ (kg/ton)	23,9	-	22,6	-	21,9	-	21,6	-	19,2	-
H ₂ O ₂ (kg/ton)	-	3,0	-	3,0	-	3,0	-	3,0	-	3,0
NaOH(kg/ton)	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0
H ₂ SO ₄ (kg/ton)	6,0	-	4,0	-	6,0	-	6,4	0,0	8,0	-

13A - Custos dos reagentes químicos usados no branqueamento

CLONES	A		B		C		D		E	
	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP	Dht	EP
ClO ₂ (R\$)	65,3	-	61,8	-	59,7	-	59,0	-	52,3	-
H ₂ O ₂ (R\$)	-	6,0	-	6,0	-	6,0	-	6,0	-	6,0
NaOH (R\$)	-	11,7	-	11,7	-	11,7	-	11,7	-	11,7
H ₂ SO ₄ (R\$)	1,9	-	1,3	-	1,9	-	2,0	-	2,6	-
Total	84,9		80,8		79,3		78,7		72,5	