

## **EFEITO DO CONTEÚDO E DA NATUREZA DA LIGNINA RESIDUAL NA EFICIÊNCIA E NA SELETIVIDADE DO BRANQUEAMENTO COM OZÔNIO<sup>1</sup>**

Elenice Pereira Maia<sup>2</sup> e Jorge Luiz Colodette<sup>3</sup>

**RESUMO** - Neste estudo foram avaliados os efeitos do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio de polpa kraft convencional (kraft) e pré-deslignificada com oxigênio (kraft-O). Constatou-se que a eficiência do branqueamento com ozônio se eleva com o aumento do conteúdo de lignina residual da polpa. O tratamento com ozônio é mais seletivo para polpas kraft-O, mas para um mesmo tipo de polpa a seletividade de branqueamento com ozônio se eleva com o aumento de lignina residual. A eficiência do branqueamento com ozônio aumenta com o teor de lignina fenólica na polpa, entretanto a seletividade é negativamente afetada pela presença destas estruturas.

Palavras-chave: Branqueamento, ozônio, celulose e lignina residual.

### ***EFFECT OF RESIDUAL LIGNIN CONTENT AND NATURE ON THE EFFICIENCY AND SELECTIVITY OF OZONE BLEACHING***

**ABSTRACT** - *This study aimed to evaluate the effect of residual lignin content and nature on the efficiency and selectivity of ozone bleaching of conventional (kraft) and oxygen delignified (kraft-O) pulps. Ozone bleaching efficiency was found to be enhanced by increasing pulp residual lignin content. Ozone treatment is more selective for kraft-O pulps, but for a given type of pulp (kraft or kraft-O), ozone bleaching selectivity increases with increasing pulp lignin content. Ozone bleaching efficiency increases with increasing pulp lignin phenolic hydroxyl content whereas selectivity is negatively affected by these structures.*

*Key words:* Bleaching, ozone, pulp e residual lignin.

### **1. INTRODUÇÃO**

O estudo da reatividade do ozônio diante das estruturas de lignina e carboidratos através de compostos-modelo tem sido um aliado para o entendimento do processo de branqueamento com ozônio. Hoigné et al. (1983), citados por Chirat & Lachenal (1995) e Godsay (1985), verificaram que o ozônio reage cerca de  $10^5$  a  $10^6$  vezes mais rapidamente com modelos de lignina do que com modelos de carboidratos. Ek et al. (1988), citados

por Gierer & Zhang (1993), observaram que a velocidade de reação de radicais hidroxila, um intermediário no branqueamento com ozônio, com modelos de lignina é também muito maior do que com modelos de carboidratos (cinco a seis vezes mais rápido). A reação de adição dos radicais hidroxila em anéis aromáticos é preferencial, em relação à abstração de átomos de hidrogênio de unidades de carboidratos.

Os resultados obtidos com compostos-modelo podem indicar parcialmente a reatividade do ozônio, mas

---

<sup>1</sup> Recebido para publicação em 16.10.2000.

Aceito para publicação em 19.2.2003.

<sup>2</sup> Cia. Suzano de Papel e Celulose, Centro de Pesquisa, R. Dr. Prudente de Moraes, 4006, 08613-000 Suzano-SP, <emaia@fb.suzano.com.br>. <sup>3</sup> Prof. do Dep. de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa – UFV, 36571-000 Viçosa-MG, <colodett@ufv.br>.

eles não devem ser diretamente transferidos para o branqueamento de polpas, tendo em vista que, neste caso, estão envolvidas outras variáveis, especialmente a acessibilidade do  $O_3$  à lignina e aos carboidratos, a composição variada de carboidratos e lignina residual, o sinergismo entre carboidratos e lignina residual etc. Embora a velocidade de reação do ozônio com a lignina seja maior que a com os carboidratos, a acessibilidade aos carboidratos é muito maior. Na polpa, mais de 95% dos constituintes presentes são carboidratos, portanto para o ozônio reagir com a lignina, certamente, ele entrará em contato com os carboidratos.

Em alguns estudos tem sido demonstrado que o branqueamento com ozônio é mais eficiente e seletivo quando aplicado a polpas pré-deslignificadas com oxigênio. A melhor seletividade tem sido atribuída ao menor teor de estruturas fenólicas presentes nessas polpas (Liebergott et al., 1992; Sonnenberg & Pool, 1994; Colodette et al., 1996; Magara et al., 1998). No entanto, a maior eficiência apresentada por tais polpas é questionável, pois a deslignificação com oxigênio deveria reduzir a reatividade da lignina com relação ao ozônio, devido à introdução de grupos retiradores de elétrons no anel fenólico da lignina, como carboxílico e carbonílico, e à remoção de substituintes ativadores, como os grupos hidroxílicos fenólicos (Sonnenberg & Pool, 1994). Tal controvérsia pode estar relacionada ao conteúdo de lignina residual (número kappa) e à natureza (fibra curta e fibra longa) das polpas utilizadas nos vários trabalhos.

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio. Para isto, foram utilizadas polpas kraft e kraft-O de diferentes números kappa e de diferentes espécies (eucalipto e *Pinus*). Para melhor entendimento do efeito das estruturas de lignina, a lignina das polpas de eucalipto foi isolada e quantificada por  $^{31}P$ -RMN. Avaliou-se também o efeito da adição à polpa de compostos-modelo de lignina de natureza fenólica e não-fenólica na eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Material

Com o objetivo de avaliar o efeito do tipo de lignina residual na eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio, foram utilizadas polpas kraft e kraft-O de diferentes

números kappa, produzidas em laboratório, utilizando-se cavacos de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus grandis*.

Os cavacos foram classificados em peneiras com aberturas de 22 e 16 mm, sendo aproveitado o material retido entre as peneiras. Manualmente, procurou-se eliminar cascas e nós. Após a classificação, os cavacos foram secos ao ar e armazenados em sacos de polietileno, para uniformização e conservação do teor de umidade.

Para avaliar o efeito da adição à polpa de compostos-modelos de lignina na eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio, foi utilizada uma amostra de polpa kraft-O (industrial) de eucalipto, cujas características estão apresentadas no Quadro 1.

**Quadro 1** – Características da polpa kraft-O de eucalipto  
**Table 1** – Characteristics of kraft-O pulps

Característica	Polpa kraft-O
Número kappa	9,1
Viscosidade (mPa.s)	27,3
Alvura (% ISO)	56,9
Metais, ppm:	
Fe	10,1
Mn	8,0
Cu	1,0
Ca	1851
Mg	214

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Produção de Polpa Kraft

Para produção de polpa foi utilizado o processo kraft convencional. Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo laboratorial de 20 litros, aquecido eletricamente e dotado de quatro reatores individuais com capacidade de 2 litros cada. Os cozimentos foram realizados nas condições apresentadas no Quadro 2.

Após cada cozimento, a polpa foi lavada em tela de 150 mesh, com água em excesso. A individualização das fibras foi realizada em um *hidrapulper* laboratorial de 20 litros e a depuração da polpa, em um depurador laboratorial Voith com fendas de 0,02 mm de abertura. A polpa depurada foi desaguada por centrifugação, desagregada e armazenada em sacos de polietileno. Todos os cozimentos foram realizados com cinco repetições.

**Quadro 2** – Condições gerais de cozimento**Table 2** – General pulping conditions

Condição	Eucalipto			Pinus		
	kappa alto	kappa médio	kappa baixo	kappa alto	kappa médio	kappa baixo
Temperatura (°C)	170	170	170	170	170	170
Tempo até temperatura (min)	90	90	90	90	90	90
Tempo à temperatura (min)	60	60	60	60	60	60
Relação licor : madeira	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Sulfidez (%)	25	25	25	25	25	25
Álcali ativo c/ NaOH (%)	15,5	18,0	24,5	25	27,5	37,5

### 2.2.2. Produção de Polpa kraft-O

As polpas kraft foram deslignificadas com oxigênio em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 280 g a.s. de polpa. As condições de tratamento foram fixas para as polpas de eucalipto e *Pinus* (kappa alto, médio e baixo), a saber: 10% de consistência, 90 °C, 60 minutos, 2,4% NaOH e 500 kPa de pressão. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de NaOH e O<sub>2</sub> ao sistema, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. Após completado o tempo de reação foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH. Em seguida, a polpa foi, exaustivamente, lavada com água destilada, centrifugada, desagregada manualmente e acondicionada em sacos de polietileno.

### 2.2.3. Branqueamento com Ozônio em Alta Consistência

Inicialmente a polpa foi acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, objetivando-se ajustar o pH para 2,5. A acidificação foi realizada em sacos de polietileno, com ácido sulfúrico 4N a 2% de consistência e temperatura ambiente. Após 15 minutos de reação, a polpa foi desaguada em centrífuga, até a consistência de aproximadamente 40%. Posteriormente, a polpa foi tratada em afofador, para aumentar sua superfície específica, e então seu teor de umidade foi determinado. Amostras de 25 g a.s. foram depositadas em um balão de vidro de 3.000 ml, que foi adaptado a um evaporador rotatório. A carga aplicada de ozônio variou conforme o número kappa inicial da polpa, pois

o objetivo era produzir polpas de mesmo número kappa. Um fluxo de ozônio de concentração conhecida foi passado através da amostra, e o ozônio não-consumido foi coletado em solução de KI 5%. Após a titulação iodométrica dessa solução, o consumo de ozônio foi determinado. Imediatamente após o tratamento com ozônio, a polpa foi extraída com álcali em sacos de polietileno. As condições da extração foram sempre fixas, ou seja, 10% de consistência, 70 °C, 30 minutos e pH inicial 11,0. Após adicionados o hidróxido de sódio e a água, a polpa foi misturada manualmente e aquecida em forno de micro-ondas até a temperatura de reação e, então, transferida para um banho de vapor mantido à temperatura constante. Terminado o tempo de reação, foi efetuada a lavagem da polpa com excesso de água destilada. A composição dos tratamentos subsequentes com ozônio e com álcali foi denominada (ZE).

### 2.2.4. Branqueamento com Ozônio em Média Consistência

O estudo do efeito da adição de modelos de lignina à polpa no branqueamento com ozônio foi efetuado em média consistência. Previamente ao tratamento com ozônio foram adicionados à polpa kraft-O 0,125; 0,15; 1,0; e 2,5% (base polpa seca) de isoeugenol e 4-metil-estireno. Após a adição desses compostos, a polpa foi vigorosamente misturada, acidificada até pH 2,5 com ácido sulfúrico 4N e, posteriormente, branqueada com ozônio.

O tratamento com ozônio em média consistência (10%) foi efetuado em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, acoplado a um gerador e compressor de ozônio (Ozone Cart), com

amostras de 250 g a.s. de polpa. Foi aplicada uma carga de ozônio de 5 kg/t. Para isto, foi estabelecido um fluxo de oxigênio através do Ozone Cart, para atingir a faixa de concentração de ozônio de 4,5%. O residual de ozônio foi coletado em solução de KI 5% e titulado por iodometria. O consumo de ozônio foi calculado pela diferença entre o ozônio aplicado e o residual titulado. Imediatamente após o tratamento com ozônio, a polpa foi extraída em álcali em sacos de polietileno, em uma consistência de 9%, pH inicial 11,0, por 30 minutos e a 70 °C. Após adicionados os reagentes, a polpa foi misturada manualmente e aquecida em forno de microondas até a temperatura de reação e, então, transferida para um banho de vapor mantido à temperatura constante. Terminado o tempo de reação, foi efetuada a lavagem da polpa com água destilada e acetona. A acetona foi utilizada para remover os compostos fenólicos presentes na polpa após reação. A composição dos estágios de ozonização e extração foi denominada (ZE).

### 2.2.5. Procedimentos Analíticos

As análises de número kappa, viscosidade e alvura da polpa foram efetuadas de acordo com os procedimentos-padrão da *TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY* (1998-1999), discriminados a seguir:

Número kappa	-	TAPPI 236 cm 85
Viscosidade	-	TAPPI T254 cm 85
Alvura	-	TAPPI T452 om 98

O conteúdo de metais na polpa (Fe, Cu, Mn e Mg) foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, após a digestão nitroperclórica das amostras, segundo o método CPPA H-3P. As análises de metais foram efetuadas em um espectrofotômetro GBC 908 A.A, utilizando-se lâmpadas do tipo catodo oco nos comprimentos de onda especificados pelo manual do equipamento, para cada um dos metais.

A eficiência do tratamento com ozônio foi determinada conforme a equação 1:

$$\text{Eficiência} = \frac{\text{redução de unidades de nº kappa/kg de ozônio consumido}}{\text{redução de unidades de nº kappa / redução de unidades de viscosidade, mPa.s}} \quad [1]$$

A seletividade do branqueamento com ozônio foi determinada através de curvas de viscosidade *versus* número kappa e também através da equação 2, descrita a seguir:

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{redução de unidades de nº kappa / redução de unidades de viscosidade, mPa.s}}{\text{redução de unidades de viscosidade, mPa.s}} \quad [2]$$

A lignina residual foi isolada segundo procedimento ligeiramente modificado de acidólise, descrito por Jiang & Argyropoulos (1994). No final do período da acidólise em dioxano, a solução foi coletada e acidificada a pH 2,0, e o precipitado formado foi filtrado e armazenado. Após a remoção de quase todo o dioxano por evaporação, a fase aquosa foi extraída com acetato de etila, evaporada até secagem completa e misturada com o precipitado formado inicialmente. Em seguida o material foi seco a vácuo.

As análises quantitativas de lignina por <sup>31</sup>P-RMN foram realizadas em um espectrofotômetro Varian XL-300 MHz, conforme procedimento descrito por Argyropoulos (1994). Amostras de 40 mg a.s. de lignina foram pesadas e transferidas para um balão volumétrico de 2 ml. Em seguida, foram adicionados 800 µl da mistura do solvente contendo piridina e CDCl<sub>3</sub> (1:6 v/v). A mistura foi então colocada em um agitador magnético, e agitada até que a lignina fosse totalmente dissolvida. Em seguida, foram adicionados o padrão interno (1,1 mg ciclohexanol) e o reagente de relaxamento (0,55 mg acetilacetato de cromo). Finalmente, a amostra foi fosfitilada com 100 µl de 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano. Todas as mudanças químicas foram relativas ao produto de reação da água com o reagente de fosfitilação, que tem demonstrado causar um sinal pronunciado a 132,2 ppm. Para cada espectro, 128 transientes foram determinados, com intervalos de 25 segundos entre eles. Os espectros foram integrados conforme descrito por Sun & Argyropoulos (1995).

### 2.2.6. Teste de Comparação de Médias

Todos os tratamentos foram efetuados em duplicata, e as médias entre os tratamentos foram comparadas por meio do teste de Tukey, a 5% de significância.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Polpação Kraft

As características das polpas produzidas em laboratório pelo processo kraft convencional estão apresentadas no Quadro 3.

**Quadro 3** – Características das polpas kraft  
**Table 3** – Characterization of kraft pulps

Resultado	Eucalipto			<i>Pinus</i>		
	kappa alto	kappa médio	kappa baixo	kappa alto	kappa médio	kappa baixo
Número kappa	21,3	18,4	13,4	37,2	30,7	18,7
Viscosidade, mPa.s	63,4	43,5	19,3	35,2	29,2	14,9
Alvura, % ISO	31,7	34,7	39,5	25,9	27,3	32,4
Teor de metais, ppm						
Fe	20,4	31,7	46,8	25,5	22,5	20,7
Cu	1,3	1,6	1,0	2,6	2,6	2,1
Mn	1,6	1,2	1,8	40,7	52,7	49,8
Mg	453	371	216	273	364	300

Foram produzidas polpas com diferentes teores de lignina residual (kappa alto, médio e baixo). As polpas de kappa médio apresentaram características semelhantes às obtidas em processos industriais. Apesar de as polpas de kappa baixo e alto não representarem a realidade industrial, foi necessário produzi-las para que se pudesse avaliar o efeito da quantidade de lignina residual durante o branqueamento com ozônio.

A alta carga de álcali aplicada para obtenção de polpas de número kappa baixo acarretou também alta degradação de carboidratos, o que é evidenciado pelas baixas viscosidades das polpas. Seria interessante que as polpas, principalmente as de kappa baixo, tivessem sido produzidas por processos modificados, que proporcionassem deslignificação mais seletiva e, conseqüentemente, permitissem produzir polpas de baixo teor de lignina e de viscosidades aceitáveis.

Em geral, o teor de cobre e manganês presente nas polpas de *Pinus* foi superior aos das polpas de eucalipto. Este fato pode estar relacionado ao solo de origem da madeira e também à maior idade de corte da madeira de *Pinus*.

A polpa de eucalipto de kappa baixo, se comparada às das demais polpas, apresentou elevada quantidade de ferro. Neste caso, é provável que tenha ocorrido contaminação por ferro em alguma parte do processo de produção, lavagem ou depuração da polpa. O maior conteúdo de ferro poderia ser explicado pelo maior álcali ativo utilizado na preparação desta polpa, tendo em vista que o licor de cozimento contém, normalmente, excesso de ferro. Entretanto, a tendência de aumento do conteúdo

de ferro com o aumento de álcali ativo não foi observada para a madeira de *Pinus*.

### 3.2. Deslignificação com Oxigênio (pré-O<sub>2</sub>)

A deslignificação com oxigênio é, atualmente, uma das melhores tecnologias para produção de polpa branqueada por processos ECF e TCF. Esta etapa tem como vantagens a redução da demanda de cloro ativo nos estágios subseqüentes do branqueamento e a redução da carga poluente do efluente, tendo em vista que a matéria orgânica dissolvida nesta etapa é recuperada e utilizada como fonte de energia. No entanto, tem como desvantagens, além do alto custo de instalação e da limitada capacidade de deslignificação, uma elevação da carga de sólidos para o sistema de recuperação (Mounteer, 1992). Neste estudo, as polpas kraft produzidas foram tratadas com oxigênio, e os resultados encontram-se no Quadro 4.

Em razão dos maiores valores de número kappa inicial, as polpas de *Pinus* apresentaram maior redução de número kappa durante a pré-deslignificação com oxigênio. Tais polpas têm maior disponibilidade e acessibilidade da lignina, conseqüentemente maiores taxas de deslignificação são obtidas. Da mesma forma, as polpas de eucalipto e *Pinus* de maior número kappa apresentaram maiores taxas de deslignificação. Por outro lado, a degradação de carboidratos também foi maior para as polpas de maiores números kappa. Em geral, polpas de maiores viscosidades tendem a apresentar maiores perdas de viscosidade durante a deslignificação com oxigênio (Colodette et al., 1996).

**Quadro 4** – Características das polpas kraft-O  
**Table 4** – Characterization of kraft-O pulps

Resultado após Pré-O <sub>2</sub>	Eucalipto			Pinus		
	kappa alto	kappa médio	kappa baixo	kappa alto	kappa médio	kappa baixo
Número kappa	11,6	10,1	7,3	19,7	16,1	7,8
Viscosidade (mPa.s)	34,0	29,1	15,0	20,6	19,3	10,7
Alvura (% ISO)	51,8	55,0	58,9	29,0	31,5	41,8
Δ Número kappa (unidades)	9,7	8,3	6,1	17,5	14,6	10,9
Δ Viscosidade (unidades)	29,4	14,4	4,3	14,6	9,3	4,2
Δ Alvura (unidades)	20,1	20,3	19,4	3,1	4,2	9,4
Teor de metais (ppm)						
Fe	69,5	28,4	27,2	18,6	19,3	14,9
Cu	1,1	1,5	1,3	2,8	2,6	1,9
Mn	2,2	1,3	1,2	31,5	46,9	30,7
Mg	221	339	353	229,8	325,7	204,6

O ganho de alvura durante a pré-O<sub>2</sub> foi substancialmente menor para as polpas de *Pinus*. Este fato tem sido demonstrado na literatura (Colodette et al., 1996) e, provavelmente, se deve à degradação dos peróxidos gerados durante o branqueamento da polpa de *Pinus* com oxigênio; os peróxidos são os responsáveis pelo alveamento da polpa durante a pré-O<sub>2</sub>. Sabe-se que o metal de transição de maior efeito deletério na decomposição de peróxido é o manganês, e, como visto anteriormente, as polpas de *Pinus* apresentaram teor de manganês cerca de 40 vezes maior que o das polpas de eucalipto. Deve ser notado que, no caso da polpa de eucalipto, o ganho de alvura não foi significativamente afetado pelo número kappa. Entretanto, a polpa de *Pinus* de número kappa baixo apresentou ganho de alvura maior que o das demais durante a pré-O<sub>2</sub>.

Comparando o perfil de metais das polpas kraft e kraft-O (Quadros 3 e 4), verifica-se que o teor de cobre não foi alterado após o tratamento das polpas com oxigênio. Em geral, o teor de ferro, manganês e magnésio foi reduzido após a pré-O<sub>2</sub>. O tratamento com oxigênio é efetuado em meio alcalino, não sendo, portanto, efetivo na remoção de metais. No entanto, durante o processo pode ocorrer maior exposição dos metais presentes na polpa e estes podem ser removidos durante a lavagem. No caso da polpa de eucalipto de kappa alto, parece ter ocorrido contaminação por ferro durante a deslignificação

com oxigênio, uma vez que houve significativo aumento do teor deste metal na polpa.

### 3.3. Branqueamento com Ozônio

#### 3.3.1. Consumo de Ozônio

Os resultados apresentados nos Quadros 5 e 6 indicam que o consumo porcentual de ozônio durante o branqueamento de polpas kraft e kraft-O de eucalipto e de *Pinus* decresceu com o aumento da dosagem de ozônio aplicada. Para polpas kraft (kappa alto, médio e baixo) de eucalipto, a aplicação de dosagens de ozônio acima de 8 kg/t de polpa resultou em significativa queda de consumo desse reagente. Para as polpas kraft-O, a queda de consumo foi significativa a partir de 3 kg/t. No caso das polpas de *Pinus*, a dosagem de ozônio acima da qual ocorreu redução significativa de consumo foi maior que para as polpas de eucalipto. Para as polpas kraft de kappa alto e médio (37,2 e 30,7), a dosagem máxima foi de 10 kg/t, enquanto para a polpa de kappa baixo (18,4) este valor foi de 8 kg/t. Para as polpas kraft-O (kappa 18,7, 16,1 e 7,8), as dosagens foram de 7, 5 e 3 kg/t, respectivamente. O consumo de ozônio está relacionado ao número kappa da polpa, isto é, polpas com maiores números kappa consomem maiores quantidades de ozônio, portanto, maiores dosagens podem ser aplicadas em polpas kraft de *Pinus*.

**Quadro 5** – Resultados de branqueamento das polpas de eucalipto após estágio (ZE)**Table 5** – *Eucalypt pulp bleaching results after the (ZE) stage*

Polpa kraft - kappa 21,3							
O <sub>3</sub> (kg/t)	Número kappa	Viscosidade (mPa.s)	Alvura (% ISO)	Ganho alvura/kg O <sub>3</sub> cons.	Consumo O <sub>3</sub> (%)	Eficiência Δ kappa/kg O <sub>3</sub> cons.	Seletividade Δ kappa/ Δ viscosidade
4	14,7	50,0	37,6	1,55c	95,0a	1,74a	0,49a
6	12,3	39,4	42,5	1,89a	95,0a	1,57b	0,38b
8	10,1	32,0	44,2	1,64bc	95,0a	1,47b	0,36b
13	7,1	24,1	51,4	1,64bc	92,3bc	1,26c	0,36b
16	5,6	21,1	56,5	1,71abc	90,6bc	1,18cd	0,36b
20	3,9	18,0	62,4	1,82ab	87,0c	1,08de	0,38b
25	2,6	15,9	64,0	1,75abc	76,0d	0,98e	0,38b
Polpa kraft - kappa 18,4							
4	12,5	35,0	40,4	1,50d	95,0a	1,55a	0,69a
6	10,3	29,6	44,8	1,77b	95,0a	1,42a	0,58b
8	8,5	25,9	47,1	1,65c	93,7a	1,32bc	0,56b
13	4,3	19,3	56,5	1,84b	90,8b	1,18cd	0,54b
16	3,4	17,3	62,3	2,00a	86,2c	1,09de	0,54b
20	2,6	14,1	67,8	2,00a	82,5d	0,98e	0,54b
Polpa kraft - kappa 13,4							
4	8,1	15,4	47,5	2,10b	95,0a	1,40a	1,47a
6	6,4	13,7	54,9	2,80a	91,7a	1,27a	1,20b
8	5,3	12,4	51,3	1,59c	92,5a	1,09c	1,17b
15	3,0	10,0	63,3	2,01b	78,6b	0,84d	1,18b
Polpa kraft-O - kappa 11,6							
3	7,0	27,8	60,1	2,86a	96,6a	1,59a	0,74a
5	5,1	24,6	63,4	2,58b	90,0b	1,44b	0,69b
7	3,3	21,3	67,6	2,41c	88,6b	1,33b	0,65b
10	1,6	18,9	75,8	2,85a	87,0b	1,14c	0,66b
15	1,3	18,3	78,9	2,20d	82,0c	0,90d	0,66b
Polpa kraft-O - kappa 10,1							
3	6,1	24,6	63,2	2,82a	96,7a	1,38a	0,89a
5	4,6	22,2	67,0	2,67a	90,0b	1,22b	0,80a
7	2,8	19,0	70,1	2,43b	88,6b	1,12b	0,71b
10	1,6	16,4	77,0	2,75a	80,0c	0,98c	0,67b
15	1,0	15,5	80,9	2,27b	76,0d	0,8d	0,67b
Polpa kraft -O - kappa 7,3							
3	3,5	14,2	67,2	2,96a	93,3a	1,35a	4,5a
5	2,4	11,9	71,2	2,86a	86,0b	1,09b	1,58b
7	1,6	10,6	75,1	2,79a	82,8c	0,98b	1,29c

As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

**Quadro 6** – Resultados de branqueamento das polpas de *Pinus* após estágio (ZE)**Table 6** – Pine pulp bleaching results after the (ZE) stage

Polpa kraft - kappa 37,2							
O <sub>3</sub> (kg/t)	Número kappa	Viscosidade (mPa.s)	Alvura (% ISO)	Ganho alvura/kg O <sub>3</sub> cons.	Consumo O <sub>3</sub> (%)	Eficiência Δ kappa/kg O <sub>3</sub> cons.	Seletividade Δ kappa/ Δ viscosidade
6	24,5	27,9	33,7	1,34a	96,7a	2,19a	1,73a
8	23,2	25,7	33,2	0,95bc	96,2a	1,82b	1,47b
10	20,8	24,5	35,2	0,98b	95,0ab	1,73b	1,53b
15	16,1	19,9	38,1	0,88cd	92,7b	1,52c	1,38c
18	12,3	18,3	39,8	0,84d	91,7bc	1,46c	1,47b
30	7,7	14,0	46,5	0,80d	85,0c	1,15d	1,39c
40	5,8	12,3	57,8	0,98b	81,5cd	0,88e	1,37cd
45	4,7	10,9	60,3	0,97b	78,8d	0,86e	1,33d
Polpa kraft - kappa 30,7							
6	18,8	21,1	35,8	1,46a	96,7a	2,05a	1,46b
8	17,3	21,3	36,9	1,25b	96,2a	1,74b	1,69a
10	15,7	20,2	37,9	1,12bc	94,0ab	1,60b	1,66a
17	9,2	13,5	46,8	1,01cd	91,4b	1,11c	1,36b
30	6,1	11,3	50,6	0,96d	80,7c	1,01c	1,37b
40	3,7	9,7	62,2	1,13bc	77,0c	0,87d	1,38b
Polpa kraft - kappa 18,7							
6	10,3	14,0	43,7	1,98a	95,0a	1,47a	9,33a
8	8,5	12,3	46,6	1,89a	93,8a	1,36a	2,61b
15	4,8	8,3	50,1	1,36b	86,7b	0,78b	2,10c
Polpa kraft-O - kappa 19,6							
5	13,5	17,5	37,9	1,93a	92,0a	1,32a	1,96a
7	11,4	16,1	40,0	1,74b	90,0a	1,30a	1,82b
15	6,6	13,6	46,9	1,41c	84,7b	1,02b	1,85b
20	4,8	10,9	49,0	1,12d	81,0b	0,83c	1,52c
Polpa kraft-O - kappa 16,1							
3	12,2	17,5	39,2	2,75a	93,3a	1,39a	2,17a
5	10,3	15,5	42,2	2,32c	92,0a	1,26ab	1,52b
7	7,4	13,5	47,2	2,61b	85,7b	1,23b	1,50b
10	6,1	11,8	49,2	2,10d	84,0b	1,19b	1,33c
15	4,2	10,6	55,8	2,06d	78,7c	1,00c	1,37c
Polpa kraft-O - kappa 7,8							
3	4,8	9,4	52,8	3,92a	93,3a	1,07a	2,30a
5	3,7	8,5	58,4	4,07a	84,0b	0,98a	1,86b
7	2,6	7,9	63,9	3,74b	81,4b	0,91a	1,86b

As médias comparadas em colunas, seguidas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

A aplicação de dosagens elevadas de ozônio, além de ter impacto negativo na degradação de carboidratos, implica também maior residual de ozônio a ser destruído, pois todo o ozônio não consumido durante o branqueamento tem que ser destruído.

### 3.3.2. Ganho de Alvura

O ganho de alvura, expresso em % ISO por kg de ozônio consumido, durante o branqueamento com ozônio segue a mesma tendência da remoção da lignina, isto é, a redução do número kappa. Apesar de o ganho de alvura e a redução de número kappa serem positivamente afetados pelo aumento da dosagem de ozônio aplicada, altas dosagens de ozônio afetam negativamente a viscosidade da polpa branqueada (Quadros 5 e 6).

Os resultados de ganho de alvura por kg de ozônio consumido, para as polpas kraft de eucalipto (Quadro 5), indicam que não há uma tendência definida para ganho de alvura e aumento da carga de ozônio aplicada. Por outro lado, para as polpas kraft-O de eucalipto e para as polpas kraft e kraft-O de *Pinus*, essa variável foi negativamente afetada pelo aumento da dosagem de ozônio aplicada.

Em geral, o ganho de alvura por kg de ozônio consumido pelas polpas kraft foi menor que para as polpas kraft-O. Em média, o ganho para as polpas kraft foi de 1,83 ponto por kg de  $O_3$ , e para as polpas kraft-O este valor foi de 2,65, ou seja, 45% superior. Embora este fato seja evidente tanto para as polpas de *Pinus* como para as polpas de eucalipto, ele é de difícil explicação.

A resposta da polpa ao tratamento com ozônio é mais bem caracterizada pela remoção da lignina (medida pelo número kappa) e pela degradação de carboidratos (medida pela viscosidade), sendo estes parâmetros críticos para a utilização do ozônio no branqueamento de polpa celulósica. Pela manipulação matemática dos valores de número kappa e da viscosidade e consumo de ozônio, foram determinados os valores de eficiência e seletividade do branqueamento com  $O_3$ , os quais estão discutidos nos itens 3.3.3. e 3.3.4 a seguir.

### 3.3.3. Eficiência

Os resultados de eficiência do tratamento com ozônio (ZE) para as diferentes polpas de eucalipto e *Pinus*, calculados pela redução de unidades de número kappa por kg de ozônio consumido, apresentados nos

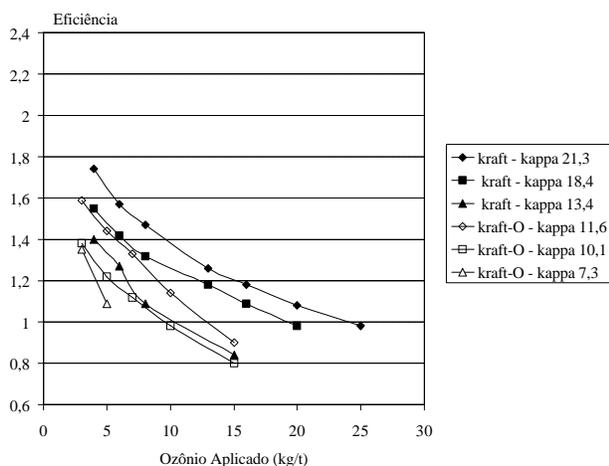
Quadros 5 e 6, indicam que houve redução da eficiência com o aumento da dosagem de ozônio aplicada. Neste caso, a perda de eficiência pode estar relacionada à menor acessibilidade e reatividade da lignina residual, aliada ao fato de o tempo de reação do tratamento com ozônio ser muito curto.

Nas Figuras 1 e 2, verifica-se que o tratamento com ozônio foi mais eficiente quando aplicado em polpas kraft e que dentro de um mesmo tipo de polpa as de maior número kappa resultam em melhores eficiências. O fato de o ozônio ser mais eficiente quando aplicado a polpas de maior número kappa é explicável pela maior acessibilidade da lignina destas polpas ao ozônio. Corroborando este fato a tendência verificada de as polpas kraft-O serem também menos reativas em relação ao ozônio que as polpas kraft que lhes deram origem, as quais possuem maior teor de lignina residual. No entanto, a menor reatividade de polpas kraft-O não tem sido observada por outros autores. Sonnenberg & Pool (1994), Colodette et al. (1996) e Liebergott et al. (1992) verificaram maior eficiência do ozônio quando aplicado a polpas previamente deslignificadas com oxigênio. De fato, Sonnenberg & Pool (1994) estranharam os seus próprios resultados, admitindo que a introdução de grupos carboxílicos e carbonílicos e a remoção de grupos hidroxílicos fenólicos, durante a deslignificação com oxigênio, deveriam reduzir a reatividade da lignina com relação ao ozônio. Colodette et al. (1996) explicaram a maior reatividade de polpas tratadas com oxigênio pelo seu maior conteúdo de grupos carboxílicos, que promovem maior inchamento da fibra e facilitam o acesso do ozônio à lignina.

As ozonólises das polpas de *Pinus* de kappa alto e médio (37 e 30) apresentaram maiores eficiências que as das polpas de eucalipto de kappa alto e médio (21,3 e 18,4). Entretanto, quando são comparadas as eficiências para as polpas kraft de *Pinus* e de eucalipto de números kappa similares (18,4 e 18,0), verifica-se ligeira superioridade para as polpas de eucalipto. Essa tendência foi observada também no tratamento de polpas kraft-O de números kappa similares (Figuras 1 e 2).

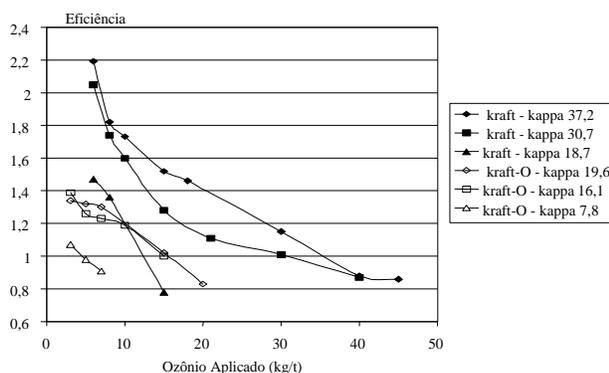
A controvérsia com relação aos efeitos no número kappa e do tipo de polpa (kraft ou kraft-O) na reatividade do ozônio pode estar relacionada ao método utilizado para quantificar eficiência. Segundo Liebergott et al. (1992), a eficiência do tratamento com ozônio pode ser medida pela redução porcentual de número kappa ou mesmo pela simples redução de unidades de número kappa durante a reação. No Quadro 7 observa-se que,

para uma dosagem fixa de ozônio (5 kg/t), a eficiência medida pela redução de unidades de número kappa é superior para as polpas kraft de maiores números kappa. Em termos percentuais, no entanto, este fato não se confirma. O método para calcular a eficiência utilizado neste estudo (Figuras 1 e 2) parece ser mais adequado que os relatados anteriormente, tendo em vista que leva em conta a quantidade de reagente efetivamente consumida na reação.



**Figura 1** – Resultados de eficiência do estágio (ZE) para as polpas de eucalipto, calculados pela redução de unidades de número kappa por quilograma de  $O_3$  consumido.

**Figure 1** – Results of (ZE) stage efficiency for eucalypt pulps, calculated as the reduction in kappa number units per kilogram  $O_3$  consumed.



**Figura 2** – Resultados de eficiência do estágio (ZE) para as polpas de *Pinus*, calculados pela redução de unidades de número kappa por quilograma de  $O_3$  consumido.

**Figure 2** – Results of (ZE) stage efficiency for pine pulps, calculated as the reduction in kappa number units per kilogram  $O_3$  consumed.

**Quadro 7** – Resultados de eficiência do estágio (ZE) para as polpas de eucalipto, utilizando-se diferentes métodos de calcular eficiência

**Table 7** – Results of (ZE) stage efficiency for eucalypt pulps, using alternative calculation methods

Kappa Inicial	Redução de Unidades de Número kappa*	Redução Porcentual de Número kappa*
Polpa kraft		
kappa 21,3	7,8	36,6
kappa 18,4	7,1	38,0
kappa 13,4	6,1	45,0
Polpa kraft-O		
kappa 11,6	6,5	56,0
kappa 10,1	5,5	54,4
kappa 7,3	4,9	67,1

\* Para uma dosagem estimada de 5 kg  $O_3$ /t.

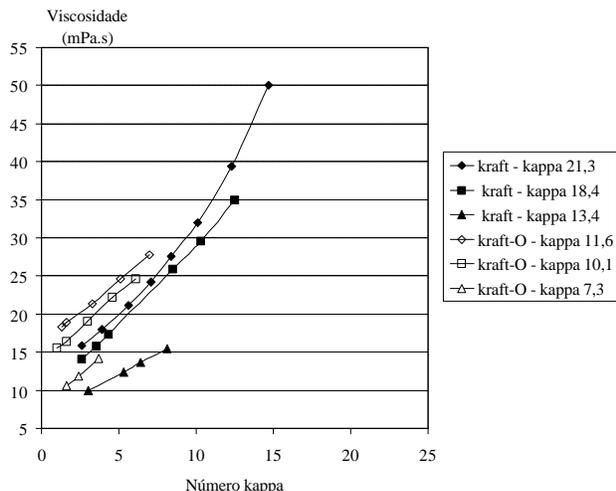
### 3.3.4. Seletividade

Um agente de branqueamento seletivo é aquele capaz de reagir com a lignina sem degradar os carboidratos. Uma maneira de determinar a seletividade de um estágio de branqueamento é através de curvas de viscosidade *versus* número kappa, sendo mais seletivo aquele tratamento que apresentar maior valor de viscosidade para um valor fixo de número kappa.

As curvas de seletividade do tratamento com ozônio, para as polpas de eucalipto e *Pinus* de diferentes números kappa, estão apresentadas nas Figuras 3 e 4. Observa-se que o tratamento com ozônio é mais seletivo quando aplicado a polpas kraft previamente deslignificadas com oxigênio. Segundo Magara et al. (1998), a melhor seletividade para as polpas tratadas com oxigênio pode ser explicada pelo fato de estas possuírem menor teor de unidades fenólicas em sua lignina residual. Estes autores argumentam que tais ligninas dão origem a radicais hidroxila quando reagem com ozônio. Estes radicais reagem com carboidratos, levando à formação de carbonilas nas cadeias de celulose e tornando-as suscetíveis à degradação alcalina em estágios subsequentes de branqueamento.

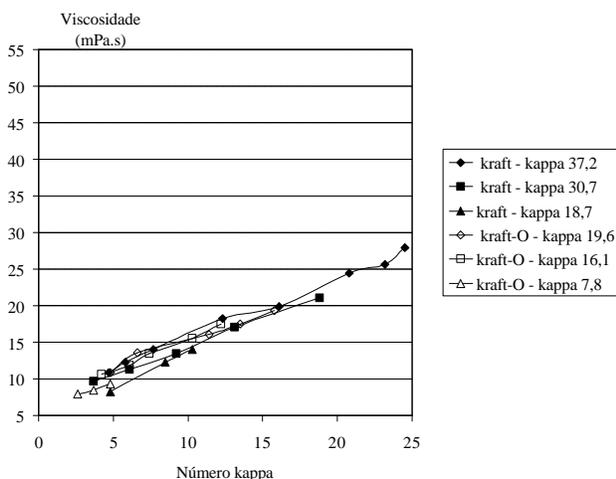
Dentro de um mesmo tipo de polpa, isto é, kraft ou kraft-O, a seletividade tende a aumentar com o aumento do número kappa. Tal fato é explicado pela reação preferencial do ozônio com a lignina da polpa.

Comparando as Figuras 3 e 4, verifica-se que a seletividade do branqueamento de polpas de *Pinus* com



**Figura 3** – Curvas de seletividade do tratamento com ozônio (ZE) para as polpas de eucalipto.

**Figure 3** – Ozone treatment (ZE) selectivity curves for eucalypt pulps.



**Figura 4** – Curvas de seletividade do tratamento com ozônio (ZE) para as polpas de *Pinus*.

**Figure 4** – Ozone treatment (ZE) selectivity curves for pine pulps.

ozônio é menos influenciada pela lignina residual que a de eucalipto.

Em resumo, os resultados apresentados nas Figuras de 1 a 4 indicam que o branqueamento com ozônio é mais eficiente quando aplicado a polpas kraft e mais seletivo quando aplicado a polpas kraft-O. Por outro lado, dentro de um mesmo tipo de polpa, o tratamento com

ozônio tende a ser mais eficiente e seletivo para polpas de número kappa mais elevado. Do ponto de vista prático, as implicações destas conclusões são inúmeras. Por exemplo, a aplicação do ozônio no branqueamento TCF requer alta seletividade desse reagente, sendo, portanto, recomendável que a polpa seja deslignificada com oxigênio previamente ao tratamento com ozônio. Entretanto, a seletividade não é um parâmetro absolutamente crítico no branqueamento ECF com ozônio, uma vez que dosagens menores deste reagente são usadas e o branqueamento subsequente é realizado com dióxido de cloro, um oxidante de alta seletividade. Neste caso, o que vai ditar a necessidade ou não da deslignificação com oxigênio são aspectos econômicos. Em geral, a opção é utilizá-la, visto ser mais econômico remover lignina com oxigênio do que com ozônio.

A seletividade pode também ser medida pela relação entre redução de unidades de número kappa e de viscosidade (Figuras 5 e 6). Estes resultados também indicam que o ozônio é mais seletivo quando aplicado a polpas pré-tratadas com oxigênio. Entretanto, neste caso, a seletividade diminuiu com o aumento do número kappa, o que ocorreu porque as polpas inicialmente mais degradadas (menores viscosidades iniciais), ao serem tratadas com ozônio, apresentaram menor perda de viscosidade. Tal fato não quer dizer que realmente o tratamento tenha sido mais seletivo, tendo em vista que durante a ozonização/extração (ZE) as polpas de menores viscosidades iniciais sofrem menores perdas de viscosidade. Portanto, quando se comparam polpas diferentes, dependendo do método de medição da seletividade utilizado, pode-se chegar a diferentes conclusões. Neste caso, recomenda-se utilizar o conceito de seletividade, apresentado nos Quadros 5 e 6 e nas Figuras 5 e 6, somente em se tratando de um mesmo tipo de polpa, isto é, de um mesmo material de origem.

### 3.4. Análise da Lignina Residual

O comportamento das várias polpas durante o branqueamento com ozônio pode ser mais bem compreendido a partir de uma avaliação da natureza da lignina existente nestas polpas antes do tratamento. Para isto, as polpas kraft e kraft-O de eucalipto utilizadas neste trabalho foram submetidas a análises quantitativas de lignina residual, utilizando-se  $^{31}\text{P}$ -RMN.

O isolamento da lignina de polpas pode ser feito por digestão enzimática ou extração em solventes

orgânicos. O método de digestão enzimática consiste na remoção dos carboidratos por um coquetel de enzimas contendo celulases e hemicelulases. Teoricamente, a lignina seria o resíduo após todos os carboidratos terem sido dissolvidos. Entretanto, cerca de 5 a 10% de carboidratos ainda podem permanecer na lignina isolada. A principal vantagem do método enzimático é que nenhuma modificação ocorre durante o isolamento e a recuperação da lignina obtida (Chang, 1992).

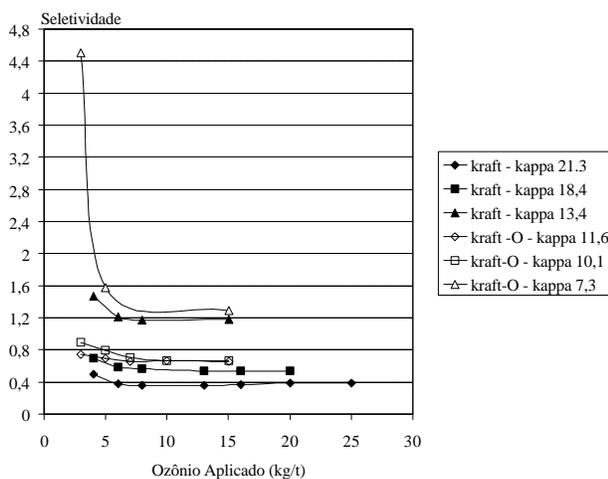
Neste estudo, a técnica empregada para o isolamento da lignina foi a acidólise, que consiste em submeter a polpa a uma mistura de ácido clorídrico, dioxano e água em refluxo por 2 horas. A lignina foi separada como um precipitado após a evaporação do dioxano. Segundo Argyropoulos (1998), a acidólise é uma técnica rápida e eficiente de isolamento de lignina e que não afeta a sua estrutura. Por outro lado, Lachenal et al. (1998) verificaram que a acidólise não é uma técnica ideal de isolamento de lignina, uma vez que mais de 50% das ligações  $\beta$ -O-4 são quebradas durante o isolamento, criando novas estruturas fenólicas e reduzindo o tamanho da molécula de lignina.

A utilização de  $^{31}\text{P}$ -RMN tem propiciado avanços importantes na qualificação de grupos hidroxílicos na lignina. A técnica consiste na dissolução da lignina em uma mistura de piridina/ $\text{CDCl}_3$  (1,6/1 v/v) e fosfitylização da molécula através do deslocamento de hidrogênio do

grupamento OH, pelo 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,1,3,2-dioxafosfolano, como mostra a Figura 7. Um típico espectro de ressonância de  $^{31}\text{P}$  para ligninas kraft é apresentado na Figura 8.

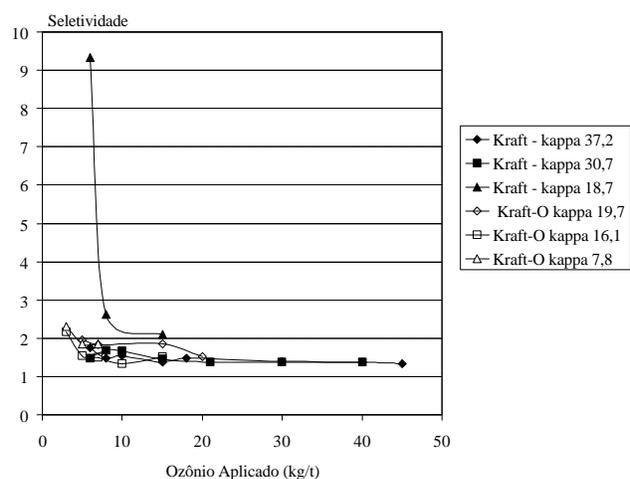
Basicamente, dois fatores influenciam a solubilização da lignina durante o branqueamento. O primeiro é a quantidade de grupos hidrofílicos, uma vez que a lignina sem grupos hidroxílicos é praticamente insolúvel em solução aquosa, e o segundo é a redução do tamanho das macromoléculas da lignina degradada, o que facilita o transporte da lignina para fora da parede celular (Gellerstedt & Lindsfors, 1987; Gellerstedt et al., 1999).

De acordo com Gellerstedt et al. (1999), as estruturas fenólicas são os grupos funcionais mais importantes da lignina, devido à sua maior reatividade em relação às estruturas não-fenólicas. Durante a polpação, grande quantidade de grupos fenólicos é gerada em consequência da quebra das ligações  $\beta$ -O-4. Entretanto, verifica-se, (Quadro 8), que o aumento do grau de deslignificação não eleva o teor dessas estruturas na polpa. Por outro lado, durante o branqueamento com oxigênio, as estruturas fenólicas são, preferencialmente, consumidas e degradadas. Neste estudo, cerca de 70% das estruturas contendo fenóis livres foram removidas durante a deslignificação com oxigênio, e o tratamento com oxigênio foi mais eficiente na remoção de estruturas fenólicas da polpa de kappa mais baixo (7,3).



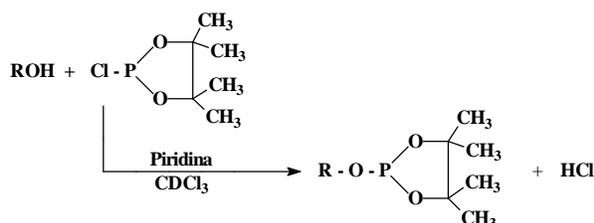
**Figura 5** – Resultados de seletividade do estágio (ZE) para as polpas de eucalipto, calculados pela redução de unidades de número kappa em relação à redução de unidades de viscosidade.

**Figure 5** – Results of (ZE) stage selectivity for eucalypt pulps, calculated as the reduction in kappa number units in relation to the reduction of viscosity units.

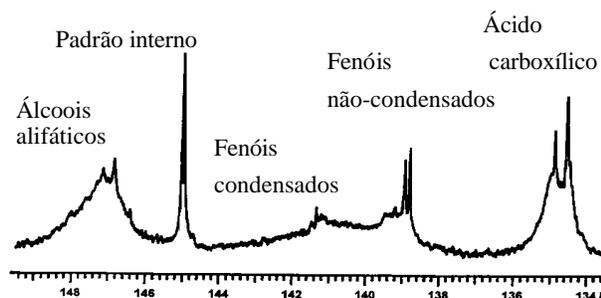


**Figura 6** – Resultados de seletividade do estágio (ZE) para as polpas de *Pinus*, calculados pela redução de unidades de número kappa em relação à redução de unidades de viscosidade.

**Figure 6** – Results of (ZE) stage selectivity for pine pulps, calculated as the reduction in kappa number units in relation to the reduction of viscosity units.



**Figura 7** – Fosfilitização da lignina para análise de  $^{31}\text{P}$ -RMN.  
**Figure 7** – Lignin phosphorylation for  $^{31}\text{P}$ -RMN analysis.



**Figura 8** – Espectro característico de  $^{31}\text{P}$ -RMN para ligninas kraft (Argyropoulos, 1998).

**Figure 8** – Typical  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of residual kraft lignins (Argyropoulos, 1998).

É interessante notar que a reatividade das estruturas do tipo siringil em relação ao oxigênio é maior do que as do tipo guaiacil, uma vez que estas foram removidas em maiores proporções. Este fato pode estar relacionado à maior energia de ativação necessária para degradar as estruturas guaiacíflicas, que possuem maior grau de condensação.

Segundo Argyropoulos (1998), a determinação de estruturas de ligninas fenólicas condensadas é de grande importância. Estas estruturas são pouco reativas durante a deslignificação com oxigênio, devido à elevada energia de ativação necessária para degradá-las. Um exemplo de estruturas condensadas de difícil degradação são as do tipo bifenila. Neste trabalho, cerca de 50% das estruturas fenólicas condensadas foram removidas durante o tratamento com oxigênio. Certamente, análises mais detalhadas mostrariam que grande parte das estruturas ainda remanescente na polpa é estrutura condensada do tipo bifenila, conforme já demonstrado por Argyropoulos (1998) para outros tipos de polpa kraft.

Os resultados apresentados no Quadro 8 comprovam que o branqueamento com oxigênio leva à substancial formação de grupos carboxílicos, o que se deve à oxidação do anel aromático, seguido pela abertura do anel e formação de grupos carboxílicos conjugados, do tipo ácido mucônico. A formação desses grupos é de grande importância durante o subsequente branqueamento com ozônio, uma vez que a presença de grupos ácidos carboxílicos na macromolécula de lignina aumenta significativamente a sua solubilidade.

A partir dos dados da análise de lignina residual podem-se explicar os resultados de eficiência e seletividade do branqueamento com ozônio, em que se verificou que o tratamento é mais eficiente quando aplicado a polpas kraft e mais seletivo quando aplicado a polpas kraft-O. Além disto, dentro de um mesmo tipo de polpa, o tratamento com ozônio tende a ser mais eficiente e seletivo para polpas de número kappa mais elevado. A maior eficiência apresentada pelas polpas kraft está

**Quadro 8** – Análise quantitativa  $\text{P}^{31}$ -RMN da lignina residual (mmoles/g) nas polpas de eucalipto

**Table 8** – Quantitative  $\text{P}^{31}$ -NMR analysis of residual lignin (mmoles/g) in eucalypt pulps

Grupo Funcional da Lignina (mmol/g)	kraft			kraft-O		
	kappa 21,3	kappa 18,4	kappa 13,4	kappa 11,6	kappa 10,1	kappa 7,3
OH - Alifático	3,81	3,17	2,52	2,58	2,37	2,89
OH - Siringílico	1,60	1,50	1,60	0,40	0,30	0,10
OH - Guaiacílico	0,65	0,73	0,76	0,34	0,33	0,28
OH - Condensado	0,49	0,59	0,57	0,24	0,21	0,21
Fenólicos livres totais*	2,74	2,82	2,93	0,98	0,84	0,59
Ácidos-COOH	0,30	0,53	0,65	7,73	10,47	8,20
Hidroxilas totais	6,8	6,6	6,1	11,3	13,6	11,7
Pureza da lignina (%)	93	93	-	-	-	-

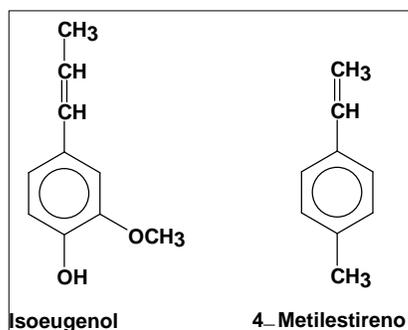
\* Inclui unidades fenólicas condensadas.

relacionada ao maior teor de estruturas fenólicas nestas polpas. Tais estruturas são altamente reativas, o que torna o processo mais eficiente. No entanto, a presença de ligninas fenólicas dá origem a radicais hidroxila. Estes radicais reagem com carboidratos, levando à formação de carbonilas nas cadeias de celulose, tornando-as suscetíveis à degradação alcalina e, conseqüentemente, reduzindo a seletividade do processo.

Para um mesmo tipo de polpa, kraft ou kraft-O, o teor de estruturas de ligninas contendo grupos hidroxílicos livres foi muito semelhante para as polpas de diferentes números kappa. Portanto, neste caso, as maiores eficiências e as maiores seletividades obtidas para as polpas de kappa mais elevado não estão relacionadas aos grupos fenólicos presentes, e sim à maior acessibilidade da lignina, o que facilita a sua remoção; conseqüentemente, menor quantidade de carboidratos é degradada, tornando o processo mais seletivo para as polpas de kappa mais alto.

### 3.5. Efeito da Adição de Compostos Fenólicos e Não-Fenólicos à Polpa

Visando comprovar que estruturas de lignina fenólicas dão origem a espécies radicalares indesejáveis, foram adicionados a uma amostra de polpa kraft-O diferentes quantidades de isoeugenol, um modelo de lignina fenólico, e de 4-metilestireno, um modelo de lignina não-fenólico (Figura 9). Esta polpa foi então tratada com ozônio em média consistência, e os resultados de eficiência e seletividade, calculados a partir dos resultados de número kappa, consumo de  $O_3$  e viscosidade (Quadro 9), estão apresentados nas Figuras 10 e 11. Os resultados indicam que a adição de ambos os modelos



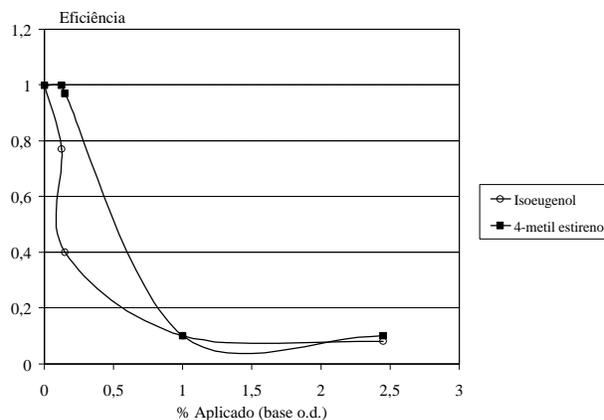
**Figura 9** – Compostos-modelo de lignina utilizados.  
**Figure 9** – Lignin model-compounds used.

reduz a eficiência do branqueamento com  $O_3$ . A redução de eficiência era esperada e é explicável, considerando-se que os modelos de lignina consomem ozônio, reduzindo a sua disponibilidade para reagir com a lignina da polpa.

**Quadro 9** – Resultados de branqueamento para o tratamento ZE após a adição de compostos-modelo de lignina à polpa

**Table 9** – Bleaching results for ZE treatment after addition of lignin model-compounds to the pulp

Resultado	Isoeugenol (% base o.d.)				
	0	0,125	0,245	1,0	2,0
Viscosidade (mPa.s)	21,5	25,5	24,3	26,5	26,3
Número kappa	4,3	5,3	7,4	8,6	8,7
Alvura (% ISO)	66,3	66,2	63,7	61,6	62,5
Consumo $O_3$ (kg)	4,5	4,9	4,9	5,0	5,0
Resultado	4-metilestireno (% o.d.)				
	0	0,125	0,15	1,0	3,0
Viscosidade (mPa.s)	21,5	24,8	25,0	26,8	28,2
Número kappa	4,3	4,2	4,4	8,6	8,6
Alvura (% ISSO)	66,3	68,1	67,8	61,2	61,0
Consumo $O_3$ (kg/t)	4,5	4,8	4,8	5,0	5,0

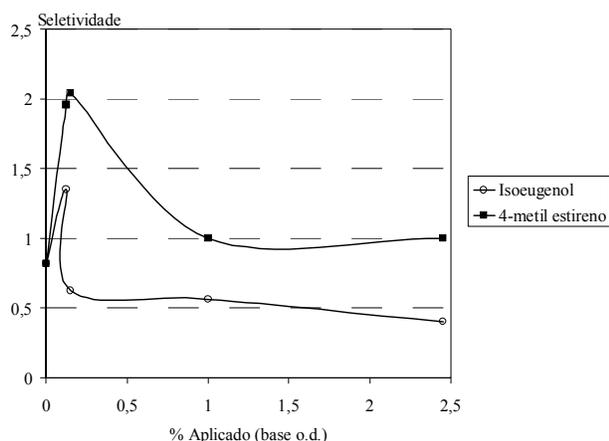


**Figura 10** – Efeito da adição de modelos fenólicos e não-fenólicos de lignina na eficiência do branqueamento com ozônio.

**Figure 10** – Effect of addition of phenolic and non-phenolic lignin model compounds on the efficiency of ozone bleaching.

Analisando o efeito da dosagem de modelos aplicada, verifica-se que, para concentrações abaixo de 1,0%, maiores perdas de eficiência foram obtidas pela adição do modelo fenólico (isoeugenol). Este fato é explicado

pela alta reatividade do isoeugenol com o ozônio, consumindo-o e reduzindo a taxa de deslignificação. Para concentrações elevadas, a perda de eficiência foi similar para ambos os modelos.



**Figura 11** – Efeito da adição de modelos fenólicos e não-fenólicos de lignina na seletividade do branqueamento com ozônio.

**Figure 11** – Effect of addition of phenolic and non-phenolic lignin model compounds on the selectivity of ozone bleaching.

A adição de modelos não-fenólicos melhorou a seletividade do branqueamento com ozônio (Figura 11), o que pode ser explicado pela captura de radicais hidroxilas pelo anel aromático deste modelo, reduzindo o ataque aos carboidratos. Por outro lado, a adição de baixas concentrações de modelos fenólicos (<0,125%) melhorou a seletividade, enquanto para altas concentrações o efeito foi negativo. Para baixas concentrações de modelos de lignina prevalece o efeito competitivo entre lignina e carboidratos. Como a velocidade de reação do ozônio é muito maior com a lignina, esta acaba protegendo a degradação dos carboidratos. Para altas concentrações, o mecanismo predominante é o de reações radiculares via fenol livre, com conseqüente degradação de carboidratos. Portanto, pode-se dizer que o balanço entre os conteúdos de ligninas fenólicas e não-fenólicas presentes em uma determinada polpa é o que irá definir a seletividade do branqueamento com ozônio.

#### 4. RESUMO E CONCLUSÕES

Foram avaliados os efeitos do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade

do branqueamento com ozônio. Para isto, foram produzidas polpas kraft e kraft-O de diferentes números kappa (alto, médio e baixo) e de diferentes espécies (eucalipto e *Pinus*). Para melhor compreensão dos resultados, a lignina residual da polpa kraft e da polpa kraft-O de eucalipto foram isoladas por acidólise e analisadas estruturalmente por  $^{31}\text{P}$ -RMN. Além disso, foram avaliados os efeitos da adição de compostos modelos de lignina fenólica e não-fenólica à polpa kraft-O de eucalipto na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio.

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que:

- O consumo relativo de ozônio durante o branqueamento de polpas kraft e kraft-O de eucalipto e *Pinus* decresce com o aumento da dosagem de ozônio aplicada.

- Em geral, o ganho de alvura por quilograma de ozônio consumido decresce com o aumento da dosagem de ozônio aplicada.

- O tratamento com ozônio é mais eficiente para polpas kraft do que para polpas kraft-O.

- O tratamento com ozônio é mais seletivo para polpas kraft-O do que para polpas kraft.

- Para um mesmo tipo de polpa (kraft ou kraft-O), a eficiência e a seletividade do branqueamento com ozônio aumentam com o incremento do conteúdo de lignina residual da polpa.

- O tratamento com ozônio é ligeiramente mais eficiente para as polpas de eucalipto do que para as de *Pinus*.

- Durante o branqueamento com oxigênio, estruturas fenólicas de lignina são, preferencialmente, consumidas e degradadas.

- Neste estudo, em média, 60% das estruturas fenólicas condensadas e 70% das ligninas fenólicas totais foram removidas durante o tratamento com oxigênio.

- Os resultados comprovaram que o branqueamento com oxigênio leva à substancial formação de grupos carboxílicos.

- A partir dos resultados de  $^{31}\text{P}$ -RMN, conclui-se que a eficiência e a seletividade do branqueamento de polpas kraft e kraft-O com ozônio estão diretamente relacionadas ao teor de estruturas fenólicas presentes nestas polpas, ou seja, maior teor de estruturas fenólicas na polpa torna o processo mais eficiente e menos seletivo.

A adição de compostos-modelo de lignina (fenólico e não-fenólico) à polpa reduz a eficiência do branqueamento com  $O_3$ .

Para baixas concentrações de modelos (<1%), maiores perdas de eficiência são causadas pelo modelo fenólico (isoeugenol). Para concentrações acima de 1%, a perda de eficiência independe do modelo.

A adição de compostos-modelo de lignina não-fenólicos à polpa melhora a seletividade do branqueamento com ozônio, e a adição de modelos fenólicos, dependendo da concentração, afeta positiva ou negativamente a seletividade do processo.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARGYROPOULOS, D. S. The role and fate of lignins condensed structures during oxygen delignification. In: PULPING CONFERENCE, 1998, Montreal. **Anais...** Montreal: TAPPI, 1998. p. 1527-1547.
- CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Technical section standard test methods**. Montreal: 1986.
- CHANG, H. M. Isolation of lignin from Pulp. In: LIN, S. Y., DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. New York: Springer-Verlag, 1992. p. 71-74.
- 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.
- COLODETTE, J. L. et al. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, Orlando. **Anais...** Orlando: Pulp & Paper, 1996. 20 p.
- 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. 239 f. Thesis (Ph.D. 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, 1991, Estocolmo. **Anais...** Estocolmo: SPCI, 1991. p. 46-58.
- KANG, G. et al. 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.
- 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. et al. Accelerated degradation of cellulose in the presence of lignin during ozone bleaching. **Pulp and Paper Journal**, v. 24, n. 8, p. 264-268, 1998.
- MOUNTEER, A. H. **Alternativas para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto sem cloro molecular**. 1992. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 1992.
- NI, Y.; KANG, G. J.; van HEININGEN, A. R. P. Are hydroxyl radicals responsible for degradation of carbohydrates during ozone bleaching of chemical pulp? **Pulp and Paper Journal**, v. 22, n. 2, p. 53-57, 1996.
- 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.
- SUN, Y.; ARGYROPOULOS, D. S. Fundamentals of high-pressure oxygen and low pressure oxygen-peroxide (Eop) delignification of softwood and hardwood kraft pulps: A comparison. **Journal Pulp and Paper Science**, v. 21, n. 6, p. 185-189, 1995.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta, 1998-1999. paginação irregular.
- ZHANG, Y. et al. Degradation of wood polysaccharide model compounds during ozone treatment. **Pulp and Paper Journal**, v. 23, n. 1, p. 23-27, 1995.