

JOSÉ JUNIOR DE BARROS GONÇALVES

LUCAS CUBAS LOPES

**IMPACTO DA PRESENÇA DO ÁCIDO HEXENURÔNICO NAS FIBRAS
DE CELULOSE DURANTE O BRANQUEAMENTO DAS POLPAS
KRAFT DE EUCALIPTO**

São Paulo

2011

JOSÉ JUNIOR DE BARROS GONÇALVES

LUCAS CUBAS LOPES

**IMPACTO DA PRESENÇA DO ÁCIDO HEXENURÔNICO NAS FIBRAS
DE CELULOSE DURANTE O BRANQUEAMENTO DAS POLPAS
KRAFT DE EUCALIPTO**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para
obtenção de título em graduando em
Engenharia Química**

**Área de Concentração: Engenharia
Química**

Orientador: Song Won Park

São Paulo

2011

Agradecimentos

Primeiramente, agradecemos à Escola Politécnica por todo suporte e conhecimento proporcionado durante esse período da graduação, ao professor Song Won Park por toda paciência e estímulo dado nos momentos difíceis do estudo e aos familiares pelo apoio incondicional e por entender os períodos de ausência por causa das muitas horas de estudos e esforços sobre esse trabalho.

Agradecemos a companhia Suzano Papel e Celulose pelos dados de processo fornecidos durante este trabalho, em especial ao gerente executivo da linha de fibras Jorge José por ter nos orientado e ao engenheiro de produção Marcos Donádio e o pesquisador Sérgio pela paciência e auxílios prestados na Suzano.

Somos gratos também aos amigos por estarem presentes quase sempre durante todo o período acadêmico, ajudando-nos em dias nebulosos dentro da universidade e comemorando junto a nós em tempos de contentamento.

Enfim, agradecemos à grande Associação de Engenharia Química da Escola Politécnica por proporcionar momentos de descontração nas horas difíceis, desafios de pebolim inesquecíveis e ser o lugar em que grandes amizades foram feitas durante o tempo da graduação.

Resumo

O seguinte trabalho ilustra o impacto da presença dos ácidos hexenurônicos, baseado na linha de fibras instalada na Unidade Suzano da empresa Suzano Papel & Celulose. Posteriormente, há a revisão da literatura, buscando os estudos sobre a descrição química desse composto orgânico dentro do processo de extração e branqueamento de celulose, baseado nas informações sobre a formação e degradação do ácido hexenurônico dentro da linha, além das relações entre os ácidos hexenurônicos nas características da polpa e do processo, como a função entre esse ácido orgânico e o consumo de dióxido de cloro. Na discussão dos métodos analíticos, se mostra a evolução dos métodos laboratoriais para quantificação desses ácidos orgânicos, além de ilustrar o método utilizado na Suzano Papel & Celulose para cálculo do teor desses compostos. Na etapa seguinte, foi realizado o balanço de massa de toda linha de fibras da fábrica para suportar com dados a simulação da linha de branqueamento realizada no *software* WinGEMS. Por fim, foram descritas as hipóteses e condições adotadas para a acidificação na posterior predição do número kappa da polpa e cálculo de dados de processo. Utilizando informações levantadas na fase anterior, é realizada a análise econômica de cada situação, tanto a atual quanto a estimativa para a sequência com estágio ácido, para comparação dos custos totais e de matéria-prima, usando o período de janeiro de 2010 até março de 2011. Conclui-se com a previsão que há possibilidade de economia de 1% nos custos totais, 21% nos gastos com ClO_2 e 18% nos gastos globais em matéria-prima. Esses valores equivalem a redução de R\$ 3.187.283,09 na extração e branqueamento da polpa da unidade Suzano.

Palavras-chave: Celulose. Ácido hexenurônico. Dióxido de cloro. Branqueamento da polpa. Acidificação. Número kappa.

Abstract

This study presents the impact of hexenuronic acid, based on the pulp line settled in the Suzano unit of Suzano Paper & Pulp. After that, the literature review was assembled to analyse the chemical description of this organic acid in the pulp extraction and bleaching, using the data of formation and degradation of hexenuronic acid, besides the relation of these compound in the pulp and process aspects, as the link between this acid and the chlorine dioxide consumption. The discussion of the analytical methods shows the evolution of the laboratorial method to quantify the hexenurônico acid, besides presenting the current method of Suzano Paper & Pulp to calculate the ratio of the organic compound. The next step was the mass balance in the pulp line to provide data to the bleaching plant simulation in the WinGEMS software. Finally, it was decribed the hypothesis and conditions assumed for the acidification in the pulp kappa number prediction and calculation of process information. Using the data of the last stage, it is assembled the economic analysis for each situation, the current bleaching sequence and the line including the acidification unit, for comparison of the total and raw material costs in the period of January 2010 to March 2011. It is concluded with the predicton that is possible 1% total costs saving, 21% ClO₂ costs saving and 18% global sparing on raw material. These values amount a reduction of R\$ 3.187.283,09 in the pulp extraction and bleaching of Suzano Unit.

Keywords: Pulp. Hexenuronic acid. Chlorine dioxide. Pulp bleaching. Acidification. Kappa number.

Sumário

1. Introdução	13
2. Descrição da linha de fibras	15
2.1. <i>Pátio de madeiras</i>	15
2.2. <i>Digestor Kamyr</i>	17
2.3. <i>Digestor Batch</i>	21
2.4. <i>Central de lavagem</i>	23
2.4.1. Mesa de Lavagem I	23
2.4.2. Deslignificação	25
2.4.3. Mesa de lavagem II (lavagem pós-oxigênio)	26
2.5. <i>Branqueamento</i>	27
2.5.1. Cor	27
2.5.2. Alvura ISO	28
2.5.3. Cloração	29
2.5.4. Branqueamento com dióxido de cloro	30
2.5.5. Extração alcalina em presença de peróxido de hidrogênio	31
3. Revisão da literatura	34
3.1. <i>Descrição química do ácido hexenurônico</i>	34
3.1.1. Reações durante cozimento e branqueamento	35
3.1.2. Formação e degradação durante polpação Kraft	37
3.2. <i>Impactos qualitativos no branqueamento pelo ácido hexenurônico</i>	39
3.3. <i>Contribuição dos ácidos hexenurônicos à qualidade da polpa</i>	41
3.3.1. Número Kappa	41
3.3.2. Viscosidade	41
3.3.3. Resistências físico-mecânicas	42
3.3.4. Reversão de alvura	42
4. Métodos analíticos para determinação do ácido hexenurônico	43
5. Coleta e tratamento de dados	49
5.1. <i>Balanços de massa</i>	49
5.1.1. Kamyr	49
5.1.2. Digestor Batch	51
5.1.3. Central de lavagem	52
5.1.4. Setor de branqueamento	55
5.2. <i>Simulador WinGEMS</i>	57
5.3. <i>Simulação</i>	58
6. Descrição das hipóteses para o desenvolvimento do estágio de acidificação	62
7. Análise econômica	70
8. Conclusões	75

9. Bibliografia 76

Lista de figuras

Figura 1: detalhe do picador.....	15
Figura 2: detalhe do repicador Demuth.....	17
Figura 3: vibrabin.....	18
Figura 4: vaso de pré-aquecimento.....	18
Figura 5: alimentador de alta pressão.....	19
Figura 6: ciclones de expansão.....	20
Figura 7: parte inferior do Kamyr.....	20
Figura 8: curva de aquecimento do batch.....	21
Figura 9: digestor batch de aquecimento indireto.....	22
Figura 10: esquema da mesa de lavagem I.....	24
Figura 11: estrutura geral de lignina.....	24
Figura 12: sequencia do branqueamento linha 3.....	29
Figura 13: conversão de 4-O-metilglucuronoxilana em hexenuroxilana.....	34
Figura 14: vias de degradação do HexA.....	35
Figura 15: influência da degradação do HexA em função do pH e da temperatura.....	36
Figura 16: quantidade de hexenurônicos em função do tempo de reação.....	37
Figura 17: perda de metoxil em função da temperatura e tempo.....	37
Figura 18: mecanismo que justifica a proteção das cadeias de xilana durante a polpação Kraft.....	38
Figura 19: esquema de fluxos de entrada e saída do Kamyr.....	49
Figura 20: esquema de fluxos de entrada e saída Do Batch.....	51
Figura 21: esquema de fluxos de entrada e saída da Ccentral de lavagem.....	53
Figura 22: esquema de fluxos de entrada e saída do Branqueamento.....	55
Figura 23: simulação do setor de branqueamento.....	58
Figura 24: reatores de oxigênio e mesa de lavagem II no simulador.....	59
Figura 25: branqueamento linha 3.....	61
Figura 26: relação entre o kappa e o HexA.....	60
Figura 27: relação entre o kappa e HexA vinda de madeiras hardwood.....	64
Figura 28: relação entre kappa e HexA após hidrólise ácida.....	64
Figura 29: custo atual da celulose branqueada diluída.....	71
Figura 30: custo da celulose branqueada diluída com estágio ácido.....	72
Figura 31: comparação de custo mensal da celulose Branqueada diluída.....	73

Figura 32: comparação de custo mensal da produção
da celulose branqueada diluída.....74

Lista de tabelas

Tabela 1: taxa de degradação ácida em 0,5 mol/L de ácido sulfúrico.....	36
Tabela 2: tabela para construção da curva de calibração.....	45
Tabela 3: teores e alvura das amostras da polpa.....	48
Tabela 4: fluxos de entrada e saída do kamyrr.....	50
Tabela 5: dados dos fluxos do kamyrr.....	50
Tabela 6: dados dos fluxos do batch.....	52
Tabela 7: fluxos de entrada e saída da c. de lavagem.....	53
Tabela 8: dados dos fluxos da c. de lavagem.....	54
Tabela 9: vazão/dosagem de entrada do branqueamento.....	56
Tabela 10: dados de processo.....	56
Tabela 11: dados dos reatores de oxigênio e da mesa de lavagem II.....	59
Tabela 12: dados de entrada do branqueamento.....	60
Tabela 13: redução de kappa e teores de lignina e para polpa kraft vindas de madeira hardwood.....	63
Tabela 14: parâmetros de cozimento e características químicas para polpa escura de Eucalyptus globulus	65
Tabela 15: estimativa dos valores kappa para a polpa de Suzano.....	66
Tabela 16: parâmetros de processo para cada estágio de branqueamento.....	67
Tabela 17: dados do processo para cada estágio do branqueamento com acidificação.....	68
Tabela 18: variáveis da polpa para cada sequência estudada.....	68
Tabela 19: consumo de ClO ₂ na unidade Suzano em dois períodos.....	69
Tabela 20: preço específico dos reagentes químicos no Branqueamento.....	74

Lista de abreviaturas

HGU - misto das espécies *E. grandis* com *E. urophylla*

OCS - Outside Chips Storage

m³.s – volume equivalente de madeira com umidade

t_{sa} – toneladas seca ao ar (10 % de umidade)

TAD – Tanque de estocagem de Alta Densidade

ODoPoD₁ – sequencia de estágios de branqueamento, sendo respectivamente, pré-deslignificação, dióxido, estágio alcalino com peróxido e oxigênio e novamente dióxido de cloro.

Po – Estágio de peróxido de hidrogênio com oxigênio do branqueamento

D – 2º estágio de dióxido de cloro do branqueamento

ECF – Elementar Chlorine Free (processo de branqueamento que não utiliza gás cloro)

TAC – Tanque de estocagem de Alta Consistência

HexA – Hexenuronic Acid (Ácido Hexenurônico)

UV – Ultra Violeta

AOX – compostos organoclorados

ODED – sequencia de estágios do branqueamento, sendo respectivamente, pré – deslignificação, dióxido, estágio alcalino e por último novamente dióxido.

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DED- sequencia de estágios do branqueamento, sendo respectivamente, dióxido, estágio alcalino e novamente dióxido

DEDED – sequencia de estágios do branqueamento, sendo respectivamente, dióxido, estágio alcalino, dióxido, estágio alcalino e o último estágio sendo dióxido.

LP09% - licor negro com aproximadamente 09% de teor de sólidos

LP15% - licor negro com aproximadamente 15% de teor de sólidos

ΔKN – redução do número kappa

OD(E+P)DD- sequencia de estágios do branqueamento, sendo respectivamente, oxigênio,, dióxido, estágio alcalino com peróxido, dióxido e o último estágio sendo dióxido.

OA_{HT}D(E+P)DD - sequencia de estágios do branqueamento, sendo respectivamente, oxigênio, acidificação, dióxido, estágio alcalino com peróxido, dióxido e o último estágio sendo dióxido.

OD(E+P)DP - sequencia de estágios do branqueamento, sendo respectivamente, oxigênio, dióxido, estágio alcalino com peróxido, dióxido e o último estágio sendo peróxido.

OA_{HT}D(E+P)DP - sequencia de estágios do branqueamento, sendo respectivamente, oxigênio, acidificação, dióxido, estágio alcalino com peróxido, dióxido e o último estágio sendo peróxido.

1. Introdução

O setor de celulose e papel é um dos que mais crescem dentro da indústria química brasileira, pois esse ramo possui um desenvolvimento tecnológico em destaque no cenário mundial, além da grande qualidade dos produtos comercializados e características favoráveis do país, como grandes áreas agrícolas para plantio de eucalipto.

Dentro desse contexto, a indústria voltada à obtenção de celulose se envolve numa constante evolução para tornar seus processos cada vez mais enxutos e eficientes. Portanto, com essa visão consolidada da busca pela excelência operacional, iniciou-se a pesquisa frente à linha de fibras da empresa Suzano Papel & Celulose para analisar possíveis lacunas na cadeia produtiva.

Essa busca pela eficiência na linha de fibras culminou no estudo da influência dos ácidos hexenurônicos, formados durante o cozimento dos cavacos de madeira, sobre a seção de branqueamento da polpa celulósica. Logo, o objetivo desse trabalho se tornou avaliar esses compostos orgânicos no âmbito de sua formação e os impactos desses sobre o processo *Kraft* de extração de celulose utilizado pela Suzano.

Logo, o objetivo desse trabalho se tornou avaliar esses compostos orgânicos no âmbito de sua formação e os impactos desses sobre o processo *Kraft* de extração de celulose utilizado pela Suzano. Esse documento abordará as relações da formação desses ácidos orgânicos com parâmetros de processo de cozimento, como sulfidez, grau de álcali, temperatura e tempo de residência, além da influência desses compostos na polpa e sobre o processo de branqueamento. Outro ponto chave é a interpretação de informações entre a redução de ácido hexenurônico e a queda no consumo de ClO_2 no branqueamento da polpa. O processo abordado nessa relação é a implantação de estágio de acidificação (adição de H_2SO_4 na polpa) na linha de branqueamento.

Após a etapa de revisão da literatura, serão apresentados os dados da linha de fibras atual da unidade Suzano para balanço de massa e posterior simulação *in silico*. Após essa etapa, haverá a descrição das hipóteses adotadas para calcular

variáveis de processos do estágio ácido na linha de branqueamento, que é o foco desse estudo. Os parâmetros de processo calculados ou supostos serão utilizados para análise econômica do setor de branqueamento com acidificação.

2. Descrição da linha de fibras

Segue a descrição da linha de fibras da fábrica de Suzano da Suzano Papel & Celulose, destacando as principais operações.

2.1. Pátio de madeiras

As toras de eucaliptos chegam já descascadas à fábrica por transporte rodoviário. As espécies são *Eucalyptus grandis*, *saligna* ou *HGU*. A produção de cavacos é dividida em três linhas, sendo as linhas 1 e 2 com produções semelhantes e a linha 3 que produz um maior volume de cavacos.

Nas linhas 1 e 2, inicia-se carregando uma mesa alimentadora por meio de garras hidráulicas, e logo em seguida são arrastadas e dosadas por meio de transportadores-arrastadores. Neles ocorre uma lavagem por meio de chuveiros com água branca, vindo do branqueamento, para retirar excesso de terra, areia e cascas que ainda tenha nas toras. Antes das toras finalmente serem picadas, elas passam por mesa de rolos, sendo uma última operação para limpeza e descascamento de cascas remanescentes que ainda ficaram após as transportadoras.

Elas então passam pelo picador, figura 1. Agora as toras transformadas em cavacos são arrastadas por meio de transportador de correias, até serem armazenados no depósito de cavacos OCS – *Outside Chips Storage* - 1.



Figura 1: detalhe do picador

As cascas remanescentes descartadas pelo processo são depositadas por um outro transportador de correia e passam, posteriormente, pelo dumper, responsável pelo direcionamento destes resíduos para o repicador Pallmann ou para o repicador Demuth.

Os resíduos, após a picagem, são transportados por transportadores de correia, até descartá-los no depósito de biomassa OCS - 2. Esta biomassa servirá como fonte de queima para a caldeira Zanini.

Na linha 3, analogamente às outras linhas, as toras são descarregadas na mesa alimentadora, da qual por meio de correntes é dosada no transportador de toras. Em sequência, passam pela mesa de rolos (limpeza e separação de resíduos), e por fim levadas ao picador. A mesa alimentadora desta linha descarta as cascas no transportador-limpador, onde será discutido posteriormente o seu destino. A rosca recebe cavaco e dosa nos transportadores de correia, os quais descarregam no depósito de cavacos OCS - 1.

Nesta linha há o transportador-desaguador que recebe resíduo lavado das toras do 1º estágio da mesa de rolos, e separa a casca da areia, sendo este descartado no tanque, em que o transportador removedor de areia retira esse material sedimentado no fundo e por fim descarta em caçambas.

Outra diferenciação entre a linha 3 e as outras é o processo de reaproveitamento das cascas. Nesta linha, há um transportador de correia que recebe os resíduos. As cascas passam pelo dumper, que direciona estes resíduos para o repicador Pallmann ou para o repicador Demuth, figura 2. Ainda há rejeitos dos repicadores, que retornam aos mesmos.

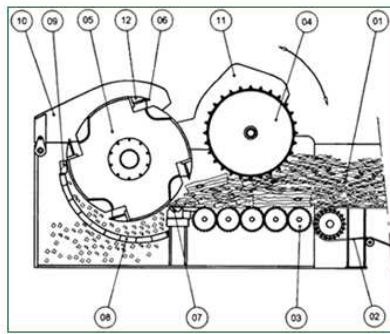


Figura 2: detalhe do repicador *Demuth*

Os resíduos, após a picagem, são transportados e descartados na OCS - 2. Esta biomassa servirá como fonte de queima para a caldeira *Zanini*.

A capacidade produtiva do pátio está em torno de 6000 m³.s (volume equivalente de madeira com umidade) de cavacos.

2.2. *Digestor Kamyr*

Os cavacos, armazenados no OCS-1, são retirados por meio de roscas de extração, que ficam abaixo da pilha de cavaco e conduzem ao transportador de correias que alimenta a moega das peneiras *Kone*, onde há classificação e separação dos cavacos.

Os cavacos classificados como *oversize* são repicados no *Demuth* e conduzidos a um setor do OCS-1, onde esses cavacos repicados serão alimentados aos digestores descontínuos *Batch*. Além dos repicados, o *Batch* também recebe o excesso de cavacos aceitos (não alimentados ao digestor *Kamyr*). Os finos são queimados na caldeira de biomassa.

Os aceitos são então colocados em um silo, onde há entrada de um vapor de pressão baixa (pré-aquecimento) e há dois motores vibradores, um contínuo na parte inferior deste silo ("*vibrabins*"), figura 3, e outro intermitente na lateral, ambos para não ter risco de compactar os cavacos ou formar "cavernas". Há entrada de vapores de baixa pressão que auxilia no pré-aquecimento dos cavacos.

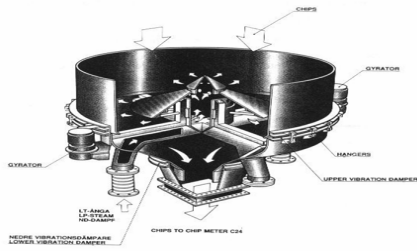


Figure 2: Vibrabin C 23

Figura 3: Vibrabin

Logo abaixo se encontram os dosadores M2 e M3. Este último é chamado de alimentador de baixa pressão, porém é M2 o responsável pelo ritmo de produção.

Em seqüência, há o vaso de pré-aquecimento, figura 4, que recebe vapor vivo e recuperado do topo do digestor e do ciclone primário. Este pré-aquecimento dilata os poros (facilitando a penetração do licor); tira gases e insumos desses poros (diminuindo a interferência na transferência de calor e na difusão química) e impregna vapor para aumentar a densidade (imersão mais rápida no licor dentro da calha).

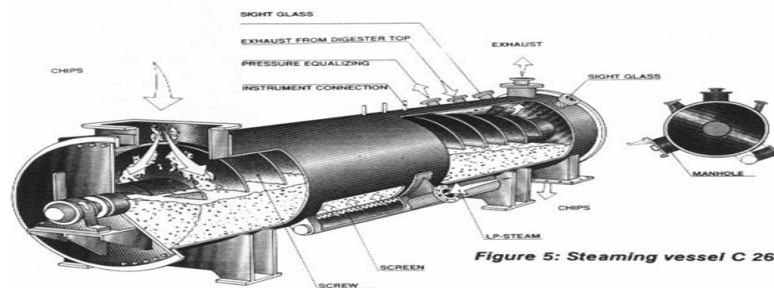


Figure 5: Steaming vessel C 26

Figura 4: vaso de pré-aquecimento

Como dito no parágrafo anterior, a impregnação do licor acontece na calha, onde o nível é controlado por meio de sensores. Esses cavacos caem no alimentador de alta pressão M5, figura 5. O rotor do alimentador tem quatro bolsas de passagem diretas. Os cavacos e o licor que vêm da calha entram em um dos orifícios aberto, passando parte deles para a linha de circulação da bomba C3. Esta bomba conduz essa parte que caiu na linha de volta para a calha.

Quando a bolsa assume a posição horizontal, os cavacos entram no sistema de alta pressão do digestor e são levados pelo licor descarregado pela bomba de circulação

C4 para o topo. É importante observar que nenhuma força mecânica é aplicada nos cavacos, ao levá-los de uma zona com uma pressão entre 1,3 e 1,5 Kgf/cm², na calha de cavacos, para o topo do digestor com uma pressão de aproximadamente 8 Kgf/cm²; garantindo a não compactação e ebulição, essenciais para a qualidade da pasta.

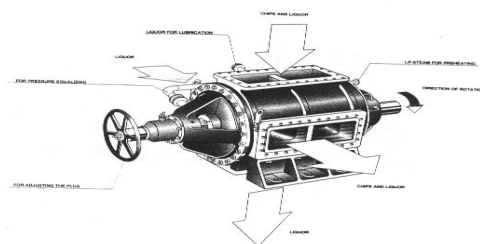


Figura 5: Alimentador de alta pressão (na seta inferior também passa cavaco junto com o licor)

No topo do digestor há um separador, que consiste de um transportador helicoidal com peneiras em sua parede. O excesso de licor é extraído por essas peneiras e retorna à bomba de circulação C4, fechando o ciclo do alimentador M5.

O cavaco cai no digestor *Kamyr*, um vaso cilíndrico vertical, em que os mesmos percorrem um trajeto descendente, cujo principal objetivo é a deslignificação. O cozimento ocorre de forma uniforme de temperatura graças ao aquecimento indireto. A primeira peneira chamada C5 (devido ao nome da bomba responsável pela extração) extrai o licor, que em seguida passa por um trocador de calor casco e tubos (aquecido por vapor de alta pressão) até uma temperatura de aproximadamente 150°C e retorna ao tubo central do digestor, que se distribuirá novamente pela coluna de cavacos com álcali acrescentado pela peneiras de recirculação.

Seguindo o fluxo, há extração pela peneira C7 de um licor que já apresenta uma parte significativa de componentes dissolvidos da madeira além dos reagentes usados no cozimento. Este licor é enviado para dois ciclones de expansão, figura 6, em série. O primeiro ciclone separa o vapor expandido, que é reaproveitado no pré-aquecedor, e o vapor expandido do segundo ciclone passa por um condensador, sendo o condensado levado para um tanque onde será tratado. Os gases não-condensáveis são incinerados nos fornos de cal ou no incinerador. O licor extraído

da expansão passa por um filtro para recuperar as fibras ainda presentes. Estas fibras retornam ao tanque de descarga do digestor, também chamada de *blow* tanque, enquanto que o licor é conduzido aos evaporadores.

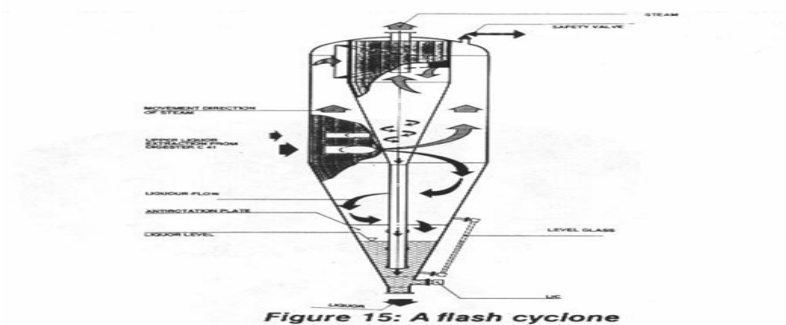


Figura 6: ciclones de expansão

Na peneira C7 também é extraído licor para circulação e retorno ao digestor, mais precisamente ao tubo central. Próximo à descarga, há a peneira C8, porém este licor retorna na parte inferior do vaso. Na parte inferior, figura 7, há um raspador para evitar a compactação de polpa na descarga. Um ponto que vale destaque é ausência de trocador de calor para o licor de circulação extraído pela C8, pois é importante ter uma descarga à frio (evitando a degradação das fibras).

Além do licor extraído pela peneira C8, também entra pelo fundo do digestor o fluido *hi heat*, que é um licor com 09% de sólidos recuperados da central de lavagem. Importante para o resfriamento e diluição da pasta que está prestes a ser descarregada.

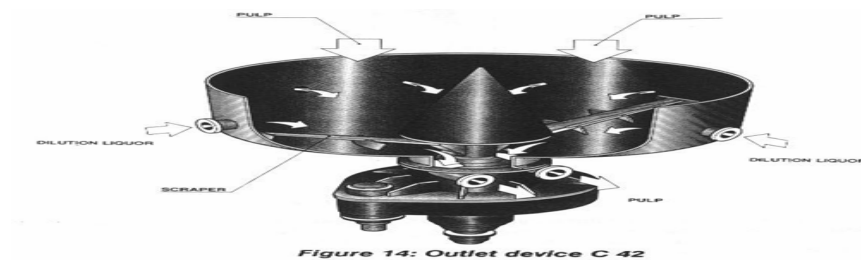


Figura 7: parte inferior do digestor

Esta pasta é descarregada no *blow* tanque que está na pressão ambiente, auxiliando na completa individualização das fibras devido à repentina despressurização.

O Kamyr apresenta a capacidade atual de aproximadamente 1330 toneladas de sólido seco ao ar (10 % de umidade no sólido) por dia e o rendimento variando de 50 a 52%.

2.3. Digestor Batch

Muitas definições do digestor contínuo, vale para o descontínuo, porém o *Batch* apresenta a curva de cozimento da figura 10 Diferenciando em relação à curva de cozimento, figura 8.

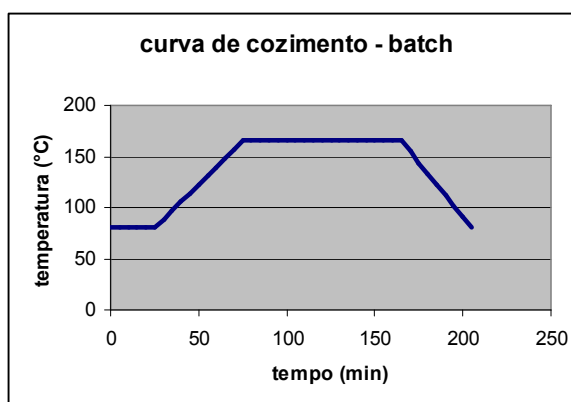


Figura 8: curva de cozimento do digestor *Batch*

Observa-se que esta curva é dividida em quatro partes .

- Tempo de **carga** (temperatura constante)
- Tempo de **aquecimento** (elevação da temperatura)
- Tempo de **cozimento** (temperatura constante)
- Tempo de **descarga** (redução da temperatura)

Os cavacos armazenados no OCS são transportados por meio de correias transportadoras, onde são direcionados para um dos quatro digestores descontínuos.

Esses digestores são do tipo estacionário descontínuo de aquecimento indireto, figura 9, com um volume total de 123 m³ cada. Esses cavacos são introduzidos juntamente com licor de cozimento (licor branco), lixívia preta 15% e antraquinona. Após o término da carga, o digestor é fechado e a bomba de circulação de licor é ligada para fazer passar por um trocador de calor que funciona como aquecedor de licor, por meio de vapor.

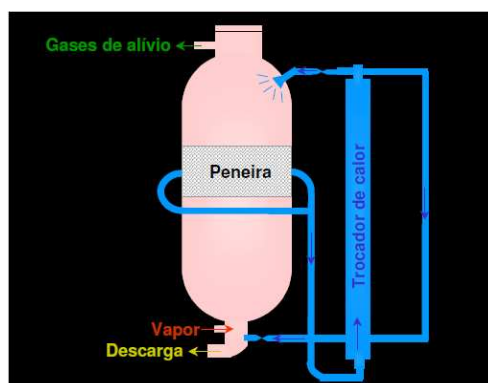


Figura 9: digestor descontínuo de aquecimento indireto

Após o término do ciclo de cozimento (carga, aquecimento, cozimento e descarga), o cavaco é descarregado em um tanque (*Blow* tanque), tendo-se agora fibras, lignina, carboidratos solúveis e reagentes remanescentes. É necessário introduzir algum vapor direto no fundo, na descarga, para assegurar uma descarga limpa e auxiliar o transporte da massa escura até o *Blow* tanque.

No *Blow* tanque II, os gases liberados junto com o vapor passam por um ciclone separador para recuperar as fibras e partículas de lixívia que foram arrastadas com o fluxo dos gases, retornando ao *Blow* tanque II.

Os gases e o vapor são enviados ao condensador. O condensado cai em um tanque acumulador, enquanto que os vapores e gases passam por um resfriador de gás e pelo separador de arraste. Os gases não condensáveis são queimados nos fornos

de cal e o condensado retorna ao tanque acumulador, antes de serem enviados ao tanque de condensado contaminado.

Cada digestor *Batch* necessita de 30 toneladas seca ao ar (10 % de umidade) de cavacos para produzir em torno de 11,5 tsa de massa escura por cozimento. Diariamente se realiza em torno de 30 cozimentos, totalizando uma produção de aproximadamente 345 tsa de massa escura.

Somando a produção do *Kamyr* com os cozimentos do *Batch*, temos uma produção diária em torno de 1670 tsa de massa escura.

2.4. Central de lavagem

Após o cozimento, a massa escura é armazenada no *blow* tanque I (tanque de descarga do digestor *Kamyr*) ou no II (tanque de descarga dos digestores *Batch*). Antes de iniciar a depuração, é feito um *mix* da polpa dos *blow* tanques em um tanque de mistura. Esse tanque, além de garantir este *mix*, serve para ajustar a consistência na entrada da depuração.

A depuração tem como objetivo remover impurezas sólidas, tanto os de natureza vegetal (nós, cavacos mal cozidos e fragmentos de cascas e finos) como os de natureza estranha (areia, pedras e fragmentos de metal). A separação é feita por depuradores a partir da dimensão e massa dos rejeitos, usando o princípio da centrifugação e diferencial de pressão (entrada e saída dos equipamentos). Devido aos diferentes tipos de rejeitos, há os depuradores de nós e os de finos.

2.4.1. Mesa de Lavagem I

A massa procedente da polpação consiste de fibras e licor com lignina e outros componentes da madeira dissolvidos. A limpeza, por meio de deslocamento, tem o objetivo de separar esse líquido das fibras.

O volume de água adicionada à mesa para esse deslocamento deve ser o suficiente para lavar as fibras e o licor extraído ter um teor de sólidos suficientes para a sua evaporação, e posterior recuperação em licor de cozimento. Há diversas variáveis importantes para o acompanhamento da limpeza na mesa; como a condutividade que demonstra o quanto de corrente passa no licor (controle do teor de sólidos da solução), consistência que mostra a razão de sólidos e líquidos, perda de álcali que mostra o quanto de licor foi deixada de ser extraída por uma lavagem insuficiente, alvura que está diretamente relacionada com a limpeza da massa e o fator de diluição que quantifica a água de lavagem com relação ao total requerido para o deslocamento.

Ao final da mesa há uma rosca fragmentadora, onde recebe lixívia (do tanque 353) para ajustar a consistência de entrada dos reatores de pré-branqueamento. Após esta rosca há dosagem de talco, soda ou lixívia branca oxidada, sulfato de magnésio (as razões destes aditivos estão mostrados mais à frente) e vapor de baixa pressão (para controle de temperatura) antes de ser bombeada por meio de uma bomba de média consistência para o misturador de oxigênio.

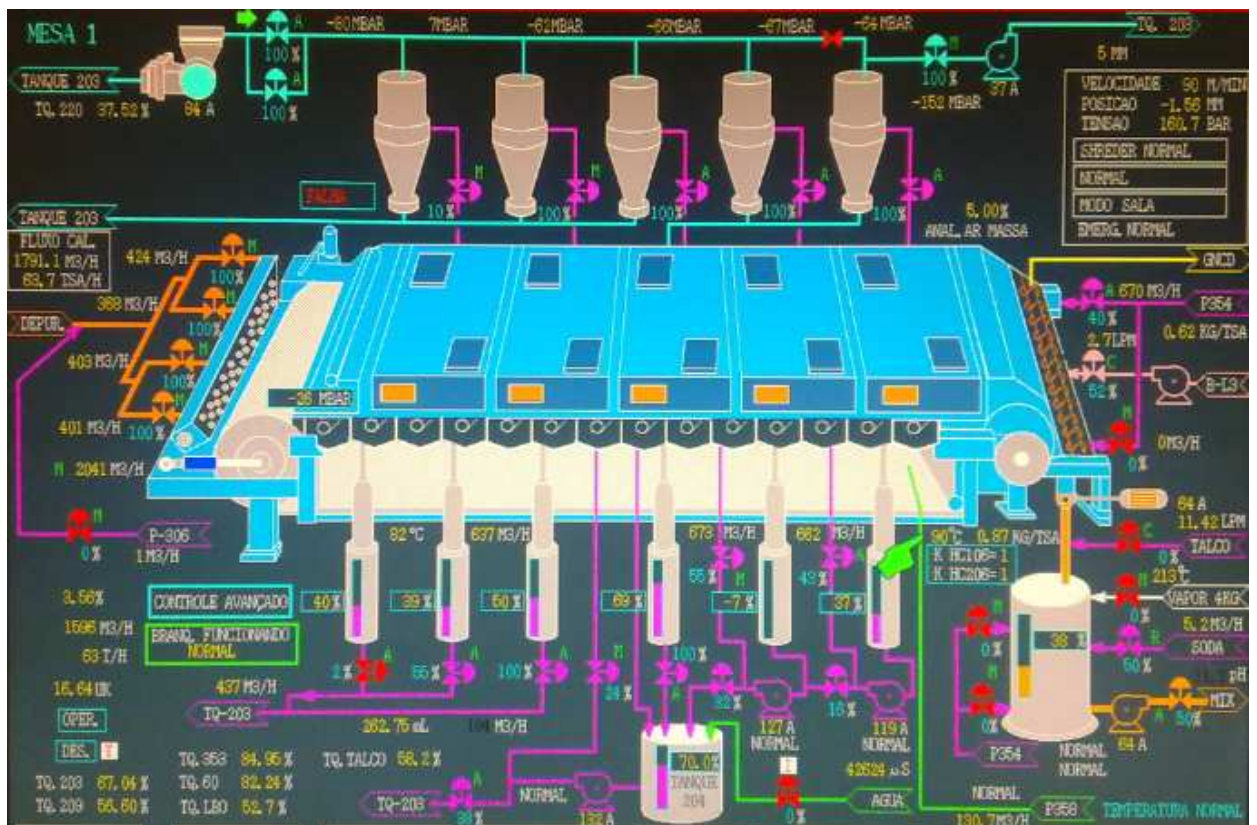


Figura 10: esquema da mesa I

2.4.2. Deslignificação

Como foi dito anteriormente, a polpa é conduzida ao misturador de oxigênio, onde recebe vapor de 12 kg para aumento da temperatura e é misturado, por meio de anéis rotativos, os aditivos e o oxigênio.

O uso de oxigênio se deve ao fato de ser uma molécula que contém dois elétrons desemparelhados, tendo grande tendência de originar radicais livres. Esses radicais têm a tendência de reagir com a primeira molécula que encontram geralmente as moléculas de lignina, porém também há degradação indesejada de carboidratos.

Os metais de transição, presentes na polpa, catalisam a formação de radicais livres e, conseqüentemente, aumenta a probabilidade de também degradar os carboidratos. Por isso, o uso de sulfato de magnésio, mais precisamente os íons magnésio. Estes íons formam um precipitado de hidróxido de magnésio, que adsorve os íons metálicos e os torna inativos, diminuindo a possibilidade de degradação dos carboidratos.

A polpa passa pelos dois reatores em série, sendo que entre eles há um *mixer*, onde há entrada de mais oxigênio e vapor. As principais variáveis são a quantidade de álcali (acerto da deslignificação e degradação dos carboidratos), consistência (afeta diretamente no transporte de massa global e na difusão do oxigênio na fibra), temperatura, tempo de retenção, número Kappa (parâmetro que está diretamente relacionada com a deslignificação e o grau de cozimento) e viscosidade (relacionado com a degradação das fibras e resistência mecânica das mesmas).

A polpa é enviada em um ciclone de descarga, onde ocorre uma expansão de vapor e separa gases da massa. No fundo do ciclone há diluição antes de descarregar esta massa, reduzindo sua consistência antes de entrar na mesa II.

2.4.3. Mesa de lavagem II (lavagem pós-oxigênio)

A mesa II apresenta a mesma lógica e objetivo da mesa I, diferenciando em alguns pontos. A polpa passa por uma rosca fragmentadora, que transporta essa massa e dilui com água de extração da 1ª prensa do branqueamento. Uma bomba envia essa polpa para a torre de estocagem de alta densidade (TAD), onde pode ser encaminhada para o branqueamento ou para o tanque de massa semi-branqueada, (máquina B6 para produção de papel cartão).

Na central de lavagens são adicionados os seguintes aditivos:

Sulfato de magnésio: já descrito no tópico do pré-branqueamento, auxiliando na seletividade da reação.

Antiespumante: Para minimizar as espumas devido a presença de ar na polpa, causando redução na eficiência da lavagem.

Auxiliar de drenagem: Minimiza a presença de bolhas de ar na tela, auxiliando o vácuo.

Silicato (talco): Evitam pites, envolvendo os micros pites e anulando a aglomeração delas.

Soda: para aumentar o álcali ativo ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$)

Licor Branco Oxidado: Para ser economicamente viável, não se utiliza apenas soda nos reatores de deslignificação. Utiliza-se parte de licor branco oxidado para aumentar a carga alcalina. Como foi citado anteriormente, o álcali ativo é composto de soda mais sulfeto. Ao oxidarmos o licor de cozimento, aumentamos a quantidade de NaOH na solução.

A produção diária da central varia de acordo com a produção dos digestores e o nível do Blow tanque I. Atualmente, a capacidade produtiva da central está em torno de 70 tsa/h de massa, respeitando os limites operacionais das mesas e os padrões de qualidade.

2.5. Branqueamento

O branqueamento é um tratamento físico-químico que visa melhorar as propriedades de alvura, limpeza e pureza química da pasta celulósica. Antes de resumir o processo, cabe destacar os principais parâmetros.

2.5.1. Cor

Característica de uma radiação eletromagnética, de comprimento de onda situado no espectro visível (400 a 700 nm). Uma superfície branca reflete no espectro visível, sem alterar a distribuição espectral de energia entre as radiações que compõe a luz incidente e as sem direção específica.

As superfícies coloridas contêm grupos funcionais capazes de absorver radiação de certos comprimentos de onda, enquanto os demais são transmitidos, dispersos e refletidos, dando a sensação subjetiva de cor ao observador. Os grupos funcionais citados são chamados de cromóforos, dos quais se destacam as ligações insaturadas como C = O, C = C, ou N = N, em sistemas conjugados.

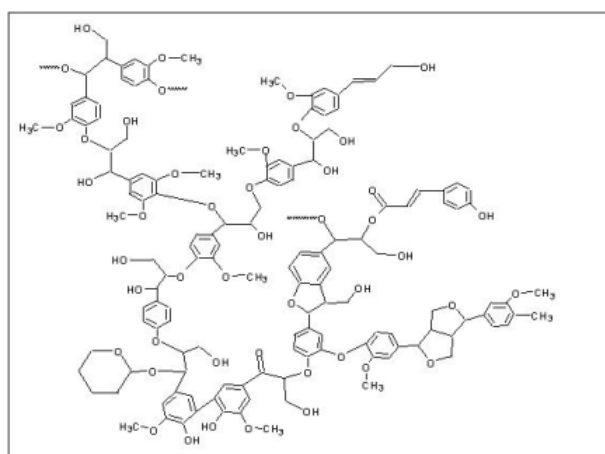


Figura 11: Estrutura geral da lignina

Observando a estrutura geral da lignina na figura 11, não há cromóforos específicos que justifiquem a cor apresentada pela pasta. A madeira possui vários cromóforos incorporados em sua estrutura, sendo os grupos cromógenos mais

importantes, entre os radicais de lignina, as carbonilas conjugadas, as duplas ligações e combinações de ambas.

2.5.2. Alvura ISO

Para especificar cor de materiais brancos, foram desenvolvidos índices específicos como o fator de reflectância difusa no azul, que avalia a qualidade óptica da pasta após o branqueamento. A pasta celulósica é ligeiramente mais absorvente de luz azul, logo é usado um filtro para comprimento de onda de 457 nm (azul) para medir a quantidade de luz refletida pela superfície do papel.

A estabilidade de alvura da polpa é um importante parâmetro para o controle de qualidade da polpa branqueada. A perda desta estabilidade provoca o fenômeno chamado de *reversão de alvura*. Esta reversão é resultado de inúmeras reações durante o processo da celulose que causa o amarelecimento da polpa. Os fatores estudados para essa reversão é o processo oxidativo natural da celulose (principalmente os grupos funcionais aldeído e cetona), a presença de metais e de ácido hexenurônico.

Observando estas propriedades ópticas da pasta; para branqueá-la é necessário remover ou alterar quimicamente as substâncias coloridas, interrompendo as conjugações de duplas ligações por oxidação, redução ou hidrólise dos grupos saturados.

O branqueamento da pasta química, além de visar uma maior alvura, procura remover íons metálicos, resinas e grande parte da lignina residual, além de modificar os grupos cromóforos que dão origem a derivados não-coloridos, por meio de agentes oxidantes.

O branqueamento de multiestágios, aliada com extrações e lavagens intermediárias, possibilita aperfeiçoar as propriedades físicas das pastas branqueadas. Na fábrica estudada, temos a seqüência ODoPoD₁ que pode ser vista na figura 12.

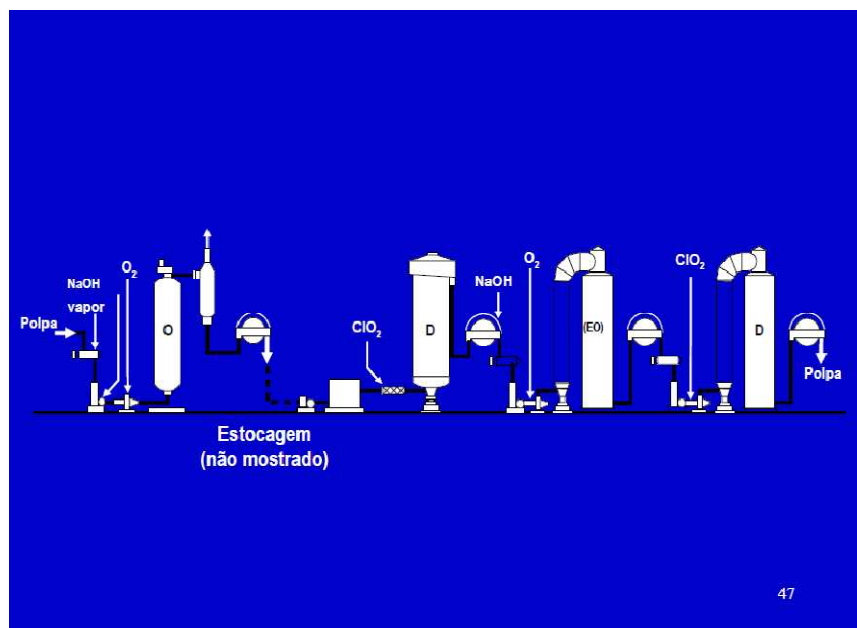


Figura 12: seqüência do branqueamento linha 3

A massa estocada no TAD I é lavada por meio de uma prensa de rolos. O licor residual escorre até um tanque de filtrado, que será usado para ajustar a consistência da massa pré-branqueada antes de entrar nesta prensa e para a lavagem na mesa plana 2 da central de lavagem.

A massa pré-branqueada é deslocada por uma rosca de diluição, ocorrem os últimos ajustes de consistência e pH antes de ir ao misturador, onde há a dosagem de dióxido de cloro para o primeiro estágio chamado D₀.

2.5.3. Cloração

A sua função principal é deslignificar a pasta celulósica e não reduzir a cor. O cloro reage com a lignina formando a cloro-lignina, uma substância parcialmente solúvel em água e facilmente removida por extração com álcali.

O cloro dissolvido em água estabelece o equilíbrio



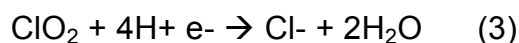
$$k = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} \quad (2)$$

A cloração deve ocorrer em um pH abaixo de 2 para a concentração de cloro não-hidrolisado ser máxima, pois este íon reage com as impurezas da pasta, diminuindo a formação do ácido hipocloroso (forte ação oxidante, causando ataque aos carboidratos).

O grande problema no uso de cloro no branqueamento é o alto teor de cloreto no efluente, uma grande preocupação ambiental devido a formação de dioxinas. A fábrica de Suzano possui o selo ECF (Elementar Chlorine Free), ou seja, estágios de branqueamento isentos de cloro elementar. Esse é um dos motivos pela substituição do cloro pelo dióxido de cloro. Há outras vantagens, como o menor ataque às cadeias de carboidratos, aumento da limpeza da pasta a uma determinada alvura e menor consumo de químicos no estágio de extração alcalina.

2.5.4. Branqueamento com dióxido de cloro

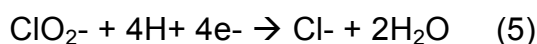
O dióxido de cloro é reduzido em meio ácido e tem-se a seguinte reação principal



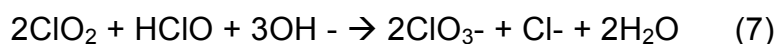
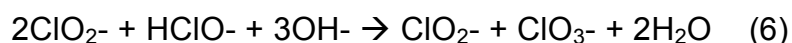
Em meio alcalino



A reação em meio alcalino contribui com apenas um equivalente de oxidação, formando o íon clorito. A solução deve ser acidulada para desenvolver ação oxidante



Esta reação ilustra o poder oxidante do clorito, aumentando a probabilidade de degradar as cadeias de carboidratos. Em meio neutro ou alcalino há a formação de clorato e cloreto



A quantidade de dióxido depende do tipo de madeira, do número Kappa e se há no processo um segundo estágio de dióxido (reduz em até um terço o consumo neste estágio). O pH deve ser extremamente baixo para não ocorrer a formação de clorato e clorito, já descrito anteriormente. A consistência é o suficiente para aproveitar o vapor, ter maior eficiência de mistura e na difusão do dióxido de cloro nas fibras (solubilidade em água é baixa).

A massa passa pela 2ª prensa de lavagem. Nesta prensa, a água residual escorre para o tanque TF200 e parte deste volume é reaproveitado para corrigir a consistência na saída no reator D₀ e o restante passa por um filtro, onde tenta recuperar fibra ainda presente neste líquido antes de descartar nos efluentes.

Após a prensa, a pasta passa por um rolo de diluição, onde são dosados hidróxido de sódio (recuperar o pH alcalino), talco (evitar aglomeração de micro pites) e peróxido de hidrogênio. No próximo misturador é adicionado oxigênio antes de ir à torre P₀.

2.5.5. Extração alcalina em presença de peróxido de hidrogênio

A extração alcalina visa remover os componentes coloridos da pasta celulósica parcialmente branqueada, solubilizando-os em álcalis após o tratamento oxidante. Neste estágio consegue-se uma substancial remoção da lignina clorada e oxidada, elevando o grau de alvura.

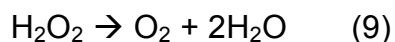
A ação do peróxido de hidrogênio é mais discreta na deslignificação do que a do oxigênio, mas tem como principal função alcançar uma pasta de alvura final mais elevada e reduzir a quantidade de dióxido de cloro do estágio final.

O peróxido reage com o íon hidroxila, formando o ânion perhidroxila.

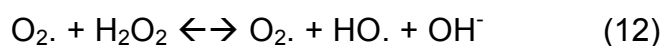
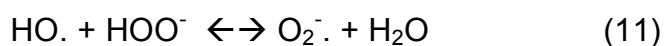
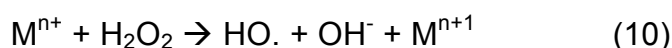


O ânion é fortemente nucleófilo, sendo responsável pela maior parte da elevação do grau de alvura. O peróxido também pode se decompor em oxigênio, no qual é

um ótimo eletrófilo e reage com a lignina (já discutido na deslignificação por oxigênio).



O peróxido pode ser consumido pela reação de branqueamento como pela decomposição. Metais de transição (cobre, manganês, ferro, cálcio, sílica) induzem à essa decomposição.



O radical hidroxila é um forte oxidante, acredita-se que seja o maior responsável pela deslignificação nas reações com grupos fenólicos. Porém este radical também degrada carboidratos, portanto é importante controlar a quantidade de metais de transição, pH e temperatura para ter um balanço entre a redução e a deslignificação.

A formação do íon perhidroxila é controlada pela carga química e a decomposição pela mínima concentração de íons metais de transição, para isso usa-se estabilizadores seqüestrantes de metal, tais como sais de magnésio e/ou silicatos.

A quantidade de soda é em torno de 10,10 kg/t_{sa}, considerada baixa em relação a outras seqüências de branqueamento, devido ao estágio anterior de dióxido de cloro (extração da lignina facilitada pelo complexo cloro-lignina). A carga inicial do álcali é proporcional à lignina residual e quanto maior a consistência, menor é a quantidade de soda residual requerida para manter o pH e maior a alvura de saída, pois a taxa de reação depende fortemente da concentração de peróxido na solução.

Após o reator P_o, a massa passa pela mesma seqüência do estágio anterior (prensa, rolo de diluição e misturador), apenas alterando a saída da água residual

da 3ª prensa, que vai para um tanque de filtrado e parte deste volume vai para trocadores de calor, enquanto o restante passa por um segundo filtro.

No misturador é dosado dióxido de cloro para o último estágio. No reator D₁ acontece o mesmo processo já descrito no estágio D₀,

Após este estágio, a massa passa por mais uma lavagem numa 4ª prensa, que prossegue no 4º rolo de diluição, onde é dosado NaOH para corrigir o pH, antes de ser estocado no TAD II.

O branqueamento atualmente produz em torno de 70 toneladas de massa branqueada seca ao ar em cada hora. Porém esta produção depende muito da qualidade da polpa que sai da central de lavagem, podendo elevar o tempo de retenção nas torres e, conseqüentemente, reduzindo sua produção.

A massa estocada no TAD II passa para os tanques TAC I e II, antes de serem enviadas às máquinas de papel ou serem extraídas por desaguamento (rauma) ou por secagem (*flash dryer*).

Os ácidos hexenurônicos, objetivo de nossos estudos, não são desejáveis nos processos de branqueamento. Além de consumirem os reagentes químicos, aumentam a capacidade de quelar metais (reversão de alvura). Esses impactos serão estudados mais detalhadamente nos próximos tópicos.

3. Revisão da literatura

3.1. Descrição química do ácido hexenurônico

Esse item é baseado no artigo de Jiang et al. (1999) para explicar as características químicas da ácido hexenurônico.

A unidade ácida 4-O-metilglucurônico, ou ácido 2-O-(4-metil- α -D-glucopiranosilurônico), foi encontrado como principal constituinte na xilana para ambas espécies de madeira (*hardwood* e *softwood*). Isso proporcionou o foco nas pesquisas em relação à degradação alcalina destes constituintes.

Clayton (1963) especulou corretamente que o ácido 4-O-metilglucurônico era convertido em ácido hexenurônico pela eliminação do grupo 4-O-metoxil, depois de perder um átomo de hidrogênio ligado à posição 5 ácido glucurônico residual (Figura 13). A primeira evidência que baseou as especulações de Clayton foi descrito por Johansson e Samuelson (1977).

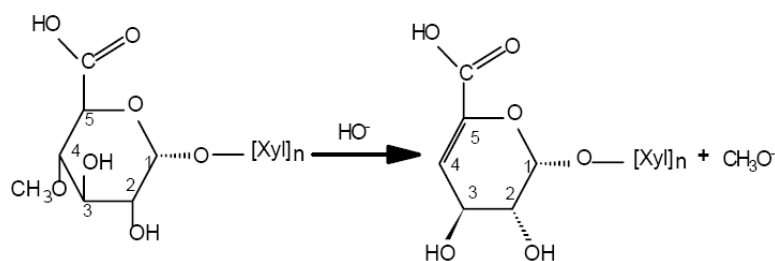


Figura 13 – Conversão de 4-O-metilglucuronoxilana em hexenuroxilana durante a polpação Kraft sugerida por Clayton em 1962

Nos anos seguintes, o interesse pela hemicelulose durante a polpação e branqueamento não foi aprofundado, como citado pelo Vuorinen (1995), já que o foco das pesquisas realizadas era na química da lignina. Logo, apenas recentemente, utilizando espectroscopia NMR se tornou possível a identificação de hexenuronoxilana durante a polpação alcalina.

3.1.1. Reações durante cozimento e branqueamento

Os ácidos hexenurônicos são compostos que contêm enol-éter ou grupos de ácido carboxílico insaturados. Isso influencia diretamente a estabilidade e reatividade do HexA. Em condições moderadas, os grupos de ácido carboxílico insaturados são inertes. No entanto, Vollhart e Schore (1994) ressaltam que ácidos hexenurônicos são alvos de ataques nucleofílicos e eletrofílicos.

Em condições de forte alcalinidade e alta temperatura, Johansson e Samuelson (1977) observou que HexA se decompõem vagarosamente. Um exemplo destacado por Jiang; Lierop e Berry (1999) é a reação de decomposição do dímero, hexenuronoxilose, em 1 mol/L de NaOH e 150°C. A taxa de reação constante é de $0,52\text{h}^{-1}$.

Por causa da instabilidade do enol-éter em meio ácido, este grupo também é instável neste meio. Lindberg; Lönngren e Thompson (1973) sugeriram que a hidrólise de HexA em meio levemente ácido produz derivados de furanos. Esses compostos foram identificados posteriormente, segundo Maréchal (1993) e Gellerstedt; Prand e Lindfors (1994). Uma proposta de um caminho reativo para a degradação ácida dos grupos de ácido hexenurônico ligados à xilana foi proposto por Teleman et al. (1996). A figura 14 mostra essa proposição de vias de degradação.

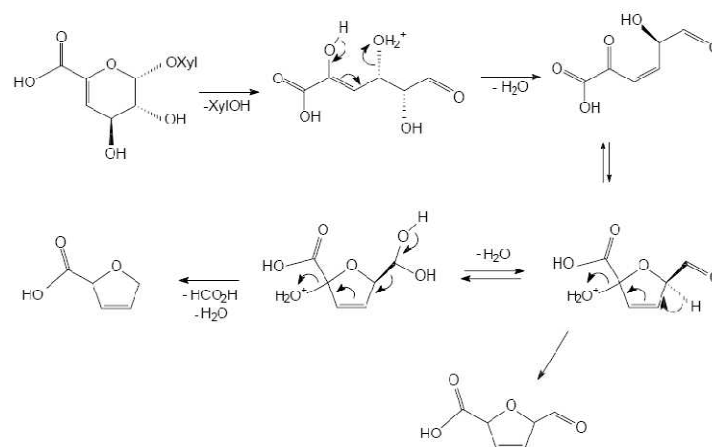


Figura 14 – vias de degradação de HexA

A degradação ácida é fortemente relacionada pela temperatura e pH do meio. Shimizu (1981) mostra comparações entre dados cinéticos para a hidrólise hexenuronoxilose e 4-O-metilglucuronoxilose em 0,5 mol/L de ácido sulfúrico, variando a temperatura. A tabela 1 mostra os valores obtidos. Por causa das duplas ligações nos carbonos de posição 4 e 5, hexenuronoxilose degrada 70 vezes mais rápido que o outro composto orgânico. Quando se aumenta a temperatura até 100°C, a taxa da reação aumenta cerca de nove vezes, se comparado com os dados de 80°C.

Tabela 1: taxa de degradação ácida em 0,5 mol /L de ácido sulfúrico

	Taxa de degradação ácida x 100, h ⁻¹		
	80°C	90°C	100°C
4-O -metilglucuronoxilose	0,43	1,58	4,57
Hexenuronoxilose	35,6	91,8	311

Vuorinen et al. (1996) mostrou o efeito da temperatura sobre a taxa de degradação dos grupos de ácido hexenurônicos de polpas vindas de madeiras *softwood*, *hardwood* e compostos hexenuronoxilose-oligossacarídeos isolados na temperatura constante de 95°C. As curvas podem ser vistas na figura 15.

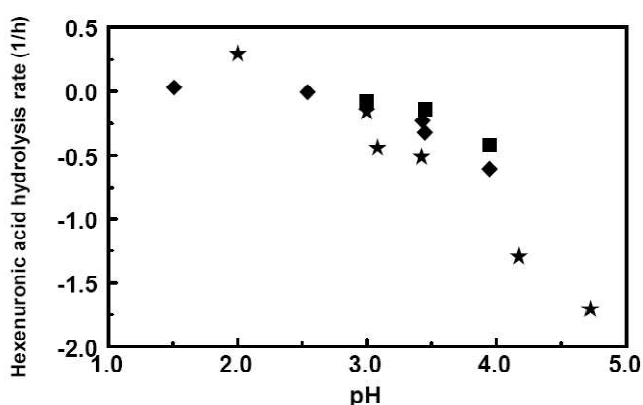


Figura 15 – influência da degradação do HexA em função do pH e temperatura

3.1.2. Formação e degradação durante polpação Kraft

Buchert et al. (1995, 1996) e Tenkanen et al. (1995) mostraram que a quantidade de hexenurônicos formado durante o cozimento Kraft, aumenta rapidamente durante a elevação de temperatura e conforme o cozimento prossegue em 170°C, o nível de HexA decresce. A curva pode ser analisada na figura 16.

Ross e Thompson (1965) mostram que as perdas de metoxil em 4-O-metilglucuronoxilana em 1,55 mol/L de NaOH está em função da temperatura. Em temperaturas abaixo de 130°C, não há aparente formação de quantidades significativas de hexenuronoxilana, como é mostrado pela limitada perda de metoxil, como nota-se na figura 16. De forma análoga, Thompson; Kaustinen e Ross (1963) mostra que a formação de hexenuronoxilana é pequena com pH 8. Resumindo, aumentando a temperatura e o álcali ativo, aumenta-se a perda de metoxil e a formação de hexenuronoxilana.

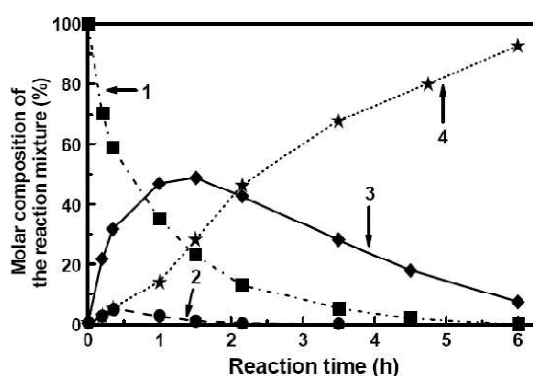


Figura 16 - quantidade de hexenurônicos em função do tempo de reação

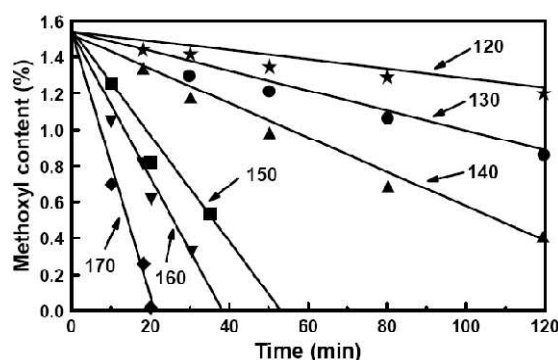


Figura 17 - perda de metoxil em função da temperatura e tempo

A xilana é reconhecidamente mais estável em degradação alcalina do que a glucomannan (semelhante quimicamente com celulose) e hidrocélulose (tratamento prolongado de celulose com ácido diluído, de baixo grau de polimerização) devido possivelmente a presença de grupos ácidos de 4-O-metilglucurônico. Esses grupos evitam a degradação das cadeias de xilanas num meio com temperatura abaixo de 100°C, mas não oferecem proteção em temperaturas mais elevadas, pois estes grupos se decompõem, resultado da isomerização, segundo Johansson e Samuelson (1977) e Rydholm (1965).

Jiang; Lierop e Berry (1999) supõe então que a conversão dos grupos de ácido 4-O-metilglucurônico para HexA em temperaturas acima de 120°C e a alta estabilidade do hexA em meio alcalino propiciam a proteção das cadeias de xilanas (esquema A). Isto leva a idéia de que haverá perdas no rendimento se o ácido hexenurônico for removido antes da celulose entrar no estágio alcalino sob severas condições.

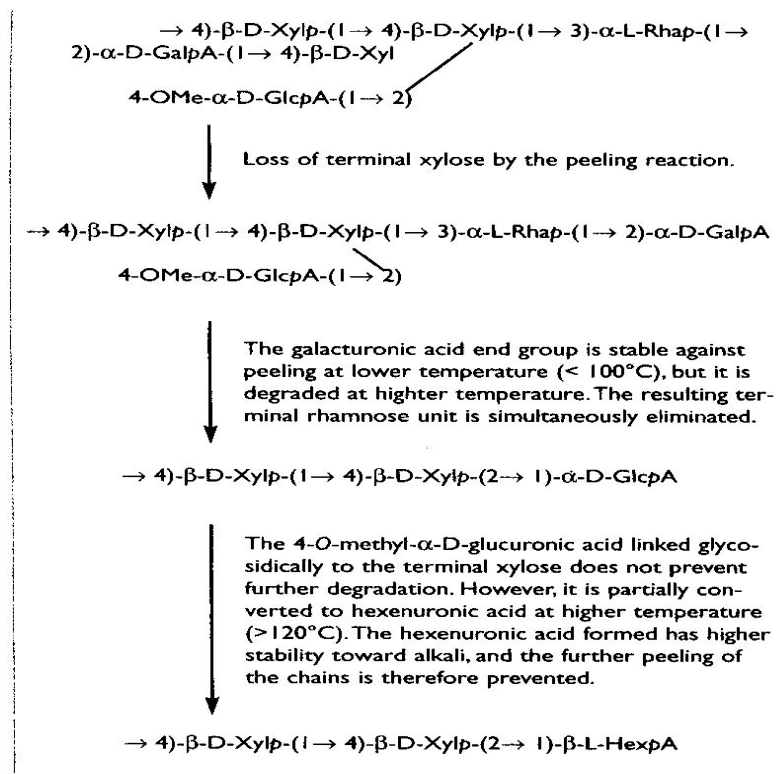


Figura 18: mecanismo que justifica a proteção das cadeias de xilana durante a polpação Kraft

3.2. Impactos qualitativos no branqueamento pelo ácido hexenurônico

Teleman et al. (1996) mostrou que os ácidos hexenurônicos não são reativos no branqueamento alcalino com oxigênio e peróxido de hidrogênio, pois há presença de HexA na fração dissolvida de xilana durante o branqueamento do peróxido, confirmando a estabilidade destes ácidos durante estes dois estágios. Contudo eles são degradados pelo dióxido de cloro e o ozônio, que são reagentes de branqueamento eletrofílicos, sendo os HexA tão reativos quanto a lignina com estes reagentes de branqueamento, como foi descrito pelo Vuorinen et al. (1996).

A degradação dos HexA pelo dióxido de cloro minimiza sua contribuição ao teor de organoclorados (AOX) na polpa branqueada. Os principais produtos desta degradação são ácidos dicarboxílicos clorados e não-clorados, sendo os principais os ácidos tetrárico, pentárico, 2-cloro-2-deoxipentárico e o 3-deoxi 3,3-dicloro-2-oxoherárico. A soma destes compostos correspondem à quantidade de HexA consumida durante a reação com o dióxido de cloro, e a intensidade de formação é fortemente influenciada pelo pH do meio reacional.

Os grupos de HexA estão presentes em polpas *Kraft* de fibra curta em quantidades suficientemente altas para consumir uma quantidade considerável de dióxido de cloro. Jiang et al. (2000) estimou que os HexA seriam responsáveis pelo consumo de 11 mmol ClO_2 / 100 g de polpa *Kraft* convencional de bétula, ou aproximadamente 7.5 kg de dióxido consumido por tonelada de polpa.

Vuorinem et al. (1996) mostrou que a adição de uma hidrólise ácida antes da sequência de branqueamento ODED resultou numa economia de 18 kg por tonelada de cloro ativo para produzir uma polpa de bétula com alvura final de 88% ISO, uma economia média de dois equivalentes de dióxido de cloro para cada equivalente de HexA removido. Em outro estudo, realizado por Buchert et al. (1995), estimou que a hidrólise ácida para remoção dos HexA na polpa *Kraft* de fibra curta resultou em redução de consumo de 6,8 kg de ClO_2 por tonelada de polpa.

Um tratamento para a remoção de ácido hexenurônico não traria apenas redução no consumo de químicos, mas um tratamento ácido em altas temperaturas também

pode trazer uma redução significativa nos níveis de metais de transição, devido a ligação dos HexA com íons metálicos na polpa *Kraft*, reduzindo o risco de reversão de alvura.

Segundo Silva; Munteer e Colodette (2001), uma parte significativa de metais alcalinos terrosos, como cálcio e magnésio, são removidos da polpa durante o estágio ácido. Outro benefício ao processo evidenciado pelo mesmo autor, é o não consumo significativo de dióxido de cloro pelo filtrado de um estágio ácido para a remoção do HexA. Esta constatação confirma a não necessidade de uma etapa de lavagem entre este estágio ácido e o reator de dióxido.

Há impactos que um tratamento para a remoção de HexA traria e que mereceria uma maior atenção durante o processo, como a interferência negativa da remoção dos metais nos estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio (mostrado na descrição do branqueamento) pois, segundo Silva, Munteer e Colodette (2001), tornaria mais difícil a recirculação de filtrados dentro da planta de branqueamento.

Devenyns e Chauveheid (1997) propuseram uma estratégia de instalar uma etapa de neutralização logo após o estágio ácido para a redeposição destes íons e a remoção seletiva destes metais de transição seria realizada por um estágio de quelação. Outra alternativa, já realizada em uma fábrica na Finlândia, é utilizar parte do filtrado do estágio ácido para diluir a polpa na saída da prensa lavadora após a pré-O₂ (mesa II no caso da fábrica de Suzano), e o excesso é enviado para o sistema de tratamento de efluentes. Relata-se que o baixo peso molecular dos compostos orgânicos desse filtrado facilita o seu tratamento com significativa redução na DQO.

Outro impacto no processo é uma possível perda de rendimento ao se utilizar condições inapropriadas do estágio ácido, pois Silva, Munteer e Colodette (2001) descreve que os HexA protegem contra o descascamento alcalino em condições severas, mais precisamente em temperaturas maiores do que 120 °C. Porém, também foi destacado pelo autor, a importância da hidrólise seletiva dos HexA para a preservação do rendimento global de um branqueamento ECF com a sequencia DED ou DEDED de polpa de fibra curta ou longa. Essa melhora no rendimento

global foi observada pelo Uchida et al. (1999) quando sugeriu que a hidrólise ácida aumenta o conteúdo de grupos fenólicos da lignina residual presente na polpa,

3.3. Contribuição dos ácidos hexenurônicos à qualidade da polpa

3.3.1. Número Kappa

Os HexA contribuem significativamente aos valores de número Kappa nas condições desse teste, principalmente para polpa de fibra curta, devido as cadeias de xilanas reagirem com o permanganato de potássio juntamente com a lignina.

A contribuição dos HexA para o valor do número Kappa é maior em polpa de fibra curta (até 7 unidades) do que em polpa de fibra longa (até 3 unidades), segundo Vuorinen et al. (1996). Chakar et al. (2000) mostrou que os HexA são responsáveis por cerca de 22 a 53% do valor do número Kappa em polpas convencionais de fibra curta. Essa contribuição dos HexA no número Kappa pode ser expressa com número Kappa equivalente.

3.3.2. Viscosidade

O uso de um estágio ácido brando é favorecido pela sua seletividade. Vuorinen et al. (1996) sugere que essa unidade, independente de ser instalado antes ou após a deslignificação com oxigênio, pode ser adicionado ao processo sem grandes prejuízos para o rendimento e viscosidade, tanto para madeiras de fibra longa como curta.

Ratnieks et al. (2000) mostrou que um estágio ácido após a pré-deslignificação com oxigênio de polpa Kraft de eucalipto leva à redução de 20 dm³/ kg de viscosidade para cada unidade de número Kappa reduzida, mostrando a alta seletividade no processo de acidificação.

3.3.3. Resistências físico-mecânicas

A utilização do estágio ácido leva a uma redução da flexibilidade das fibras, devido ao menor desenvolvimento da densidade com o tempo de refino, segundo Vuorinen et al. (1996). Porém, de acordo com Vuorinen et al. (1996), o índice de tração não foi alterado pelo estágio ácido, o que significa que não houve nenhuma mudança na força de entrelaçamento entre fibras. A redução da viscosidade leva a uma ligeira queda no índice de rasgo. Isso poder ser explicado pela menor viscosidade das polpas tratadas pela acidificação.

Sitala et al. (1998) mostrou que uma polpa branqueada após um estágio industrial de acidificação apresentou índice de rasgo 6% abaixo de uma polpa que não sofreu o processo de hidrólise ácida, quando comparadas como o mesmo índice de tração igual a 50N.m/g. A diferença nesse parâmetro, segundo Sitala et al. (1998), é relacionada à hidrólise parcial dos carboidratos.

Ratnieks et al. (1997) salienta que a inclusão de uma unidade acidificação pode inserir um aumento de 10% na resistência a tração da polpa a 30°SR de polpa *kraft* branqueada de eucalipto.

3.3.4. Reversão de alvura

Os HexA com a estrutura contendo ligações duplas conjugadas, possuem efeito significativo a reversão de alvura de polpas *Kraft*, segundo Buchert et al. (1997). Jiang et al. (2000) explica que o tratamento ácido melhora a estabilidade da alvura, pois a dupla ligação conjugada é eliminada e os metais complexados com os HexA são removidos. Isto é mostrado por Ratnieks et al. (2000) que a instalação de um estágio ácido na polpa Kraft de eucalipto reduziu o número de cor posterior de 0,35 para 0,25.auxiliando o branqueamento com dióxido de cloro.

4. Métodos analíticos para determinação do ácido hexenurônico

Há diversos métodos para quantificar o ácido hexenurônico, tais como descrito pelo Tenkanen et al. (1999):

- Método baseado em dióxido de carbono, porém não é eficiente para este fim, pois neste procedimento é realizada uma hidrólise ácida e o ácido hexenurônico é instável neste meio.
- Titulações: não funcionam como método singular, pois determina a quantidade de todo o grupo ácido.
- Absorção UV: o grupo ácido hexenurônico absorve fortemente na faixa entre 220 e 240 nm, porém aplicado ao processo Kraft, há outros constituintes como a lignina que podem interferir.

Dentro do método da absorção, foram utilizados procedimentos para maior eficiência, tais como:

- Método HUT baseado na seletividade da hidrólise ácida do grupo ácido hexenurônico para derivados de furanos. Após a hidrólise, a absorção UV é medida na faixa 245 e/ou 285 nm para os derivados de furanos liberados na hidrolização. Porém, uma fração de residual da lignina pode ter uma absorção de UV dentro desta faixa.
- Método em que se reage o hexenuronoxilose com o ácido tiobarbitúrico para produzir um produto rosa que tem uma absorção máxima de UV na faixa em 550 nm. Este conceito foi adotado por Gellerstedt e Li para o desenvolvimento de um método; uma degradação química para quantificar o ácido hexenurônico. Nesta técnica, tratamentos seguidos com acetato de mercúrio, periodato e ácido tiobarbitúrico são seguidos de separação por cromatografia e análise espectroscópica UV.

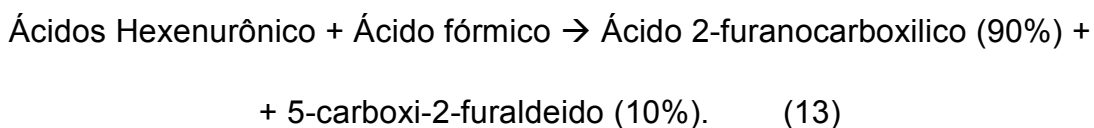
- NMR espectroscopia: método melhor estabelecido para medir hexenuronoxilana. A primeira evidência para suportar a ocorrência de ácidos hexenurônicos durante o processamento Kraft é a obtenção de ^1H NMR e espectroscopia de massa. Frações de ácidos hexenurônicos têm sinais característicos para H-4, C-4 e C-5. Este método tem sido a principal ferramenta para estudar a conformação dos derivados de ácido hexenurônico.

Existem outros métodos analíticos, como os combinados com hidrólise enzimática (método VTT), descrita pelo Tenkanen et al. (1999), e a hidrólise da polpa por solução de cloreto de mercúrio e acetato de sódio seguida por análise espectrofotométrica, descrita pelo Chai, Zhu e Li (2001). O primeiro método é realizada uma mistura de enzimas garantindo níveis suficientes de diferentes celuloses e hemiceluloses para a hidrólise total de polissacarídeos da polpa. Com esta amostra já hidrolisada por essas enzimas celulolíticas e hemicelulolíticas, usa-se cromatografia de troca iônica, acoplado com detecção amperométrica. Porém este método necessita de um longo tempo para a total hidrólise dos carboidratos da polpa (entre 24 e 48 horas), sendo necessários padrões confiáveis.

O segundo método é baseado na hidrólise seletiva do ácido hexenurônico de uma amostra na solução de acetato de mercúrio e tem como reagentes para a hidrólise da polpa, o cloreto de sódio e cloreto de mercúrio. Com as condições apropriadas de concentração do agente da hidrólise e temperatura da solução, a hidrólise ocorre em menos de 30 minutos. Utilizando dois comprimentos (260 e 290 nm) de um espectrofotômetro é possível determinar diretamente o teor de ácido hexenurônico de forma rápida e simples e sem requerer uma grande quantidade de amostra (10 mL). Apesar de amenizar, devido o uso de dois comprimentos no espectrofotômetro, ainda pode ter interferência espectral de lignina presente na amostra.

Na Suzano Papel e Celulose, é usado um procedimento para determinação de ácido hexenurônico baseado na metodologia da Universidade Federal de Viçosa e o descrito pelo Tenkanen et al. (1999).

A hidrólise ácida dos ácidos hexenurônicos, em que são convertidos em furanos (ácido 2-furóico), segue a seguinte equação:



Nota-se na equação, que a hidrólise desse ácido produz uma relação de 9:1 (Ácido 2-furanocarboxílico: 5-carboxi-2-furaldeído). Sabendo ainda que os furanos possuem uma alta absorção em 245 nm na região UV do espectro, é realizado análise por meio de espectrometria de ultra-violeta (UV). Os ácidos 2-furóicos são determinados e, utilizando a proporção da reação, determina-se a concentração de ácidos hexenurônico.

O padrão operacional se inicia com a preparação do ácido fórmico na concentração 0,01 N e a solução padrão de ácido 2-furóico na concentração de 100 mg/L. Em seguida é construída uma curva de calibração com as absorbâncias adquiridas no comprimento 245 nm com a solução padrão de ácido 2-furóico 100 mg/L, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: tabela para a construção da curva de calibração

Alíquota do padrão de 100 mg/L (mL)	Concentração do padrão (mg/L)	Massa do padrão de ácido 2 furóico (mmol)
1,0	1,0	0,0089
2,5	2,5	0,0223
5,0	5,0	0,0446
10,0	10,0	0,0892
15,0	15,0	0,1338
20,0	20,0	0,1784

Com os reagentes já preparados e a curva de calibração já construída, transfere-se a amostra coletada no processo para um funil de buckner com kitassato, lava-se

com água desmineralizada na proporção de 3 L de água para cada 100 gramas de polpa seca.

Pesa-se aproximadamente 0,3 g de amostra absolutamente seca (caso seja acabado, picar de modo que torne fácil sua desintegração) e adiciona-se 80 mL de ácido fórmico. Esta solução é deixada no agitador por aproximadamente 3 horas até total desintegração.

As amostras são colocadas em uma autoclave e ajusta-se a temperatura para a posição “máxima” e pressão em 1 kgf/cm². Atingida esta pressão, ajusta-se a temperatura na posição “média” e mantém-se a amostra sob esta pressão durante 60 minutos.

Decorrido este tempo, filtra-se as amostras no sistema milipori utilizando membrana de 0,45 µm e, com água deionizada e todo o conteúdo da amostra é transferido para este sistema. Transfere-se este filtrado para um balão volumétrico de 250 mL, lava-se o frasco kitassato com água deionizada e completa-se o volume do balão com água deionizada. Esta solução é transferida para os frascos de esterilização e, por fim, realiza-se a leitura logo depois de terminar a filtração de todas as amostras.

Prepara-se uma solução em “branco” com 80mL da solução de ácido fórmico e completa-se para 250mL com água deionizada. Utilizando esta solução em “branco”, ajusta-se o aparelho em ZERO de absorbância no comprimento de onda de 245 nm. Com a leitura do filtrado em 245 nm, calcular com a seguinte fórmula:

$$HexA \left(\frac{\mu mol}{g} \right) = \frac{(L \pm b) * a * 250}{PA} \quad (14)$$

onde:

L = Absorbância da amostra no espectrofotômetro.

b = Coeficiente linear da curva de calibração.

a = Coeficiente angular da curva de calibração.

250 = Volume do balão.

PA = Peso da amostra analisada, expresso em g.

É um método extremamente simples de ser realizado, pois a hidrólise do ácido hexenurônico pelo ácido fórmico é fácil e é possível ser feito em apenas um dia, requerendo apenas alta temperatura. Porém pode ter interferências de outros componentes em amostras com baixas concentrações de ácido hexenurônico (<1mmol/Kg), diminuindo a precisão da análise. Porém se houver necessidade de diminuir esta interferência, retira-se a lignina residual por meio de uma coluna cromatográfica, para a mesma não interferir na quantificação.

Na tabela 3,, temos os teores de ácidos hexenurônico (mmol/kg) e as respectivas alvuras de cada amostra no ano de 2007, quando ainda havia a linha de acidificação no branqueamento. O próximo passo é obter amostras atuais e fazer a análise comparativa.

Tabela 3: teores e alvura das amostras de polpa

Análise de Ácido Hexenurônico					
					Data:06/08/2007
Data	Horário	Ponto de Amostragem	Amostra	Ác. Hexenurônico (mmol/kg)	Alvura (%ISO)
06/07/07	6:00	Saída TAC 2	1	4,62	90,2
				4,45	
			Média	4,54	
06/07/07	6:00	Saída TAC 1	2	4,65	90,6
				4,55	
			Média	4,60	
01/07/07	22:00	Saída TAD 2	3	4,81	89,2
				4,83	
			Média	4,82	
02/07/07	14:00	Saída TAD 2	4	4,86	89,1
				4,60	
			Média	4,73	
03/07/07	14:00	Saída TAD 2	5	4,89	89,6
				4,93	
			Média	4,91	
04/07/07	6:00	Saída TAD 2	6	5,36	88,8
				5,35	
			Média	5,36	
05/07/07	14:00	Saída TAD 2	7	4,54	90,3
				4,33	
			Média	4,44	
06/07/07	2:00	Saída Mesa 2	8	42,32	55,0
				41,85	
			Média	42,09	
04/07/07	2:00	Saída Mesa 2	9	43,11	50,8
				43,58	
			Média	43,35	
02/07/07	10:00	Saída Mesa 2	10	45,88	51,1
				45,35	
			Média	45,62	
03/07/07	14:00	Saída Mesa 2	11	30,47	47,7
				30,77	
			Média	30,62	
01/07/07	18:00	Saída Mesa 2	12	47,42	45,5
				47,09	
			Média	47,26	

5. Coleta e tratamento de dados

Para a execução do modelo de acidificação foi coletado dados das quatro principais áreas que englobam a linha de fibras: digestores kamyrr e batch, central de lavagem e branqueamento. Com estes dados, foi realizado o balanço de massa de cada área, visando comparar e fornecer suporte de dados ao simulador.

5.1. Balanços de massa

5.1.1. Kamyrr

A coleta de dados para auxiliar a simulação é demonstrado pela figura 19, com todas as entradas e saídas do digestor kamyrr.

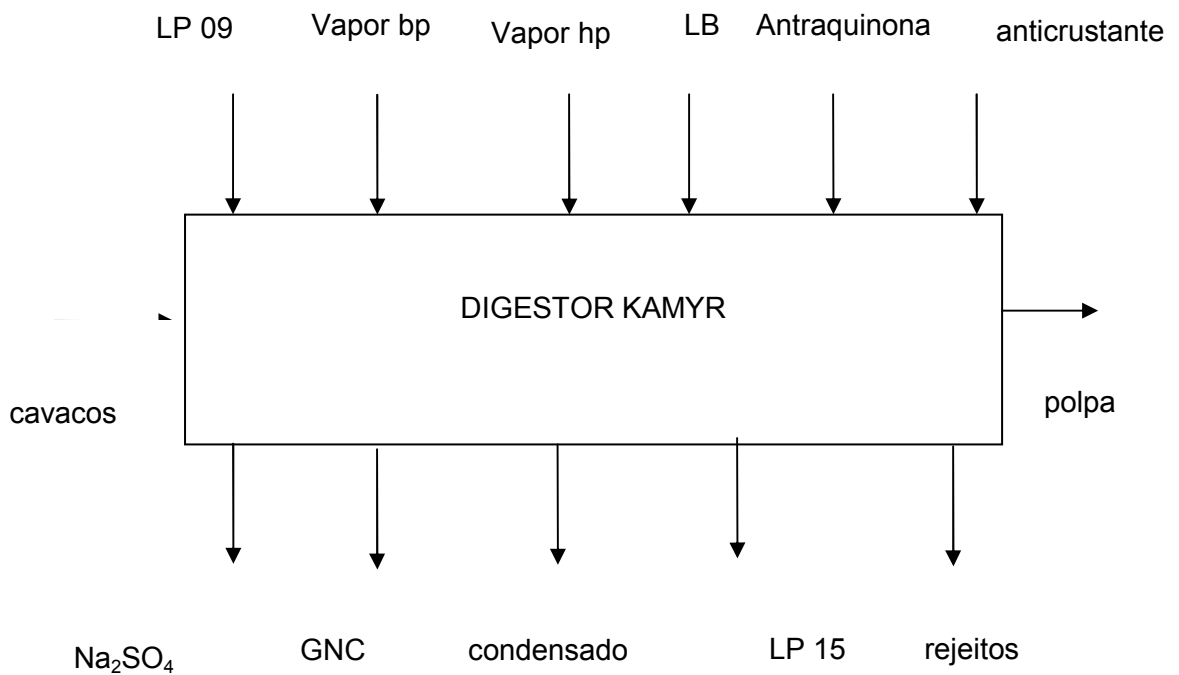


Figura 19: esquema de fluxos de entrada e saída do Kamyrr

Para averiguar a coerência destes valores, foi realizado um balanço mássico do componente fibra, sendo assim, resumidos aos seguintes fluxos de entrada e saída mostrado na tabela 4.

Tabela 4: fluxos de entrada e saída do Kamyr

Entrada	
LP 09% - licor de selagem M5	131 L/min
LP 15% - licor da linha de LB	819 L/min
LP 09% - lavagem hi-heat	3995 L/min
Cavacos alimentados pela M2	11593,4 L/min
Saída	
LP 15% - extração	2296 L/min
LP 15% - extração secundária	1083 L/min
Polpa – descarga	8110 L/min

Para o cálculo, foram adotados os seguintes dados da tabela 5.

Tabela 5: dados dos fluxos do Kamyr

Densidade de água	1,00 kg/L
Densidade de cavacos	0,142 kg/L
Umidade de cavacos	32%
Consistência da polpa	11%
Consistência da LP 15%	23,3%
Densidade da LP 15%	1,08 kg/L
Consistência da LP 09%	9 %

Densidade da LP 09%

1,05 kg/L

A partir da tabela 5, converte-se o volume em massa e realizamos a soma de entrada e saída, tendo os seguintes resultados:

$$\text{entrada} = \text{massa cavaco seco} + \text{massa de LP15} + \text{massa de LP09} \quad (15)$$

$$\text{entrada} = (11593,4 * 0,142 * 0,68) + (819 * 1,08 * 0,233) + (3995 * 1,05 * 0,09) \quad (16)$$

$$\text{entrada} = 1715,46 \text{ Kg/min} \quad (17)$$

$$\text{saída} = \text{massa polpa} + \text{massa de fibra de LP15 (extração)} \quad (18)$$

$$\text{saída} = (8110 * 0,11) + (3379 * 1,08 * 0,233) \quad (19)$$

$$\text{saída} = 1742,39 \text{ Kg/min} \quad (20)$$

Logo, há uma diferença de 1,61 toneladas de fibras na entrada e saída por hora.

5.1.2. Digestor Batch

Na figura 20, temos as entradas e saídas dos digestores Batch.

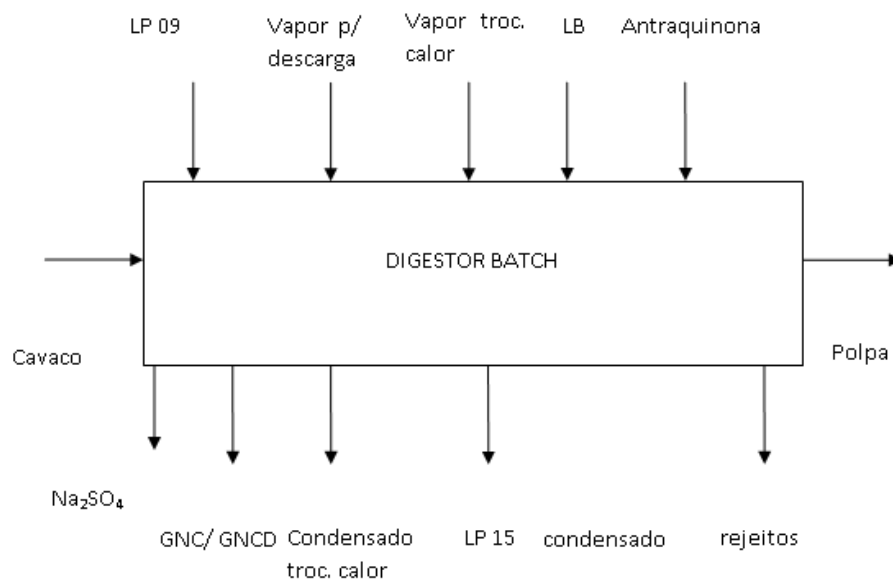


Figura 20: esquema dos fluxos de entrada e saída do digestor batch

Seguindo o mesmo raciocínio do digestor kamy, foca-se no balanço de massa da fibra nos digestores, para isso se obteve os seguintes dados descritos na tabela 6.

Tabela 6: dados dos fluxos do digestor batch

Fluido	Quantidade
Cavacos	28 ton
LP09 (diluição)	0,3 ton
Licor branco + Licor negro (mistura)	30 m ³ LP15/batelada
Polpa	10,0 ton
Rejeitos	0,078 ton (nós de madeira depurados na central)

$$\text{entrada} = \text{cavacos} + \text{LP09} + \text{LP15} \quad (21)$$

$$\text{entrada} = (28 * 0,68) + 0,3 + (30,5 * 1,08 * 0,233) = 28,38 \text{ ton/bat} \quad (22)$$

$$\text{saída} = \text{polpa} + \text{LP09} + \text{LP15} \quad (23)$$

$$\text{saída} = 10 + 0,3 + (65 * 1,08 * 0,233) = 26,65 \text{ ton/bat} \quad (24)$$

Portanto, temos uma diferença de 1,7 ton em cada batelada no nosso balanço.

5.1.3. Central de lavagem

Na figura 21, temos as entradas e saídas da central de lavagem.

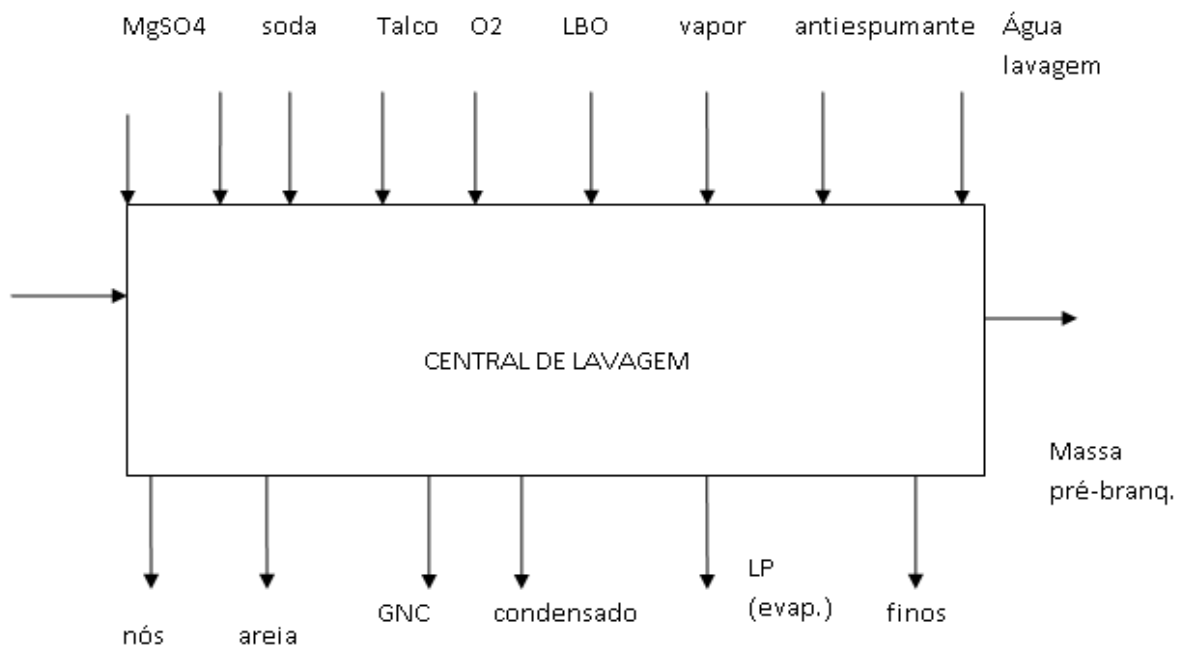


Figura 21: esquema dos fluxos de entrada e saída da c. de lavagem

Seguindo o mesmo raciocínio das áreas anteriores, têm-se na tabela 7 os fluxos das entradas de saídas da central de lavagem.

Tabela 7: fluxos de entrada e saída da central de lavagem

Fluído	Unidade	Fluxo / dosagem
Massa escura Kamyr	m ³ /h	1280,0
Massa escura Batch	m ³ /h	400,0
Água lavagem – 3º estágio mesa II	m ³ /h	620,0
Licor 1º estágio – para evaporação	m ³ /h	360,0
Nós	Ton/mês	1444,5
Palitos	Ton/mês	1656,0
Areia	Ton/mês	4,00

Para converter as variáveis em massa, utilizamos os seguintes dados e hipóteses da tabela 8

Tabela 8: dados dos fluxos da central de lavagem

	Unidade	Valores
Consistência Kamyrr (231AC0001)	%	4,90
Consistência batch (231AC0002)	%	3,90
Consistência água lavagem 3º estagio mesa II	%	1,0
Umidade nós de madeira*	%	52,05
Umidade palitos de madeira*	%	36,40
Teor de sólidos licor 1º estagio mesa I	g/L	13,0
Densidade do licor	g/L	1,00

A massa escura que entra na central se dá pelo seguinte cálculo:

$$\text{massa escura} = \text{fluxo Kamyrr} * \text{consist.} + \text{fluxo Batch} * \text{consist.} \quad (25)$$

$$\text{massa escura} = 1280 * 0,049 + 400 * 0,039 = 78,32 \frac{\text{ton}}{\text{h}} = 70,49 \frac{\text{tsa}}{\text{h}} \quad (26)$$

A água de lavagem (mesa II) e o licor extraído nesta área são direcionados aos evaporadores e têm-se os seguintes cálculos.

$$\text{a. lavagem (mesa II)} = \text{vazão} * \text{densidade} * \text{consistência}$$

$$\text{a. lavagem (mesa II)} = 620 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] * 1 \left[\frac{\text{ton}}{\text{m}^3} \right] * 0,01 = \frac{6,2\text{ton}}{\text{h}} \quad (27)$$

$$\text{licor evap. (mesa I)} = \text{vazão} * \text{teor de sólidos} \quad (28)$$

$$\text{licor evap (mesal)} = \frac{360 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] * 13 \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right] * 1000 \left[\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right]}{10^6 \left[\frac{\text{g}}{\text{ton}} \right]} = \frac{4,68 \text{ton}}{\text{h}} \quad (29)$$

Logo, podemos fechar o balanço de massa da central de lavagem com as seguintes entradas e saídas.

$$\text{entrada} = \text{massa escura} + \text{a. lavagem (mesaII)} \quad (30)$$

$$\text{entrada} = 78,32 + 6,2 = 84,52 \text{ ton/h} \quad (31)$$

$$\text{saída} = \text{massa pré-branq.} + \text{nós} + \text{palitos} + \text{licor (mesa I)} \quad (32)$$

$$\text{saída} = 75,97 + (1444,5 * 0,48/720) + (1656 * 0,636/720) + 4,68 = 83,08 \text{ ton/h} \quad (33)$$

Portanto, temos uma diferença entre entrada e saída de 1,44 toneladas por hora.

5.1.4. Setor de branqueamento

Na figura 22, temos as entradas e saídas do branqueamento.

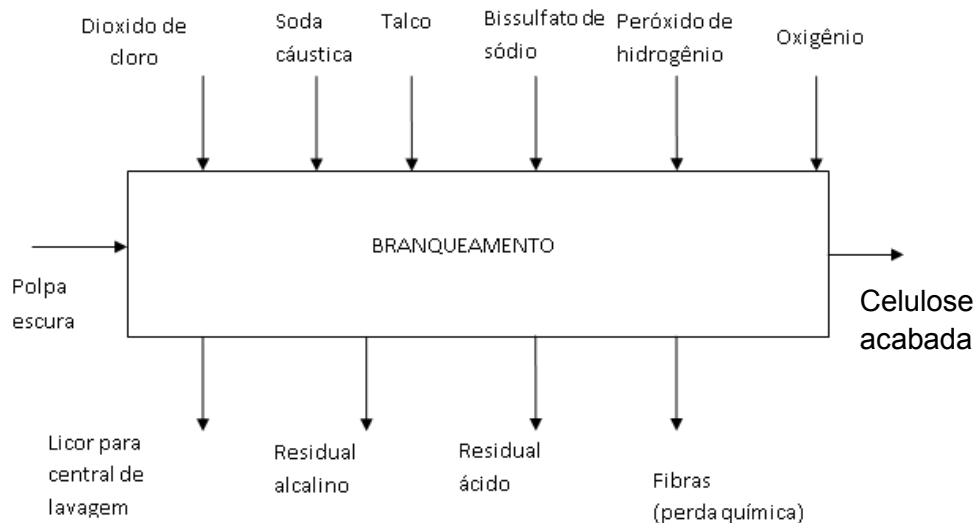


Figura 22: esquemas dos fluxos de entrada e saída do branqueamento

Na tabela 9, seguem as entradas e saídas do branqueamento.

Tabela 9: vazão/dosagem de entradas do branqueamento

Fluído (TAG)	Unidade	Fluxo / dosagem
Fluxo massa escura	m ³ /h	1043,35
Fluxo polpa TAC I	m ³ /h	442,49
Fluxo polpa TAC II	m ³ /h	822,56
Consumo específico de dióxido para o estágio D0	kg/tsa	7,9
Consumo específico de dióxido para o estágio D1	kg/tsa	3,0
Consumo específico de soda cáustica	kg/tsa	2,30
Consumo específico de talco	kg/tsa	392,0
Consumo específico de peróxido de hidrogênio no estágio Po	kg/tsa	945,0
Consumo específico de oxigênio no estágio Po	kg/tsa	85,30
Consumo específico de bissulfato de sódio	kg/tsa	7,50

Segue, na tabela 10, alguns parâmetros de processo para conversão dos dados da tabela anterior em massa e como dados iniciais no simulador.

Tabela 10: parâmetros de processo

	Unidade	Valores
--	----------------	----------------

Consistência entrada do branqueamento	%	4,90
Consistência TAC I	%	4,08
Consistência TAC II	%	4,13
Perda de fibras	%	2
Densidade da polpa	kg/m ³	1000

$$\text{entrada} = \text{fluxo massa escura} * \text{consistência} \quad (34)$$

$$\text{entrada} = \frac{1043,35 * 4,9}{100} = 51,12 \text{ tsa/h} \quad (35)$$

$$\text{saída} = \text{fluxo TAC I} * \text{consistência} + \text{fluxo TAC II} * \text{consistencia} + \text{perda de fibras} \quad (36)$$

$$\text{saída} = \frac{(442,49 * 4,08)}{100} + \frac{822,56 * 4,13}{100} + 1,5 = 53,59 \text{ tsa/h} \quad (37)$$

A diferença entre a entrada e saída de fibra no balanço foi em torno de 2,47 toneladas por hora.

Baseando-se no fato que foi utilizado diversas aproximações e foram captados parâmetros em momentos pontuais, o balanço é satisfatório para o tipo de estudo exigido.

5.2. Simulador WinGEMS

O WinGEMS é um produto da empresa *Metso Automation*, cuja empresa oferece soluções e serviços para automação e gerenciamento de sistemas, e dentro de seus ramos de aplicação industrial, encontra-se a indústria de papel e celulose.

Este software permite a criação de simulações dinâmicas ou estacionárias, através de ferramentas gráficas simples para a construção de modelos. Ele opera no

ambiente Windows e apresenta mais algumas facilidades como integração com a planilha do Microsoft Excel, função de recortar e colar objetos, mostrar mensagens de erros e de alerta, além de permitir ao usuário especificar as unidades de correntes e blocos individuais, ou globais do processo. No geral, o software possui um bom editor gráfico, a maioria dos comandos são intuitivos para os usuários do Windows e possui uma boa velocidade de simulação.

5.3. Simulação

Neste simulador foi criada parte da linha de fibras da fábrica da Suzano da Cia. Suzano Papel e Celulose, especificamente a partir dos reatores de pré-designificação, na central de lavagem, até o tanque de alta densidade TAD II, no final do branqueamento. Isso pode ser visto pelo esquema da figura 23.

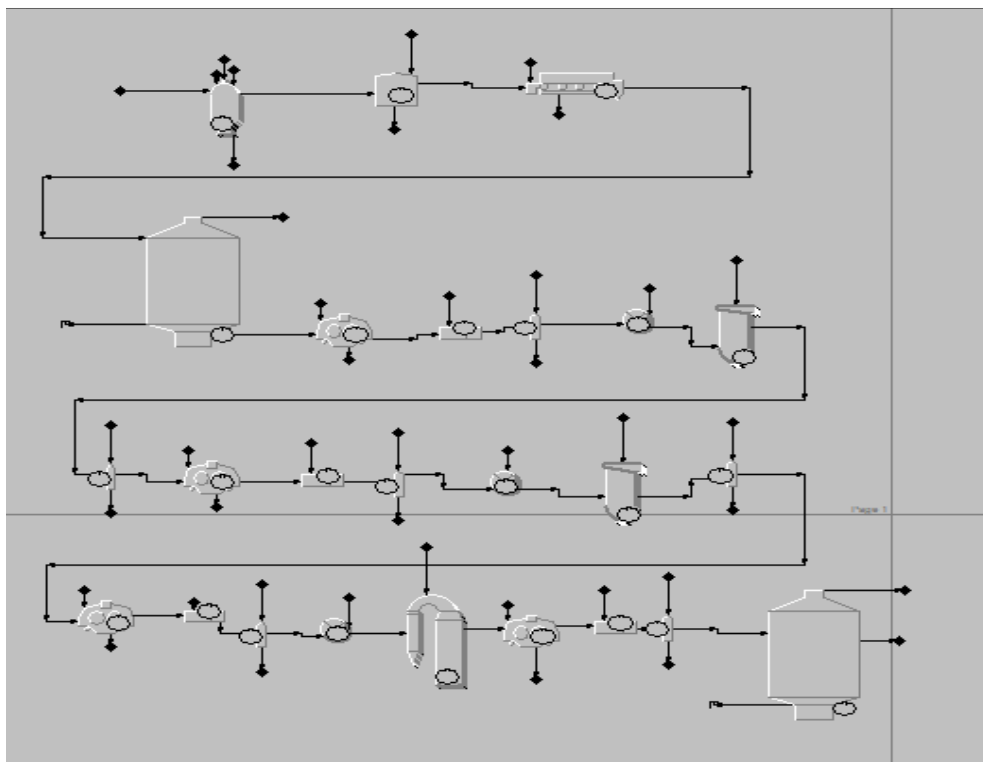


Figura 23: Simulação do setor de branqueamento

Esta linha foi alimentada com dados coletados na Suzano em maio de 2011. Segue a tabela 11 com as principais entradas na central de lavagem, especificamente nos reatores de oxigênio e na mesa de lavagem II, conforme figura 24.

Tabela 11: Dados dos reatores de oxigênio e da mesa de lavagem II

Pré – designificação	
Fluxo de massa	70 ton/h
Temperatura na entrada do reator	105 °C
Consistência no reator I	12 %
Consistência na entrada da mesa II	4,5 %

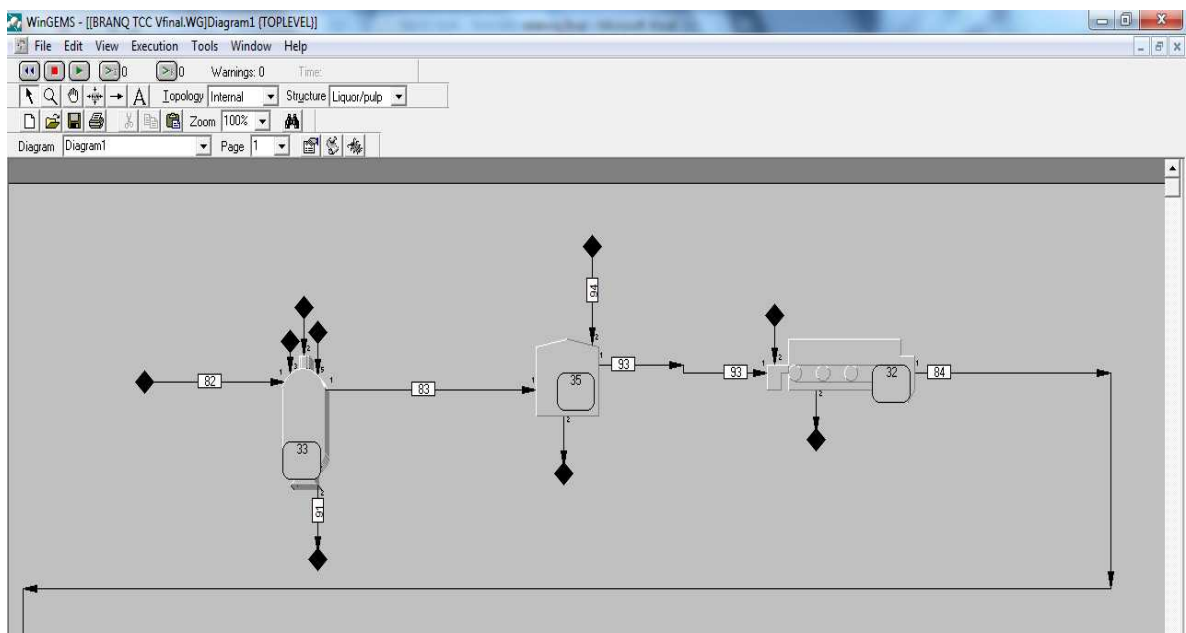


Figura 24: reatores de oxigênio e mesa de lavagem II no simulador

Na tabela 12, são apresentadas as principais entradas na linha de branqueamento, com as operações unitárias identificadas na figura 25.

Tabela 12: dados de entrada da linha de branqueamento

Branqueamento	
Volume do TAD I	3500 m ³
Consistência de entrada das prensas	26%
Fluxo de licor no RD 107	267 m ³ /h
Consistência nas entradas dos reatores Do, PO e D1	10%
Temperatura na entrada dos reatores Do, PO e D1	80°C
Consumo de dióxido de cloro no Do	7,9 kg/ton
Fluxo de licor no RD207	362 m ³ /h
Consumo de oxigênio no estágio PO	5 kg/ton
Fluxo de licor no RD 307	363 m ³ /h
Consumo de soda no estágio PO	5,9 kg/ton
Consumo de soda no estágio PO	10,10 kg/ton
Fluxo de licor no RD 407	394 m ³ /h
Consumo de dióxido de cloro	3 kg/ton
Capacidade do TAD II	5000 m ³

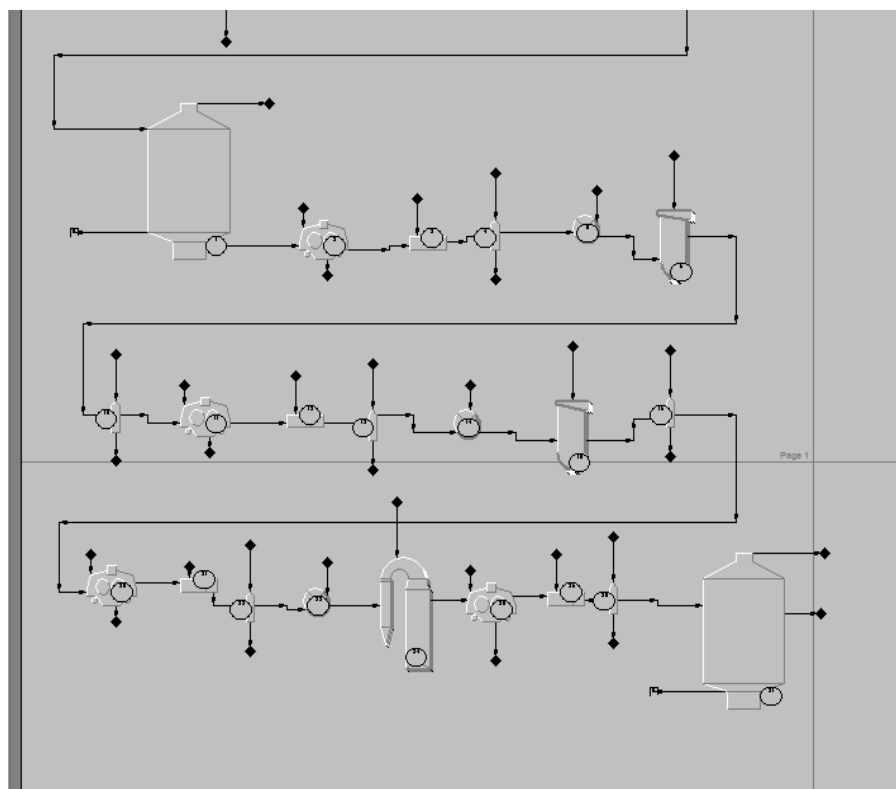


Figura 25: linha de branqueamento após reatores de oxigênio

Após a inserção destes dados, foi iniciada a simulação e obtido uma convergência sem erros. Durante esta convergência apareceram sinais de alerta nos *stand pipes* e nos reatores que identificavam consistência de entrada menor do que os alocados nestas operações.

Entretanto, estas consistências estão próximas do parâmetro alocado e operacionalmente isso pode ocorrer devido a taxa de produção consideravelmente alta (70 toneladas por hora). O próprio simulador desconsiderou estes alertas e continuou a convergência.

No geral, com avaliação das correntes e comparando com os dados reais da fábrica, o simulador obteve temperaturas, consistências e fluxos coerentes e próximos entre eles. O WinGEMS não possui nenhuma correlação entre cozimento, número Kappa, estágio ácido, alvuras ou ácidos hexenurônicos no seu modelo de simulação. Única utilidade aqui foi ilustrar a linha de branqueamento, calcular balanços de massa e temperatura e comparar com os valores coletados da fábrica.

6. Descrição das hipóteses para o desenvolvimento do estágio de acidificação

Ikeda et al (1999) investigou a reação de algumas estruturas na polpa, tais como lignina, complexo lignina-carboidrato (LCC) e ácido hexenurônico quando tratado com ácido sulfúrico. Este estudo também investigou a relativa contribuição da remoção da lignina e do HexA para a redução do número Kappa durante a acidificação. Na figura 26, é mostrada esta relação entre o HexA (reta com o pontos triangulares) e o número kappa.

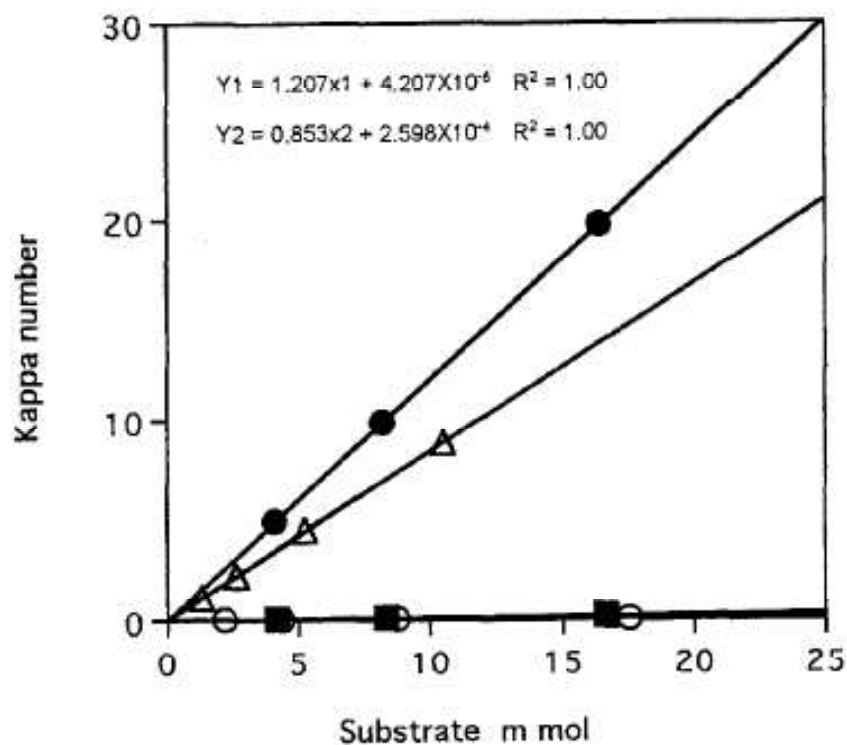


Figura 26: relação entre número kappa e teor de HexA

À partir desta reta, foi obtida a equação 38:

$$y_2 = 0,853 * x_2 + 2,598 * 10^{-4} \quad (38)$$

Tabela 13: redução de número kappa e teores de lignina e HexA para polpa kraft vindas de madeira hardwood

Condition	Results at pH 1.0–6.0					
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
KN after acid treatment	10.2	11.9	12.8	13.6	14.9	15.3
KN reduction on acid treatment	6.4	4.7	3.8	3.0	1.7	1.3
2-Furancarboxylic acid (mmol) ^a	2.7	2.4	1.8	1.1	0.26	0.23
5-Formyl-2-furancarboxylic acid (mmol) ^a	0.30	0.40	0.30	0.20	–	–
Δ KN estimated from hexeneuronic acid ^b	2.6	2.4	1.8	1.1	0.22	0.20
KN after alkali extraction	6.1	8.8	10.4	11.0	12.4	13.1
KN reduction on alkali extratction	4.1	3.1	2.4	2.6	2.5	2.2
Klason lignin (mmol) ^a	2.5	1.5	1.2	0.8	0.8	0.5
Δ KN estimated from lignin ^c	3.1	1.8	1.5	0.9	1.0	0.7

Original kappa number (KN) is 16.6

^aBased on 100g kraft pulp

^b Δ KN was calculated from the sum (mmol) of 2-furancarboxylic acid and 5-formyl-2-furancarboxylic acid using the formula shown in Fig. 7

^c Δ KN was calculated from the Klason lignin content (mmol) using the formula shown in Fig. 7

A tabela 13 mostra a redução do Kappa de uma polpa *hardwood* e a degradação do ácido hexenurônico, calculada com a equação 38, durante a acidificação. Analisando estes dados, a redução do kappa devido a remoção do HexA foi observado quando o pH estava abaixo de 4,0 (Δ KN = 1,1), porém a redução devido a lignina se tornou em destaque quando o pH estava abaixo de 2.0 (Δ KN = 3,1).

Uma outra análise pode ser feita quando a acidificação ocorre com o pH 1,0, em que no geral, a redução do número Kappa foi de 10,5 e a contribuição da remoção de HExA foi calculado em torno de 2,6 (25%) e a remoção de lignina foi de 3,1 (30%).

Chai et al (2000) revelou que a quantidade de HexA varia muito nas cinco espécies *hardwood* estudadas. A figura 27 mostra a relação entre HexA e o número Kappa para esses espécies estudadas.

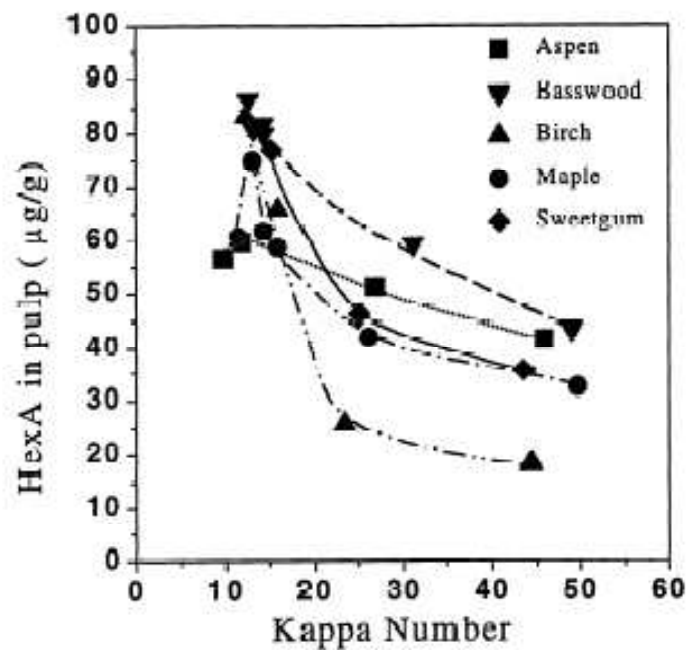


Figura 27: relação entre HexA e número kappa entre polpas vindas de madeiras hardwood

A figura 28 mostra a relação entre o HexA medida e a redução do numero Kappa após a hidrólise ácida. Este resultado fornece informação quantitativa da contribuição do HexA em relação ao número kappa.

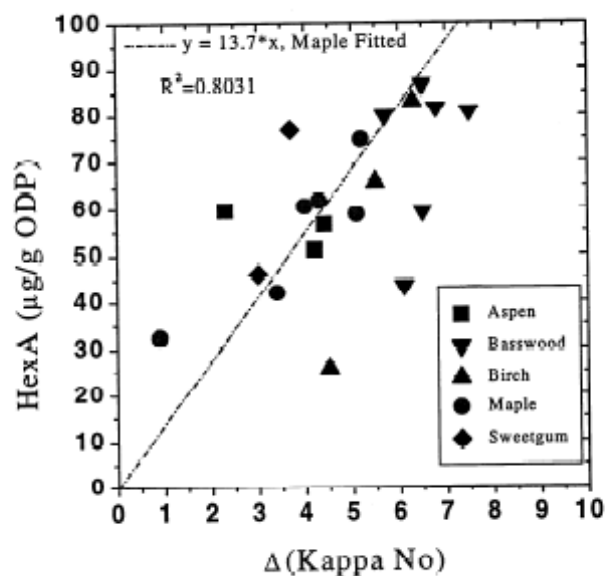


Figura 28: relação entre HexA e número kappa após hidrólise ácida

Como forma de validação deste gráfico, Chai et al (2000) baseou-se na relação de Gellerstedt e Li (1997), onde uma unidade de kappa corresponde a 11,6 ug HexA na polpa (que também equivale a 11,9 mmol de HexA/ Kg). Observa-se na figura 28 que para um número kappa igual a 1, temos aproximadamente 13,7 ug HexA. Esta diferença, apesar de pequena, foi creditada por incertezas na medições e pela relação entre a redução do kappa e o próprio numero kappa entre diversas espécies.

Pedroso e Carvalho (2003) estudaram os efeitos de algumas variáveis de processo; como temperatura, 65lcali efetivo e sulfidez; na quantidade de HexA. Para isso foi analisado uma amostra de polpa escura de *Eucalyptus globulus* com uma ampla faixa de parâmetros de cozimento, mostrado na tabela 14, para obter diversos resultados de número kappa e teor de HexA

Tabela 14: parâmetros de cozimento e características químicas para polpa escura de *Eucalyptus globulus*

RANGES OF COOKING CONDITIONS, YIELD AND CHEMICAL CHARACTERISTICS FOR THE STUDIED UNBLEACHED PULPS*			
Cooking conditions		Results	
EA (%Na ₂ O)	10.9–22.8	kappa number	7.5–69.3
S (%)	0–60	VISC (dm ³ /kg)	596–1472
ACT (%)	90	PENT (%)	13.2–16.7
L:W	4:1	C _{HexA} (mmol/kg)	17.9–61.2
T (°C)	152–181	TY (%)	48.1–64.4
t (min)	40–195**	REJ (%)	0–60
H-factor	260–3600	PY (%)	4.6–53.5

*See Nomenclature **In the majority of the cases, the cooking time was 90 min.

Como já foi discutido, o número Kappa está relacionado ao teor de lignina presente na polpa e inclui contribuições de outros grupos oxidáveis, principalmente HexA. Por meio de um software chamado STATISTICA (Statsoft Inc., OK, USA, 1995) foi realizado uma análise estatística e, assim, obtido a equação 39, onde TL é teor de lignina em % na polpa, K é o número Kappa e C_{HexA} é a quantidade deste ácido em mmol por kg de polpa.

$$K = 5.3 TL + 0.09^* C_{HexA} \quad (39)$$

Portanto, cada 11 mmol de HexA contribui em uma unidade de número kappa. Resultado semelhante ao obtido por Gellerstedt e Li (1997).

Na tabela 15, há duas amostras com teores de HexA na polpa da fábrica da Suzano. Aplicando a relação de Gellerstedt e Li (1997), estima-se o número Kappa equivalente ao HexA que impacta no consumo de dióxido de cloro e poderia ser reduzido com a dosagem de ácido.

Tabela 15: estimativa do valor de kappa para a polpa Suzano

	Agosto 2004	Julho 2007
HexA após estágio O (mmol / Kg polpa)	67,4	41,79
Número Kappa*	5,66	3,5

*usando a relação de Gellerstedt e Li (1997).

Segundo Vuorinen et al. (1995), a adição de uma hidrólise ácida antes da sequência de branqueamento ODED para a polpa tipo bétula (*hardwood*) gerou uma economia média de dois equivalentes de dióxido de cloro para cada equivalente de HexA removido. Buchert et al (1995), o uso de tratamento ácido para a remoção seletiva dos HexAs de polpa kraft de fibra curta resultou em redução de 6,8 Kg de dióxido por tonelada de polpa.

Ventorim et al. (2009) investigou em seu trabalho, além das condições do cozimento que mais influenciam a formação do HexA, a influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade da polpa kraft com *Eucalyptus grandis*. Para este estudo foram realizadas quatro diferentes seqüências de branqueamento: OD(E+P)DD, OA_{HT}D(E+P)DD, OD(E+P)DP e OA_{HT}D(E+P)DP, com os parâmetros mostrados na tabela 16.

Tabela 16: parâmetros de processo para cada estágio de branqueamento

Condição	Estágios de branqueamento						
	O	A _{HT}	D	(E+P)	D	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min)	60	120	30	60	180	180	120
Temperatura (°C)	95	95	60	75	70	70	90
pH	12,0	3,5	3,0	11,0	3,8	4,5	10,5
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-

O branqueamento da polpa proveniente do cozimento realizado em temperatura de aproximadamente 156°C, apresentou diferentes resultados de branqueabilidade (consumo de dióxido de cloro pelo número kappa da polpa deslignificada com oxigênio) com e sem o estágio ácido, mostrando que um maior teor de ácido hexenurônico na polpa aumenta a sua branqueabilidade.

Analisando a tabela 17, com a implementação do estágio de hidrólise ácida na sequência OA_{HT}D(E+P)DD, obteve-se uma redução de 2,8 kg de ClO₂ para cada tonelada de polpa no estágio D₀, uma economia de aproximadamente 36% no consumo de dióxido de cloro neste estágio.

Tabela 17: dados dos processos para cada estágio do branqueamento com acidificação

Resultados	Estágios de branqueamento					
	Inicial	O	Do	E+P	D ₁	D _f
ClO ₂ , kg/t	-	-	7,7	-	5,7	1,5
Alvura A.D., % ISO	31,5	50,3	73,4	82,7	88,1	90,0
Número Kappa	17,0	10,1	-	4,1	-	-
Ác. hexenurônicos, mmol/kg	61,3	-	-	-	-	2,4
Branqueabilidade, ClO ₂ /kappa (após O ₂)				1,48		

Tabela 7. Sequência de branqueamento OA_{HT}D(E+P)DD realizada na polpa teste 156 °C

Resultados	Estágio de branqueamento						
	Inicial	O	A _{HT}	D ₀	E+P	D ₁	D _f
ClO ₂ , kg/t	-	-	-	4,9	-	5,7	0,8
Alvura A.D., % ISO	31,5	50,3	54,0	73,1	82,2	88,9	90,3
Número Kappa	17,0	10,1	6,5	-	2,6	-	-
Ác. hexenurônicos, mmol/kg	61,3	-	28,5	-	-	-	1,9
Branqueabilidade, ClO ₂ /kappa (após O ₂)				1,13			

Na tabela 18, avalia-se que a implementação do estágio ácido causou um decréscimo na viscosidade de 13,6%, porém a diferença entre a viscosidade final das duas seqüências, OD(E+P)DD e OA_{HT}D(E+P)DD, foi de apenas 5,3 pontos percentuais. Deve-se notar, ainda, que a viscosidade final nesta mesma seqüência foi de 19,7 mPa.s, a qual se apresenta dentro dos padrões de qualidade exigida.

Tabela 18: variáveis da polpa para cada seqüência estudada

Seqüências	Rend.,%	Viscos.,mPa.s	Hexenurônicos,mmol/kg	Reversão alvura,% ISO	Custo relativo %
OD(E+P)DD (170 °C)	95,2	17,4	2,4	2,9	100
OD(E+P)DP (170 °C)	95,0	17,1	3,0	2,0	111
OA _{HT} D(E+P)DD (170 °C)	94,4	17,0	2,1	2,5	97
OA _{HT} D(E+P)DP (170 °C)	94,3	16,8	2,3	1,9	107
OD(E+P)DD (156 °C)	95,2	20,8	2,4	2,2	99
OD(E+P)DP (156 °C)	95,0	20,1	2,8	1,8	113
OA _{HT} D(E+P)DD (156 °C)	94,4	19,7	1,9	2,0	92
OA _{HT} D(E+P)DP (156 °C)	94,2	19,3	2,1	1,4	103

Para a análise econômica que será descrita adiante no item 7, utiliza-se como bases o consumo específico de 2011 acumulado (janeiro a março), segundo o fechamento de corpo da linha de fibras da fábrica de celulose da Unidade Suzano, e o consumo específico apontado no mês de agosto de 2004, em que foi realizado a análise pela Metso com a acidificação. Estes consumos estão demonstrados na tabela 19.

Tabela 19: consumo de ClO₂ na unidade em Suzano em dois períodos

	Agosto de 2004	Acumulado 2011*
Consumo específico de dióxido de cloro (kg/ton)	9,78	12,26

*acumulado de janeiro a março de 2011

Com estes dados, será aplicada no item 7 uma redução de consumo de aproximadamente de 2,45 kg de dióxido de cloro por tonelada de celulose branqueada diluída. Segundo a literatura estudada, não está incoerente com a redução demonstrada pelo Ventorim et al. (2009) de 2,8 kg/ ton e muito abaixo da economia de consumo obtido pelo Buchert et al. (1995), de 6,8 kg/ton.

7. Análise econômica

Nessa etapa do estudo, será mostrada a comparação por critérios econômicos das situações descritas acima, entre o setor de branqueamento atual e o caso com a adição da unidade de acidificação. O custo a ser analisado será da celulose branqueada diluída e os dados considerados são matéria-prima e utilidades colocadas no custo variável, além dos gastos em custo fixo, como mão-de-obra, manutenção e depreciação.

A proposta é traçar os custos variáveis e fixos da linha atual, desde janeiro de 2010 até março de 2011, para posterior análise preditiva dos custos que seriam utilizados com a implantação da unidade ácida após a pré-delignificação com oxigênio nesse mesmo período.

Para realizar esse cálculo, inicialmente foi realizado o consumo específico das matérias-primas, ou seja, o valor médio mensal de adição de cada composto em kilogramas para cada tonelada de celulose branqueada diluída. Logo, foram utilizados os dados mensais para o período analisado do balanço de massa da seção de branqueamento para essas contabilizações e realizada conversões para resultar o consumo específico para a polpa branca diluída.

Após essa etapa, utilizou-se dos dados médios mensais de valores econômicos dos aditivos (R\$/kg) fornecidos pela empresa para que fosse possível chegar aos custos de cada matéria-prima por tonelada de celulose branca diluída. Além disso, se obteve dados específicos (R\$/t) em relação a gastos com utilidades e custos fixos. Enfim, foram realizadas as somas dos valores para resultar no montante total gasto para produção da polpa branca diluída, além de análises de custos para cada fator que influencia nos gastos do setor de branqueamento, como valor dos gastos em matéria-prima e, mais especificamente, no montante utilizado no consumo de ClO_2 .

As curvas que mostram os custos totais da linha de branqueamento atual por tonelada de celulose branqueada diluída estão descritos na figura 29:

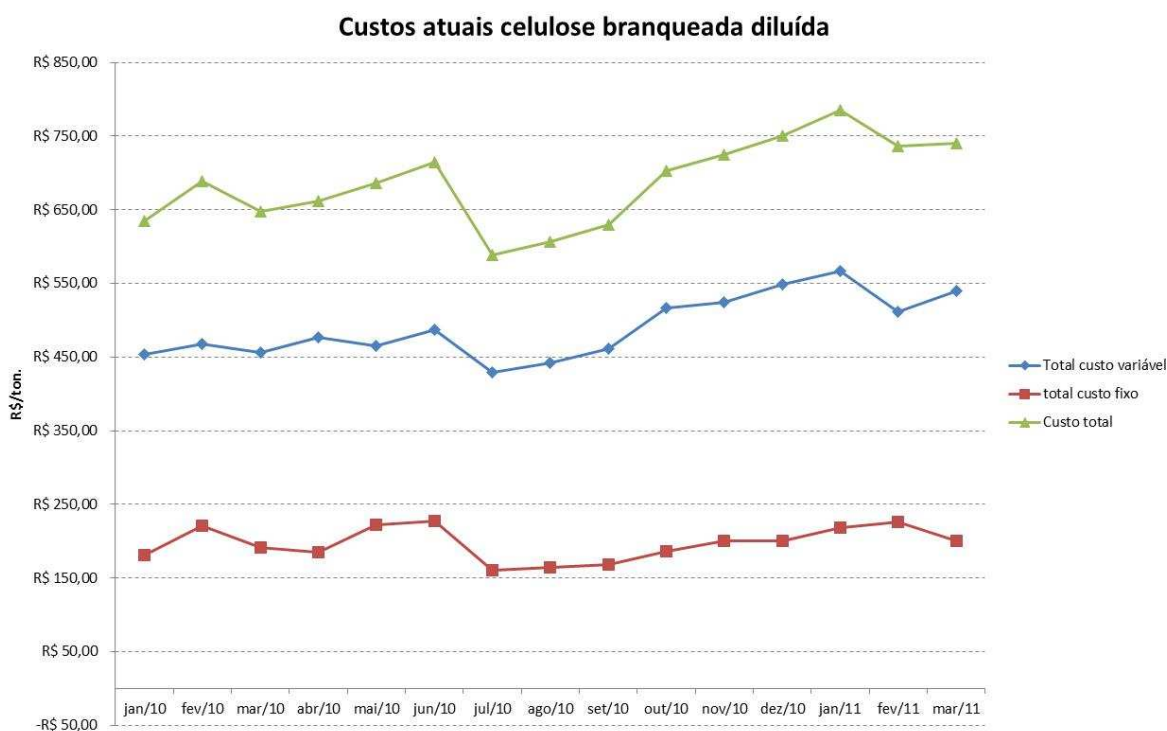


Figura 29: custo atual da celulose branqueada diluída

Para a situação em que foi colocado o estágio ácido, os custos de matéria-prima tiveram a soma da quantia que seria gasta para adicionar H_2SO_4 para cada tonelada de polpa branca diluída. Assim, esse custo foi calculado baseado na hipótese de que o consumo mensal de ácido sulfúrico em relação à celulose branqueada diluída é constante e igual a 4,2 kg/t, segundo valores utilizados pela análise da Metso, premissa adotada é que a variação do consumo de ClO_2 entre a condição atual e o caso estudado é de 2,45 kg/t de celulose branqueada diluída, como já foi descrito no item 6. O restante dos custos variáveis e os custos fixos foram tomados como iguais aos utilizados para o caso atual.

Logo, os valores previstos de acordo com as suposições acima estão apresentados na figura 30:

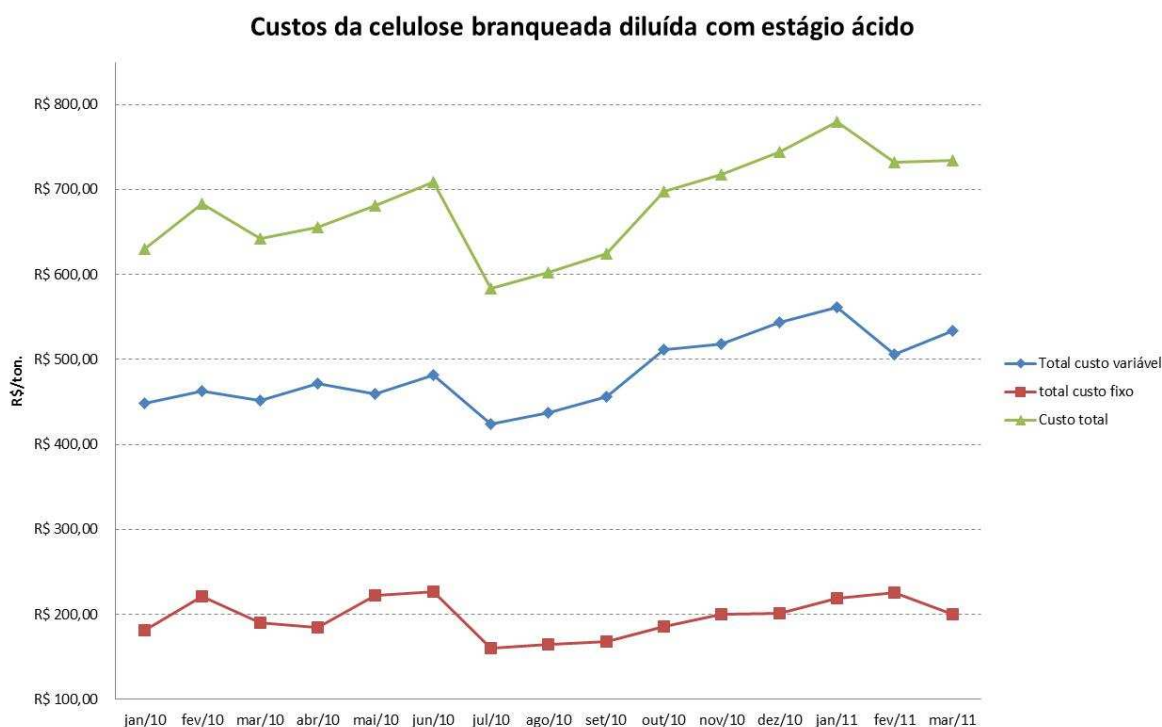


Figura 30: custo da celulose branqueada diluída com estágio ácido

Como pode ser notado com as figuras 29 e 30, as curvas são semelhantes para ambas as situações estudadas. Isso ocorre porque a influência dos custos de matérias-primas sobre os gastos totais no branqueamento de celulose são baixos em relação ao custo do material mais caro dessa linha, que é a polpa pré-branqueada (correspondendo na faixa de 59% a 64% no valor final dos custos produtivos).

Com os dados encontrados para cada mês do período analisado, realiza-se o cálculo do custo total para a produção mensal da polpa branqueada diluída. Para isso foi utilizada a produção mensal durante o período analisado e se multiplicou pelos custos específicos para cada mês obtidos pelo método descrito acima, chegando aos valores da figura 31.

Posteriormente, se faz a comparação entre os custos da situação atual e a suposição estudada. Então, tomando os custos totais das duas situações temos o resultado apresentado na figura 31.

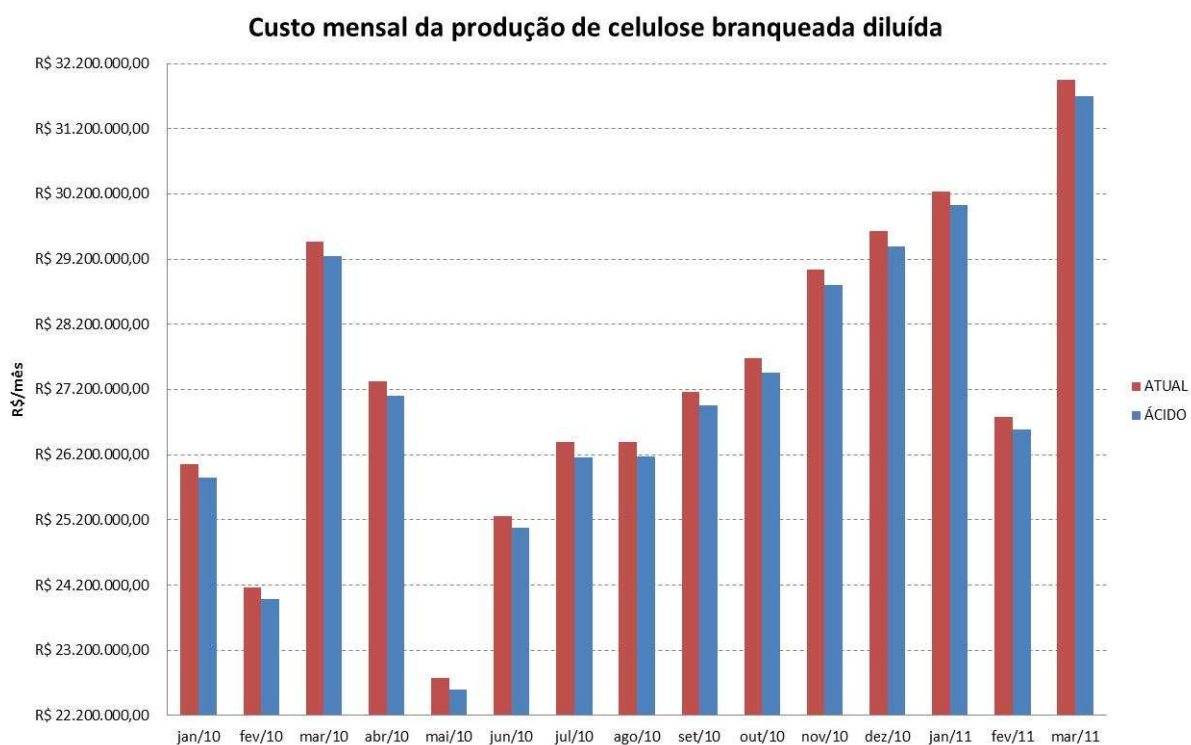


Figura 31: comparação de custo mensal de produção da celulose branqueada diluída

Pela figura acima, nota-se que há queda nos gastos necessários no branqueamento da polpa. Para a diminuição de 19% a 24% do consumo de ClO_2 (variação relativa baseada na redução de ClO_2 em 2,45 kg/t), obteve-se uma diminuição relativa de 1% em relação aos gastos totais do setor de branqueamento em operação na Unidade Suzano. Desse modo, o valor calculado que seria economizado no período com a implantação da acidificação é de R\$ 3.187.283,09.

Os valores utilizados para cálculo dos custos não podem ser apresentados aqui por questões de confidencialidade da empresa, mas se for comparado os números encontrados nesses documentos com os dados apresentados por Ventorim (2009) se confirma que os números são próximos e será possível ter uma noção sobre os custos específicos das matérias-primas. A seguir é mostrada a tabela 20, com os dados disponibilizados por Ventorim (2009).

Tabela 20: preço específico dos reagentes químicos no branqueamento

REAGENTE	NaOH	ClO ₂	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	O ₂
Preço, US\$/kg	0,342	0,800	0,060	0,965	0,060

Embora o impacto sobre os valores totais para a celulose branqueada diluída seja relativamente baixo, a redução dos custos sobre as matérias-primas são significativas, já que há diminuição de 18% nessa parte do custo variável. Isso é devido à redução de 21% nos gastos da planta no uso de dióxido de cloro com o uso do estágio ácido (economia de R\$ 3.720.070,83) com o incremento de R\$ 532.787,74 por causa da utilização de ácido sulfúrico na unidade que seria implantada. Essas variações levam à queda de gastos citada acima, de R\$ 3.187.283,09.

A figura 32 ilustra a diferença entre os valores gastos em ClO₂ para cada caso estudado e as relações percentuais em cada mês entre o consumo atual e calculado para a situação com acidificação.

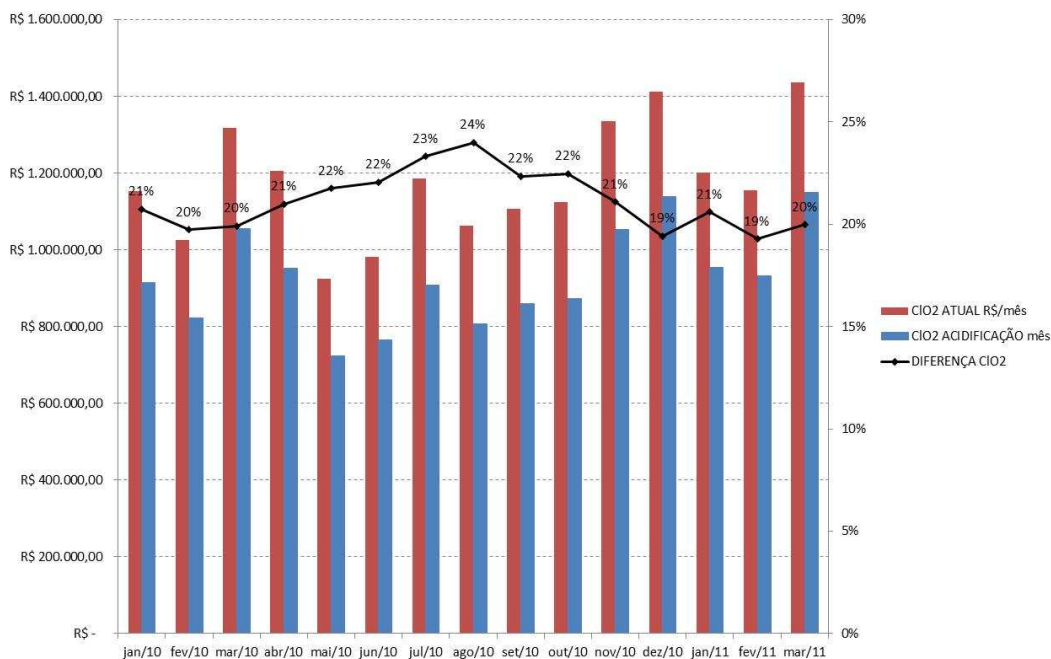


Figura 32: comparação de custo mensal de produção da celulose branqueada diluída

8. Conclusões

Por meio da literatura foi possível avaliar o impacto negativo que o ácido hexenurônico gera na linha de fibras, principalmente no consumo de insumos químicos do branqueamento. Na unidade Suzano foi identificado uma oportunidade de reduzir o consumo de dióxido de cloro com a adição de ácido sulfúrico para a acidificação da polpa.

À partir dos estudos da linha da Suzano, e suportados com relações da literatura e estimativas baseadas em dados da própria unidade, foi realizado uma análise econômica que gerou resultados consideráveis, como a redução de 19 a 24% no consumo de dióxido e uma economia estimada de aproximadamente 3 milhões de reais anuais, equivalente a uma redução de 18% nos gastos com matéria-prima para o branqueamento da polpa.

9. Bibliografia

- 1) Buchert, J., Teleman, A., Garlsson, G. "Effect of cooking and bleaching on the surface composition of kraft pulps" (1995) *Proc. 8th Intl. Symp. Wood Pulping Chem.*, 1, p. 567. SPCI, Stockholm.
- 2) Buchert, J.; Teleman, A.; Harjunpää, V.; Tenkanen, M.; Viikari, L.; Vuorinen, T. "Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp". *Tappi J.*, v. 78, n. 11, p. 125-130.
- 3) Buchert, J., Tenkanen, M., Ek, M. "Effect of pulping and bleaching on pulp carbohydrates and technical properties" *TAPPI 1996 Intl. Pulp Bleaching Conference Proceedings*, p.39. TAPPI PRESS, Atlanta.
- 4) Chai, X.-S.; Zhu, J. Y.; Li, J. A Simple and Rapid Method to Determine Hexenuronic Acid Groups in Chemical Pulp. *J. Pulp and Pap. Sci.* 2001, 27 (5), 165.
- 5) Chai, X.S.; Luo, Q.; Yoon, S-H; Zhu, J. Y.. "The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods". IPST Technical Series, nº 845, 2000.
- 6) Chakar, F.; Allison, L.; Ragauskas, T.; McDonough, J.; Sezgi, U. "Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operation." *Tappi J.*, 83 (11): 2000.
- 7) Clayton, D.W. "The Alkaline degradation of some hardwood 4-O-Methylglucuronoxylan" (1963) *Svensk Papperstid.*, 66, p. 115.
- 8) Da Costa, M. M.; Munteer, A. H.; Colodette, J.L. "Ácidos hexenurônicos parte I: origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpaça kraft". *O Papel*, maio 2001. p. 75 – 85.
- 9) Da Silva, M. R.; Munteer, A. H.; Colodette, J.L. "Ácidos hexenurônicos parte II: remoção e impacto na branqueabilidade e qualidade de polpa e no processo de branqueamento." *O Papel*, junho 2001. p. 77-84.

- 10) Devenyns, J., Chauveheid, E. "Uronic acid and metals control". In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 9, Montreal. CPPA, 1997, p. M5-1 – M5-4.
- 11) Gellerstedt, G., Pranda, J., Lindfors, E.-L. "Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins" (1994) *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 14 (4), pp. 467-482.
- 12) Ikeda, T.; Tomimura, Y.; Magara, K.; Ishihara, M.; Hosoya, S. "Sulfuric acid bleaching of kraft pulp III: reactivity of kraft pulping resistant structures under acidic conditions". *J Wood Sci*, 1999., 45:417-424
- 13) Jiang, Z; Lierop, B e Berry, R. "Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching". *Tappi J.* **83** (2000), pp. 167–175.
- 14) Jiang, Z; van Lierop, B.; Nolin, A.; Berry, B. "A new insight into the bleachability of kraft pulps" In: International Pulp Bleaching Conference, Halifax, 2000. PAPTAC, Montreal, 2000b. p. 163 – 168.
- 15) Jiang, Z.; van Lierop, B.; Nolin, A.; Berry, R. "Hexeauronic Acid groups in pulping and bleaching chemistry." *Tappi Journal*. V. 83 n. 1, p 167-175, 2000
- 16) Johansson, M.H., Samuelson, O. "Epimerization and degradation of 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in alkaline medium" (1977) *Carbohydrate Research*, 54 (2), pp. 295-299.
- 17) Lindberg, B., Lönngren, J., Thompson, J.L. "Degradation of polysaccharides containing uronic acid residues " (1973) *Carbohydrate Research*, 28 (2), pp. 351-357.
- 18) Marechal, A ".Acid extraction of the alkaline wood pulps (kraft or soda/aq) before or during bleaching reason and opportunity " (1993) *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 13 (2), pp. 261-281.
- 19) Oliveira, K. D.; Cardoso, M.; Nicolato R. "Process simulation for water consumption minimization in pulp mill". *Latin American Applied Research*. 2010, v. 40. P. 81-90.

- 20) Pedroso, A. I.; Carvalho, M. G. "Alkaline pulping of portuguese *Eucalyptus globulus*: effect on hexenuronic acid content". *Journal of pulp and paper science*. Vol. 29 (5): 150 – 154. 2003
- 21) Ratnieks, E.; Foelkel C.; Sacon, V.; Sauer, M.. In: *International I. Emerging Technol. Conf.*, 1997. Miller Freeman, San Francisco , p. 5-3.
- 22) Ratnieks, E.; Zanchin, R.A.; Pinto, R.P.; Ventura J.W.; da Silveira, P.R.P.; Pereira F.F.; Dias J.; Hepp, C. L.; Sauer, M.J. "Controle do número Kappa com o estágio ácido – experiência pioneira com cellulose de eucalipto." In: *Congresso da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel*", 2000. ABTCP, São Paulo, 2000.
- 23) Ross, R., Thompson, N.S. "Behaviour of 4-O-Methylglucuronoxylan and and 4-O-Methylglucoxylan in hot alkali " (1965) *Tappi*, 48 (6), p. 376.
- 24) Rydholm, S.A. "Pulping processes" (1965) *Pulping Processes* Wiley, New York
- 25) Shimizu, K."β-Elimination of 2-O-(4-O-methyl-α-d-glucopyranosyluronic acid)-d-xylose with methylsulphinyl carbanion and hydrolysis of the hex-4-enopyranosiduronic linkage" (1981) *Carbohydrate Research*, 92 (2), pp. 219-224
- 26) Siltala, M.; Winberg, K.; Alenius, M.; Henricson, K.; Lonngberg, B.; Keskinen, N. "Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCFz bleaching of kraft pulp" In: *International Pulp Bleaching Conference*, 1998, Helsinki. Pulp and Paper Research Institute, 1998, p. 279 – 287.
- 27) Teleman, A., Hausalo, T., Tenkanen, M., Vuorinen, T."Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterisation of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy " (1996) *Carbohydrate Research*, 280 (2), pp. 197-208.
- 28) Tenkanen, M.; Gellerstedt, T.; Vuorinen, T.; Teleman, A. "Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods". *J. Pulp and Pap. Sci.* 1999, 25 (9), p. 306.

- 29) Tenkanen, M., Hausalo, T., Siika-aho, M. "Use of enzymes in combination with anion exchange chromatography in the analysis of carbohydrate composition of Kraft pulps." (1995) *Proc. 8th Intl. Symp. Wood Pulping Chem.*, 3, p. 189. SPCI, Stockholm
- 30) Thompson, N.S., Kaustinen, O.A., Ross, R. "The behaviour of 4-O-Methylglucuronoxylan at 170°C and different alkalinities" (1963) *Tappi*, 46 (8), p. 490.
- 31) Ventorim, G.; Caraschi, J. C.; Colodette, J.L.; Gomide, J.L. "A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade de polpa kraft". *Quim. Nova*, Vol. 32, nº 2, 373-377, 2009.
- 32) Uchida, Y.; Miura, T.; Iwasaki, M. "Acid treatment under pressurized oxygen gas." In: *Tappi Pulping Conference, 1999*. Tappi Press, Atlanta, 1999. P. 317-322.
- 33) Vollhardt, K.P.C., Schore, N.E. "organic chemistry" (1994) *Organic Chemistry, 2nd Edn.* W. H. Freeman and Co., New York
- 34) Vuorinen, T. "Possibilities and challenges for modern carbohydrate research in wood and pulping chemistry" (1995) *Proc. 8th Intl. Symp. Wood Pulping Chem.*, 1, p.223.SPCI, Stockholm
- 35) Vuorinen, T; Buchert, J.; Teleman, A.; Tenkanen, M.; Fagerstrom, P. "Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and this application in ECF and TCF bleaching of Kraft pulps". In: *International Pulp Bleaching Conference, 1996*, Washington, DC. TAPPI, 1996, p 43-51.