

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

PEDRO HENRIQUE PIOZZI DA SILVA

**IMPACTOS DO EXCESSO DE O₂ E LICOR BRANCO NÃO OXIDADO NA
DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO: ESTUDO DE CASO APLICADO A UMA
PLANTA INDUSTRIAL DE POLPA *KRAFT* DE EUCALIPTO**

**SÃO CARLOS - SP
2025**

PEDRO HENRIQUE PIOZZI DA SILVA

**IMPACTOS DO EXCESSO DE O₂ E LICOR BRANCO NÃO OXIDADO NA
DESIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO: ESTUDO DE CASO APLICADO A UMA
PLANTA INDUSTRIAL DE POLPA *KRAFT* DE EUCALIPTO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos, para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Thiago Faggion Pádua

SÃO CARLOS - SP

2025

Piozzi-da-Silva, Pedro Henrique

Impactos do excesso de O₂ e licor branco não oxidado na deslignificação com oxigênio: estudo de caso aplicado a uma planta industrial de polpa Kraft de eucalipto / Pedro Henrique Piozzi-da-Silva -- 2025.

81f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Thiago Faggion Pádua

Banca Examinadora: Thais Suzane Milessi Esteves, Adriana Paula Ferreira Palhares

Bibliografia

1. Engenharia de processos. 2. Deslignificação com oxigênio. 3. Processo Kraft. I. Piozzi-da-Silva, Pedro Henrique. II. Título.

Pedro Henrique Piozzi da Silva

**IMPACTOS DO EXCESSO DE O₂ E LICOR BRANCO NÃO OXIDADO NA
DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO: ESTUDO DE CASO APLICADO A UMA
PLANTA INDUSTRIAL DE POLPA *KRAFT* DE EUCALIPTO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.

Local: São Carlos, 09 de dezembro de 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Thiago Faggion de Pádua
UFSCar

Profa. Dra. Thais Suzane Milessi Esteves
UFSCar

Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares
UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente à minha família: Minha irmã Ana, meu pai Amadeu e minha mãe Elyara, pelo suporte, incentivo e por serem os responsáveis por me permitirem chegar até aqui. Agradeço por terem me criado e possibilitado meus estudos desde o maternal até o ensino superior, por incentivarem minha paixão pela ciência, pela paciência quase infinita e por absolutamente nunca terem saído do meu lado.

Em especial, um agradecimento à minha mãe, que, como professora universitária, me deu milhares de orientações, conselhos, correções e contribuições para a elaboração deste trabalho da forma mais leve possível.

Agradeço também aos meus amigos Beatriz Pelichek Moreira e Luan Domingues Amaral pela amizade maravilhosa construída na faculdade, pelo gigantesco carinho e companheirismo, e pelas incontáveis noites de estudo e estresse que valeram a pena pelos resultados positivos, mas principalmente por fortalecerem essa amizade.

Agradeço ao meu orientador, Thiago Faggion de Pádua, pela oportunidade de realização deste trabalho, e especialmente à Bracell, pelo estágio em P&D industrial que já dura mais de um ano e que foi o tema deste trabalho. Agradeço pela permissão concedida, pelo aprendizado em andamento, por todo conhecimento que pude obter e, principalmente, pela oportunidade incrível que me foi concedida. Sou eternamente grato.

Deixo meus agradecimentos aos meus colegas da Bracell, especialmente ao especialista Glauco Ferro Leal e meu tutor José Henrique Negri Pereira, pelo acolhimento, lições, paciência e preocupação genuína com meu aprendizado e desenvolvimento da carreira.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA - Álcali ativo, soma das concentrações de NaOH e Na₂S, expressa em equivalentes de NaOH.

ADt - Tonelada absoluta seca de polpa (*air-dry ton*), base de referência para dosagens.

ANCOVA - Análise de covariância, método estatístico para ajustar modelos lineares.

CED - Cuproetildiamina, solvente usado na medição da viscosidade da celulose.

EA - Álcali efetivo, NaOH + ½ Na₂S. Usado em kg/ADt, definido em equivalentes de NaOH.

GUM - (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) - guia internacional para cálculo e propagação de incertezas.

IC95% - Intervalo de confiança de 95% para o coeficiente estimado.

ITS - Séries temporais interrompidas

JCGM - (Joint Committee for Guides in Metrology) - comitê que publica o GUM (Guia de Incerteza em Medição).

kLa - Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio.

LB - Solução aquosa de NaOH e Na₂S usada no cozimento *Kraft*.

LBO - Licor branco submetido à oxidação para converter sulfeto em sulfato.

Pré-O - Estágio de deslignificação com oxigênio, anterior ao branqueamento.

R₁, R₂ - Reatores de primeiro e segundo estágio da deslignificação com oxigênio.

R² - Coeficiente de determinação, mede o ajuste do modelo linear.

S - Sulfidez, relação entre Na₂S e álcalis ativos totais.

SE - Erro padrão do coeficiente estimado, usado para avaliar a precisão das estimativas em modelos lineares.

TA - Álcali total, soma de todas as bases tituláveis no licor branco.

TAPPI - Associação técnica que define normas analíticas para o setor de papel e celulose.

WL - Sinônimo de licor branco (em inglês), expresso em kg/ADt.

Z-score - Estatística padronizada usada em testes de comparação entre médias.

LISTA DE SÍMBOLOS

β - Coeficiente estimado em modelos lineares, indica o efeito de uma variável sobre a resposta.

β_0 - Valor médio inicial da resposta. No modelo ITS, representa o nível médio antes da intervenção; no modelo linear sem interação, representa a média da resposta na condição de referência (LB = 22,2%, $O_{2_excess} = 0$).

β_1 - No ITS, indica a tendência da resposta antes da intervenção; no modelo linear, expressa o efeito do excesso de oxigênio (kg/ADt) sobre a resposta.

β_2 - No ITS, representa a mudança imediata (degrau) no ponto de intervenção; no modelo linear, o efeito da troca de LB = 22,2% para 45%.

β_3 - Termo adicional usado apenas no modelo ITS para representar a variação da tendência após a intervenção.

c_t - Tempo centrado em relação ao ponto de intervenção no modelo ITS.

$(c_t)_{pós}$ - Tempo transcorrido após a intervenção, usado para estimar mudança de tendência no modelo ITS.

D - Conjunto das diferenças de \bar{d} por bloco.

\bar{d} - Média das diferenças entre blocos.

dA_{blocoj} - Diferença de médias de ganho de alvura dentro do bloco j

$d_j = \bar{y}_{j,-2} - \bar{y}_{j,0}$ - Diferença pareada do bloco j (efeito -2 vs 0 dentro do mesmo bloco).

dK_{blocoj} - Diferença de médias de eficiência de deslignificação dentro do bloco j

Δ - Símbolo que indica variação entre entrada e saída (ex. - $\Delta Kappa$, $\Delta Alvura$, $\Delta Viscosidade$).

$\Delta Alvura$ - Diferença de alvura entre entrada e saída do estágio.

$\Delta Kappa$ - Diferença entre número Kappa de entrada e de saída.

$\Delta Viscosidade$ - Diferença entre viscosidades de entrada e saída do estágio.

ε_t - Termo de erro aleatório em modelos estatísticos.

$Kappa_{inicial}$ - Kappa arbitrário na entrada do primeiro reator de deslignificação

$Kappa_{final}$ - Kappa arbitrário na saída do segundo reator de deslignificação

n_b - Número de blocos

$n_{j,-2}$ e $n_{j,0}$ - Tamanho amostral do período -2 e 0kg/ADt dentro do bloco j .

$n_{pós}$ e $n_{pré}$ - Tamanhos amostrais dos períodos pós (30% de LB) e pré (20% de LB)

O_{2_excess} - Variável contínua que representa o excesso de oxigênio em kg/ADt.

σ - Desvio-padrão ou incerteza associada a uma medição.

σ_i - Incerteza padrão (1σ) atribuída à resposta Y quando medida na condição avaliada i .

σ_0 - Incerteza padrão (1σ) da mesma resposta Y quando medida na condição de referência.

$1\sigma_{inst}$ - Incerteza instrumental declarada pelo fabricante do medidor

$1\sigma_{rep}$ - Repetibilidade estimada por $s_d/\sqrt{2}$ a partir do histórico de dados (diferenças pareadas).

T - Temperatura, variável operacional do processo ($^{\circ}C$).

t_i - Ponto de intervenção no modelo de séries temporais (ITS).

t - Variável temporal contínua usada em modelos de regressão.

τ - Tempo médio de residência ou constante de mistura no reator.

$u(Y_i)$ - Incerteza padrão associada à resposta Y_i , ou seja, o desvio-padrão combinado de todas as fontes de incerteza da medição.

Y - Variável resposta.

Y_0 - Valor observado da resposta sob a condição testada 0.

$\bar{y}A_{bias-2}$ - Média do ganho de alvura ($\Delta Alvura$) durante o período com bias -2 kg/ADt de O_2 .

$\bar{y}A_{bias0}$ - Média do ganho de alvura durante o período 0 kg/ADt.

Y_i - Valor observado da resposta sob a condição testada i .

$\bar{y}_{j,-2}$ e $\bar{y}_{j,0}$ Média do período -2 e 0 kg/ADt dentro do bloco j .

$\bar{y}K_{bias-2}$ - Média da eficiência de desdesignação durante o período com bias -2 kg/ADt de O_2 .

$\bar{y}K_{bias0}$ - Média da eficiência de desdesignação durante o período 0 kg/ADt.

$\bar{Y}_{pós}$ e $\bar{Y}_{pré}$ - Médias amostrais nos períodos pós (30% de LB) e pré (20% de LB).

RESUMO

O processo *Kraft* é a principal rota de produção de polpas celulósicas, caracterizado pela robustez operacional e pelo ciclo de recuperação química. A deslignificação com oxigênio representa uma etapa essencial para reduzir o número Kappa e o consumo de reagentes de branqueamento. Neste trabalho avaliou-se, em laboratório e em escala industrial, a viabilidade técnica da substituição parcial de hidróxido de sódio por licor branco não oxidado (LB), associada ao uso de oxigênio em excesso para intensificar a deslignificação e elevar a alvura, possibilitando a minimização de custos e impactos ambientais. Nos ensaios em reator Parr, a fração de LB variou entre 22,2% e 45% e o excesso de O₂ entre -1,1 (*déficit*) e 7,9 kg/ADt. O excesso de O₂ elevou o ganho de alvura em até 2,68 pontos (%ISO) e a eficiência de deslignificação em +2 pontos percentuais, mas intensificou a perda de viscosidade em até 34 dm³/kg e da seletividade em 0,028/unidade de Kappa por dm³/kg. O licor branco, isoladamente, não afetou a qualidade da polpa, porém, na presença de excesso de oxigênio resultou em tendência de perda de viscosidade e seletividade. O aumento do excesso de oxigênio favoreceu os ganhos de alvura e eficiência, com potencial para reduzir a demanda de dióxido de cloro no branqueamento, ainda que excessos acima da condição de referência impliquem em perdas sutis de viscosidade e seletividade. Embora obtidos em condições laboratoriais, os resultados alcançados foram relevantes e ofereceram subsídios concretos para orientar a etapa de teste industrial. Nesta etapa, constatou-se que o aumento da fração de licor branco de 22% para 30% não altera os indicadores de qualidade da polpa e permite reduzir cerca de 1,7 kg de NaOH/ADt, com economia aproximada de 8% no custo do hidróxido de sódio. Ademais, a redução de 2 kg/ADt no excesso de oxigênio não compromete os mesmos parâmetros e resulta em diminuição de cerca de 10% no custo de oxigênio. As modificações da fração de licor branco e carga de oxigênio estão sendo implementadas na fábrica analisada.

Palavras-chave: alvura; deslignificação com oxigênio; eficiência de deslignificação; licor branco não oxidado; seletividade.

ABSTRACT

The *Kraft* process is the main route for producing cellulosic pulp, characterized by its operational robustness and chemical recovery cycle. Oxygen delignification is an essential stage for reducing the *Kappa* number and the consumption of bleaching reagents. This study evaluated, at both laboratory and industrial scales, the feasibility of partially replacing sodium hydroxide with non-oxidized white liquor (WL), combined with the use of excess oxygen to intensify delignification and increase brightness, consequently minimizing costs and environmental impacts. In the tests with a *Parr* reactor, the WL fraction ranged from 22.2% to 45%, and the O₂ excess from -1.1 kg/ADt (deficit) to 7.9 kg/ADt. The O₂ excess increased brightness by up to 2.68 ISO points and delignification efficiency by +2 percentage points, but decreased viscosity by up to 34 dm³/kg and selectivity by 0.028 Kappa units per dm³/kg. White liquor by itself did not affect pulp quality; however, in the presence of excess oxygen, resulted in a tendency of viscosity and selectivity loss. Increasing excess oxygen enhanced brightness and efficiency gains, with potential to reduce chlorine dioxide demand in the bleaching stage, although excesses above the baseline resulted in slight losses of viscosity and selectivity. Although obtained under laboratory conditions, the results were relevant and provided concrete guidance for the industrial trial phase. In this phase, it was found that increasing the white liquor fraction from 22% to 30% did not alter pulp quality indicators and allowed a reduction of about 1.7 kg NaOH/ADt, corresponding to approximately 8% in savings of sodium hydroxide costs. Furthermore, reducing the oxygen excess by 2 kg/ADt did not compromise these parameters and resulted in an estimated 10% reduction in oxygen costs. The adjustments in white liquor fraction and oxygen charge are currently being implemented in the analyzed mill.

Key-words: brightness; delignification efficiency; oxygen delignification; selectivity; unoxidized white liquor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo <i>Kraft</i>	3
Figura 2 - Esquema do estágio de deslignificação dupla com oxigênio.	8
Figura 3 - Diagrama do mecanismo de clivagem intramolecular da lignina por radicais de oxigênio.	12
Figura 4 - Tendência global de eficiência de deslignificação em função do excesso de oxigênio.	31
Figura 5 - Tendência global do ganho de alvura em função do excesso de oxigênio.	34
Figura 6 - Tendência global de perda de viscosidade em função do excesso de oxigênio.	37
Figura 7 - Tendência global da seletividade em função do excesso de oxigênio.	41
Figura 8 - Δ Alvura e fração de licor branco durante o teste de aumento de fração licor branco.	51
Figura 9 - Teste t de duas amostras para Δ Alvura a 20% e 30% de licor branco.	52
Figura 10 - Eficiência e % de licor branco durante o teste de aumento de fração do licor branco.	55
Figura 11 - Teste t de duas amostras para eficiência de deslignificação a 20% e 30% de licor branco.	56
Figura 12 - Teste t de duas amostras para Δ Viscosidade a 20% e 30% de licor branco.	58
Figura 13 - Teste t de duas amostras para seletividade a 20% e 30% de licor branco.	59
Figura 14 - Média de Δ Alvura entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco	64
Figura 15 - Média das diferenças de Δ Alvura entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco	66
Figura 16 - Resíduos vs valores ajustados e ordem de observação para o modelo.	67
Figura 17 - Média das diferenças de eficiência de deslignificação entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de processo da Pré-O.....	17
Tabela 2 - Características da polpa na Pré-O.....	18
Tabela 3 - Cálculos de seletividade e eficiência para a polpa coletada	18
Tabela 4 - Características da Pré-O em laboratório	20
Tabela 5 - Características da polpa antes e depois da deslignificação com oxigênio (Fábrica e Laboratório).....	20
Tabela 6 - Fontes de consumo de oxigênio durante a deslignificação.....	22
Tabela 7 -Condições experimentais e duplicatas utilizadas	24
Tabela 8 - Incertezas das medições de parâmetros de polpa.....	26
Tabela 9 - Características da polpa após deslignificação (Experimento 1 como referência).....	27
Tabela 10 - Parâmetros de desempenho da deslignificação.....	28
Tabela 11 - Resultados do modelo linear sem interação para eficiência de deslignificação.....	29
Tabela 12 - Resultados do teste z bilateral para eficiência de deslignificação	30
Tabela 13 - Resultados do modelo linear sem interação para ganho de alvura.....	32
Tabela 14 - Resultados do teste z bilateral para ganho de alvura.....	33
Tabela 15 - Resultados do modelo linear sem interação para perda de viscosidade.....	35
Tabela 16 - Resultados do teste z bilateral para perda de viscosidade	36
Tabela 17 - Resultados do modelo linear sem interação para seletividade	39
Tabela 18 - Resultados do teste z bilateral para perda de viscosidade	40
Tabela 19 - Características da Pré-O na planta durante o teste industrial de fração de licor branco.....	49
Tabela 20 - Características da polpa antes e depois da deslignificação com oxigênio durante o teste industrial de fração de licor branco.....	49
Tabela 21 - Cálculos de seletividade, eficiência, Δ Alvura, Δ Viscosidade da polpa deslignificada durante o teste industrial de fração de licor branco	49
Tabela 22 - Coeficientes e sumário do modelo de ITS para ganho de alvura	50
Tabela 23 - Sumário do modelo	50
Tabela 24 - Coeficientes e sumário do modelo de ITS para eficiência de deslignificação	54
Tabela 25 - Sumário do modelo	54

Tabela 26 - Parâmetros de processo da Pré-O em cada bloco (-2 e 0 kg/ADt de bias)	62
Tabela 27 - Alvura, viscosidade e Kappa da polpa na entrada (R1) e saída (R2) da Pré-O em cada bloco (-2 e 0 kg/ADt de bias)	63
Tabela 28 - Cálculos eficiência e Δ Alvura da polpa deslignificada em cada bloco (-2 e 0 kg/ADt de bias)	63
Tabela 29 - Resultados do teste de hipótese no <i>Minitab</i> de diferença zero para alvura entre períodos do mesmo bloco.	65
Tabela 30 - Média das diferenças de Δ Alvura entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco	65
Tabela 31 - Resultados do teste de hipótese no Minitab de diferença zero para eficiência de deslignificação entre períodos do mesmo bloco.	70
Tabela 32 - Média das diferenças de eficiência de deslignificação entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	PROCESSO <i>KRAFT</i>	3
2.2	PARÂMETROS ANALÍTICOS E DE PROCESSO	4
2.2.1	Número <i>Kappa</i>	4
2.2.2	Viscosidade	5
2.2.3	Alvura	5
2.2.4	Seletividade	6
2.2.5	Eficiência de Deslignificação	6
2.2.6	Alcalinidade e Sulfidez	7
2.3	DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	8
2.4	ASPECTOS QUÍMICOS DA MADEIRA E DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO..	10
2.4.1	Celulose e Hemiceluloses	10
2.4.2	Lignina	10
2.4.3	Demais Constituintes	11
2.4.4	Deslignificação na Pré-O	11
2.5	CINÉTICA E PARÂMETROS OPERACIONAIS	13
2.5.1	Temperatura	13
2.5.2	Carga Alcalina e Fontes de Alcalinidade	13
2.5.3	Excesso de Oxigênio.	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS - ETAPA 1- LABORATORIAL	16
3.1	COLETA E CARACTERIZAÇÃO INICIAL DA POLPA.....	17
3.2	DEFINIÇÃO DA CONDIÇÃO DE REFERÊNCIA (<i>BASELINE</i>).....	19
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	21
3.4	ANÁLISE DE DADOS E REPRODUTIBILIDADE	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO - ETAPA 1	27
4.1	EFICIÊNCIA DE DESLIGNIFICAÇÃO	29
4.2	GANHO DE ALVURA	32
4.3	REDUÇÃO DE VISCOSIDADE	35
4.4	SELETIVIDADE	39
5	SUMÁRIO DA PARTE 1 (ESCALA REDUZIDA)	42
6	MATERIAIS E MÉTODOS - ETAPA 2 - TESTE INDUSTRIAL	43
6.1	SISTEMA DE MEDIÇÃO E NORMAS TÉCNICAS	44
6.2	TESTE 1 - AUMENTO DA FRAÇÃO DE LICOR BRANCO (ANTES-DEPOIS COM BLOCOS CONTÍNUOS)	44
6.3	TESTE 2 - EFEITO DA VARIAÇÃO DO EXCESSO DE OXIGÊNIO (<i>SWITCHBACK</i> EM CICLOS DE 8H)	47
7	RESULTADOS - TESTE DE AUMENTO DE fração DE LICOR BRANCO ...	49
7.1	ALVURA.....	50
7.2	EFICIÊNCIA DE DESLIGNIFICAÇÃO	54
7.3	CONSIDERAÇÕES SOBRE VISCOSIDADE E SELETIVIDADE.....	58
7.4	CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS E APLICAÇÃO DOS RESULTADOS DA ALTERAÇÃO DA FRAÇÃO DO LICOR BRANCO	61

8	RESULTADOS - EFEITO DA VARIAÇÃO DO EXCESSO DE OXIGÊNIO ...	62
8.1	ALVURA.....	64
8.2	EFICIÊNCIA DE DESLIGNIFICAÇÃO	69
8.3	SELETIVIDADE E VISCOSIDADE	71
8.4	CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS E APLICAÇÕES DOS RESULTADOS DA DOSAGEM DE OXIGÊNIO	72
9	SUMÁRIO DA PARTE 2	73
10	CONCLUSÕES	74

1 INTRODUÇÃO

A indústria de papel e celulose representa um dos principais segmentos do setor florestal brasileiro, com forte orientação ao mercado externo, e dinâmica de competitividade associada ao desempenho das exportações e à manutenção de participação internacional (IBÁ, 2023; SILVA; SILVA; SOARES, 2024). A produção de polpa celulósica destina-se majoritariamente à fabricação de papéis para impressão, embalagens e *tissue*, além de aplicações avançadas como celulose solúvel para produtos químicos e fibras têxteis (SIXTA, 2006).

Do ponto de vista ambiental e competitivo, o processo de branqueamento evoluiu para reduzir a formação de compostos organoclorados nos efluentes e, especificamente, para controlar indicadores como AOX, com ampla adoção industrial de sequências ECF (elemental chlorine free) baseadas em dióxido de cloro (ClO_2), em combinação com etapas oxidativas e controle das condições de operação (BJÖRKLUND et al., 2002; STARRSJÖ et al., 2020).

O processo *Kraft* é a principal rota de produção de polpa celulósica, devido a sua robustez operacional e integração ao ciclo de recuperação química, que condiciona estabilidade e redução dos custos (SMOOK, 2002; SIXTA, 2006; TRAN; VAKKILAINEN, 2008). Após o estágio de cozimento, utiliza-se a deslignificação com oxigênio conduzida em meio altamente alcalino para reduzir o teor de lignina antes do branqueamento, o que tende a reduzir o consumo de reagentes oxidantes de alto custo, como o dióxido de cloro (TENCH; HARPER, 1987; SUCHY; ARGYROPOULOS, 2002).

O NaOH é a base alcalina comumente utilizada e, devido ao seu preço elevado, impacta diretamente o custo operacional, além de influenciar o balanço químico do processo. Uma alternativa para reduzir esse impacto é a substituição parcial da carga alcalina total por licor branco, uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (SIXTA, 2006), preferencialmente oxidado, pois o sulfeto de sódio presente no licor branco não oxidado reage com o oxigênio do estágio e é rapidamente convertido em sulfato, composto inerte (COLODETTE, 2008). Esta reação consome parte do O_2 disponível e altera a alcalinidade efetiva do meio. A utilização de licor branco oxidado minimiza essa demanda parasita de oxigênio, mantendo o desempenho de deslignificação, desde que o O_2 não seja limitante (TOMODA et al., 2012; FISKARI; KATAJAINEN; NIINIMAA, 2016).

Assim, a hipótese deste trabalho foi que a elevação da fração de licor branco não oxidado, com consideração da demanda adicional de oxigênio associada ao sulfeto para evitar limitação de O_2 , permite reduzir a necessidade de NaOH sem penalizar a deslignificação, o ganho de alvura, a viscosidade e a seletividade, o que é de interesse econômico.

De forma complementar, considerou-se a influência do excesso de oxigênio em relação à estequiometria mínima sobre essas mesmas variáveis. Em condições típicas de bancada e conforme o estudo de Gonçalves, Araújo e Mullen (2018), o aumento do excesso de O_2 pode favorecer principalmente a alvura e a eficiência de deslignificação até cerca de 7 kg/ADt, ao intensificar a remoção de cromóforos e reduzir a demanda de reagentes nos estágios subsequentes de branqueamento. Esse efeito pode gerar impactos econômicos e, quando há uso de reagentes clorados, contribuir para a formação de compostos organoclorados nos efluentes (McDONOUGH, 1989; FISKARI; KATAJAINEN; NIINIMAA, 2016).

Contudo, em condições industriais nas quais a reação já se encontra em regime de saturação de O_2 ou sob limitação de transferência de massa, valores acima dessas faixas deixam de ser um fator potencialmente limitante e passam a representar uma margem de otimização do consumo de O_2 , sem expectativa de ganhos proporcionais de desempenho (COLODETTE, 2008).

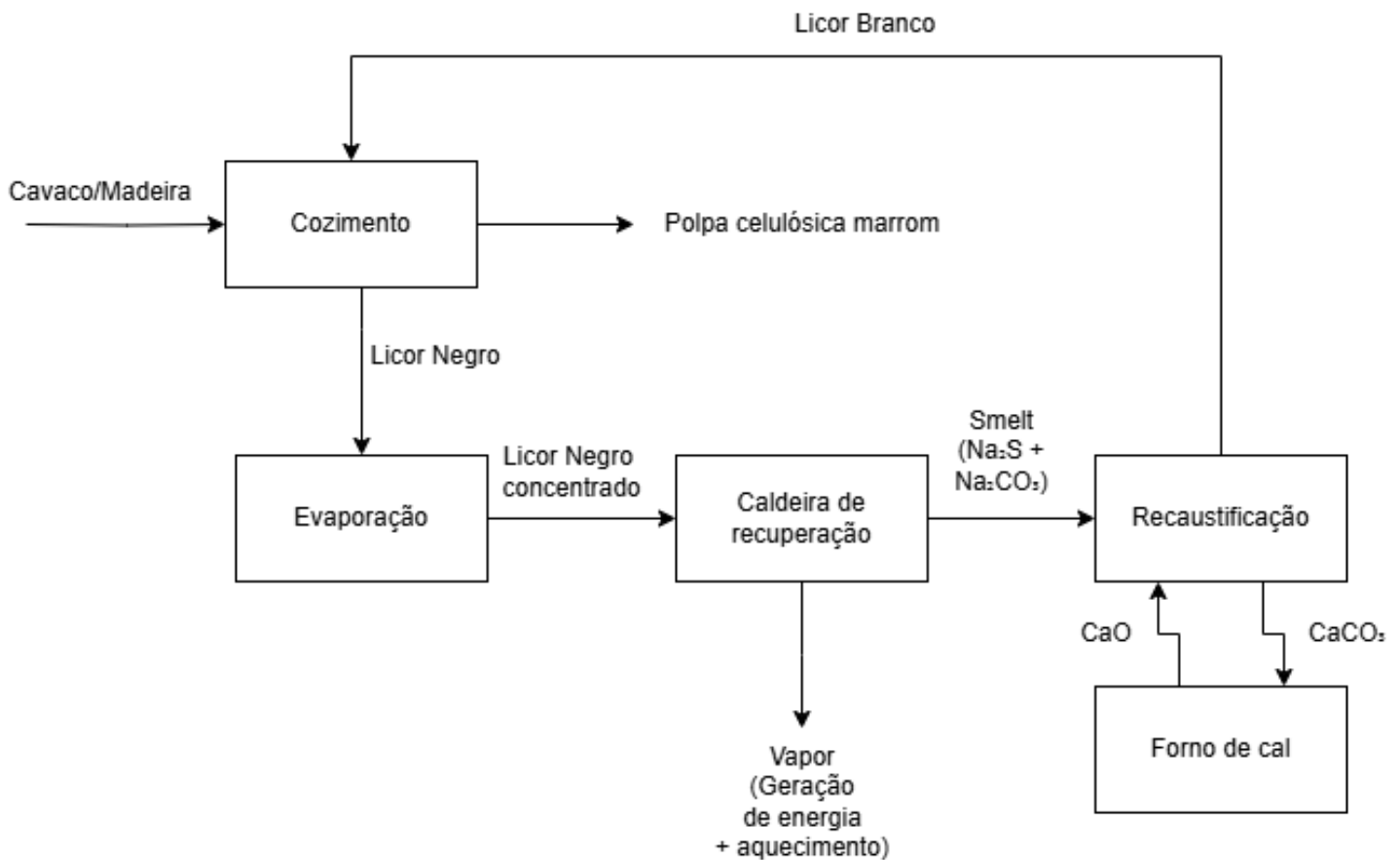
Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar, em escala laboratorial e industrial, o efeito da substituição parcial de NaOH por licor branco não oxidado e da adequação do excesso de O_2 no estágio de deslignificação com oxigênio do processo Kraft, visando otimização dos impactos sobre o custo operacional e sobre parâmetros de qualidade da polpa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROCESSO KRAFT

O processo *Kraft* (Figura 1) é o mais utilizado no mundo para a produção de polpa celulósica, e corresponde a cerca de 75% de toda a produção mundial, equivalente a aproximadamente 170 milhões de toneladas por ano (ARGYROPOULOS et al., 2023). A ampla adoção desse processo é justificada pela produção de fibras celulósicas robustas, pela flexibilidade operacional e possibilidade de recuperação da maioria dos reagentes utilizados (TRAN; VAKKILAINEN, 2008).

Figura 1 - Esquema do processo *Kraft*



Fonte: Autoria própria

No processo *Kraft*, o licor branco (solução aquosa de hidróxido de sódio, NaOH, e sulfeto de sódio) serve como agente de cozimento, promovendo uma deslignificação mais seletiva da madeira (SANCHEZ, 2008). Durante a reação, parte da lignina e de outros componentes da parede celular se solubilizam, transformando

o licor branco em licor negro, que contém os produtos de degradação da madeira além do restante dos químicos utilizados para o cozimento (TRAN; VAKKILAINEN, 2008).

O licor segue para o sistema de recuperação, onde passa por etapas de concentração e combustão, gerando energia térmica e elétrica suficiente para manter a fábrica autossuficiente ou para exportação do excedente (SIXTA, 2006). A fração inorgânica restante após a queima na caldeira de recuperação é dissolvida em água, formando-se licor verde. Em seguida, na etapa de caustificação, o carbonato de sódio presente no licor verde é convertido novamente em hidróxido de sódio por meio da reação com cal (SANCHEZ, 2008). Esse processo regenera o licor branco, que retorna ao ciclo de cozimento, possibilitando que a maior parte dos reagentes seja regenerada (SMOOK, 2002; SIXTA, 2006).

Durante o cozimento *Kraft*, a lignina deve ser degradada, o que ocorre principalmente por meio da clivagem de ligações entre as unidades de lignina e subsequente dissolução dos fragmentos no licor (SIXTA, 2006). Entretanto, a deslignificação alcançada apenas no digestor não é suficiente para atingir níveis de alvura e seletividade adequados ao branqueamento moderno. Por isso, passou-se a utilizar a deslignificação com oxigênio logo após o cozimento, considerada uma extensão do cozimento, visando a reduzir ainda mais o número *Kappa* e otimizar a sequência de branqueamento (McDONOUGH, 1989; SIXTA, 2006). A próxima seção definirá parâmetros relevantes para analisar o processo, entre eles, o número *Kappa*.

2.2 PARÂMETROS ANALÍTICOS E DE PROCESSO

2.2.1 Número *Kappa*

O número *Kappa* é um parâmetro utilizado para estimar o teor de lignina residual na polpa celulósica. De acordo com os métodos normativos TAPPI T 236 om-13 e ISO 302:2004, o número *Kappa* corresponde ao volume em mL de uma solução de permanganato de potássio consumida por um grama de polpa seca, durante um determinado tempo, e sob condições específicas de acidez e temperatura. Os reagentes oxidantes também consomem outros compostos orgânicos presentes na polpa, como os ácidos hexaurônicos (SILVA et al., 2009).

Esse parâmetro é de extrema importância para o controle da linha de fibras e nos estágios de branqueamento, pois permite avaliar a eficiência de deslignificação da polpa. Resumidamente, a redução do número *Kappa* indica maior grau de

deslignificação (SJÖSTRÖM, 1993). Valores mais baixos de *Kappa* significam menor teor de lignina residual, o que possibilita menor consumo de reagentes nos estágios subsequentes (SIXTA, 2006).

2.2.2 Viscosidade

A viscosidade da polpa é um parâmetro utilizado para estimar o grau de polimerização médio das moléculas de celulose (DP, do inglês *degree of polymerization*), refletindo o comprimento das cadeias glicosídicas que compõem as fibras (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009). Por isso, é um indicador indireto da integridade estrutural e do nível de degradação sofrido durante as etapas de deslignificação ao longo da linha de fibras (SJÖSTRÖM, 1993; GOMES, 2019). O método mais utilizado para sua determinação está descrito no procedimento TAPPI T 230 om-13, que consiste em dissolver uma quantidade de polpa em cuproetildiamina (CED) e medir o tempo de escoamento da solução em um viscosímetro capilar calibrado (TAPPI, 2013; SGS-IPS, 2020).

A viscosidade é acompanhada durante todo o processo por ser um dos principais indicadores de resistência das fibras, considerando que cadeias mais longas de celulose garantem maior robustez mecânica. Etapas que promovem clivagens aleatórias da celulose, como cozimentos excessivos ou etapas pouco seletivas de branqueamento, reduzem o grau de polimerização, resultando em perda significativa de viscosidade e consequente enfraquecimento mecânico das fibras (INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, 1971; SJÖSTRÖM, 1993; GOMES, 2019).

2.2.3 Alvura

A alvura da polpa celulósica é uma medida óptica que indica a capacidade do material em refletir luz azul difusa, sendo expressa em valores normalizados (% ISO), conforme a norma ISO 2470-1:2016. Este parâmetro está diretamente relacionado à quantidade de lignina e de compostos cromóforos presentes na polpa, uma vez que tais componentes absorvem luz e conferem coloração escura ao material (SJÖSTRÖM, 1993). No processo *Kraft*, a redução do número *Kappa*, em geral, resulta em aumento da alvura, uma vez que a remoção da lignina diminui a intensidade da cor residual (SILVA et al., 2009). Este parâmetro é de extrema importância para a classificação de qualidade final do produto, e é utilizado para controle da dosagem de

agentes químicos nos estágios de branqueamento, como o dióxido de cloro e o peróxido de hidrogênio.

2.2.4 Seletividade

A seletividade não é um parâmetro medido diretamente, mas é fundamental na avaliação do desempenho de processos de deslignificação. De forma geral, ela pode ser entendida como a razão entre a taxa de remoção de lignina e a taxa de degradação de celulose. Um processo altamente seletivo remove preferencialmente a lignina, preservando a celulose e mantendo as propriedades estruturais da polpa (INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, 1971; VIOLETTE, 2003). Processos pouco seletivos podem alcançar baixos valores de número *Kappa*, mas com significativa perda de viscosidade, indicando degradação das cadeias de celulose e comprometendo a resistência final da polpa (COSTA, 2008).

Uma maneira comum de avaliar seletividade é por meio da relação entre viscosidade e número *Kappa*. Quando essa relação apresenta forte declínio de viscosidade para pequenas reduções no número *Kappa*, a seletividade é considerada baixa. Por outro lado, uma curva menos inclinada indica que a remoção de lignina ocorre com menor perda estrutural das fibras, o que indica um processo mais seletivo (INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, 1971; COSTA, 2008). O cálculo da seletividade da deslignificação (Lucia, 2005) é baseado no número *Kappa* e na viscosidade de entrada e de saída de um estágio em que ocorre deslignificação (Equação 1)

$$Seletividade = \frac{Kappa_{inicial} - Kappa_{final}}{Viscosidade_{inicial} - Viscosidade_{final}} \quad (1)$$

2.2.5 Eficiência de Deslignificação

Assim como a seletividade, a eficiência de deslignificação não é um parâmetro diretamente medido, mas estimado do número *Kappa* de entrada e de saída de um estágio em que ocorre deslignificação. A porcentagem de eficiência pode ser analisada para determinar a extensão da deslignificação com base no número de *Kappa* inicial (OLIVEIRA et al., 2006) (Equação 2).

$$\text{Eficiência de deslignificação (\%)} = \frac{Kappa_{inicial} - Kappa_{final}}{Kappa_{inicial}} 100 \quad (2)$$

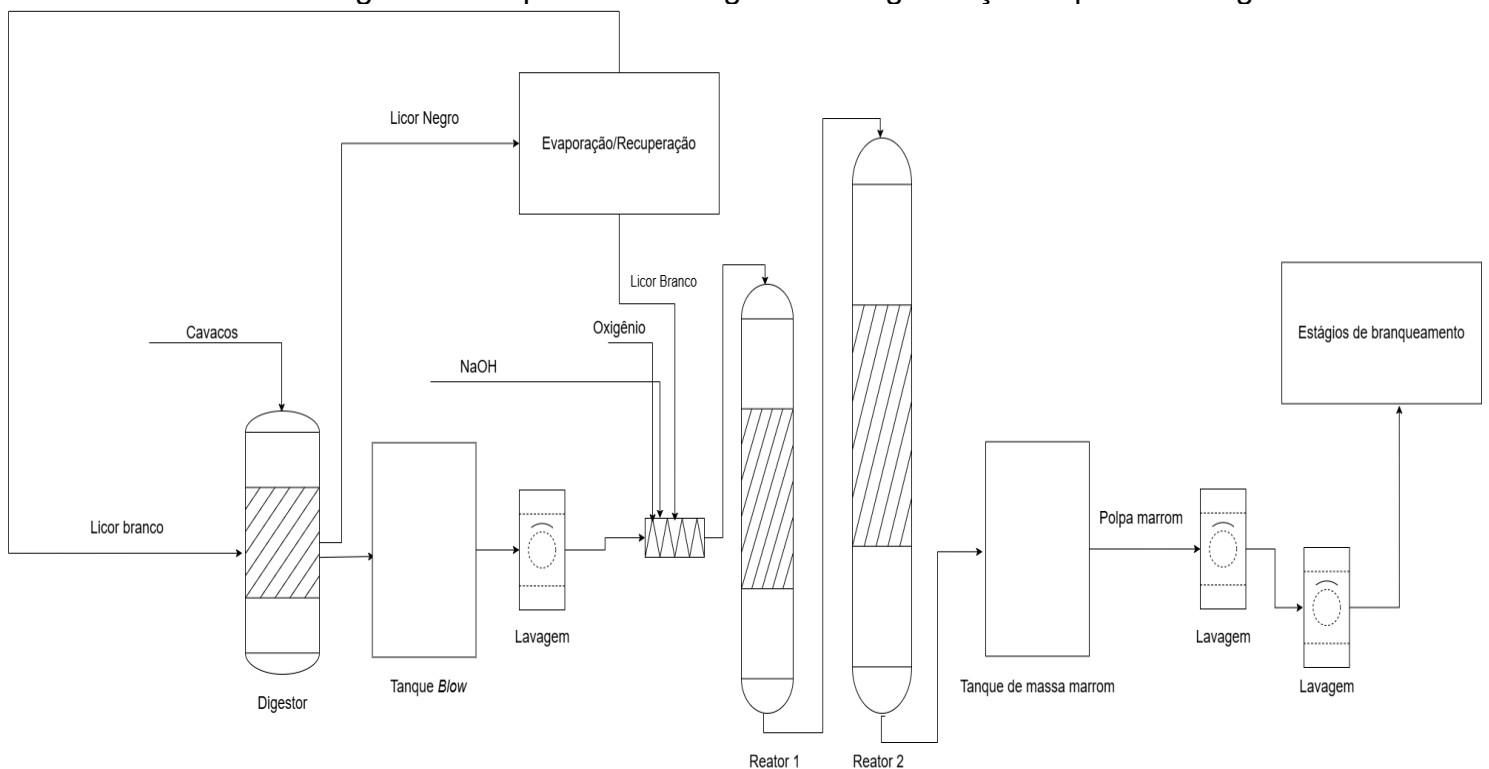
2.2.6 Alcalinidade e Sulfidez

Em relação à química do licor branco, diferentes parâmetros são empregados para expressar a concentração de espécies alcalinas ativas. O álcali ativo (AA) corresponde à soma de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), enquanto o álcali efetivo (EA) é definido como NaOH + ½ Na₂S, ambos expressos em equivalentes de NaOH (SMOOK, 2002). O álcali total (TA) representa a soma de todas as bases tituláveis presentes. Já a sulfidez corresponde à relação percentual entre a quantidade de Na₂S e os álcalis ativos totais, sendo um parâmetro essencial para a seletividade na etapa de cozimento (GOMES, 2019). No entanto, sulfidez excessiva pode resultar em maior degradação da celulose e menor viscosidade da polpa (SJÖSTRÖM, 1993; FOELKEL, 2010).

2.3 DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

A deslignificação com oxigênio, também chamada de Pré-O, é um processo que utiliza oxigênio e hidróxido de sódio em meio altamente alcalino para dar continuidade ao cozimento, removendo uma fração significativa da lignina residual em condições de alta temperatura, pH e pressão (JI, 2007). Este estágio é considerado uma extensão do cozimento e, ao mesmo tempo, o ponto inicial do processo de branqueamento (U.S. OTA, 1989). O processo está esquematizado na (Figura 2).

Figura 2 - Esquema do estágio de deslignificação dupla com oxigênio.



Fonte: Autoria própria

Após determinada extensão de deslignificação, há início da degradação da celulose, o que resulta em perdas de viscosidade e rendimento (SIXTA, 2006). Por isso, várias plantas industriais passaram a utilizar dois estágios de deslignificação com oxigênio, elevando a taxa máxima de remoção da lignina de 30 a 50% em um único reator para até 70% com a utilização de um segundo reator, sem perdas significativas na qualidade da polpa (JI, 2007).

O processo é considerado muito flexível, e as condições típicas de temperatura e tempo de retenção para os dois estágios de deslignificação com oxigênio são: 80 a 85 °C durante 20 a 40 min no primeiro estágio, e 90 a 105 °C durante 60 a 80 min no segundo estágio (VALMET, 2022). As cargas alcalinas empregadas estão na faixa de 1,5-3,5% (massa sobre massa de polpa) em forma de NaOH, enquanto a dosagem de oxigênio varia de 1,5 a 3,5% (massa sobre massa de polpa), com pressões de operação entre 1,4 e 7 bar (COLODETTE, 1999).

O uso do estágio duplo de deslignificação com oxigênio também traz como benefício a redução no uso de dióxido de cloro nos estágios de branqueamento, reduzindo a emissão de compostos organoclorados nos efluentes e o custo de produção, graças à redução de outros químicos, como o peróxido de hidrogênio (JRC-BREF, 2015).

2.4 ASPECTOS QUÍMICOS DA MADEIRA E DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

A madeira usada no processo *Kraft* é constituída majoritariamente por três macromoléculas estruturais da parede celular: celulose, hemiceluloses e lignina, que juntas respondem por cerca de 65 a 75% da massa seca da madeira, além de pequenas frações de outros polissacarídeos, extrativos orgânicos e sais inorgânicos (PETTERSEN, 1984; SMOOK, 2002; SIXTA, 2006; ZOGLHAMI; PAËS, 2019).

2.4.1 Celulose e Hemiceluloses

A celulose é o principal componente estrutural da parede celular vegetal e o polímero orgânico mais abundante na biosfera (PETTERSEN, 1984; ZOGLHAMI; PAËS, 2019). Na madeira, trata-se de um polímero linear de unidades de glicose com ligações $\beta(1,4)$ organizadas em microfibrilas com regiões cristalinas e amorfas (SMOOK, 2002; SIXTA, 2006).

Em madeiras de angiospermas (hardwoods), como os eucaliptos, a celulose normalmente representa entre 40 e 50% da massa seca da madeira. Para madeiras de eucalipto usadas industrialmente na produção de polpa, são reportados teores típicos de 45 a 55% de celulose (COLODETTE et al., 2004) e, em compilações mais recentes, 41 a 51% (HEINONEN et al., 2025).

As hemiceluloses são polissacarídeos de cadeia mais curta e estrutura mais ramificada, que envolvem as microfibrilas de celulose e promovem ligações com a lignina por meio de complexos lignina-carboidrato (PETTERSEN, 1984; SIXTA, 2006). Em madeiras de eucalipto para polpa, a fração de hemiceluloses situa-se tipicamente na faixa de 20 a 25% da massa seca (COLODETTE et al., 2004).

Do ponto de vista da pré-O e do branqueamento, celulose e hemiceluloses são os polímeros cuja preservação é desejável, já que compõem a fração de carboidratos da polpa responsável, em grande parte, pelas propriedades de resistência mecânica do papel (SIXTA, 2006).

2.4.2 Lignina

A lignina é um polímero aromático tridimensional e amorfo, que representa cerca de 15 a 30% da massa seca da madeira, dependendo da espécie e das condições de crescimento (PETTERSEN, 1984; SMOOK, 2002). Localiza-se

principalmente na lamela média e na parede secundária das células, onde confere rigidez, resistência à compressão, hidrofobicidade e resistência ao ataque biológico (SMOOK, 2002; SIXTA, 2006).

No caso específico das madeiras de eucalipto usadas para produção de polpa *Kraft*, são reportados teores de lignina na faixa de 20 a 30% (COLODETTE et al., 2004). Na deslignificação com oxigênio, a lignina é o principal alvo de remoção, enquanto se busca minimizar a degradação oxidativa da celulose e a extração excessiva de hemiceluloses, de modo a preservar o rendimento e as propriedades de resistência da polpa (SIXTA, 2006).

2.4.3 Demais Constituintes

Além da fração lignocelulósica principal, a madeira contém ainda extrativos, que são misturas de compostos de baixa massa molar, como ácidos graxos, resinas, esteróis, terpenos e fenóis, e uma fração inorgânica (cinzas). Os extrativos geralmente somam 2 a 8% da massa seca e as cinzas, cerca de 0,2 a 1,0% (PETTERSEN, 1984; SMOOK, 2002).

Para madeiras de eucalipto de uso industrial, Colodette et al. (2004) reportam valores típicos de 2 a 5% de extrativos e 0,2 a 0,4% de material inorgânico (COLODETTE et al., 2004).

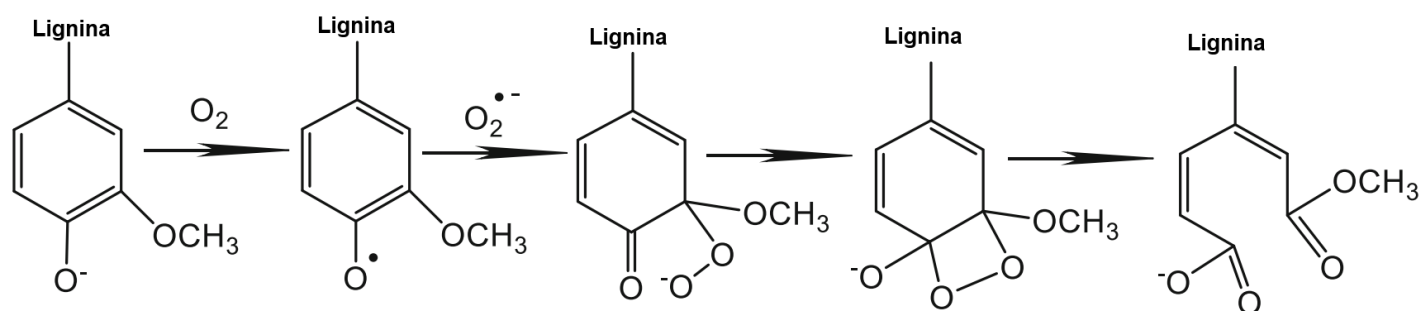
2.4.4 Deslignificação na Pré-O

A deslignificação apresenta um mecanismo químico complexo, devido à geração de várias espécies reativas capazes de interagir tanto com a lignina quanto com os carboidratos. Destacam-se o radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), de alta seletividade, e o radical hidroxila ($\cdot OH$), altamente oxidante, mas de baixa seletividade (JI, 2007). O processo envolve cadeias reacionais de radicais livres e inclui, ainda, a formação de peróxido de hidrogênio, que atua como agente auxiliar nas oxidações.

Para que essas reações ocorram, são necessárias condições de alta temperatura e pH elevado, que promovem a ionização dos grupos fenólicos livres da lignina residual. Esses grupos constituem os principais sítios reativos do processo (GELLERSTEDT et al., 1986; JOHANSSON; LJUNGGREN, 1994; MCDONOUGH, 1996; CHIRAT et al., 1999; GOMES et al., 2018). A reação inicia-se pela formação de radicais fenóxi, mas rapidamente se torna mais complexa devido à variedade de

oxidantes presentes (MOE et al., 1998). A instabilidade do íon hidroperóxido favorece múltiplas rotas químicas, incluindo a abertura do anel aromático (Figura 3), que origina grupos carboxílicos e aumenta a solubilidade da lignina em meio alcalino (SNOWMAN et al., 1999; YANG et al., 2003; SEVASTYANOVA, 2005; DANG et al., 2006).

Figura 3 - Diagrama do mecanismo de clivagem intramolecular da lignina por radicais de oxigênio.



Fonte: Adaptado de Sixta (2006)

2.5 CINÉTICA E PARÂMETROS OPERACIONAIS

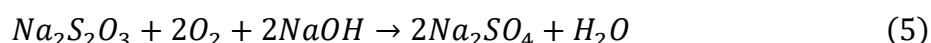
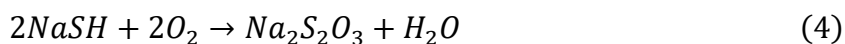
2.5.1 Temperatura

A deslignificação com oxigênio é conduzida em meio alcalino, sob alta temperatura e pressão, uma vez que o oxigênio é considerado um agente oxidante de reatividade relativamente baixa. Entretanto, temperaturas superiores a 120°C resultam em degradação acentuada dos carboidratos (GRATZL, 1992). O trabalho de Ji (2007) demonstrou perdas significativas na seletividade a temperaturas acima de 110°C. Por outro lado, Colodette (2008) observou que aumentos de temperatura até 105°C em um dos reatores resulta em maiores ganhos de alvura e eficiência de deslignificação, sem perdas claras de seletividade.

2.5.2 Carga Alcalina e Fontes de Alcalinidade

O aumento de carga alcalina intensifica a deslignificação, mas reduz a seletividade, resultando em queda de viscosidade (JI, 2007). Também pode ocasionar perda de rendimento, devido à remoção de cadeias leves de hemicelulose e à degradação parcial da celulose. Apesar desses efeitos, a maior carga alcalina favorece o branqueamento, em função da maior remoção de lignina e da consequente elevação da eficiência de deslignificação (COLODETTE, 2008).

Na deslignificação com oxigênio, a fonte de carga alcalina mais comum utilizada é o hidróxido de sódio, muitas vezes complementado por licor branco oxidado (LBO) (GONCALVES; ARAUJO; MULLEN, 2018). O uso exclusivo de NaOH, no entanto, pode elevar os custos do processo e gerar desequilíbrios no balanço de sódio e enxofre do sistema de recuperação (LEADER et al., 1990). A substituição parcial ou total por LBO, preparado a partir da oxidação do licor branco (LB) com ar ou oxigênio é considerada viável, pois reduz custos e não interfere nesse balanço (GOMIDE; COLODETTE, 2007). Sob as condições de alta temperatura e carga de oxigênio, o sulfeto de sódio apresenta elevada reatividade e tende a se oxidar facilmente. Essa oxidação é considerada uma reação indesejada, pois consome parte significativa do oxigênio destinado ao processo de deslignificação (COLODETTE, 1990). As principais reações envolvidas estão apresentadas nas Equações 3, 4, 5 e 6.



Para evitar possíveis impactos negativos na qualidade da polpa, as plantas geralmente utilizam um sistema dedicado à oxidação do licor branco (*WLO*), no qual ar ou oxigênio converte o sulfeto de sódio em compostos sulfurados menos reativos, como o tiosulfato de sódio e sulfato de sódio (SIXTA, 2006). Já o uso de licor branco sem oxidação prévia envolve riscos de operação, como a incrustação em linhas e trocadores de calor, causada pela precipitação de sais insolúveis de cálcio formados pela reação de sulfatos e carbonatos com íons de cálcio (RUDIE; HART, 2012).

De acordo com Colodette (1990), um risco adicional é a geração de pontos localizados de calor no reator em condições inadequadas de mistura, uma vez que a oxidação do sulfeto é uma reação fortemente exotérmica $1,29 \times 10^7$ J/kg de Na_2S oxidado).

Os estudos de Jamieson e Smedman (1976), assim como de Leader et al. (1986), apontam que o uso de licor branco pode alterar a taxa de deslignificação e a seletividade do processo. McDonough (1989) também ressalta que íons sulfeto, em condições alcalinas típicas do estágio de pré-oxigênio, podem contribuir para a degradação de carboidratos. Por outro lado, Colodette (1990) demonstrou que as diferentes fontes alcalinas, como NaOH, licor branco (LB) e licor branco oxidado (LBO), podem ser utilizadas de forma intercambiável sem perdas significativas de seletividade ou deslignificação. Além disso, o autor demonstra que a oxidação do sulfeto de sódio para sulfato ocorre de maneira muito rápida, o que reduz a possibilidade de interação direta desse composto com a polpa. Markham et al. (1981) chegaram a conclusões similares às de Colodette (1990), enquanto Singh e Dillner (1979) e Tench e Harper (1987) destacam que a qualidade da polpa não depende da fonte de carga alcalina.

2.5.3 Excesso de Oxigênio.

Do ponto de vista cinético, a oxidação dos compostos de enxofre presentes no licor branco não oxidado compete diretamente com a reação de deslignificação, consumindo oxigênio dissolvido (COLODETTE, 1990). O aumento de carga de oxigênio necessário para compensação, na prática, não garante ganhos lineares, uma vez que é necessário que o sistema de reatores suporte essa carga adicional. Como o fator determinante da reação é a concentração de oxigênio dissolvido, a etapa de transferência de massa é essencial. Cargas muito elevadas podem promover a formação de canais preferenciais no reator, reduzir o tempo de reação e comprometer a mistura do processo (COLODETTE, 2008). Portanto, a taxa de reação não depende apenas da carga utilizada, mas da capacidade do reator em promover alta pressão parcial de oxigênio e dispersão eficiente do gás, maximizando a dissolução (COLODETTE 2008; TAPPI, 2019; THESEUS, 2019).

No entanto, há indicações de que o aumento da dosagem de oxigênio pode melhorar significativamente o ganho de alvura da polpa, embora exerça pouco efeito sobre o rendimento global do processo. O ganho em alvura é acompanhado por maior eficiência, mas também por perda de seletividade, principalmente devido ao processo de *peeling*, decorrente do ataque aleatório de radicais formados durante a oxidação de estruturas fenólicas da lignina (JI, 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS - ETAPA 1- LABORATORIAL

O estudo foi conduzido na planta da Bracell, empresa do grupo Royal Golden Eagle (RGE), com sede corporativa em Singapura, reconhecida como uma das maiores produtoras mundiais de celulose solúvel e especial. No complexo industrial de Lençóis Paulista, SP, a unidade opera a chamada “Linha 1” (antiga planta da LWARCEL, dedicada à celulose *Kraft* de eucalipto) e as linhas 2A e 2B, que compõem uma fábrica híbrida com linhas flexíveis que alternam entre celulose *Kraft* branqueada e celulose solúvel, com capacidade instalada de até 3,0 milhões t/ano de *Kraft* ou 1,5 milhão t/ano de celulose solúvel (BRACELL, 2022).

Em plantas que dispõem de sistemas dedicados à oxidação do licor branco, como o reator *Stirox*, a substituição parcial do NaOH pode ser realizada com menor interferência do sulfeto sobre o consumo de oxigênio. No caso estudado, entretanto, a planta industrial não possui reator *Stirox*, mas já emprega licor branco não oxidado em fração média de cerca de 20% da composição alcalina. Na prática, essa condição implica que a maior parcela da carga alcalina, aproximadamente 80%, seja suprida por hidróxido de sódio comprado, um reagente de maior custo relativo quando comparado ao licor branco disponível no ciclo de recuperação.

O objetivo central não foi a otimização estatística do estágio de deslignificação com oxigênio no processo *Kraft*, mas sim a avaliação da viabilidade técnica da substituição parcial de hidróxido de sódio por licor branco não oxidado, associada ao uso de oxigênio em excesso como alternativa de baixo custo para intensificar a deslignificação e elevar a alvura.

As faixas de LB e de excesso de oxigênio foram delimitadas por restrições reais, como o balanço de álcali e enxofre, segurança e regime de reatores, que limitam as proporções viáveis de licor branco. Assim, buscou-se confirmar em escala laboratorial que essas mudanças não comprometem variáveis críticas de qualidade da polpa, como alvura, viscosidade e seletividade. O número reduzido de ensaios e a ausência fatorial completo ou superfície de resposta impõem cautela na interpretação generalizada dos resultados, motivo pelo qual as conclusões se restringem às condições apresentadas no trabalho. Portanto, os resultados visam fornecer embasamento técnico para a realização de teste industrial na planta, sob condições seguras e onde foram observados ganhos na qualidade da polpa, sem extrapolação para condições diferentes das utilizadas na planta.

3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO INICIAL DA POLPA

No dia 29/11/2024, às 10:30h, no tanque *blow* na Linha 1, foram coletados 1200 g de polpa celulósica, imediatamente antes da entrada no primeiro estágio de deslignificação com oxigênio. Uma segunda amostra de 1200 g foi coletada às 12:00h, na saída do segundo estágio de deslignificação, após o tempo de retenção total, necessário para que a primeira polpa coletada percorresse o processo até aquele ponto. As amostras foram transportadas ao laboratório e suas características de referência foram determinadas conforme as normas técnicas especificadas.

As condições operacionais dos reatores 1 e 2 durante o período de coleta, como as cargas de oxigênio e de álcali alimentadas na entrada do Reator 1 (conforme esquematizado na Figura 2), estão apresentadas na Tabela 1. A Tabela 2 reúne os resultados laboratoriais das polpas coletadas antes e depois da deslignificação com oxigênio, incluindo parâmetros como número Kappa, alvura e viscosidade. Com base nos valores de entrada do reator 1 e saída do reator 2 (Tabela 2), foram calculadas a eficiência de deslignificação e a seletividade do processo (Tabela 3), conforme as Equações 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 - Dados de processo da Pré-O.

Carga alcalina (kg/ADt)	Carga de LB (kg/ADt)	% LB	Carga de NaOH (kg/ADt)	Carga de O ₂ (kg/ADt)
23,2	4,8	22,2	18,4	17,3

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 - Características da polpa na Pré-O.

Parâmetro	Entrada R1	Saída R2
<i>Kappa</i>	15,47	9,80
Alvura (%ISO)	36,24	53,90
Viscosidade (dm ³ /kg)	1160	948

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 - Cálculos de seletividade e eficiência para a polpa coletada

Eficiência de deslignificação (%)	Seletividade ($\times 100/dm^3 \cdot kg^{-1}/$ <i>Kappa</i>)	Δ Alvura (%ISO)	Δ Viscosidade (dm ³ /kg)
36,65	2,58	17,66	213

Fonte: Autoria própria

Os dados obtidos apresentaram comportamento característico e coerente com o desempenho usual do processo industrial. Os resultados provenientes da fábrica refletem condições operacionais estáveis, dentro dos padrões históricos de processo, sem ocorrência de desvios significativos ou anomalias.

3.2 DEFINIÇÃO DA CONDIÇÃO DE REFERÊNCIA (*BASELINE*)

Para o delineamento das condições experimentais, estabeleceu-se inicialmente uma condição de controle (referência, ou *baseline*) capaz de reproduzir, em escala laboratorial, os principais resultados de qualidade da polpa obtidos na operação industrial: número *Kappa*, alvura e viscosidade.

A definição dessa condição de referência baseou-se em dados prévios de deslignificações com oxigênio conduzidas num mesmo reator, permitindo a seleção de uma condição que proporcionasse uma deslignificação equivalente à observada na fábrica, utilizando-se a mesma polpa coletada no início do processo industrial (na entrada de R1).

Considerando que neste estudo as escalas e configurações eram diferentes, a simples replicação dos parâmetros industriais não seria adequada, pois diferenças de regime de operação e dimensões do reator tenderiam a produzir respostas significativamente distintas. Mantiveram-se, portanto, variáveis consideradas básicas para a representatividade do processo, como o tempo de retenção nos reatores (determinado pela taxa de produção da fábrica) e a proporção de licor branco não oxidado (22,2%).

A aproximação da extensão de deslignificação foi obtida por meio de ajustes na carga alcalina total (licor branco + NaOH, preservando 22,2% de licor branco), na temperatura e na carga de oxigênio. Esses ajustes buscaram, simultaneamente, evitar que o pH residual no final do estágio atingisse níveis que favorecessem a reprecipitação de lignina e prevenir que a combinação de temperatura e alcalinidade provocasse degradação excessiva da polpa com queda acentuada de viscosidade. Além disso, buscou-se atingir um número *Kappa* de saída próximo ao observado na fábrica, bem como uma dosagem de oxigênio suficiente para sustentar a reação de deslignificação e contribuir para o branqueamento inicial. As condições operacionais adotadas encontram-se na Tabela 4, enquanto a Tabela 5 apresenta a comparação entre fábrica e laboratório quanto às características da polpa e do processo de deslignificação.

Tabela 4 - Características da Pré-O em laboratório

Carga alcalina (kg/ADt)	Carga de LB (kg/ADt)	% LB	Carga de NaOH (kg/ADt)	Carga de O ₂ (kg/ADt)
18,0	4,0	22,2	14,0	10,4

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Características da polpa antes e depois da deslignificação com oxigênio (Fábrica e Laboratório)

Parâmetro	Polpa marrom	Deslignificação em laboratório	Deslignificação em fábrica
<i>Kappa</i>	15,47	9,60	9,80
Alvura (%ISO)	36,24	55,20	53,90
Viscosidade (dm ³ /kg)	1160	946	948
ΔViscosidade (dm ³ /kg)	-	214	212
Eficiência de deslignificação (%)	-	37,94	36,65
ΔAlvura (%ISO)	-	18,96	17,66
Seletividade (× 100/dm ³ · kg ⁻¹ /Kappa)	-	2,60	2,58

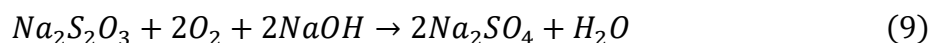
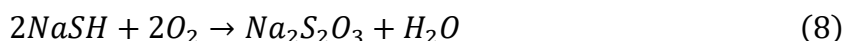
Fonte: Autoria própria

Apesar da proximidade dos parâmetros de deslignificação com os industriais, as condições laboratoriais oferecem maior controle e estabilidade operacional, reduzindo variabilidades comuns ao ambiente fabril. Em função disso, era esperado que uma extensão de deslignificação similar proporcionasse ganhos ligeiramente superiores de alvura e, possivelmente, menor degradação da matriz celulósica. Assim, ainda que não seja possível reproduzir de forma idêntica os resultados da fábrica, a referência adotada permitiu alcançar uma extensão semelhante de deslignificação e manter equivalência nos indicadores de seletividade, perda de viscosidade e eficiência, sendo considerado uma boa representação das condições de operação da fábrica.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

As cargas de oxigênio foram determinadas considerando-se três consumos teóricos principais do processo, conforme abordado por Gonçalves, Araujo e Mullen (2018):

- Oxidação do sulfeto presente no licor branco não oxidado, com consumo estequiométrico de 0,82 kg de oxigênio por kg de sulfeto (Equações 7, 8, 9 e 10);



- Oxidação da lignina removida da polpa ($\Delta Kappa$);

Iijima e Taneda (1999) reportaram, para polpa de eucalipto, consumo de 1,3 kg $O_2/\Delta Kappa/ADt$ (a 10% de consistência) sob $Kappa$ de entrada e temperatura semelhantes às condições operacionais da Linha 1; por essa proximidade, adotou-se neste trabalho o fator reportado.

- Oxidação da lignina residual proveniente do arraste de licor negro;

O estudo de Mullen (2016) fornece uma estimativa de consumo de oxigênio por arraste de licor preto (RBL) de, em média, 0,18 kg O_2 por kg de RBL devido à oxidação de compostos orgânicos e compostos inorgânicos de enxofre. Além disso, fornece uma estimativa da quantidade de arraste de cerca de 15 kg RBL/ADt para um sistema com dois lavadores, condição usada na planta estudada. As estimativas foram definidas a partir de estudos experimentais e balanços de massa/energia, considerados adequados, mas reconhecendo-se que variações na composição do RBL (teores de sulfeto/tiosulfato) e na eficiência de lavagem podem alterar o consumo efetivo.

Na Tabela 6 são apresentadas todas as parcelas específicas de consumo de O_2 , devido à redução do número $Kappa$, ao arraste de licor preto e à oxidação do licor

branco. A Equação 11 integra essas parcelas e representa a demanda estequiométrica mínima de oxigênio do estágio. Definem-se como condições “em excesso” aquelas em que a carga aplicada de O₂ excede esse valor teórico.

Tabela 6 - Fontes de consumo de oxigênio durante a deslignificação.

	Arraste de licor preto	Oxidação de sulfeto para sulfato	Consumo de lignina
Consumo de oxigênio (kg O ₂ /kg corrente/ADt)	0,18	0,82	1,3

Fonte: Adaptado de Gonçalves, Araujo e Mullen (2018).

$$Demanda\ teórica\ O_2\ (kg/adt) = \frac{W_L S}{EA} \left(\frac{EA}{1 - S/2} \right) 0,82 \frac{78}{80} + 1.3\Delta Kappa + 15 \cdot 0.18 \quad (11)$$

Seis pontos experimentais foram definidos para avaliar o limite de aplicação de licor branco (LB) e oxigênio no estágio O₂. A variação de LB concentrou-se deliberadamente em dois extremos aplicáveis na fábrica: 22,2% (prática corrente, economicamente racional) e 45,0% (limite superior sustentável pelo balanço de enxofre e pela disponibilidade de licor branco). Essa estratégia cumpre os propósitos de estabelecer limites de uso tecnicamente viáveis na operação e maximizar a sensibilidade para detectar eventuais perdas de desempenho. Em termos decisórios, se 45% LB não apresentar prejuízo, qualquer valor abaixo desse patamar torna-se, em princípio, elegível para verificação em teste industrial; por outro lado, se houver efeito em 45%, espera-se resposta menos severa em níveis menores, orientando a operação para faixas mais conservadoras, abaixo de 45%.

A carga de O₂ foi ajustada de 10,4 a 18,3 kg/ADt para cobrir déficit, estequiometria (sem excesso) e múltiplos patamares de excesso (\approx 3,3; 4,6; e 7,6 kg/ADt), reproduzindo os excessos sugeridos na literatura (GONCALVES; ARAUJO; MULLEN, 2018). A inclusão de dois pontos com O₂ útil similar e LB distintos (22,2% vs. 45,0%) permite isolar o efeito do LB quando o oxigênio não é limitante. Por fim, o excesso máximo de O₂ de 7,6 kg/ADt foi incluído como ensaio de saturação, com o objetivo de identificar o limite superior de desempenho do estágio, entendido como o

ponto a partir do qual os ganhos adicionais em $\Delta Kappa$ e ganho de alvura se tornam marginais, e, simultaneamente, verificar o início de possíveis efeitos adversos, como redução de viscosidade, alteração do regime de bolhas com queda do coeficiente kLa e diminuição do tempo de residência efetivo.

A opção por um conjunto de seis pontos, em vez de um planejamento fatorial completo, decorreu de restrições industriais e logísticas (segurança operacional, limites de fração de gás, manutenção do balanço Na/S, disponibilidade de LB, controle de qualidade do produto e tempo disponível para utilização da planta piloto) e do objetivo de gerar evidência prática com menor custo e risco para a planta. Ademais, o planejamento não tinha por objetivo explorar a região de fatores por completo, muito menos obter um modelo empírico, como de superfície de resposta. Desse modo, as condições operacionais devem cumprir os propósitos de definir limites para testes industriais e demonstrar a aplicabilidade do LB com excesso de O_2 ajustado nos reatores. As condições específicas estão sintetizadas na Tabela 7, com a indicação do excesso de O_2 relativo à demanda teórica em cada ponto. Todos os ensaios foram realizados com a polpa coletada na fábrica antes do Reator 1 (Figura 2) e as condições de operação foram padronizadas, adotando-se as mesmas temperaturas e tempo de retenção da fábrica.

Os ensaios foram conduzidos em um reator Parr modelo 4554, fabricado pela Parr Instrument Company, com capacidade de 1 galão, visando a reproduzir as condições industriais de deslignificação com oxigênio. A mesma polpa celulósica coletada (Item 3.1) foi utilizada em todos os experimentos, sendo inicialmente pesada uma amostra de 200 g (base seca) em saco plástico (40 × 60 cm). A consistência foi ajustada para 10% pela adição da mistura alcalina preparada com carga total de 18 kg/ADt, composta por licor branco não oxidado e NaOH. O pH da mistura foi medido a partir do filtrado obtido no preparo da polpa.

Tabela 7 -Condições experimentais e duplicatas utilizadas

Experimento	Carga de LB (kg/ADt)	% LB	Carga de O ₂ (kg/ADt)	Excesso de O ₂ (kg/ADt)
1	4,0	22,2	10,4	0,1
2	4,0	22,2	15	4,6
3	8,1	45,0	15	3,3
4	8,1	45,0	16,4	4,6
5	8,1	45,0	10,4	-1,1
6	4,0	22,2	18,3	7,6

Fonte: Autoria própria.

Após o preparo, a polpa foi adicionada ao reator Parr, a mangueira de oxigênio foi acoplada e o sistema submetido a três purgas, de modo a ambientar o reator com O₂ e ajustar a pressão de operação por meio do manômetro. Em seguida, o conjunto de camisa aquecedora foi conectado e o perfil de aquecimento programado no computador via *software*. Após este procedimento, a mangueira foi desacoplada e o perfil de deslignificação foi iniciado.

As condições operacionais de tempo de residência, temperatura, consistência e carga total de álcali foram mantidas constantes para todos os seis pontos experimentais previamente estabelecidos. Dessa forma, as únicas variáveis foram a proporção de licor branco e a carga de oxigênio (oxigênio útil ou excesso). A etapa de deslignificação foi conduzida em dois estágios simulando, respectivamente, o primeiro e o segundo estágios industriais.

3.4 ANÁLISE DE DADOS E REPRODUTIBILIDADE

Para estimar a reprodutibilidade dos ensaios, foram utilizadas as incertezas 1σ de cada resposta, obtidas de um catálogo interno de ensaios no mesmo equipamento e rotina analítica. Assim, nas comparações entre mudança e condição de referência foi utilizado teste z bicaudal, com erro padrão da diferença, conforme Equação 12.

$$SE = \sqrt{\sigma_i^2 + \sigma_0^2} \quad (12)$$

Onde σ_i e σ_0 são as incertezas 1σ da resposta na condição avaliada e na condição de referência, respectivamente. Para variações (deltas) medidos no mesmo instrumento adota-se a Equação 13.

$$\sigma_\Delta = \sqrt{2}\sigma_{rep} \quad (13)$$

Para a razão $\Delta Kappa/\Delta Viscosidade$, a incerteza foi estimada por propagação GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), assumindo independência entre instrumentos. Além disso, ajustou-se um modelo linear sem interação (ANCOVA) para efeitos de processo, com pesos inversos da variância quando apropriado, conforme JCGM/GUM, ISO 5725, e pelo NIST (BLAND & ALTMAN, 1986; ISO, 1994; KUTNER et al., 2005; JCGM, 2008; NIST/SEMATECH, 2013; MONTGOMERY, 2017). A partir do histórico de dados, calculou-se a repetibilidade do método por meio da Equação 14.

$$\sigma_{rep} = \frac{s_d}{\sqrt{2}} \quad (14)$$

Essa relação decorre do cancelamento do viés comum nas diferenças, sendo a base dos métodos de Bland-Altman e compatível com a norma ISO 5725 para repetibilidade (BLAND & ALTMAN, 1986; ISO, 1994). As incertezas do fabricante (1σ) foram usadas para leituras absolutas da alvura, *Kappa* e viscosidade (Tabela 8).

Tabela 8 - Incertezas das medições de parâmetros de polpa.

Medição	$1\sigma_{inst}$	$1\sigma_{rep}$
Kappa	0,40	0,05
Alvura (%ISO)	0,33	0,13
Viscosidade (dm ³ /kg)	20	4

Fonte: Autoria própria.

Para os cálculos das diferenças de medições entre os mesmos instrumentos (Como $\Delta Medição = Medição_{final} - Medição_{inicial}$) utilizou-se a Equação 13.

Cada condição foi comparada ao ponto de referência (22,2% de LB; 10,4 kg/ADt de O₂) por um teste bicaudal do tipo z/t, usando como erro-padrão da diferença (Equação 15) e adotando-se $\alpha=5\%$.

$$SE = \sqrt{u^2(Y_i) + u^2(Y_0)} \quad (15)$$

Por fim, para cada resposta, ajustou-se um modelo linear sem termo de interação (Equação 16)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot O_{2_{excesso}} + \beta_2 \cdot 1\{LB = 45\%\} + \varepsilon_t \quad (16)$$

Onde $O_{2_{excesso}}$ é contínuo e LB é categórico (22,2% como referência; 45% como contraste). Foram calculados os coeficientes, IC95% e p-valores. Quando os pontos apresentaram incertezas diferentes, utilizou-se regressão ponderada (WLS) com pesos de $1/u^2(Y_i)$. O termo de interação foi omitido para manter estabilidade da estimação com n=6.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO - ETAPA 1

Nesta seção, são discutidos os resultados obtidos para as diferentes variáveis de desempenho do estágio de deslignificação com oxigênio no reator Parr. Na Tabela 9, são apresentados os dados da característica da polpa após os seis ensaios de deslignificação realizados: alvura, viscosidade, Kappa e seletividade. O cenário LB = 4kg/ADt (22,2%) e O₂ = 10,4 kg/ADt foi utilizado como condição de referência de comparação, por representar de forma mais próxima às condições operacionais atuais da planta. Dado o tamanho amostral reduzido e o caráter confirmatório limitado, os resultados foram interpretados como análise exploratória, e a inferência principal foi baseada nos coeficientes com IC 95% e na consistência com a literatura. Reconheceu-se que o número reduzido de experimentos (n = 6) restringiu a significância estatística formal dos testes, mas os resultados foram avaliados de forma exploratória, com ênfase em tendências consistentes com a literatura.

Os parâmetros indicativos do desempenho do processo de deslignificação, calculados a partir dos dados constantes na Tabela 9 são apresentados na Tabela 10. De imediato, observa-se uma tendência geral de alvuras mais elevadas com as maiores cargas de oxigênio, enquanto os valores de *Kappa* e viscosidade não aparentam sofrer alterações significativas.

Tabela 9 - Características da polpa após deslignificação (Experimento 1 como referência)

Experimento	% LB	Excesso O ₂ (kg/ADt)	Alvura (% ISO)	<i>Kappa</i>	Viscosidade (dm ³ /kg)
1	22,2	0,1	55,18	9,60	946
2	22,2	4,6	57,16	9,53	930
3	45,0	3,3	57,06	9,52	929
4	45,0	4,6	57,19	9,40	917
5	45,0	-1,1	54,82	9,64	948
6	22,2	7,6	57,86	9,30	912

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Parâmetros de desempenho da deslignificação

Experimento	ΔAlvura (%ISO)	ΔViscosidade (dm³/kg)	Eficiência de deslignificação (%)	Seletividade ($\times 100/dm^3 \cdot$ $kg^{-1}/Kappa$)
1	18,94	214	33,66	2,28
2	20,92	230	34,14	2,15
3	20,82	231	34,21	2,14
4	20,95	243	35,04	2,09
5	18,58	212	33,38	2,28
6	21,62	248	35,73	2,08

Fonte: Autoria própria.

4.1 EFICIÊNCIA DE DESLIGNIFICAÇÃO

Conforme se apresenta na Tabela 11, o modelo linear sem interação ($R^2 = 0,87$ e $n=6$) indicou efeito positivo do O_2 na eficiência de deslignificação de, em média, 0,26 p.p a cada 1 kg/ADt de oxigênio em excesso ($\beta_1 = 0,26$; IC95% [0,07;0,45]; $p=0,02$). Não houve evidência de diferença entre LB=45% e 22,2% ($\beta_2 = 0,19$; IC95% [-0,94; 1,31]; $p=0,63$).

Tabela 11 - Resultados do modelo linear sem interação para eficiência de deslignificação

Termo	Coefficiente do modelo	Erro padrão	Valor t	Valor p	IC inferior	IC superior
Intercept	33,43	0,34	98,27	0,00	32,34	34,51
(LB)[T.45.0]	0,19	0,35	0,53	0,63	-0,94	1,31
O_2_excess	0,26	0,06	4,31	0,02	0,07	0,45

Fonte: Autoria própria.

No entanto, as comparações pontuais pelo teste z bilateral em relação à condição de referência (Tabela 12) não indicaram significância estatística. O aumento da eficiência de deslignificação de 33,66% da condição de referência (Experimento 1) para 35,73% no ponto de maior excesso de oxigênio (Experimento 6) representa uma pequena diferença de apenas 0,3 pontos de Kappa, ainda que a baixa significância possa ser atribuída ao número reduzido de observações e, conseqüentemente, à baixa potência do teste. Ainda assim, a análise conjunta dos dados mostra consistência com a literatura, considerando-se que estudos clássicos indicam que o aumento da pressão ou da carga de oxigênio elevam a taxa de reação e, na ausência de limitação de álcali, podem também aumentar o grau de deslignificação (McDONOUGH, 1989). Ji (2007) observou ordem de reação aproximada de 0,44 em relação à pressão de O_2 , enquanto Tran (2004) demonstrou que a elevação da pressão no topo do reator influencia o grau de deslignificação em sistemas de duas etapas.

Os resultados da alteração da fração do licor branco também são coerentes com a literatura, que sugere que a manutenção constante da carga alcalina total tem impacto mínimo sobre a qualidade da polpa. Colodette (1990) demonstrou a

intercambialidade entre NaOH, licor branco e licor branco oxidado sem perdas de seletividade ou de deslignificação, observações também coerentes com as de Markham et al., Singh e Dillner (1979) e Tench e Harper (1987), que relatam independência da qualidade da polpa em relação à origem da carga alcalina.

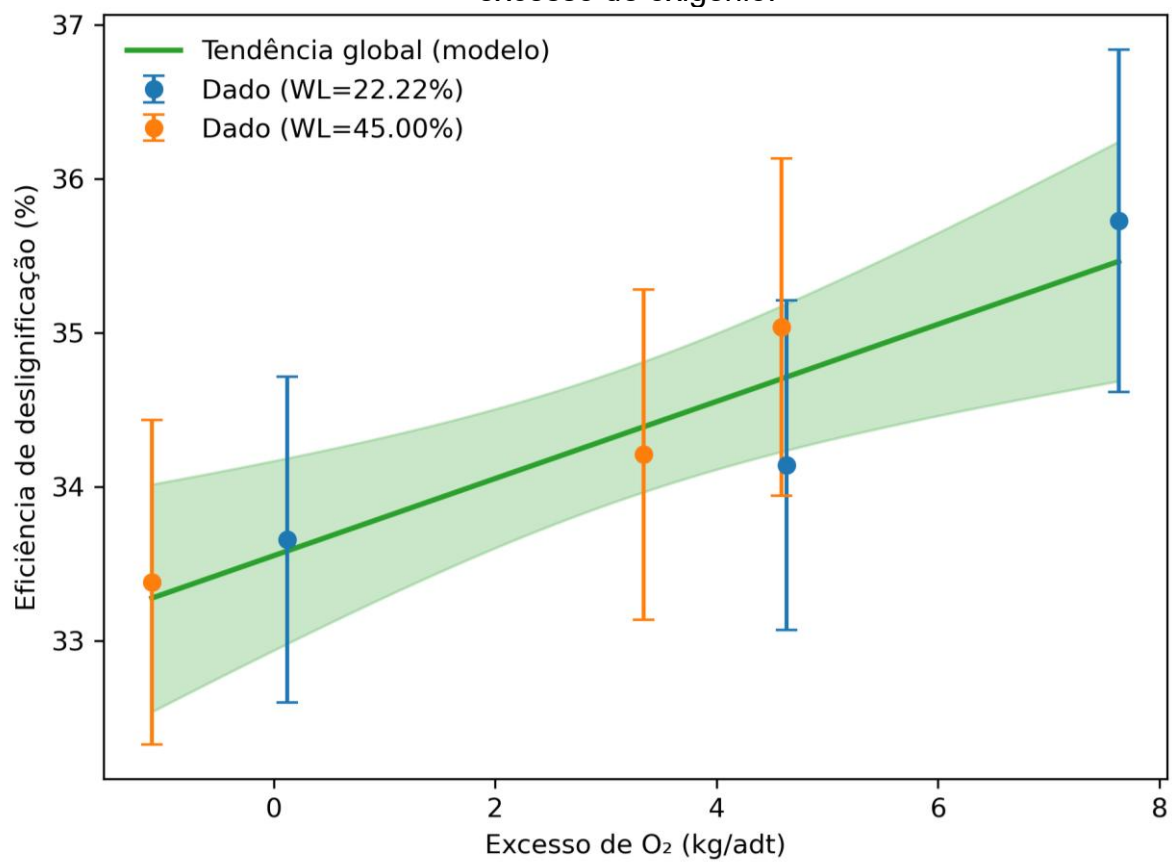
Tabela 12 - Resultados do teste z bilateral para eficiência de deslignificação

Experimento	% LB	Excesso O ₂ (kg/ADt)	Eficiência de deslignificação	Pontuação Z	Valor p
1	22,2	0,1	33,7	-	-
2	22,2	4,6	34,1	0,34	0,73
3	45,0	3,3	34,2	0,39	0,70
4	45,0	4,6	35,0	0,96	0,34
5	45,0	-1,1	33,4	0,20	0,84
6	22,2	7,6	35,7	1,43	0,15

Fonte: Autoria própria.

Observou-se uma tendência sutil de aumento na eficiência de deslignificação com o incremento do O₂ em excesso por meio da regressão linear, com fit de R² = 0,87 (Figura 4). Esse comportamento, cuja avaliação será apresentada na segunda etapa, poderá resultar em menor demanda de reagentes nos estágios subsequentes de branqueamento, com implicações econômicas e ambientais positivas. No caso do licor branco, a ausência de diferença significativa entre os níveis testados pode ser interpretada de forma favorável: o aumento de proporção não se mostrou prejudicial, o que sustenta sua aplicação em teste industrial com potencial de ganho financeiro pela substituição parcial do NaOH.

Figura 4 - Tendência global de eficiência de deslignificação em função do excesso de oxigênio.



Fonte: Autoria própria.

4.2 GANHO DE ALVURA

Conforme se apresenta na Tabela 13, o modelo linear sem interação ($R^2 = 0,97$ e $n=6$) indica que o ganho de alvura aumentou em média 0,39 pontos (%ISO) ($\beta_1=0,39$; IC95% [0,26;0,53]) por kg/ADt de O_2 em excesso ($p=0,002$). Não houve evidência de diferença entre LB=45% e 22,2% ($\beta_2 = 0,35$; IC95% [-0,43; 1,14]; $p=0,25$).

Tabela 13 - Resultados do modelo linear sem interação para ganho de alvura

Termo	Coefficiente do modelo	Erro padrão	Valor t	Valor p	IC inferior	IC superior
Intercept	18,87	0,24	78,78	<0,001	18,11	19,63
C(LB)[T.45.0]	0,35	0,25	1,43	0,25	-0,43	1,14
O_2_excess	0,39	0,04	9,36	0,002	0,26	0,53

Fonte: Autoria própria.

Esse resultado é compatível com o mecanismo químico do estágio de oxigênio, no qual o meio fortemente alcalino e aquecido favorece a formação de espécies reativas como superóxido, peróxido e radicais hidroxila. Essas espécies oxidam cromóforos residuais e promovem branqueamento primário, podendo elevar a alvura mesmo sem remoção adicional de lignina (GELLERSTEDT et al., 1986; JOHANSSON; LJUNGGREN, 1994; MCDONOUGH, 1996; JI, 2007; SJÖSTRÖM et al., 2024). A ausência de efeito significativo para a troca de fonte alcalina, por sua vez, está alinhada à literatura que relata intercambialidade entre NaOH, licor branco e licor branco oxidado para fins de desempenho de ganho de alvura, desde que o oxigênio útil não seja limitante e a carga alcalina total seja mantida. Estudos clássicos e notas operacionais apontam que a fonte de álcali, sob essas condições, tende a não alterar o ganho de alvura (SINGH; DILLNER, 1979; MARKHAM et al., 1981; TENCH; HARPER, 1987; COLODETTE, 1990; COLODETTE, 2008).

Nas comparações pelo teste z bilateral contra a condição de referência (Tabela 14), experimento 1, observaram-se diferenças estatisticamente significativas de aumento de alvura para todas as condições, exceto no Experimento 5 ($p = 0,15$). Nesta condição, manteve-se a carga de O_2 de 10,4 kg/ADt, porém com fração de licor branco de 45%, superior aos 22,2% da condição de referência.

A manutenção da carga de O₂, sem compensação para a maior fração, implicou déficit teórico de 1 kg/ADt de O₂. Ainda assim, a alvura medida permaneceu semelhante à de referência, reforçando que a fração de licor branco, por si só, não afetou a alvura no intervalo estudado. Observou-se apenas sutil redução de 0,36 ponto ISO, coerente com o pequeno déficit de oxigênio.

Os Experimentos 2 e 4, com mesmo excesso de O₂ (4,6 kg/ADt) e fração distintas de licor branco (22,2% e 45%), resultaram em ganhos de alvura praticamente idênticos, 20,92 e 20,95 %ISO, reforçando a pequena relevância da fração de LB para o ganho de alvura quando a carga alcalina total é mantida constante.

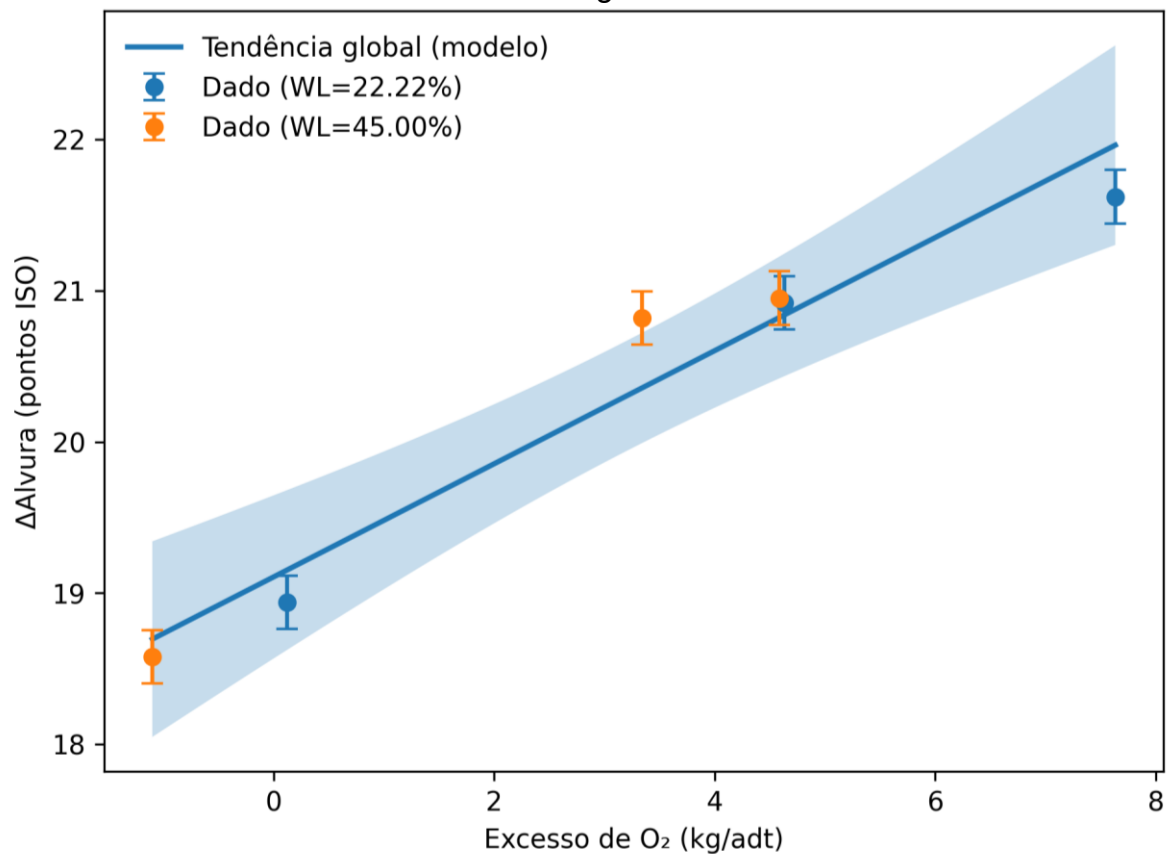
A alteração da condição de referência para a faixa superior a 3,3 kg/ADt de excesso de O₂ proporcionou um ganho significativo, superior a 1,88 pontos de alvura (%ISO), o que possibilitaria uma redução do uso de dióxido de cloro nos estágios subsequentes, com consequente diminuição da formação de organoclorados nos efluentes. Adicionalmente, a redução no uso deste reagente de alto custo reforçaria o ganho econômico dessa estratégia (GONCALVES; ARAUJO; MULLEN, 2018). Essa resposta é corroborada pela regressão linear do ganho de alvura em função do excesso de oxigênio ($R^2 = 0,97$) apresentada na Figura 5, que evidencia a mesma tendência.

Tabela 14 - Resultados do teste z bilateral para ganho de alvura

Experimento	% LB	Excesso O ₂ (kg/ADt)	ΔAlvura (%ISO)	Pontuação z	Valor p
1	22,2	0,1	18,94	-	-
2	22,2	4,6	20,92	7,92	<0,001
3	45,0	3,3	20,82	7,52	<0,001
4	45,0	4,6	20,95	8,04	<0,001
5	45,0	-1,1	18,58	-1,44	0,15
6	22,2	7,9	21,62	10,72	<0,001

Fonte: Autoria própria.

Figura 5 - Tendência global do ganho de alvura em função do excesso de oxigênio.



Fonte: Autoria própria.

4.3 REDUÇÃO DE VISCOSIDADE

Conforme se apresenta na Tabela 15, o modelo linear sem interação ($R^2 = 0,97$ e $n=6$) indicou que a redução de viscosidade (representada pelo termo β_1 no modelo) foi intensificada, em média, 0,40 pp (IC95% 0,27-0,54) por kg/ADt de O_2 em excesso ($p=0,0024$). Não houve evidência de diferença entre LB=45% e 22,2% ($\beta_2 = 0,57$; IC95% [-0,22; 1,37]; $p=0,11$).

Tabela 15 - Resultados do modelo linear sem interação para perda de viscosidade

Termo	Coefficiente do modelo	Erro padrão	Valor t	Valor p	IC inferior	IC superior
Intercept	211	2,84	74,45	<0,001	202	220
C(LB)[T.45.0]	7	2,92	2,31	0,10	-3	16
O_2 _excess	5	0,50	9,48	0,002	3	6

Fonte: Autoria própria.

Em coerência com a literatura, o impacto do oxigênio sobre a perda de viscosidade decorre do aumento da formação e disponibilidade de espécies reativas formadas nas condições severas do estágio O_2 , como superóxido e hidroxila, que atacam carboidratos por vias de clivagem aleatória, reduzindo o grau de polimerização e, por consequência, a viscosidade da polpa, sobretudo em condições mais intensas de pressão parcial e transferência de massa de O_2 (GELLERSTEDT et al., 1986; JOHANSSON; LJUNGGREN, 1994; MCDONOUGH, 1996; JI, 2007).

Inicialmente, a troca de fonte alcalina pareceu não alterar, isoladamente, a perda de viscosidade de forma significativa no intervalo estudado, o que é compatível com estudos que relatam intercambialidade entre NaOH, LB e LBO quanto à qualidade da polpa quando o oxigênio útil não é limitante (SINGH; DILLNER, 1979; MARKHAM et al., 1981; TENCH; HARPER, 1987; COLODETTE, 1990). Ainda assim, a literatura destaca um possível impacto negativo sobre a viscosidade, quando se eleva a fração de licor branco não oxidado, devido ao caráter fortemente exotérmico da reação de oxidação rápida do sulfeto, que pode gerar zonas localizadas de

aquecimento em condições de mistura imperfeita, favorecendo a degradação de carboidratos e a queda de viscosidade, sobretudo sob dosagens mais altas de O₂ (COLODETTE, 1990; VALMET, 2022).

A análise pontual dos testes z bilaterais em comparação à condição de referência (Tabela 16) reforça esse quadro. Apenas uma condição não diferiu estatisticamente da condição de referência: a de menor excesso de oxigênio (Experimento 5). As observações para a mesma fração de licor branco e apenas maior excesso de oxigênio pode ter seu efeito atribuído ao ataque por radicais, gerados pelo aumento do oxigênio disponível no líquido, com maior probabilidade de clivagem de cadeias celulósicas e conseqüente queda de viscosidade (MCDONOUGH, 1996; JI, 2007; ASGARI; ARGYROPOULOS, 1998).

Embora não tenha sido estabelecido um efeito principal de licor branco no modelo global, observou-se uma diferença de 13 dm³/kg nos experimentos 2 e 4, onde utilizou-se o mesmo excesso de oxigênio, mas diferentes níveis de licor branco. Esse resultado é compatível com a hipótese de que o licor branco pode contribuir para perdas adicionais de viscosidade em cenários de mistura insuficiente e transferência de massa não ideal, produzindo ambiente menos seletivo à celulose (COLODETTE, 1990; COLODETTE, 2008; VALMET, 2022).

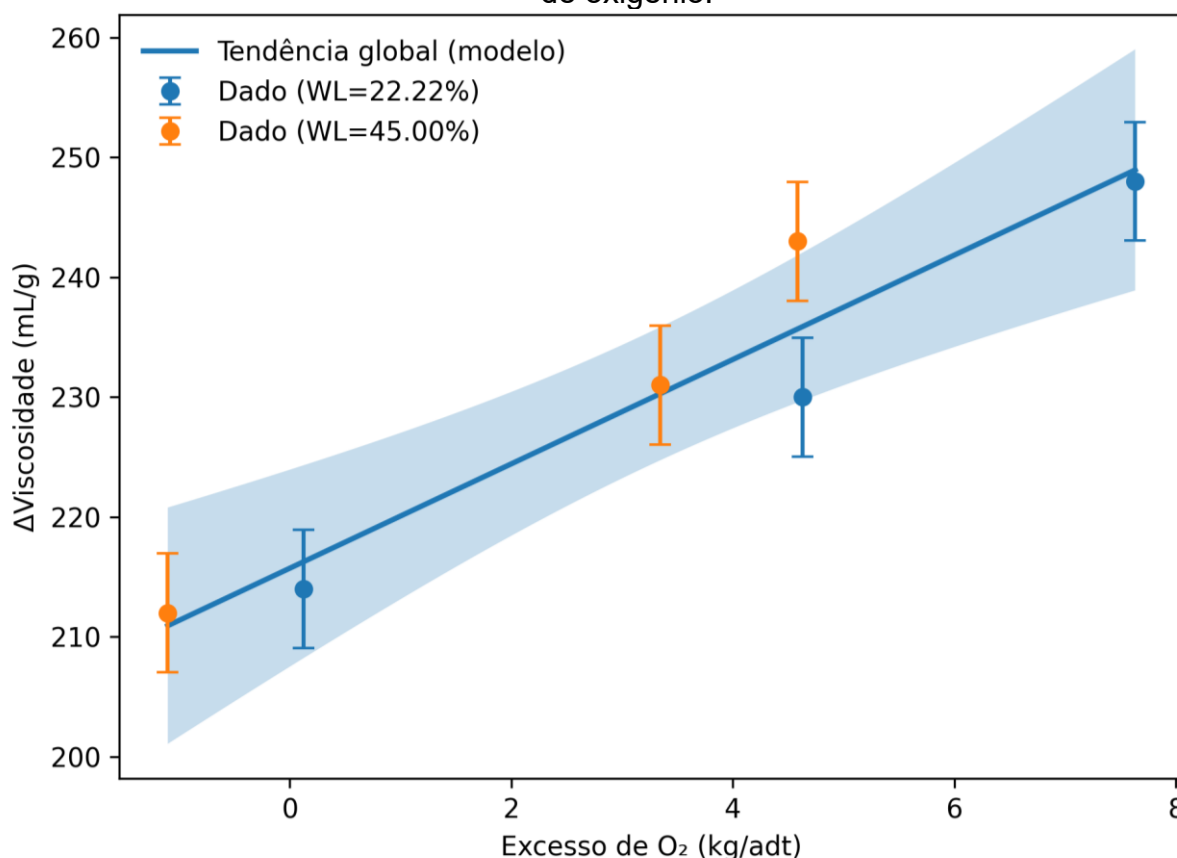
Tabela 16 - Resultados do teste z bilateral para perda de viscosidade

Experimento	% LB	Excesso O ₂ (kg/ADt)	Δ Viscosidade (dm ³ /kg)	Pontuação z	Valor p
1	22,2	0,1	214	-	-
2	22,2	4,6	230	2,29	0,02
3	45,0	3,3	231	2,43	0,02
4	45,0	4,6	243	4,14	0,00
5	45,0	-1,1	212	-0,29	0,78
6	22,2	7,9	248	4,86	<0,001

Fonte: Autoria própria.

Além das diferenças pontuais, a regressão em função do excesso de oxigênio (Figura 6) evidenciou tendência de aumento da perda de viscosidade ($R^2=0,97$). Esse resultado é coerente com a cinética de oxidação de carboidratos em meio alcalino e com relatos de que estágios de deslignificação com oxigênio intensificam o dano às cadeias celulósicas à medida que se aumenta a dosagem de O_2 . Mesmo quando o Kappa final é mantido constante, a viscosidade se mostra mais sensível à severidade oxidativa do que à simples redução de lignina (GELLERSTEDT; LI, 1996; JI, 2007; WANG; ZHANG; ZHU, 2021).

Figura 6 - Tendência global de perda de viscosidade em função do excesso de oxigênio.



Fonte: Autoria própria.

Em conjunto, os resultados indicam que a perda de viscosidade é governada principalmente pelo excesso de O_2 , havendo indícios de que a maior fração de licor branco não oxidado pode agravar o efeito em condições mais severas, o que é compatível com a literatura (FOELKEL, 2010; EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON,

2009; JRC-BREF, 2015). Diante disso, a viscosidade deve ser tratada como variável de interesse para a etapa industrial. Na validação em planta, será necessário confirmar a tendência, monitorando a perda de viscosidade e queda de seletividade, que será discutida na seção seguinte.

4.4 SELETIVIDADE

Conforme se apresenta na Tabela 17, a seletividade foi multiplicada por um fator 100 (unidade de *Kappa* por 100 dm³/kg) para facilitar a leitura. O modelo ($R^2 = 0,96$ e $n=6$) indicou efeito negativo de O₂ em excesso sobre a seletividade ($\beta_1 = -0,028$; $p=0,002$) e uma diferença estatisticamente significativa entre as receitas ($\beta_2=-0,0561$; IC95% [-0,103; -0,0096]; $p=0,03$) com seletividade menor em 45% quando comparada a 22,2% no mesmo excesso de oxigênio.

Tabela 17 - Resultados do modelo linear sem interação para seletividade

Termo	Coefficiente do modelo	Erro padrão	Valor t	Valor p	IC inferior	IC superior
Intercept	2,29	0,015	149,61	<0,001	2,24	2,34
C(LB)[T.45.0]	-0,056	0,014	-3,84	0,03	-0,103	-0,0096
O ₂ _excess	-0,028	0,002	-11,07	0,002	-0,036	-0,0201

Fonte: Autoria própria.

Para a seletividade, o ajuste do modelo indicou efeito negativo do excesso de oxigênio e diferença estatisticamente significativa entre as receitas com maior fração de licor branco, o que indica perda de seletividade pela intensificação oxidativa promovida pelo O₂ e mudança de fração de LB na carga alcalina. O resultado para o oxigênio reforça como o ambiente alcalino e quente favorece cadeias reacionais com formação de superóxido, hidroxila e peróxido, espécies que degradam carboidratos de modo menos seletivo em relação à lignina (GELLERSTEDT et al., 1986; JOHANSSON; LJUNGGREN, 1994; MCDONOUGH, 1996; JI, 2007; EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

A diferença entre as receitas (Tabela 18), com seletividade inferior na maior fração de licor branco, é compatível com a hipótese operacional de zonas de calor geradas pela oxidação rápida do sulfeto quando se utiliza licor branco não oxidado. Essa reação é fortemente exotérmica e, sob mistura imperfeita, pode criar zonas localizadas de maior temperatura e consumo parasita de oxigênio, condição favorável

à degradação dos carboidratos e, portanto, à seletividade (COLODETTE, 1990; SIXTA, 2006).

Os experimentos 4 e 6 foram estatisticamente distintos, justamente as condições de maior excesso de O₂ e a combinação de maior fração de licor branco sob condição mais intensa de O₂ dentro desse grupo. O primeiro caso é consistente com a queda de seletividade por geração de radicais; o segundo sugere que, em cenários mais severos de oxidação, a maior fração de licor branco pode contribuir adicionalmente para perdas de seletividade, alinhando-se à hipótese das zonas de calor e da competição por oxigênio dissolvido (COLODETTE, 1990; JI, 2007; COLODETTE, 2008).

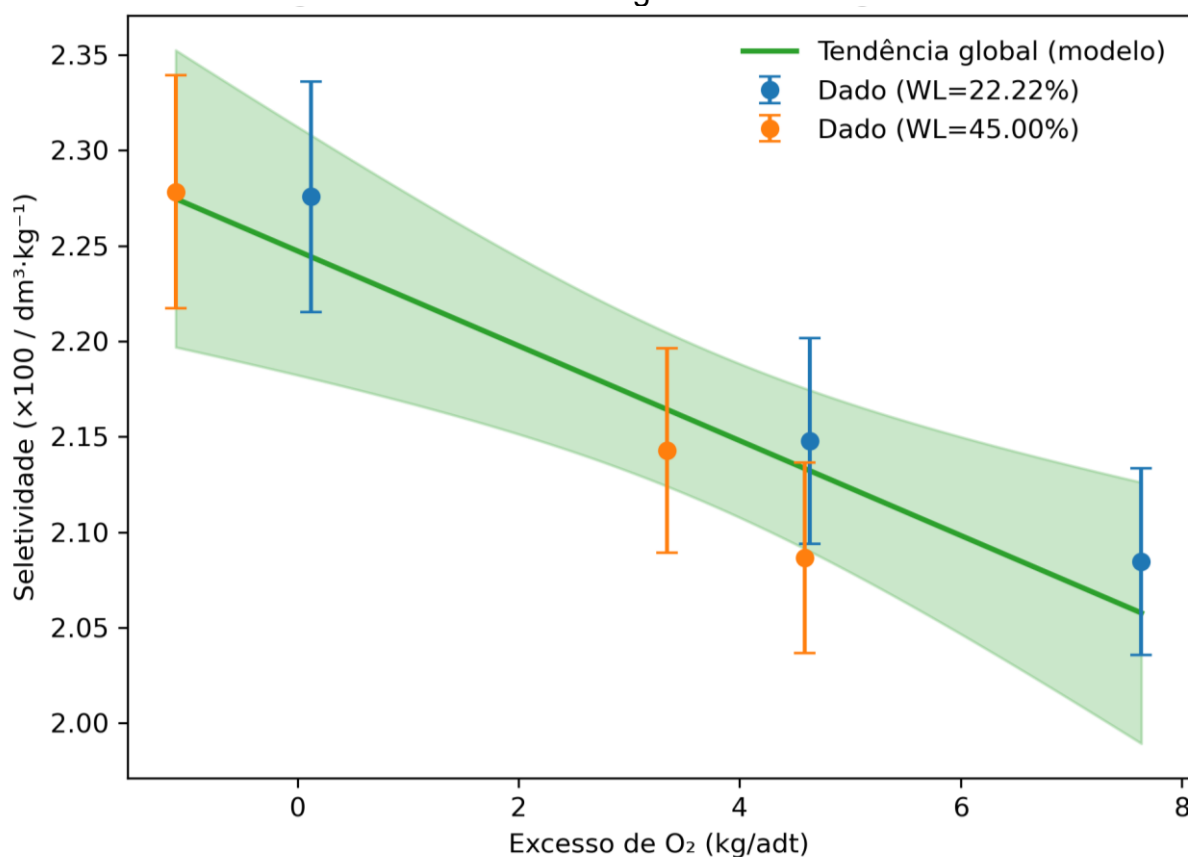
Tabela 18 - Resultados do teste z bilateral para perda de viscosidade

Experimento	% LB	Excesso O ₂ (kg/ADt)	Seletividade ($\times 100/dm^3 \cdot$ $kg^{-1}/Kappa$)	Pontuação z	Valor p
1	22,2	0,1	2,28	-	-
2	22,2	4,6	2,15	-1,58	0,11
3	45,0	3,3	2,14	-1,64	0,10
4	45,0	4,6	2,09	-2,41	0,02
5	45,0	-1,1	2,28	0,03	0,98
6	22,2	7,9	2,08	-2,46	0,01

Fonte: Autoria própria.

Além dos dois pontos significativos, observou-se (Figura 7) tendência de queda de seletividade com o aumento do excesso de O₂ ($R^2 = 0,98$). Essa tendência, acompanhada da associação entre seletividade e viscosidade relatada na seção anterior, demonstra que a seletividade e viscosidade são parâmetros de interesse no teste industrial, considerando uma condição de 45% de LB e alto excesso de oxigênio.

Figura 7 - Tendência global da seletividade em função do excesso de oxigênio.



Fonte: Autoria própria.

Em síntese, a seletividade apresentou sensibilidade ao excesso de oxigênio e ao aumento de fração de licor branco não oxidado ao nível de 45%, especialmente sob condições mais severas de O₂. A validação industrial deve contemplar o monitoramento da viscosidade e da seletividade, a fim de mitigar o risco de desclassificação do produto caso uma fração maior ou igual a 45% seja usada em conjunto com um excesso de oxigênio maior que o atual.

5 SUMÁRIO DA PARTE 1 (ESCALA REDUZIDA)

A combinação de 45% de licor branco não oxidado e excesso de até 7,6 kg/ADt de oxigênio é uma alternativa promissora para aumentar a alvura e a eficiência de deslignificação na etapa de deslignificação com oxigênio do processo *Kraft*.

A substituição parcial do hidróxido de sódio por licor branco até esse limite não compromete de forma significativa a qualidade da polpa, embora haja tendência de menor seletividade, possivelmente associada a pontos localizados de geração de calor da reação exotérmica.

O aumento do excesso de oxigênio favorece os ganhos de alvura e eficiência, com potencial para reduzir a demanda de dióxido de cloro no branqueamento, ainda que excessos acima da condição de referência impliquem em perdas sutis de viscosidade e seletividade.

Embora obtidos em condições laboratoriais, os resultados alcançados foram relevantes e ofereceram subsídios concretos para orientar o próximo passo: a validação em escala industrial para confirmação das tendências observadas, consolidando ganhos potenciais em termos de produção, redução de custos e sustentabilidade.

6 MATERIAIS E MÉTODOS - ETAPA 2 - TESTE INDUSTRIAL

Os ensaios em laboratório, executados em reator Parr na etapa inicial deste estudo, sob condições controladas, forneceram base para a validação em condições industriais, com o objetivo de verificar a aplicabilidade das mudanças, considerando restrições de segurança, balanços químicos e limites de mistura e transferência de massa que não podem ser reproduzidos integralmente em laboratório. Nesta etapa, investigaram-se os efeitos do aumento da fração de licor branco não oxidado e do ajuste do excesso de oxigênio, sobre número Kappa, alvura e viscosidade na deslignificação com O_2 .

Os testes foram realizados na Linha 1 da planta de celulose Kraft da Bracell, em Lençóis Paulista (SP), que conta com um estágio de deslignificação com oxigênio composto por dois reatores (Figura 2). A hipótese associada ao licor branco foi que o aumento da fração de licor branco não oxidado de 20% para 30% na composição alcalina não afeta negativamente a qualidade da polpa e pode viabilizar ganhos econômicos, ao reduzir a dependência de NaOH comprado. Essa hipótese foi avaliada por um estudo do tipo antes e depois, com blocos contínuos (séries temporais interrompidas, ITS), sem alternância frequente, por ocorrer durante um período de maior estabilidade operacional.

Para o oxigênio, a hipótese foi formulada em função da condição inicial de operação da planta. Embora em laboratório a premissa tenha considerado potenciais benefícios do aumento de excesso dentro das faixas usualmente recomendadas, no período industrial a linha operava com excesso de O_2 superior ao recomendado, em torno de 9 kg/ADt, acima das condições exploradas em bancada. Assim, a hipótese associada ao oxigênio foi que a redução do excesso em 2 kg/ADt, partindo desse patamar elevado, não afetaria a qualidade da polpa e poderia trazer ganhos econômicos ao evitar consumo excedente e foi avaliada por metodologia *switchback*, alternando as condições em ciclos fixos de 8 horas, dada a maior instabilidade relativa no período do teste de oxigênio.

Os dados foram extraídos do historiador do sistema de controle distribuído (DCS) com os respectivos horários deslocados pelo tempo de retenção.

6.1 SISTEMA DE MEDIÇÃO E NORMAS TÉCNICAS

Os números Kappa foram obtidos por medição on-line na entrada de R1 e na saída de R2, conforme ISO 302 e TAPPI T 236. A alvura foi obtida por medidor on-line conforme metodologia ISO 2470-1. Já a viscosidade foi determinada em laboratório, com amostras coletadas na entrada e na saída da Pré-O, conforme metodologia TAPPI T 230. Esses métodos são os mesmos adotados para os testes em laboratório, mantendo a comparabilidade entre a fase de bancada e a industrial

6.2 TESTE 1 - AUMENTO DA FRAÇÃO DE LICOR BRANCO (ANTES-DEPOIS COM BLOCOS CONTÍNUOS)

O Teste 1 foi executado na Linha 1, abrangendo dois blocos contínuos de operação, definidos conforme critérios de mesma dosagem de químicos, temperatura dos reatores, ritmo de produção e ausência de manutenções ou paradas programadas.

- Bloco de condição de referência: fração de licor branco de 20%, de 24/07/2025 a 26/07/2025;
- Bloco de mudança: fração de licor branco de 30%, de 19/07/2025 a 23/07/2025.

A adoção de blocos contínuos, em vez de alternâncias curtas (como o *switchback*), é baseada em recomendações da literatura sobre séries temporais interrompidas (ITS), metodologia que permite estimar com maior precisão alterações de nível e de inclinação no ponto de intervenção, além de possibilitar o diagnóstico de autocorrelação e garantir maior robustez frente a mudanças pontuais (BERNAL, CUMMINS E GASPARRINI, 2017). A validade dos resultados foi reforçada pela exclusão de períodos que apresentaram desvios de temperatura, carga alcalina total, retenção, redução de produção ou paradas momentâneas do processo, identificados segundo o método de Tukey (1977), baseado em 1,5 vezes o intervalo interquartil.

Na prática, a sequência de operação inicialmente planejada (degrau de fração de 20% para 30%) foi invertida por motivos de segurança, uma vez que aumento gradual até 30% permitiu verificar impactos de forma controlada pela operação, ao invés da alteração súbita. Apesar disso, a lógica do experimento permaneceu inalterada. O objetivo central do ensaio foi comparar, entre os dois regimes, o

desempenho da operação com base nos mesmos parâmetros de qualidade da polpa, como variação do número Kappa, viscosidade, alvura e seletividade. Assim, a análise dos períodos estáveis antes e depois do degrau permite inferir de forma equivalente o efeito da variação entre os dois níveis. A fração de licor branco foi elevada gradualmente até se estabilizar em torno de 30% e, em seguida, realizou-se o degrau brusco de 30% para 20%.

Durante ambos os blocos, buscou-se manter constantes, dentro de tolerâncias operacionais, a carga alcalina total (NaOH + LB), as temperaturas de R1 e R2, os tempos médios de residência por reator, os parâmetros de lavagem de polpa, ritmo de produção e excesso de oxigênio. O fator experimental no Teste 1 é apenas a fração de LB, portanto, a compensação de oxigênio pelo consumo adicional desse químico foi considerada, havendo aumento da dosagem de oxigênio total para oxidar a quantia estequiométrica de sulfeto de sódio adicional, presente no licor branco, como descrito na Equação 11.

Por se tratar de um processo contínuo com tempos de residência, todas as séries foram alinhadas para que as leituras de saída refletissem as condições de entrada deslocadas por τ , o tempo médio de residência total dos dois reatores em série. Assim, por exemplo, a leitura de parâmetros de polpa na saída de R2 às 12:00 h foi pareada às condições de entrada das 10:30 h (no caso $\tau=90$ min). O alinhamento está em conformidade com a prática de dinâmica e controle de processos e com a distribuição de tempos de residência em reatores contínuos (Seborg et al., 2017). Todos dados alinhados foram tratados nos aplicativos *Excell* e *Minitab*.

A metodologia utilizada de série temporal interrompida (ITS) com regressão segmentada estima, simultaneamente, a mudança de nível (“salto”) no instante da intervenção e a mudança de inclinação (“rampa”) no período posterior.

Sendo Y_t a resposta horária (por exemplo, ganho de alvura), define-se o tempo centrado no ponto de intervenção t_i (em horas) pela Equação 17.

$$c_t = t - t_i \quad (17)$$

E o termo “*Dummy*” como valor 0 antes de t_i e 1 depois de t_i , como a variável indicadora do período pós-intervenção; além de $(c_t)_{pós}$ como o tempo após a intervenção, que identifica a inclinação diferente após a intervenção. O modelo ajustado é dado pela Equação 18.

$$Y_t = \beta_0 + \beta_1 c_t + \beta_2 \text{Dummy} + \beta_3 (c_t)_{pós} + \varepsilon_t \quad (18)$$

Nesse modelo, o termo β_1 representa a tendência de pré-intervenção, β_2 quantifica a mudança de nível (efeito instantâneo de 20% vs 30% no ponto t_i) e β_3 quantifica a mudança de inclinação no período pós-intervenção (diferença de rampa entre pós e pré). Reportaram-se estimativas pontuais, erros-padrão e IC95% de β_2 e β_3 e, além disso, devido à natureza contínua do processo, avaliou-se a autocorrelação dos resíduos por meio do teste de Durbin-Watson.

Para complementação, compararam-se as médias dos períodos pré (30%) e pós (20%) por teste t de Welch, de duas amostras com variâncias desiguais (West, 2021). Denotando-se por $\bar{Y}_{\text{pós}}$ e $\bar{Y}_{\text{pré}}$ as médias e por $s_{\text{pós}}^2$, $s_{\text{pré}}^2$ as variâncias amostrais, o erro-padrão da diferença é dado pela Equação 19.

$$SE = \sqrt{\frac{s_{\text{pós}}^2}{n_{\text{pós}}} + \frac{s_{\text{pré}}^2}{n_{\text{pré}}}} \quad (19)$$

Reportou-se o IC95% para $\Delta = \bar{Y}_{\text{pós}} - \bar{Y}_{\text{pré}}$.

6.3 TESTE 2 - EFEITO DA VARIAÇÃO DO EXCESSO DE OXIGÊNIO (SWITCHBACK EM CICLOS DE 8H)

Nesta etapa, também conduzida na Linha 1, avaliou-se o efeito da variação na dosagem de oxigênio utilizando metodologia do tipo *switchback*, aplicada em ciclos de 8 horas. Cada ciclo foi composto por 3 horas de *washout* (purga), correspondentes a aproximadamente dois tempos de retenção, permitindo a estabilização do processo e maior aproximação ao regime estacionário (SEBORG, 2005), seguidas por 5 horas válidas para análise. Para fins experimentais, cada ciclo correspondeu a um único valor de bias de oxigênio. Ao longo de quatro dias, o valor de bias de oxigênio foi alterado entre 0 kg/ADt (excesso aproximado de 9 kg/ADt), e -2 kg/ADt (excesso aproximado de 7 kg/ADt). Assim, definiu-se que cada bloco experimental foi composto por dois ciclos consecutivos, um operando com bias de 0 kg/ADt e outro com redução de 2 kg/ADt, permitindo a comparação direta entre as condições. No total, foram delimitados quatro blocos independentes, cada um contendo dois períodos que foram escolhidos para a manutenção das condições de processo o mais semelhantes possível (temperatura, retenção, carga alcalina, ritmo de produção). Foram removidos pontos identificados como outliers, segundo o método de Tukey (1977) baseado em 1,5 IQR, totalizando-se quatro a seis observações por período. Todos os dados foram tratados nos aplicativos *Minitab* e *Excel*.

Como cada bloco operou sob condições distintas, não foram comparados blocos entre si. Para cada um, foram calculadas as médias e desvios-padrão de cada período: $\bar{y}_{j,-2}$, $s_{j,-2}$, $n_{j,-2}$ e $\bar{y}_{j,0}$, $s_{j,0}$, $n_{j,0}$. A diferença pareada do bloco é dada pela Equação 20.

$$d_j = \bar{y}_{j,-2} - \bar{y}_{j,0} \quad (20)$$

A inferência foi feita apenas nas diferenças por bloco, de acordo com a Equação 21.

$$D = \{d_1, d_2, d_3, d_4\} \quad (21)$$

O teste principal foi o t de 1 amostra (bicaudal) para $H_0: \mu_d = 0$, com IC95% da média das diferenças \bar{d} . Como análise de robustez para n pequeno aplicou-se, também, o Wilcoxon pareado (1-Sample Wilcoxon, exato) para $H_0: \text{mediana}(d) = 0$.

Para verificar tendências no período completo do teste (dentro e fora dos blocos), ajustou-se regressão linear tendo Δ Alvura e eficiência de deslignificação como respostas e o excesso de O_2 e outras variáveis operacionais como preditores. A regressão foi usada apenas como checagem de correlação; não se observou coeficiente significativo de excesso O_2 , coerente com os testes pareados.

Não foram realizadas análises laboratoriais suficientes para avaliação formal de viscosidade (apenas 1 a 2 medições por turno). Assim, os dados foram descritos qualitativamente (médias e desvios-padrão por período), sem evidência de alterações relevantes. Portanto, a seletividade, que depende de Δ viscosidade, também não foi analisada estatisticamente neste teste por insuficiência amostral.

7 RESULTADOS - TESTE DE AUMENTO DE FRAÇÃO DE LICOR BRANCO

As Tabelas 19, 20 e 21 contêm as médias das medições instrumentais *on-line* dos parâmetros operacionais dos dois reatores e de parâmetros de qualidade de polpa nos períodos de 20% e 30% de fração de licor branco.

Tabela 19 - Características da Pré-O na planta durante o teste industrial de fração de licor branco

Exp.	Carga de O ₂ (kg/ADt)	Excesso O ₂ (kg/ADt)	Carga alcalina (kg/ADt)	pH
30%	21,0±0,3	8,6±0,6	20,2±0,5	10,93±0,14
20%	20,8±0,5	8,9±0,7	20,1±0,2	11,09±0,13

Fonte: Autoria própria.

Tabela 20 - Características da polpa antes e depois da deslignificação com oxigênio durante o teste industrial de fração de licor branco

Exp.	Alvura entrada R1 (%ISO)	Viscosidade entrada R1 (dm ³ /kg)	Kappa entrada R1	Alvura saída R2 (%ISO)	Viscosidade Saída R2 (dm ³ /kg)	Kappa saída R2
30%	38,04±0,37	1073±20	16,55±0,35	54,98±0,64	865±20	10,10±0,15
20%	37,89±0,38	1032±30	16,53±0,33	54,85±0,67	829±12	10,03±0,18

Fonte: Autoria própria.

Tabela 21 - Cálculos de seletividade, eficiência, ΔAlvura, ΔViscosidade da polpa deslignificada durante o teste industrial de fração de licor branco

Exp.	ΔAlvura (%ISO)	ΔViscosidade (dm ³ /kg)	ΔKappa	Seletividade (× 100/dm ³ · kg ⁻¹ /Kappa)
30%	16,94±0,74	208±23	6,45±0,38	3,13±0,34
20%	16,96±0,77	203±20	6,50±0,38	3,22±0,32

Fonte: Autoria própria.

7.1 ALVURA

O modelo de séries temporais interrompidas (ITS) foi ajustado para a variação de alvura (Equação 22, Tabelas 22, 23) a fim de avaliar possíveis alterações associadas à redução da fração de licor branco de 30% para 20%.

$$\text{ganho_alv} = 16,796 - 0,00386 \cdot ct + 0,004 \cdot dummy + 0,01178 \cdot ct_{pos} \quad (22)$$

Tabela 22 - Coeficientes e sumário do modelo de ITS para ganho de alvura

Termo	Coef.	SE Coef.	IC 95%	Valor T	Valor P	VIF
Constante	16,796	0,148	(16,502; 17,090)	113,13	0,000	0
Ct	-0,00386	0,00363	(-0,01106; 0,00335)	-1,06	0,291	4,10
Dummy	0,004	0,238	(-0,469; 0,476)	0,01	0,988	3,95
Ct_pos	0,01178	0,00863	(-0,00532; 0,02887)	1,37	0,175	3,39

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

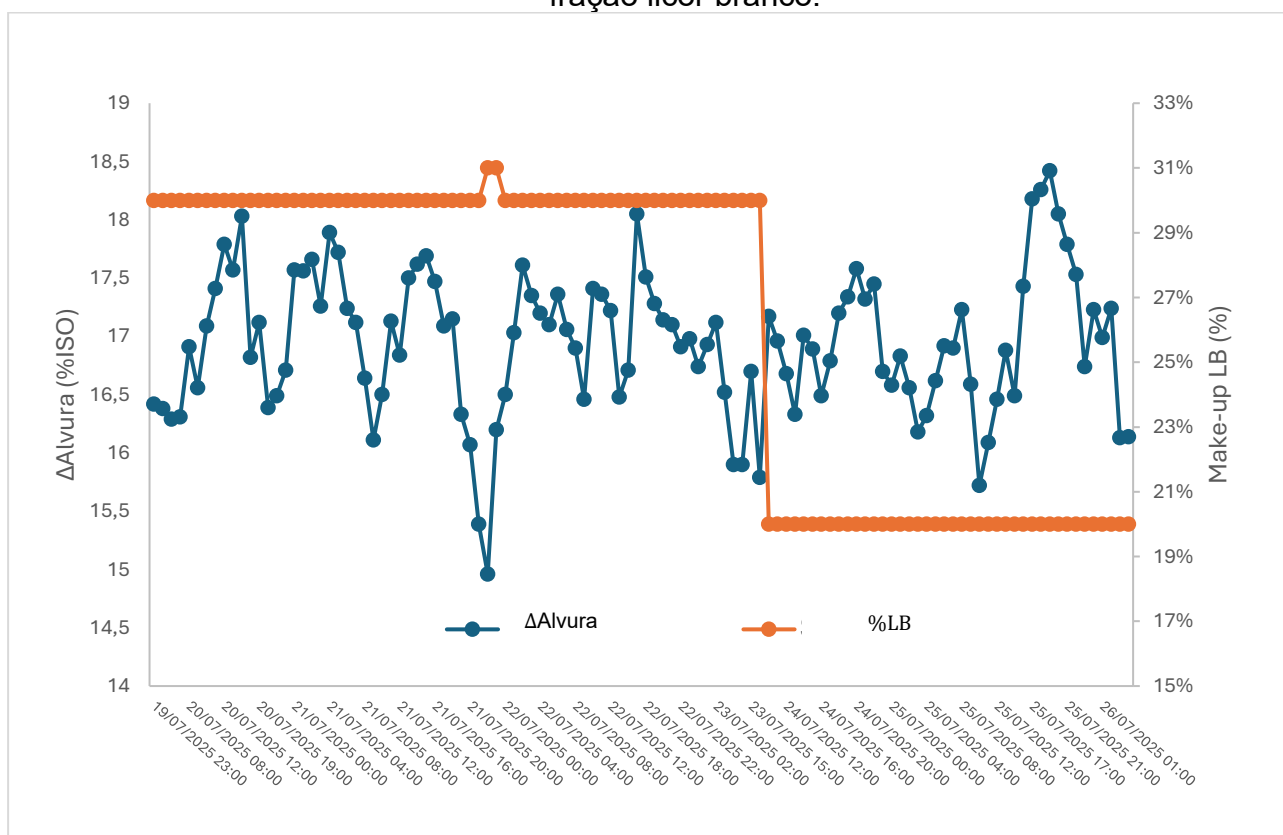
Tabela 23 - Sumário do modelo

S	R-sq	R-sq(adj)	PRESS	R-sq(pred)	AICc	BIC
0,614	2,01%	0,00%	43,749	0,00%	215,23	228,26

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

No modelo, o termo β_0 representa o valor médio do ganho de alvura no início da série; β_1 (ct) indica a tendência temporal antes da intervenção, β_2 (dummy) corresponde à mudança imediata de nível no momento da intervenção e β_3 (ct_pos) expressa a variação da inclinação da tendência após a intervenção. Observa-se o momento de decréscimo (degrau) de fração de licor branco na Figura 8.

Figura 8 - Δ Alvura e fração de licor branco durante o teste de aumento de fração licor branco.



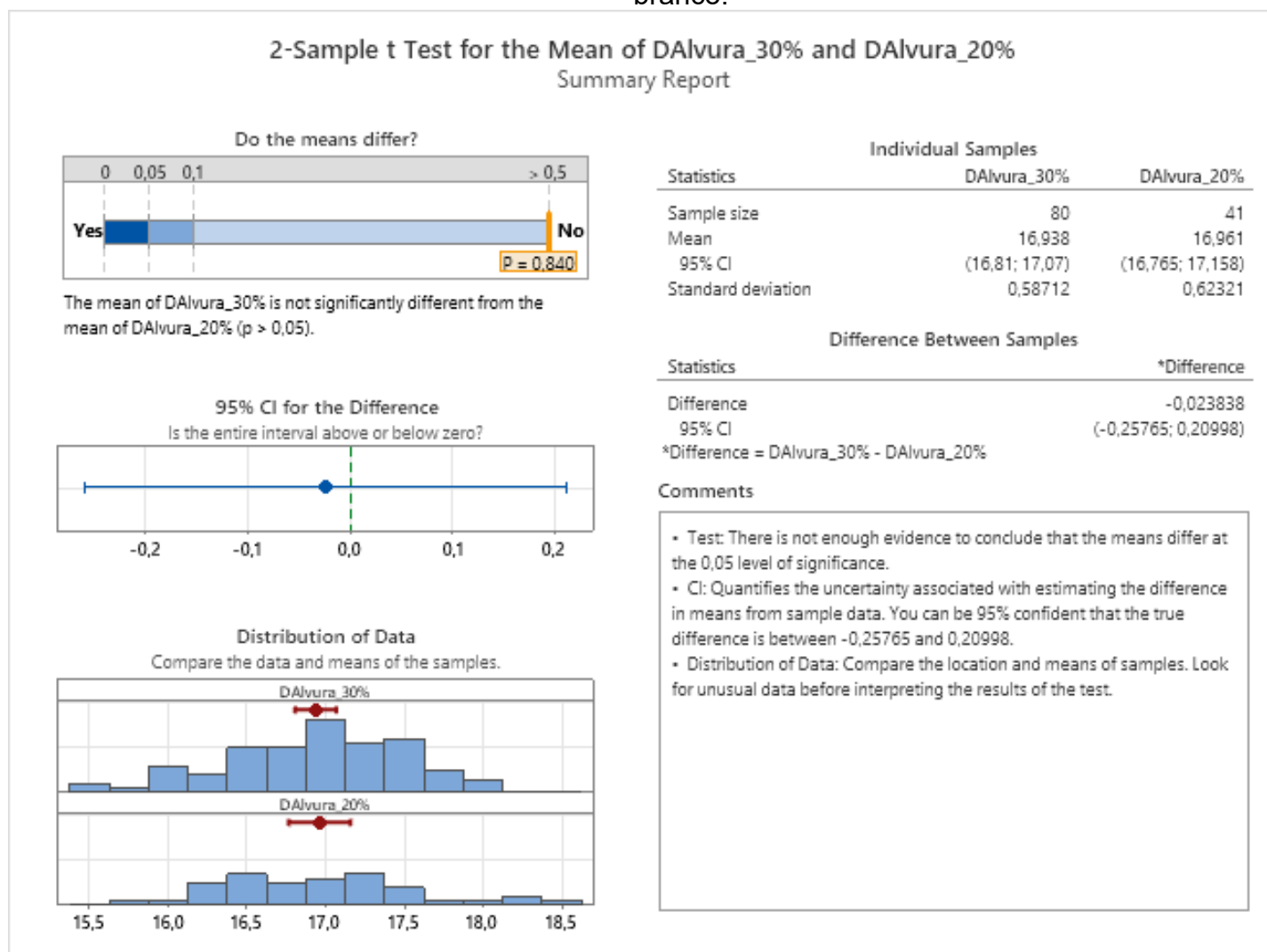
Fonte: Autoria própria.

A tendência anterior ao ponto de mudança foi levemente negativa ($\beta_1 = -0,00386$; $p = 0,291$), enquanto o coeficiente associado ao degrau ($\beta_2 = 0,004$; $p = 0,99$) indicou ausência de variação significativa no nível médio de alvura imediatamente após a redução da proporção de LB. A inclinação posterior apresentou sinal positivo ($\beta_3 = 0,01178$; $p = 0,175$), sugerindo tendência de leve aumento, porém sem significância estatística.

O coeficiente de determinação do modelo ($R^2 = 2,0\%$) evidencia que a maior parte da variabilidade observada é explicada por fatores operacionais e de processo não contemplados pela regressão, o que é comum em sistemas industriais contínuos. O teste de Durbin-Watson ($DW = 0,66$) indicou autocorrelação positiva dos resíduos, fenômeno esperado em séries temporais correlacionadas no tempo, e que limita a precisão formal dos testes de hipótese, sem, contudo, comprometer a interpretação.

Para complementar a análise de séries temporais, realizou-se um teste t para amostras independentes, (Figura 9) para comparação das médias de ganho de alvura nos períodos com 30% e 20% de LB.

Figura 9 - Teste t de duas amostras para Δ Alvura a 20% e 30% de licor branco.



Nota: Resultados do assistente do Minitab para teste de hipótese. O valor P (0.840) indica que o ganho de alvura na deslignificação da polpa com fração de licor branco de 30% não é diferente significativamente do ganho de alvura usando fração de licor branco de 20%. São mostrados o intervalo de confiança de 95% (IC95%) para a diferença entre as médias (30% – 20%) e a distribuição dos dados em cada condição, para apoiar a interpretação do resultado.

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

Assim, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as médias ($p = 0,84$). A média de ganho de alvura foi 16,94% ISO para a fração de 30% e 16,92% ISO para a fração de 20%, com intervalo de confiança de 95% para a diferença entre -0,2576 e +0,2099. Como o intervalo inclui zero, conclui-se que a variação observada era compatível com a variabilidade natural do processo, e não com um efeito sistemático da alteração da fração, não sendo evidenciado ganho ou

perda mensurável de desempenho na etapa de deslignificação. Estas observações corroboram com as tendências já descritas na fase laboratorial (Item 4.2).

Conforme discutido anteriormente, o ganho de alvura está primariamente associado ao nível de oxigênio útil disponível e às condições de meio fortemente alcalino, que favorecem a formação de espécies oxidantes reativas responsáveis pelo branqueamento primário da polpa (GELLERSTEDT et al., 1986; JOHANSSON & LJUNGGREN, 1994; MCDONOUGH, 1996; JI, 2007; SJÖSTRÖM et al., 2024). Assim, a ausência de variação entre as condições de diferentes frações reforça a interpretação de que, mantido o oxigênio útil e a carga alcalina total, a fonte de álcali exerce efeito secundário sobre a alvura, conforme já apontado por Singh & Dillner (1979), Markham et al. (1981), Tench & Harper (1987), e Colodette (1990, 2008).

Ainda que a qualidade da polpa não tenha sido afetada, é importante que a equipe de operação permaneça verificando possíveis variações na qualidade do licor branco recebido pelo setor de caustificação, como teor de sólidos suspensos (SANCHEZ, 2008; TAPPI, 2023). Os sólidos, ainda que inertes, podem causar entupimentos nos lavadores e intensificar as incrustações nas linhas e equipamentos (TRAN, 2007; GREER, 2015; BHARATI, 2018). Além disso, níveis elevados de elementos não processuais (sem utilidade no processamento industrial) no licor branco estão associados a problemas operacionais na linha de fibras, como incrustação em lavadores (TAPPI, 2004). De fato, inúmeras plantas operam quase que exclusivamente com licor branco oxidado, sem problemas de incrustação, prática descrita na literatura para estágios de deslignificação com oxigênio (FISKARI, 2016; TAPPI, 2016).

7.2 EFICIÊNCIA DE DESLIGNIFICAÇÃO

O mesmo modelo de ITS (Equação 18) foi ajustado para avaliação dos efeitos da redução da fração de licor branco de 30% para 20% sobre a eficiência de deslignificação (Equação 23 e Tabelas 24, 25).

$$\text{Eff_Deslig.} = 39,131 - 0,00084 \cdot ct + 0,266 \cdot dummy - 0,00543 \cdot ct_{pos} \quad (23)$$

Tabela 24 - Coeficientes e sumário do modelo de ITS para eficiência de deslignificação

Termo	Coef.	SE Coef.	IC 95%	Valor T	Valor P	VIF
Constant	39,131	0,110	(38,912; 39,349)	355,13	0,000	-
ct	0,00084	0,00270	(-0,00451; 0,00618)	0,31	0,757	4,10
dummy	0,266	0,177	(-0,084; 0,617)	1,51	0,135	3,95
ct_pos	-0,00543	0,00640	(-0,01812; 0,00726)	-0,85	0,398	3,39

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

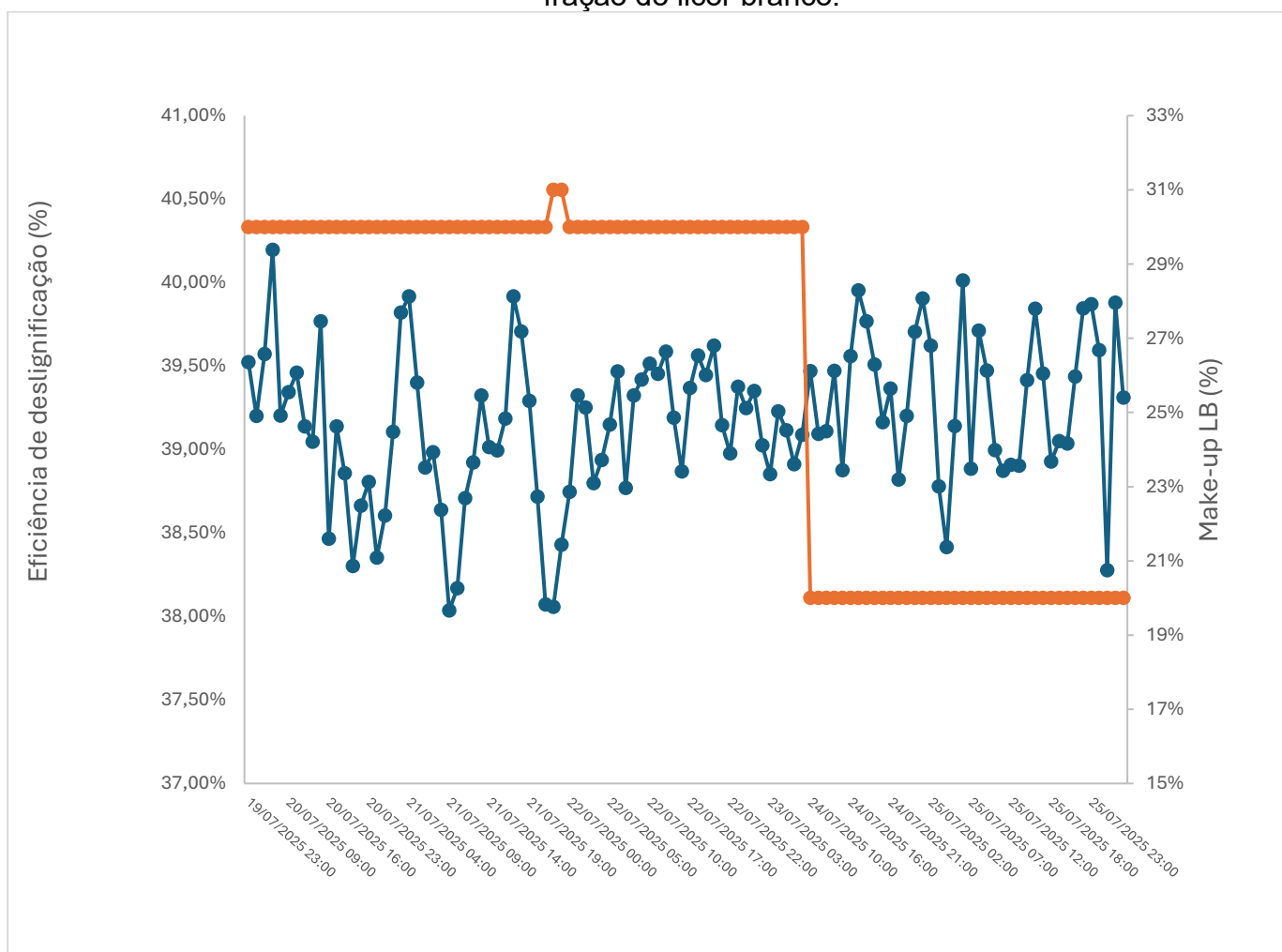
Tabela 25 - Sumário do modelo

S	R-sq	R-sq(adj)	PRESS	R-sq(pred)	AICc	BIC
0,456	5,14%	2,51%	24,106	0,00%	148,44	161,47

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

A Figura 10 mostra o momento do degrau de diminuição do licor branco de 30 para 20%, assim como a resposta da eficiência de deslignificação.

Figura 10 - Eficiência e % de licor branco durante o teste de aumento de fração do licor branco.



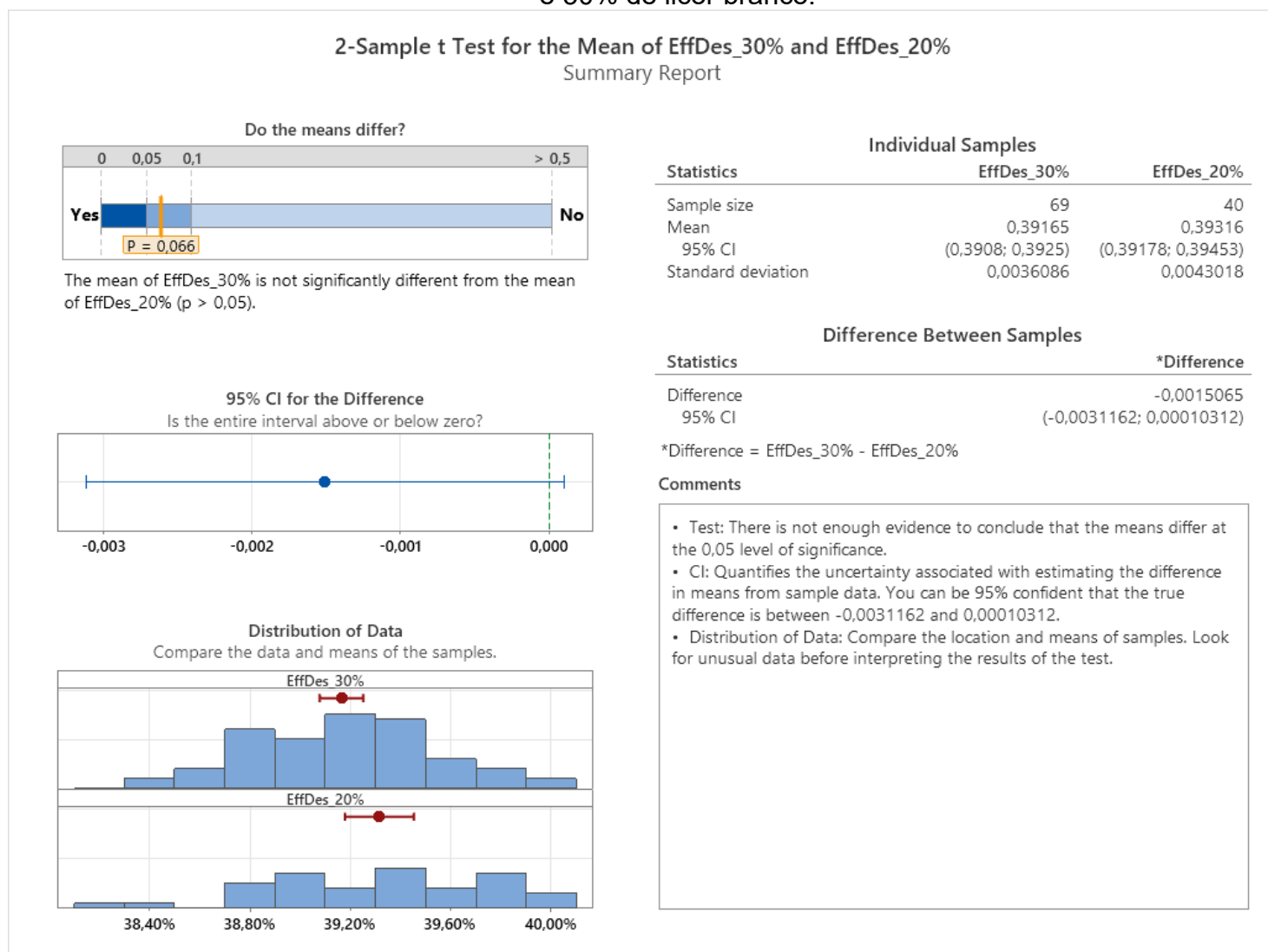
Fonte: Autoria própria.

Observou-se tendência de estabilidade anterior ao ponto de mudança ($\beta_1 = 0,00084$ $p = 0,76$), e nenhuma alteração significativa no nível médio do número Kappa imediatamente após a redução de 30% para 20% ($\beta_2 = 0,266$; $p = 0,14$). A inclinação posterior apresentou sinal negativo ($\beta_3 = -0,00543$; $p = 0,40$), sugerindo tendência de diminuição da eficiência, porém sem significância estatística ($p > 0,05$).

O coeficiente de determinação ($R^2 = 5,14\%$) novamente evidenciou que a maior parte da variabilidade observada decorreu de fatores operacionais e de processo. O teste de Durbin-Watson ($DW = 1,11$) também indicou autocorrelação positiva dos resíduos, inferior ao do teste e ganho de alvura, e não comprometeu a interpretação dos resultados.

Utilizou-se o mesmo teste t para amostras independentes comparando-se as médias de eficiência de deslignificação nos períodos com 30% e 20% de LB (Figura 11).

Figura 11 - Teste t de duas amostras para eficiência de deslignificação a 20% e 30% de licor branco.



Nota: Resultados do assistente do Minitab para teste de hipótese. O valor P (0,066) indica que a eficiência da deslignificação da polpa com fração de licor branco de 30% não é diferente significativamente da eficiência usando fração de licor branco de 20%. São mostrados o intervalo de confiança de 95% (IC95%) para a diferença entre as médias (30% - 20%) e a distribuição dos dados em cada condição, para apoiar a interpretação do resultado.

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

Não houve diferença estatisticamente significativa entre as médias ($p = 0,07$). A média de eficiência de deslignificação foi de 39,17% para a fração de 30% e 39,32% para a fração de 20%, com intervalo de confiança de 95% para a diferença entre -

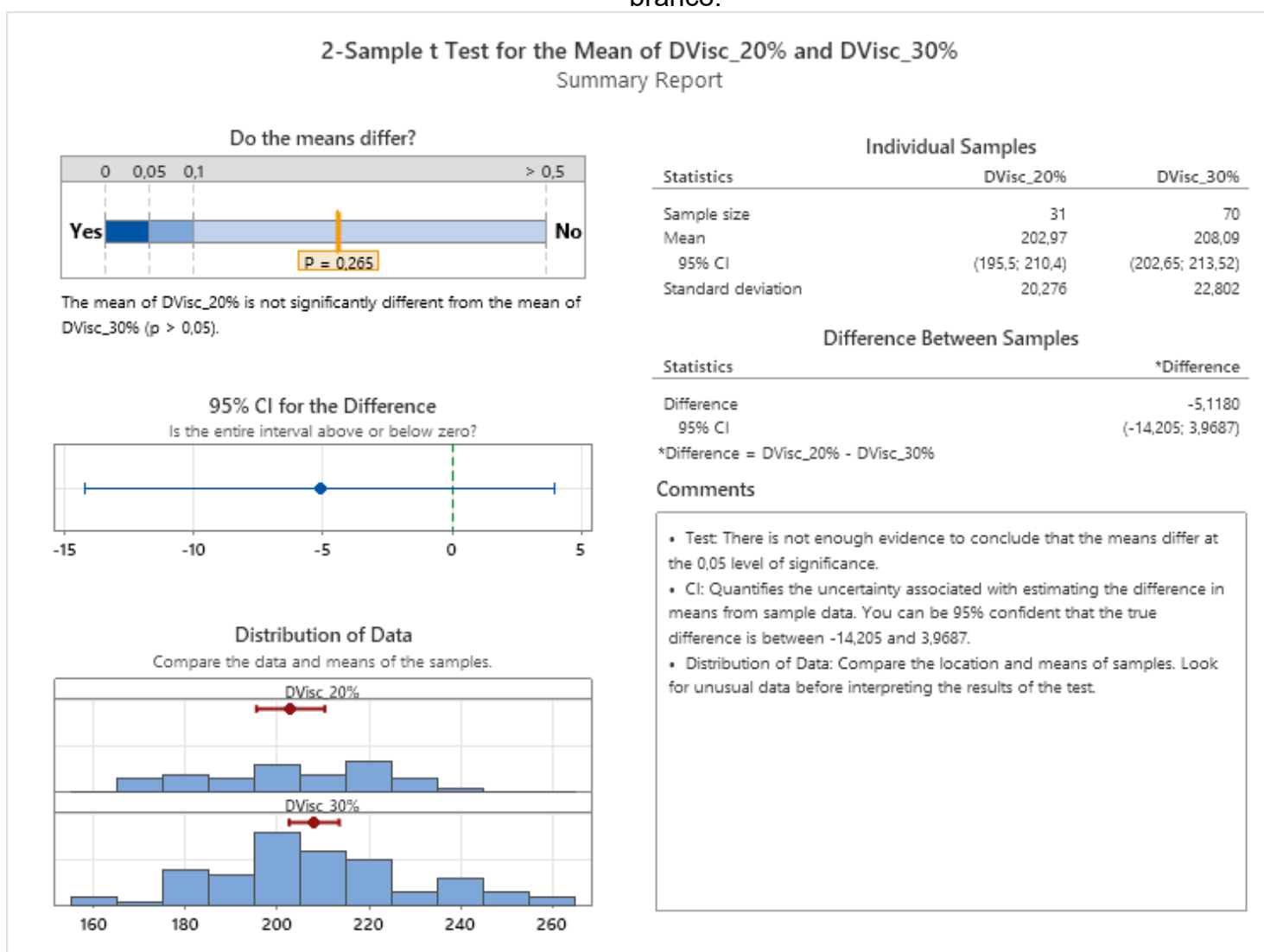
0,3% e +0,01%. Como o intervalo inclui zero, conclui-se que a variação observada era compatível com a variabilidade natural do processo, e não com um efeito sistemático da alteração da fração, ou seja, não representaram perda mensurável de desempenho na remoção de lignina.

A manutenção do grau de deslignificação após a redução da fração corrobora os resultados laboratoriais apresentados no Item 4.1, nos quais também não foram observadas diferenças significativas entre as proporções testadas de licor branco, desde que mantida constante a carga alcalina total. Assim como observado na bancada, a substituição parcial de NaOH por licor branco não oxidado não comprometeu a eficiência de oxidação da lignina, confirmando que o desempenho do estágio de oxigênio é governado principalmente pela disponibilidade de oxigênio em excesso, e não pela origem da alcalinidade empregada. Esses resultados são consistentes com a literatura, que aponta que o incremento de oxigênio exerce efeito positivo sobre a eficiência de deslignificação (MCDONOUGH, 1989; JI, 2007; TRAN, 2004), enquanto a substituição parcial da base alcalina não causa prejuízos à qualidade da polpa (SINGH & DILLNER, 1979; MARKHAM et al., 1981; TENCH & HARPER, 1987; COLODETTE, 1990).

7.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE VISCOSIDADE E SELETIVIDADE

Devido a um déficit de análises laboratoriais de viscosidade na condição de 20%, a comparação entre 30% e 20% foi realizada apenas por teste t das médias para Δ viscosidade (Figura 12) e seletividade (Figura 13).

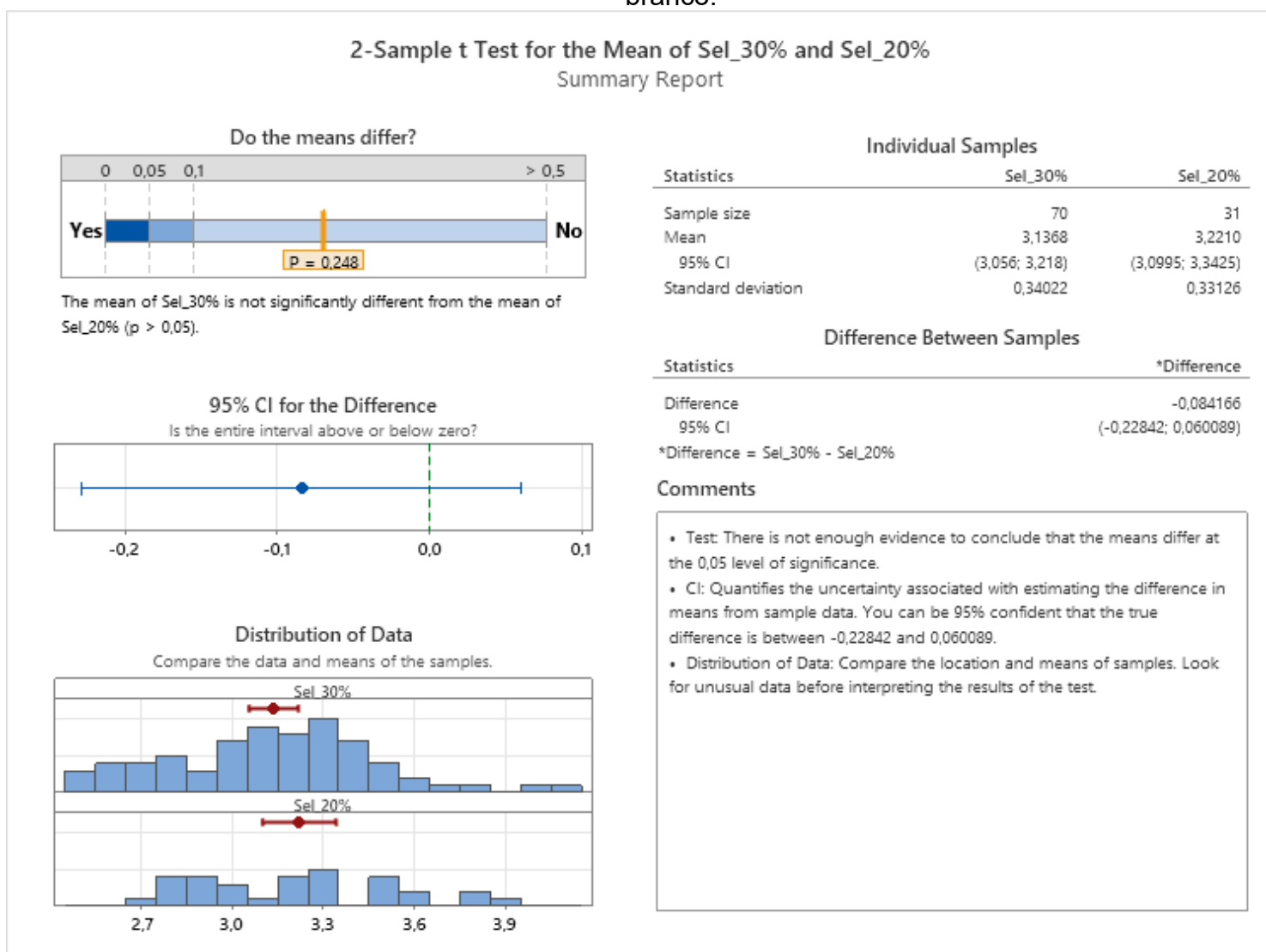
Figura 12 - Teste t de duas amostras para Δ Viscosidade a 20% e 30% de licor branco.



Nota: Resultados do assistente do Minitab para teste de hipótese. O valor P (0.265) indica que a variação de viscosidade da polpa pós-deslignificação com fração de licor branco de 30% não é diferente significativamente da variação de viscosidade usando fração de licor branco de 20%. São mostrados o intervalo de confiança de 95% (IC95%) para a diferença entre as médias (30% - 20%) e a distribuição dos dados em cada condição, para apoiar a interpretação do resultado.

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

Figura 13 - Teste t de duas amostras para seletividade a 20% e 30% de licor branco.



Nota: Resultados do assistente do Minitab para teste de hipótese. O valor P (0.248) indica que a seletividade da designação da polpa com fração de licor branco de 30% não difere significativamente da seletividade usando fração de licor branco de 20%. São mostrados o intervalo de confiança de 95% (IC95%) para a diferença entre as médias (30% - 20%) e a distribuição dos dados em cada condição, para apoiar a interpretação do resultado.

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

O teste t indicou $p = 0,265$, com IC95% de -14,205 a +3,969 e médias de 203 dm^3/kg (30%) vs 208 (20%). Já para a seletividade, o valor p foi de 0,248, com IC95% de -0,228 a +0,060 e média de 3,140 (30%) e 3,221 (20%) unidades de Kappa por 100 dm^3/kg . Deste modo, não foi constatado impacto significativo do aumento da fração de 20% para 30% sobre a viscosidade da polpa e, conseqüentemente, sobre a seletividade.

Conforme apresentado no Item 4.3, a perda de viscosidade nos ensaios de escala reduzida foi governada principalmente pelo excesso de oxigênio, ainda que se tenha observado tendência de queda de viscosidade nos cenários de 45% de licor branco. No entanto, o teste industrial utilizou uma fração modesta de apenas 30%. Conforme previamente mencionado, a oxidação do sulfeto tem potencial de gerar pontos localizados de calor sob mistura imperfeita, o que aumenta a degradação dos carboidratos (COLODETTE, 1990; SIXTA, 2006). Esse comportamento não foi observado no teste industrial, possivelmente porque os reatores da planta operam com alta vazão de químicos e injeção de gases, além de possuírem um misturador onde os reagentes são injetados, o que se mostrou suficiente para promover homogeneização e evitar a formação de pontos localizados de calor.

Uma vez que não se observou queda na variação do número Kappa e da viscosidade, a seletividade também não foi afetada. Conforme indicado no Item 4.4, observou-se, em laboratório, um impacto estatisticamente significativo entre as receitas de 20% e 45%. Entretanto essas variações foram modestas, próximas de 0,2 unidades de Kappa por 100 dm³/kg, e os resultados do teste industrial não indicaram mudanças próximas dessas observações.

7.4 CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS E APLICAÇÃO DOS RESULTADOS DA ALTERAÇÃO DA FRAÇÃO DO LICOR BRANCO

Considerando-se que não foi constatada diferença estatisticamente significativa entre a fração de 20% e 30% para os parâmetros de qualidade da polpa e que o acréscimo de 10 pontos percentuais na fração de licor branco reduz, em média, 1,7 kg/ADt do consumo de NaOH, traduzindo-se em economia próxima de 8% na parcela de custos da carga alcalina, optou-se pela aplicação de 30% de licor branco na curva de dosagem alcalina na planta estudada.

8 RESULTADOS - EFEITO DA VARIAÇÃO DO EXCESSO DE OXIGÊNIO

As Tabelas 26 e 27 contêm as médias das medições instrumentais on-line dos parâmetros operacionais dos dois reatores e dos parâmetros de qualidade de polpa nos quatro blocos. Na Tabela 28 são apresentados os cálculos de variação de alvura e eficiência de designificação nos mesmos blocos. A alternância de condições foi descrita anteriormente e o objetivo é comparar os efeitos de alteração da alimentação de O_2 do nível 0 (excesso de ≈ 9 kg/ADt) e nível -2 (excesso de ≈ 7 kg/ADt).

Tabela 26 - Parâmetros de processo da Pré-O em cada bloco (-2 e 0 kg/ADt de bias)

Experimento	Bias (kg/ADt)	Carga de O_2 (kg/ADt)	Excesso de O_2 (kg/ADt)	Carga alcalina (kg/ADt)	pH
Bloco 1	-2	19,0 \pm 0,1	7,6 \pm 0,7	19,6 \pm 0,1	10,83 \pm 0,05
	0	21,1 \pm 0,1	9,4 \pm 0,8	19,6 \pm 0,1	11,18 \pm 0,08
Bloco 2	-2	18,9 \pm 0,0	6,8 \pm 0,3	18,0 \pm 0,1	11,13 \pm 0,08
	0	21,3 \pm 0,1	9,2 \pm 0,6	18,2 \pm 0,1	11,01 \pm 0,21
Bloco 3	-2	19,0 \pm 0,1	7,4 \pm 0,4	19,6 \pm 0,4	10,55 \pm 0,09
	0	21,2 \pm 0,1	8,9 \pm 0,4	19,2 \pm 0,2	10,50 \pm 0,08
Bloco 4	-2	18,9 \pm 0,2	6,6 \pm 0,2	20,6 \pm 0,5	11,04 \pm 0,18
	0	21,1 \pm 0,1	8,9 \pm 0,1	20,5 \pm 0,3	10,67 \pm 0,11

Fonte: Autoria própria.

Tabela 27 - Alvura, viscosidade e Kappa da polpa na entrada (R1) e saída (R2) da Pré-O em cada bloco (-2 e 0 kg/ADt de bias)

Exp.	Bias (kg/ADt)	Alvura entrada R1 (%ISO)	Kappa entrada R1	Alvura saída R2 (%ISO)	Kappa saída R2
Bloco 1	-2	37,50±0,28	16,35±0,16	55,06±0,19	10,00±0,08
	0	37,91±0,45	16,38±0,1	55,86±0,57	9,93±0,08
Bloco 2	-2	38,04±0,29	16,24±0,08	57,9±0,30	9,82±0,05
	0	37,43±0,27	16,6±0,06	56,73±0,79	10,05±0,09
Bloco 3	-2	38,14±0,38	16,37±0,32	55,98±0,32	9,95±0,05
	0	37,75±0,51	16,55±0,2	55,45±0,48	10,13±0,08
Bloco 4	-2	38,44±0,34	16,35±0,37	56,36±0,54	9,99±0,11
	0	38±0,27	16,32±0,3	55,95±0,62	10,03±0,06

Fonte: Autoria própria.

Tabela 28 - Cálculos eficiência e Δ Alvura da polpa deslignificada em cada bloco (-2 e 0 kg/ADt de bias)

Exp.	Bias (kg/ADt)	Δ Alvura (%ISO)	Δ Kappa
Bloco 1	-2	19,63±0,13	6,35±0,09
	0	19,55±0,08	6,45±0,08
Bloco 2	-2	18,00±0,05	6,42±0,06
	0	18,19±0,1	6,55±0,04
Bloco 3	-2	19,56±0,36	6,42±0,32
	0	19,21±0,21	6,41±0,12
Bloco 4	-2	20,59±0,53	6,36±0,28
	0	20,46±0,29	6,29±0,27

Fonte: Autoria própria.

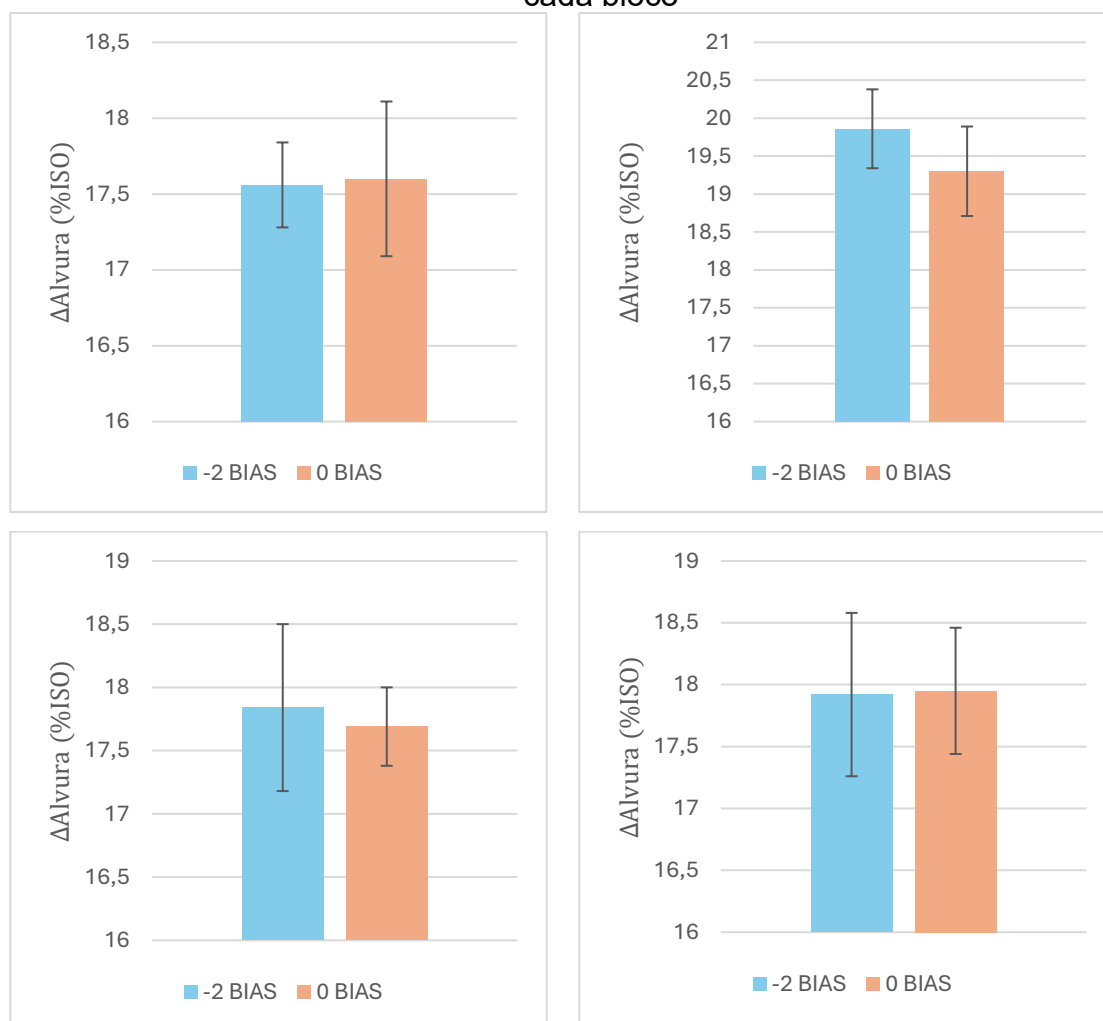
8.1 ALVURA

Nos quatro blocos do ensaio com *switchback*, a comparação pareada do ganho de alvura entre -2 bias (≈ 7 kg/ADt) e 0 bias (≈ 9 kg/ADt) não evidenciou alteração (Figura 14). A diferença de Δ Alvura entre cada período do bloco foi dada pela Equação 24.

$$dA_{blocoj} = \bar{y}A_{bias-2} - \bar{y}A_{bias0} \quad (24)$$

Obtiveram-se $dA_{bloco1} = -0,04$, $dA_{bloco2} = +0,56$, $dA_{bloco3} = +0,16$ e $dA_{bloco4} = -0,02$.

Figura 14 - Média de Δ Alvura entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco



Fonte: Autoria própria.

A média das diferenças foi $\bar{d}A = +0,16\%$ ISO, com IC95% de $[-0,28; 0,61]$ e pelo teste t de 1 amostra, obteve-se $p = 0,32$ (Tabela 29), indicando que as variações observadas são compatíveis com a flutuação natural do processo dentro das janelas analisadas. Em outras palavras, a queda na alimentação de O_2 promovida não prejudicou o desempenho dos reatores.

Tabela 29 - Resultados do teste de hipótese no *Minitab* de diferença zero para alvura entre períodos do mesmo bloco.

Valor T	Valor P	N	Média	Desvio Padrão	SE Erro	IC 95%
1,19	0,321	4	0,164	0,277	0,139	(-0,277; 0,605)

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

A análise não paramétrica permitiu chegar à mesma conclusão: a mediana das diferenças foi 0,11 e o Wilcoxon pareado (exato) resultou em $p = 0,58$ (Tabela 30).

Tabela 30 - Média das diferenças de Δ Alvura entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco

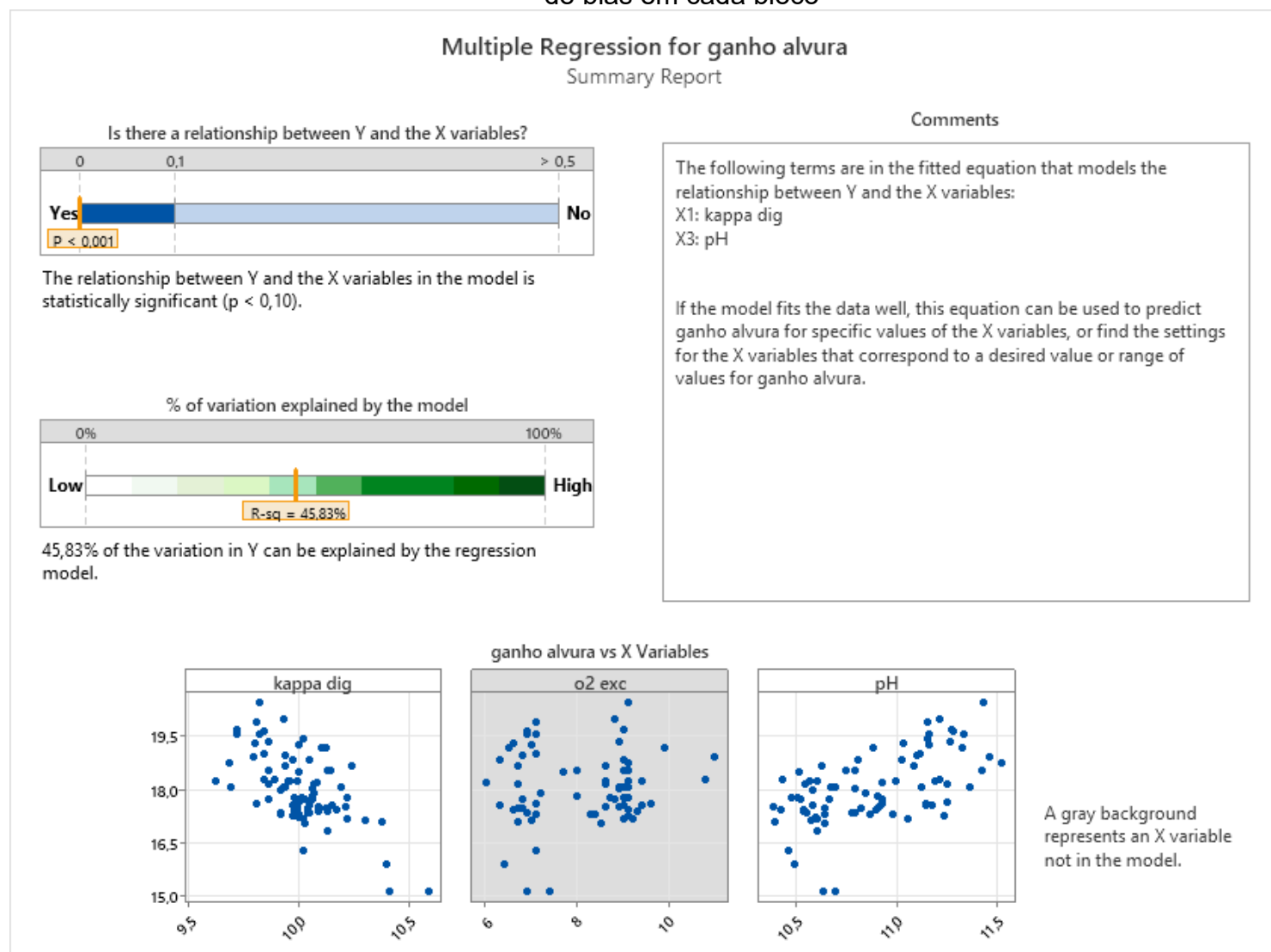
Amostra	N	Estatística de Wilcoxon	Valor P	Mediana
Diferença	4	7,00	0,584	0,11

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

Uma regressão linear múltipla ajustada ao período do teste (Figuras 15 e 16) apresentou $R^2 = 45,8\%$, valor compatível com a natureza de dados industriais e com a variabilidade intrínseca do processo. O algoritmo de seleção passo a passo (*stepwise*) do *Minitab* reteve Kappa de entrada e pH como preditores e eliminou automaticamente o termo “excesso de O_2 ”, indicando que, no conjunto específico analisado, o ganho de alvura não mostrou associação estatisticamente detectável com a variação de excesso dentro do conjunto de dados.

$$\Delta Alvura = 31,85 - 2,476 KappaDig + 1,009 pH \quad (25)$$

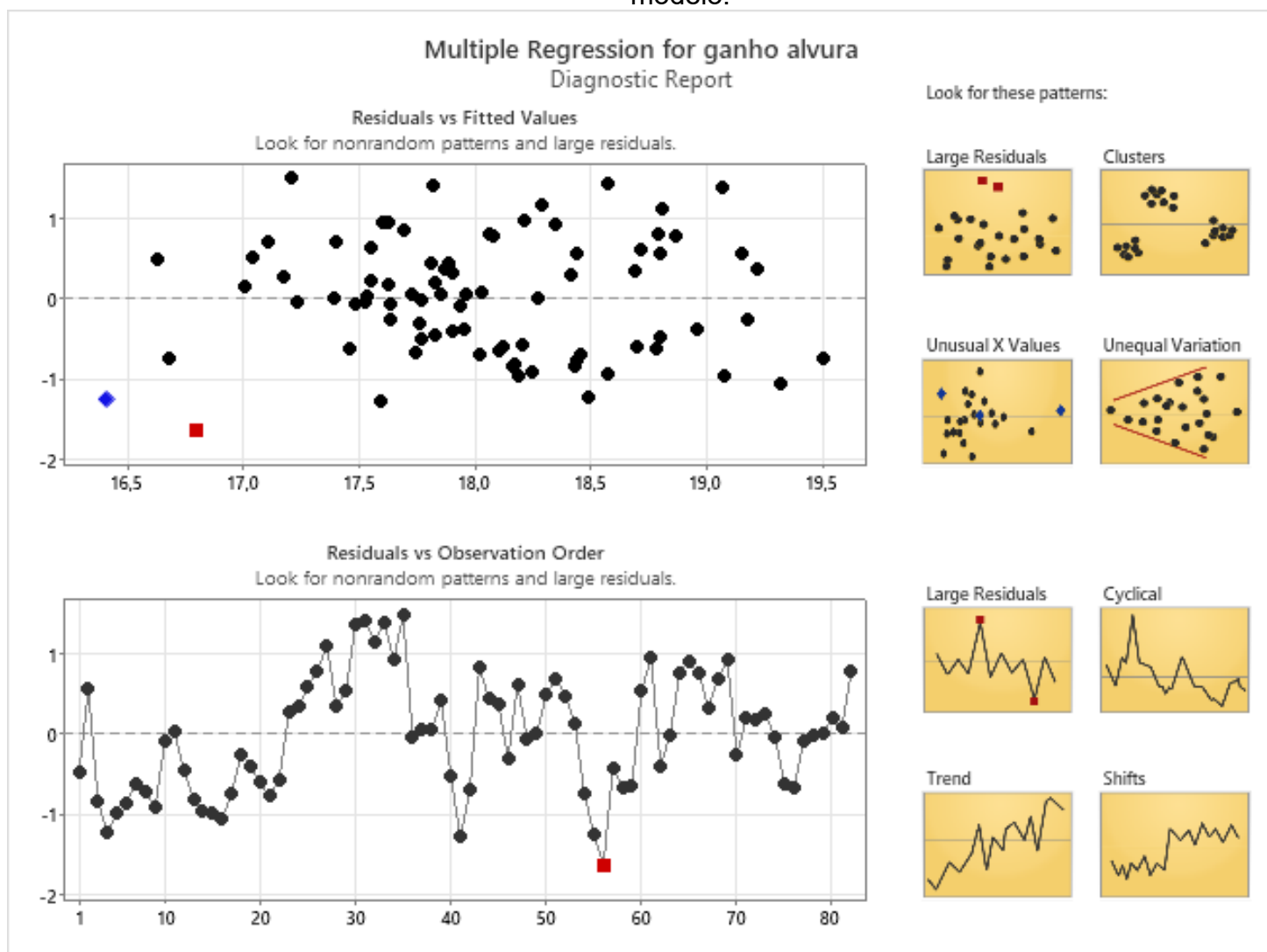
Figura 15 - Média das diferenças de Δ Alvura entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco



Nota: Resultado de assistente do Minitab, com indicação do valor p (<0.001) e do r^2 do modelo (45.83%), assim como o comportamento dos termos de pH entre os dois reatores, "pH", e número Kappa da saída do digestor, "Kappa dig" e excesso de oxigênio, "o2_exc", em função de ganho de alvura.

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

Figura 16 - Resíduos vs valores ajustados e ordem de observação para o modelo.



Nota: Gráficos gerados no Minitab de resíduo (valor real - valor do modelo) em função do valor calculado do modelo e gráfico de resíduo em função da posição em que o dado aparece na lista de resultados.

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

A inclusão do pH no modelo é consistente com a química do estágio, uma vez que o aumento do pH possibilita meio propício para formação de espécies reativas que oxidam os compostos cromóforos da polpa e, conseqüentemente, reduzem a alvura (VAN TRAN, 2001). O Kappa de entrada, por sua vez, serviu como indicador das características da madeira e do estado da polpa que entra no estágio (lignina residual, ácidos hexenurônicos etc.), variáveis que influenciam diretamente a resposta de alvura. Temperatura e tempo de retenção não foram incluídos no modelo final porque variaram pouco ao longo do teste (<math><1\text{ }^{\circ}\text{C}</math> nos dois reatores e <math><1\text{ min}</math> de

retenção), o que reduz a capacidade da detecção de efeitos pelo modelo. Da mesma forma, a carga alcalina não foi usada como preditor independente para evitar colinearidade com o Kappa de entrada, considerando que a curva de dosagem é proporcional ao Kappa.

Os resultados indicam que uma diminuição da alimentação de O_2 dentro dos níveis avaliados não prejudicou mensuravelmente o desempenho dos reatores. Em outras palavras, o excesso de oxigênio utilizado parece não ser necessário. Os resultados não contradizem os achados laboratoriais ou a literatura, mas demonstraram os limites de operação da planta, sugerindo operação próxima de saturação de transferência/absorção de O_2 nos reatores. Em escala industrial, a operação contínua com vazões de gás mais elevadas tende a reduzir o tempo de retenção da polpa e a diluir a carga alcalina, favorecendo a formação de caminhos preferenciais e zonas com menor contato entre fase gasosa e líquida (GONCALVES; ARAUJO; MULLEN, 2018). Essa condição de saturação hidrodinâmica explica por que ganhos adicionais de alvura tornam-se insignificantes ou até inexistentes, mesmo com maior carga de oxigênio (COLODETTE, 2008; TAPPI, 2019; THESEUS, 2019). Em suma, o efeito não mensurável da adição de mais O_2 pode ser resultado da mistura nos reatores. Deste modo, as observações possibilitam concluir que a planta já opera além da carga ótima observada em bancada, levando em conta efeitos dinâmicos de mistura, assim, o excesso adicional não resulta em aumento de alvura mensurável, mas sim em ineficiência de utilização do oxigênio disponível.

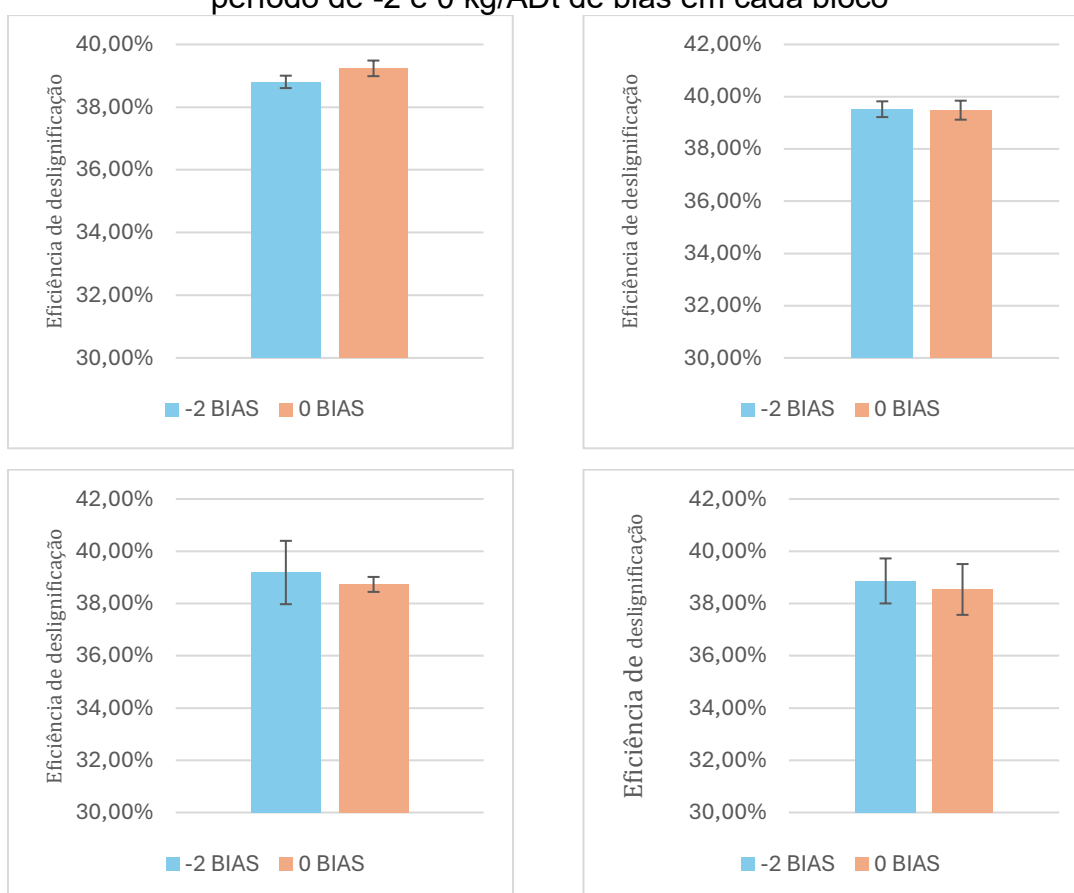
8.2 EFICIÊNCIA DE DESLIGNIFICAÇÃO

Nos quatro blocos do ensaio com *switchback*, a comparação pareada da eficiência de deslignificação entre -2 bias (≈ 7 kg/ADt) e 0 bias (≈ 9 kg/ADt) (Figura 17) não evidenciou mudança sistemática. Definiu-se a variação de eficiência de deslignificação por ciclo dentro de cada bloco, conforme Equação 26.

$$dK_{blocoj} = \bar{y}K_{bias-2} - \bar{y}K_{bias0} \quad (26)$$

Obtiveram-se $dK_{bloco1} = -0,43\%$, $dK_{bloco2} = 0,04\%$, $dK_{bloco3} = 0,46\%$ e $dK_{bloco4} = 0,33\%$.

Figura 17 - Média das diferenças de eficiência de deslignificação entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco



Fonte: Autoria própria.

O ensaio em *switchback* aponta um quadro essencialmente neutro. Considerando, em cada ciclo, a diferença entre as médias dos períodos (-2 e 0), a estimativa global foi de +0,10% de aumento de eficiência de deslignificação, com IC95% [-0,53%; 0,72%]. O teste t aplicado à média dessas diferenças (Tabela 31) não indicou efeito estatisticamente detectável ($p=0,657$).

Tabela 31 - Resultados do teste de hipótese no Minitab de diferença zero para eficiência de deslignificação entre períodos do mesmo bloco.

Valor T	Valor P	N	Média	Desvio Padrão	SE Erro	IC 95%
0,49	0,657	4	0,00097	0,00393	0,00197	(-0,00529; 0,00722)

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

Além disso, o mesmo resultado foi observado por meio da análise não paramétrica, com mediana = -0,0375% e Wilcoxon exato $p=0,584$ (Tabela 32)

Tabela 32 - Média das diferenças de eficiência de deslignificação entre o período de -2 e 0 kg/ADt de bias em cada bloco

Amostra	N	Estatística de Wilcoxon	Valor P	Mediana
Diferença	4	3,00	0,584	-0,0375

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados do estudo e da saída do Minitab.

As variações observadas entre -2 e 0 bias situaram-se na faixa de oscilação esperada do processo para as janelas de 5 horas, sem sinal consistente de ganho ou perda de deslignificação associado à redução do excesso de oxigênio de ~9 para ~7 kg/ADt.

Devido a estabilidade no controle de *Kappa* no estágio de deslignificação, não se aplicou o mesmo modelo utilizado para ganho de alvura. Ainda assim, os achados reforçam que uma condição de saturação de oxigênio no reator foi atingida, e que os ganhos observados em laboratório não se traduzem na faixa de excesso que era aplicada na planta.

8.3 SELETIVIDADE E VISCOSIDADE

A análise da viscosidade foi limitada, uma vez que apenas duas medidas foram realizadas por bloco: uma durante o período de -2 kg/ADt de bias e outra sob 0 kg/ADt. Em vários casos, essas medições ocorreram fora do intervalo efetivo de coleta de dados de cada bloco, quando considerada a retenção da polpa no sistema. Ainda assim, observando-se o conjunto de medições dos dias de teste, os valores de Δ Viscosidade oscilaram entre 200 e 250 dm³/kg, correspondendo a uma variação máxima de cerca de 50 dm³/kg.

Mesmo que tal oscilação pudesse ser considerada estatisticamente significativa, não representa relevância operacional, já que o processo trabalha com margem de segurança superior a 100 dm³/kg em relação ao limite inferior de classificação da polpa. Assim, não há risco de desclassificação do produto final por viscosidade dentro dessas condições.

Devido ao número reduzido de medições, a seletividade não pôde ser calculada, pois depende diretamente de Δ Viscosidade. Como a eficiência de designificação (Δ Kappa) também não apresentou diferença estatisticamente significativa entre os níveis de frações, a seletividade só seria afetada por variações da viscosidade, que se mostraram mínimas e pouco relevantes dentro das oscilações toleráveis no processo.

Os resultados laboratoriais e a experiência acumulada na Linha 2, bem como as discussões teóricas apresentadas nos Itens 4.3 e 4.4, sustentam essa interpretação.

8.4 CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS E APLICAÇÕES DOS RESULTADOS DA DOSAGEM DE OXIGÊNIO

A constatação da ausência de impacto na qualidade da polpa, diante da redução de 2 kg/ADt na carga de oxigênio durante o teste, permitiu esta mesma redução na curva de dosagem no controlador DCS. A alteração resultou, segundo estimativa da controladoria (com base no orçamento de 2025), em uma redução de aproximadamente 10% nos custos associados ao consumo de oxigênio.

9 SUMÁRIO DA PARTE 2

Na planta estudada, o aumento da fração de licor branco de 20% para 30% não altera os indicadores de qualidade da polpa e permite uma redução média de 1,7 kg NaOH/ADt, o que representa uma redução de custo de aproximadamente 10% de carga alcalina. Da mesma forma, a redução do excesso de oxigênio de 9 para 7 kg/ADt não compromete a qualidade da polpa e representa uma redução de custo estimada em aproximadamente 10% para este reagente.

10 CONCLUSÕES

De forma integrada, os resultados em escala laboratorial mostram que o aumento do excesso de O_2 pode elevar o ganho de alvura e a eficiência de deslignificação, porém com perdas associadas de viscosidade e seletividade.

Além disso, a combinação da maior fração de licor branco com maiores proporções de excesso de oxigênio pode afetar negativamente a viscosidade e, conseqüentemente, a seletividade da deslignificação.

Por outro lado, em escala industrial (planta estudada), o aumento da fração de licor branco de 20% para 30% não altera a qualidade da polpa e permite reduzir cerca de 1,7 kg de NaOH/ADt, com economia aproximada de 8% no custo de hidróxido de sódio. Esta redução de hidróxido de sódio representa um reaproveitamento do ciclo de recuperação do processo, redução da dependência de insumos externos e dos impactos associados (produção e logística).

Adicionalmente, a redução de 2 kg/ADt no excesso de O_2 não compromete os mesmos parâmetros e gera uma redução de cerca de 10% do custo deste reagente. Este ajuste reduz a demanda energética indireta associada à geração e fornecimento deste reagente.

REFERÊNCIAS

- ARGYROPOULOS, D. S. *et al.* Kraft Lignin: A Valuable, Sustainable Resource, Opportunities and Challenges. **ChemSusChem**, 7 set. 2023.
- ASGARI, F.; ARGYROPOULOS, D. S. Fundamentals of oxygen delignification. Part II. Functional group formation/elimination in residual Kraft lignin. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 76, p. 1606-1615, 1998.
- BERNAL, J. L.; CUMMINS, S.; GASPARRINI, A. Interrupted time series regression for the evaluation of public health interventions. **International Journal of Epidemiology**, v. 46, n. 1, p. 348-355, 2017.
- BHARATI, Rekha. Handling mineral deposits in pulp bleaching and recovery. **Solenis**, 2018. Apresentação técnica. Disponível em: https://ippta.co/wp-content/uploads/2021/01/ZS-2018_07_Solenis_Rekha_Bharati_PPT.pdf. Acesso em: 24 out. 2025.
- BJÖRKLUND, M.; GERMGÅRD, U.; JOUR, P.; FORSSTRÖM, A. AOX formation in ECF bleaching at different kappa numbers: influence of oxygen delignification and hexenuronic acid content. **TAPPI Journal (Solutions!)**, set. 2002. imisrise.tappi.org
- BLAND, J. M.; ALTMAN, D. G. Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. **The Lancet**, v. 327, n. 8476, p. 307-310, 1986.
- BRACELL. About Bracell. *In*: BRACELL. **Disclosures Hub 2022**. Disponível em: <https://www.bracell.com/en/disclosures-hub-2022/about-bracell/>. Acesso em: 2 nov. 2025.
- CHIRAT, C.; LACHENAL, D.; CHAIX, C. The role of transition metal ions in oxygen-based delignification processes. *In*: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY**, 10., 1999, Yokohama. Anais [...]. Yokohama, 1999. v. 1, p. 18-23.
- COLODETTE, J. L. A importância do licor branco na deslignificação com oxigênio. *In*: **CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP**, 23., 1990, São Paulo. Anais [...]. São Paulo: ABTCP, 1990.
- COLODETTE, J. L. O₂ delignification optimization. *In*: **SÉRIE DE CONFERÊNCIA**, 1999, Canadá. Anais [...]. Canadá, 1999. p. 41-48.
- COLODETTE, J. L. *et al.* Relative importance of Eucalyptus wood density and carbohydrate content on pulping yield and product quality. *In*: **INTERNATIONAL**

PAPERMAKING & ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 2004, Tianjin. Proceedings [...]. Tianjin, 2004.

COLODETTE, J. L. Deslignificação com oxigênio: tecnologias, práticas operacionais e tendências. *In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL*, 41., 2008, São Paulo. Anais [...]. São Paulo: ABTCP, 2008.

COSTA, M. M. Estudo da cinética da deslignificação de polpas de eucalipto em estágios de branqueamento com dióxido de cloro. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

DANG, V. B. *et al.* Oxygen delignification of *Eucalyptus camaldulensis Kraft* pulp: kinetics and effect of process variables. **Appita Journal**, v. 59, n. 2, p. 138-144, 2006.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. (ed.). **Pulp and Paper Chemistry and Technology**: Volume 2: Pulping Chemistry and Technology. Berlin: Walter de Gruyter, 2009.

FISKARI, J. Use of unoxidized white liquor in oxygen delignification. 2000. Tese (Doutorado) -Helsinki University of Technology, Espoo, 2000.

FISKARI, J.; KATAJAINEN, J.; NIINIMAA, J. On the use of unoxidized white liquor in oxygen delignification. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 31, n. 1, p. 56-62, 2016.

FISKARI, Juha. Oxidized white liquor use in EOP stage. **Tappi Journal**, v. 83, p. 45-46, 2000.

FOELKEL, C. A importância da viscosidade da polpa celulósica. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, n. 44, p. 1-12, 2010. Disponível em: <https://www.eucalyptus.com.br/eucaexpert/viscosidade.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2025.

GELLERSTEDT, G. *et al.* Chemical aspects of oxygen delignification. *In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE*, 1986, Tappi. Proceedings [...]. Tappi, 1986. p. 145-150.

GELLERSTEDT, G.; LI, J. Chromophoric structures in pulp and paper. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 11, n. 1, p. 36-42, 1996.

GOMES, R. M. Influência da sulfidez no processo *Kraft* de polpação de *Eucalyptus* spp. 2019. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) -Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

GOMES, V. J. *et al.* Oxygen delignification of hardwood *Kraft* pulps: a kinetic study. **Holzforschung**, v. 72, n. 3, p. 221-229, 2018.

- GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. Advances in eucalypt *Kraft* pulping and bleaching. **O Papel**, v. 68, n. 1, p. 45-53, 2007.
- GONCALVES, Bruno; ARAUJO, Gabriel; MULLEN, Tom. Oxygen Delignification Performance, Caustic Soda vs. Unoxidized White Liquor - A Mill Study. *In: TAPPI PEERS CONFERENCE*, 2018, Portland. Proceedings [...]. Portland: TAPPI Press, 2018.
- GRATZL, J. S. The reaction mechanisms of oxygen delignification. *In: WORKSHOP ON EMERGING PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES*, 1992, Raleigh. Proceedings [...]. Raleigh, 1992. p. 1-15.
- GREER, C. S. Inorganic scale control in today's pulp mills. Naperville: **Nalco Water**, 2015. Disponível em: https://www.ecolab.com/-/media/Widen/Nalco-Water/Pulp--Paper/R-728_Inorganic_scale_control_in_todays_pulp_mills_pdf.pdf. Acesso em: 24 out. 2025.
- HEINONEN, E. et al. Pattern of substitution affects the extractability and enzymatic deconstruction of xylan from Eucalyptus wood. **Carbohydrate Polymers**, v. 353, 123246, 2025
- IJIMA, Y.; TANEDA, H. Oxygen consumption in oxygen delignification of hardwood *Kraft* pulp. **Japan Tappi Journal**, v. 53, n. 5, p. 669-676, 1999.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório Anual 2023**. Brasília, DF: IBÁ, 2023. Disponível em: <https://iba.org/wp-content/uploads/2025/05/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2025.
- INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY. Pulp and Paper Manufacture. New York: McGraw-Hill, 1971. v. 1: **The Pulping of Wood**.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 2470-1:2016: Paper, board and pulps, Measurement of diffuse blue reflectance factor, Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness). Geneva: ISO, 2016.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 302:2004: Pulps - Determination of Kappa number. Geneva: ISO, 2004.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 5725: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Geneva: ISO, 1994.
- JAMIESON, A.; SMEDMAN, L. Oxygen bleaching—A Mill-tested method for reducing *Kraft*-mill environmental load. **Tappi Journal**, v. 56, n. 6, p. 107, 1973.
- JCGM. Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). JCGM 100:2008. Sèvres: BIPM, 2008.

- Jl, Y. Oxygen delignification of *Kraft* pulps. 2007. Tese (Doutorado) -KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2007.
- JOHANSSON, E.; LJUNGGREN, S. The kinetics of oxygen delignification. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 14, n. 4, p. 507-526, 1994.
- JOINT RESEARCH CENTRE**. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board. Sevilha: JRC, 2015.
- KUTNER, M. H. *et al.* **Applied Linear Statistical Models**. 5. ed. Boston: McGraw-Hill Irwin, 2005.
- LEADER, J. P.; LIM, H. H. K.; BYROM, G. B. Oxygen delignification using oxidized white liquor. **Appita**, v. 39, n. 6, p. 451, 1986.
- LI, J.; GELLERSTEDT, G. The contribution to Kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, v. 302, p. 213-218, 1997.
- LUCIA, L. A. High Selectivity Oxygen Delignification: Final Technical Report. Atlanta: **Institute of Paper Science and Technology**, Georgia Institute of Technology, 2005.
- MARKHAM, L. D. *et al.* Oxygen bleaching of *Kraft* pulps in the presence of unoxidized white liquor. *In*: **TAPPI PULPING CONFERENCE**, 1981, Denver. **Proceedings [...]**. Denver: TAPPI Press, 1981. p. 186.
- MCDONOUGH, T. J. Recent advances in oxygen bleaching. **Tappi Journal**, v. 72, n. 5, p. 183-189, 1989.
- MCDONOUGH, T. J. Oxygen delignification. *In*: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. (ed.). **Pulp Bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 213-239.
- MOE, S. T. *et al.* Radical formation in oxygen delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 24, n. 8, p. 257-261, 1998.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.
- MULLEN, G. R. Modeling oxygen consumption in an oxygen delignification system. 2016. Dissertação (Mestrado) -North Carolina State University, Raleigh, 2016.
- NIST/SEMATECH. **e-Handbook of Statistical Methods**. Gaithersburg: NIST, 2013. Disponível em: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>.
- OLIVEIRA, R. L. *et al.* The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 30, n. 3, p. 439-450, 2006.
- PETTERSEN, R. C. The chemical composition of wood. *In*: ROWELL, R. M. (ed.). The chemistry of solid wood. Washington, DC: **American Chemical Society**, 1984. p. 57-126. (Advances in Chemistry Series, 207).

- SANCHEZ, D. R. Recausticizing - Principles and Practice. *In: TAPPI KRAFT RECOVERY SHORT COURSE*, 2008, St. Petersburg. Anais [...]. St. Petersburg: **TAPPI Press**, 2008. Manuscrito 2-1, 30 p.
- RUDIE, A. W. Trace metals in brownstock washing. *In: HART, P.; BROWN, M. T. (ed.). Brownstock washing: fundamentals and practices*. [s.l.]: **Tappi Press**, 2017. 27 p.
- SANCHEZ, Dale R. Recausticizing, principles and practice. *In: KRAFT RECOVERY OPERATORS CONFERENCE*, 2008. Anais [...]. Norcross: TAPPI, 2008. Disponível em: <https://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/2-1.pdf>. Acesso em: 24 out. 2025.
- SEBORG, D. E. *et al. Process Dynamics and Control*. 4. ed. Hoboken: Wiley, 2017.
- SEVASTYANOVA, O. Chemical changes in residual lignin during TCF bleaching of *Kraft* pulps. 2005. Tese (Doutorado) -KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2005.
- SGS-IPS. Pulp Viscosity (Capillary Viscometer Method) - TAPPI T230. Appleton, 2020.
- SILVA, F. J. da *et al.* Branqueabilidade de polpas *Kraft* de eucalipto produzidas em diferentes condições de cozimento. **Ciência Florestal**, v. 19, n. 4, p. 461-472, 2009.
- SILVA, Jessia Albertina Carvalho da; SILVA, Márcio Lopes da; SOARES, Naisy Silva. Fontes de crescimento das exportações brasileiras de celulose e dos seus principais competidores no mercado internacional, em diferentes períodos. **Conjuntura Internacional**, Belo Horizonte, v. 21, n. 1, p. 21-29, abr. 2024.
- SILVA, M. A.; COSTA, R. S.; FREITAS, P. R. Rapid pulp Kappa number determination using spectrophotometry. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 35, n. 3, p. 45-51, 2009.
- SINGH, R. P.; DILLNER, B. C. Oxygen bleaching. *In: SINGH, R. P. (ed.). The bleaching of pulp*. 3. ed. Atlanta: TAPPI Press, 1979. p. 206.
- SIXTA, H. (ed.). **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1993.
- SJÖSTRÖM, J. *et al.* On the nature of the selectivity of oxygen delignification. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 40, n. 1, p. 61-69, 18 nov. 2024.
- SMOOK, G. A. **Handbook for Pulp & Paper Technologists**. 3. ed. Vancouver: Angus Wilde Publications, 2002.

- SNOWMAN, A. F. *et al.* Reactivity of lignin model compounds in oxygen delignification. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY*, 10., 1999, Yokohama. Anais [...]. Yokohama, 1999. v. 1, p. 176-181.
- STARRSJÖ, Sara; SEVASTYANOVA, Olena; SANDSTRÖM, Peter; FISKARI, Juha; BOMAN, Maria; LINDSTRÖM, Mikael E. Reduction of adsorbable organically bound halogens (AOX) formation at near-neutral pH chlorine dioxide bleaching of softwood *Kraft* pulp. **Holzforschung**, v. 74, n. 6, p. 597-604, 2020.
- SUCHY, M.; ARGYROPOULOS, D. S. A comparative study on the efficiency of oxygen delignification activating agents. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, n. 5, p. 159-163, 2002.
- TAPPI. Determination of suspended solids in *Kraft* green and white liquors - TAPPI/ANSI T 692 om-23. 2023. Disponível em: https://www.tappi.org/product_pull/09/dec/___04/determination-of-suspended-solids-in-Kraft-green-and-white-liquors-test-method-tappiansi-t-692-om-13/. Acesso em: 24 out. 2025.
- TAPPI. NPE management in *Kraft* chemical recovery. 2004. Disponível em: <https://imisrise.tappi.org/download.aspx?key=04MAR09>. Acesso em: 24 out. 2025.
- TAPPI. Using white liquor as the alkali source in oxygen delignification. **TAPPI Journal**, “Best of TJ”, 2016. Disponível em: <https://www.tappi.org/content/enewsletters/tj/Bestof/16SEP609.pdf>. Acesso em: 24 out. 2025.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Oxygen Delignification: Best Practices. Atlanta: **TAPPI Press**, 2019.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI T 230 om-13: Viscosity of pulp (capillary viscometer method). Peachtree Corners: TAPPI Press, 2013.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI T 236 om-13: Kappa number of pulp. Peachtree Corners: TAPPI Press, 2013.
- TENCH, L.; HARPER, S. Oxygen delignification of *Kraft* pulps. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 70, n. 11, p. 5-11, 1987.
- THESEUS. Optimization of Oxygen Delignification Stage. Finlândia: **Theseus**, 2019.
- TOMODA, I. *et al.* Use of unoxidized white liquor in medium-consistency oxygen delignification. **Japan Tappi Journal**, v. 66, n. 1, p. 76-85, 2012.

TRAN, H.; VAKKILAINEN, E. K. The *Kraft* Chemical Recovery Process. In: **TAPPI KRAFT RECOVERY SHORT COURSE**, 2008, St. Petersburg. Anais [...]. St. Petersburg: TAPPI Press, 2008.

TRAN, Honghi. The *Kraft* Chemical Recovery Process. In: **KRAFT RECOVERY OPERATORS CONFERENCE**, 2007. Anais [...]. Norcross: TAPPI, 2007. Disponível em: <https://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/1-1.pdf>. Acesso em: 24 out. 2025.

TUKEY, J. W. **Exploratory Data Analysis**. Reading: Addison-Wesley, 1977.

UNITED STATES. Office of Technology Assessment (OTA). Technologies for Reducing Chlorinated Organics in Pulp and Paper Mill Effluents: Background Paper. Washington, DC: **U.S. Government Printing Office**, 1989.

VALMET OYJ. **Oxygen delignification**. Sundsvall: Valmet Oyj, jun. 2022.

VIOLETTE, S. Selectivity of oxygen delignification. 2003. Dissertação (Mestrado) - McGill University, Montreal, 2003.

WANG, Q.; ZHANG, H.; ZHU, J. Y. Surface lignin chemistry and fiber charge in oxygen-delignified pulps. **Cellulose**, v. 28, n. 5, p. 2875-2889, 2021.

WEST, R. M. Best practice in statistics: use the Welch t-test when testing the difference between two groups. **Annals of Clinical Biochemistry**, v. 58, n. 4, p. 267-269, 2021.

YANG, R. *et al.* Oxygen delignification of southern pine *Kraft* pulp. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 21, p. 5187-5193, 2003.

ZOGLHAMI, A.; PAËS, G. Lignocellulosic biomass: understanding recalcitrance and predicting hydrolysis. **Frontiers in Chemistry**, Lausanne, v. 7, p. 1-22, 2019.