

Condições ótimas para branquear polpa kraft de eucalipto com uma seqüência de três estágios

Optimal conditions for bleaching *Eucalyptus* kraft pulp with a three stage sequenceAugusto Fernandes Milanez¹, Jorge Luis Colodette² e Ana Márcia M. L. Carvalho³**Resumo**

Em dezembro de 2003 foi instalado um novo sistema de branqueamento na Suzano Papel e Celulose S.A., na unidade de Suzano, SP, iniciando o processo com seqüência em três estágios, visando a produção de polpa kraft de eucalipto, com alvura final entre 88% e 90% ISO. O procedimento experimental descrito neste trabalho teve a finalidade de identificar as melhores condições operacionais da planta e de dar subsídios para a sua otimização logo após partida. Foi utilizada polpa industrial pré-branqueada com oxigênio, exibindo kappa 10,5, viscosidade 21,2 mPa.s e alvura 52,3% ISO. O estudo laboratorial desenvolveu a otimização das variáveis mais significativas da seqüência $D_{HT}(PO)D$, sendo: temperatura, fator kappa e pH no estágio D_{HT} ; temperatura, pH, carga de oxigênio e de sulfato de magnésio no estágio (PO); carga de dióxido de cloro e pH no estágio D final. Os resultados permitiram concluir que as condições ótimas para o estágio D_{HT} foram: temperatura entre 80°C e 85°C, fator kappa 0,25 e pH 3,0. A elevação da temperatura do estágio (PO) de 80°C para 95°C prejudica a eficiência e a seletividade do processo, sendo seu uso neste estágio totalmente dispensável. O estágio final D da seqüência $D_{HT}(PO)D$ é muito mais eficiente quando realizado em pH 5,5, mostrando-se diferente das práticas normalmente utilizadas de pH entre 3,5 e 4,0. Sob as condições otimizadas acima descritas, os consumos de reagentes químicos requeridos para obtenção de alvura 89% ISO foram 9,7 kg de ClO_2 /tas, 4,5 kg de H_2O_2 /tas, 8,6 kg de NaOH/tas). O sucesso do estudo de laboratório foi observado na indústria, auxiliando na partida do branqueamento e otimizando a planta para menores consumos de reagentes químicos. Depois da implementação da otimização, a planta de branqueamento reduziu em 21,58% e 18% as aplicações de ClO_2 e de NaOH, respectivamente.

Palavras-chave: Polpa kraft, Eucalipto, Branqueamento, Otimização, Dióxido de cloro quente

Abstract

In December 2003 Suzano Papel & Celulose S/A company implemented a three stage sequence to produce fully bleached (88-90% brightness) eucalyptus kraft pulp at the Suzano mill. The experimental procedure described herein aimed at identifying best operational conditions to run the bleach plant, which served as support data for the mill start up. An oxygen delignified eucalyptus kraft pulp of kappa 10.5, viscosity 21.2 mPa.s and brightness 52.3% ISO was used throughout the study. The laboratory study involved the optimization of the most significant variables of the $DH_T(PO)D$ sequence, including DH_T -stage temperature, kappa factor and pH, (PO)-stage temperature, pH, magnesium sulfate charge and oxygen charge, and D-stage chlorine dioxide charge and pH. It was concluded that optimum DH_T stage conditions include a temperature of 80-85°C, kappa factor of 0.25 and pH 3.0. Decreasing pH under 3.0 also results in significant kappa drop but causes pulp darkening and significant viscosity loss. Increasing (PO) stage temperature from 80 to 95°C penalizes the process efficiency and the selectivity; therefore the use of oxygen at this stage is totally unnecessary. The final D-stage of the $DH_T(PO)D$ sequence is much more efficient when run at pH 5.5, contrary to the common belief that this stage should be run in the range of pH 3.5-4.0. For optimum conditions as described above, chemical requirements for brightness of 89% ISO were: 9.7 kg/adt ClO_2 , 4.5 kg/adt H_2O_2 and 8.6 kg/adt NaOH. The results of the laboratory study have been successfully verified under mill operation for about 12 months. After industrial implementation of the new bleach plant the chlorine dioxide and sodium hydroxide consumptions at the mill decreased by 21, 58% and 18%, respectively.

Keywords: Kraft pulp, *Eucalyptus*, Bleaching, Optimization, Hot chlorine dioxide

¹Engenheiro Florestal da Suzano Papel e Celulose S.A. – Rua Dr. Prudente de Morais, 4006 – Suzano, SP - 08613-900 - E-mail: amilanez@suzano.com.br

²Professor Titular do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa – Campus da UFV – Viçosa, MG – 36570-000 – E-mail - colodett@ufv.br

³Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa – Campus da UFV – Viçosa, MG – 36570-000 – E-mail - ana.marcia@ufv.br

INTRODUÇÃO

Após desenvolvimento da tecnologia de branqueamento com dióxido de cloro a quente (estágio D_{HT}) o branqueamento de polpa kraft de eucalipto com valores altos de alvura, utilizando seqüências de três estágios tem-se tornado uma prática comum no Brasil (COSTA e COLODETTE, 2002; RAGNAR e BACKA, 2004). A menor demanda de dióxido de cloro (EIRAS e COLODETTE, 2003) e a melhoria da estabilidade de alvura (EIRAS e COLODETTE, 2005) da polpa branqueada associadas a esta tecnologia, tornaram possível eliminar o quarto estágio de branqueamento, comumente instalado nas fábricas convencionais. Contudo, a obtenção de altas alvuras, com uma seqüência de três estágios requer muito cuidado na otimização, mesmo quando esta contempla um estágio D_{HT} (RAGNAR e BACKA, 2004). O pH, a temperatura e o fator kappa necessários para operar o estágio DHT ainda motivam debate, particularmente em relação às perdas de rendimento e carga de efluentes (EIRAS e COLODETTE, 2003; RAGNAR e BACKA, 2004). Além disso, o impacto deste estágio na operação do estágio subsequente, peróxido pressurizado (PO) e do estágio de dioxidação (D) final, não está inteiramente claro. Considerando-se que o número kappa da polpa que deixa o estágio D_{HT} é bem menor, especialmente devido à remoção dos ácidos hexenurônicos (HexAs), o uso de oxigênio no estágio (PO) torna-se questionável, mas a utilização de magnésio pode ser importante, dado que o estágio DHT causa quedas significativas de viscosidade. Além disso, o pH ideal no estágio D final pode não ser o usual (3,5 a 4,0) para as polpas tratadas com o estágio D_{HT} . A capacidade do branqueamento com dióxido de cloro é maior em pH entre 4,5 e 5,5, principalmente quando a polpa vinda do estágio anterior mantém muito pouco de lignina ou HexAs (EIRAS e COLODETTE, 2003). Portanto, o pH ideal no estágio D final depende da eficiência dos estágios anteriores.

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

Este trabalho teve por objetivo otimizar as condições de operação de cada estágio do branqueamento na seqüência $D_{HT}(PO)D$, visando

produzir polpa kraft branqueada de eucalipto de alta qualidade com baixos custos de reagentes químicos e impacto ambiental.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada no estudo, uma polpa kraft de eucalipto deslignificada com oxigênio, partindo de uma polpa marrom, como caracterizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização da polpa marrom e da polpa deslignificada com oxigênio.

Table 1. Characterization of the brown pulp and oxygen delignified pulp.

| | Características |
|-----------------------------------|------------------------|
| Polpa marrom | Kappa 19,6 |
| | HexAs's 56,8 mmol/kg |
| | viscosidade 36,9 mPa.s |
| | alvura 29% ISO |
| | 1,2 ppm Cu |
| | 16,7 ppm Mn |
| | 23,7 ppm Fe |
| Polpa deslignificada com Oxigênio | 712 ppm Ca |
| | 117 ppm Mg |
| | Kappa 10,5 |
| | viscosidade 21,2 mPa.s |
| | alvura 52,3% ISO |

A deslignificação com oxigênio (O) foi otimizada e, as seguintes condições foram usadas: 10% de consistência, 46 min, 100°C, 500 kPa de pressão final, 27 kg/tas (toneladas absolutamente seca) de NaOH aplicados como licor branco oxidado, 18 kg/tas de O_2 e 1,5 kg/tas de $MgSO_4$. As variáveis mais significativas da seqüência $D_{HT}(PO)D$ foram otimizadas, incluindo: a temperatura (70, 80, 90 e 95°C por 120 min) no estágio de dióxido de cloro a quente (D_{HT}), fator kappa (0,15; 0,20; 0,25 e 0,30), e pH (2,5; 3,0; 3,5 e 4,0); estágio de extração com oxigênio/peróxido sob pressão (PO) com temperatura (80 e 95°C por 60 min); carga de sulfato de magnésio anidro (0 e 3,0 kg/tas); dose de oxigênio (0 e 4,0 kg/tas) e um pH final (10,0 e 11,0); o estágio final de dióxido de cloro (D) com carga de dióxido de cloro (2,0; 4,0 e 6,0 kg/tas) e pH (3,5; 4,5 e 5,5). Os estágios O, D_{HT} e (PO) foram conduzidos em um misturador/reactor modelo Mark V (*Quantum Technologies Inc.*) enquanto que o estágio D final foi conduzido em sacos de polietileno. As doses necessárias de ácido ou de base requeridas para ajustar o pH foram, em todos os casos, determinadas em experimentos preliminares utilizando a técnica de tentativa e erro. Após cada estágio de branqueamento, feito em duplicata, as amostras foram lavadas com o equivalente

a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. As doses dos reagentes são expressas em kg/tas de polpa.

O número kappa da polpa, a viscosidade, a alvura e a estabilidade da alvura foram medidos segundo procedimentos da TAPPI (1998). O teor de xilanas da polpa foi determinado através de um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) – RID (modelo LC – 10 AD VP – Shimadzu), de acordo com Kaar *et al.* (1991). Os valores de OX (halogênios orgânicos residuais) da polpa e o AOX (halogênios orgânicos absorvíveis) do filtrado foram medidos em um analisador halogênios orgânicos absorvíveis (ECS 1600 – Euroglas), segundo os procedimentos da norma SCAN (2001). Os valores de carbono orgânico total (COT) do filtrado foram medidos diretamente em um analisador Shimadzu, modelo 5000A de acordo com APHA (1995). O rendimento total do branqueamento foi determinado indiretamente pela análise do COT nos filtrados de branqueamento, convertendo a perda de carbono em perda de rendimento através da seguinte equação:

$$\text{Perda de Rendimento (\%)} = 0.0812 * \text{COT}(\text{kg C/tas polpa}) + 1.913$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização do estágio de Dióxido de Cloro a Quente (D_{HT})

Os resultados da Tabela 2 mostram que o número kappa e a viscosidade, medida após o estágio (PO), diminui com o aumento da temperatura do estágio D_{HT}. Por outro lado, a alvura tende a decrescer com o aumento da temperatura acima de 80°C. O impacto negativo da temperatura na alvura é explicado pelas reações de reversão de alvura causadas pela manutenção da polpa em uma alta temperatura por um longo período de tempo na ausência completa de dióxido de cloro (EIRAS e COLODETTE, 2003). O

tratamento com ácido a quente induz a formação de novos grupos hidroxílicos fenólicos na lignina, que podem produzir novos cromóforos (UCHIDA *et al.*, 1999). Entretanto, a perda de alvura causada pelo aumento da temperatura do estágio D_{HT} é recuperada no segundo estágio (PO) e no terceiro estágio (D) de branqueamento. Para uma dose fixa total de cloro ativo, foi obtida máxima alvura final quando o estágio D_{HT} foi conduzido a 95°C, sendo resultado de um número kappa após extração mais baixa nessa temperatura. Note que nesse estudo foi utilizado um fator kappa (FK) de 0,25 visto que, em estudo prévio no laboratório, este valor foi considerado ótimo para branqueamento de polpa de eucalipto a 90% ISO, com seqüências de apenas três estágios (EIRAS e COLODETTE, 2003).

Para produzir uma polpa totalmente branqueada com uma seqüência em três estágios, o número kappa após o segundo estágio deve estar idealmente em torno de 2,0. Os resultados na Tabela 2 indicam que esse número não é atingido com uma temperatura abaixo de 90°C no estágio D_{HT}. Elevando-se a temperatura acima de 90°C não resulta em efeito significativo no número kappa após segundo estágio. Esses resultados indicam que uma temperatura de 90°C é apropriada para o estágio D_{HT} na polpa avaliada. Entretanto, é digno de nota mencionar que a 90°C ou acima, a viscosidade da polpa e o rendimento são significativamente prejudicados, sugerindo que, para manter a qualidade de polpa, polpas originalmente de baixas viscosidades podem requerer temperaturas mais baixas que 90°C no estágio D_{HT}, possivelmente entre 80-85°C. Em outras palavras, a temperatura ideal para conduzir o estágio D_{HT} depende da perda da viscosidade que pode ser aceita nesse estágio. Tendo em vista que a viscosidade da polpa tratada a 90°C já apresentava viscosidade muito baixa (12,3 mPa.s ao final) escolheu-se a temperatura de 80°C para prosseguimento com os estudos de otimização (Tabela 2).

Tabela 2. Otimização da temperatura do estágio DHT para uma polpa kraft-O₂ de eucalipto¹.

Table 2. Optimization of DHT stage temperature for eucalyptus¹ kraft-O₂ pulp.

| Temperatura °C | Estágio DHT ² | | | Estágio (PO) ³ | | | | Estágio D ⁴ | | | |
|----------------|--------------------------|--------------|-------------------|---------------------------|--------------|-------------------|--------------|------------------------|----------------|-------------------|--------------|
| | Alvura ISO% | Rendimento % | Viscosidade mPa.s | Alvura ISO % | Número kappa | Viscosidade mPa.s | Rendimento % | Alvura ISO % | Reversão ISO % | Viscosidade mPa.s | Rendimento % |
| 70 | 70,9 | 98,6 | 20,8 | 86,1 | 3,0 | 18,2 | 99,0 | 89,8 | 2,2 | 16,2 | 99,7 |
| 80 | 71,3 | 98,7 | 20,1 | 85,7 | 2,7 | 17,0 | 98,9 | 90,2 | 2,0 | 15,0 | 99,6 |
| 90 | 69,6 | 98,5 | 18,9 | 85,5 | 2,0 | 13,8 | 98,7 | 90,0 | 1,9 | 12,3 | 99,7 |
| 95 | 69,1 | 98,3 | 18,3 | 85,4 | 1,9 | 12,5 | 98,6 | 90,7 | 2,1 | 11,5 | 99,7 |

¹kappa 10,5; viscosidade 21,2; alvura ISO 52,3%;

²consistência de 10,5%; 120 min; pH 2,9 - 3,1; FK 0,25;

³consistência de 11,5%; 85 °C; 60 min; 400 kPa; 5 kg/tas H₂O₂; 11 kg/tas NaOH; pH 11,3 - 11,4;

⁴consistência de 11,2%; 85 °C; 150 min; 5,7 kg ClO₂/tas; pH 4,1 - 4,4.

O acréscimo do pH do estágio D_{HT} de 2,5 para 4,5 aumentou o número kappa medido após a extração oxidativa (Figura 1A). A alvura também foi maior com o aumento do pH até 3,5 e depois decresceu (Figura 1B). O aumento de alvura mais significativo ocorreu quando o pH foi elevado de 2,5 para 3,0. Considerando que o número kappa 2,0 após extração foi conseguido em pH 3,0 com o fator kappa de 0,25, esse pH foi considerado ideal porque resultou em maior alvura (Figura 1B) e viscosidade (Figura 1C) e menor demanda de ácido para ajuste de pH.

A maior eficiência de deslignificação obtida em pH 2,5 é explicada pela elevada presença do cloro elementar, à medida que o pH é abaixado. Isso também explica a menor alvura, dado que o elemento cloro não é efetivo como agente branqueador e pode danificar a viscosidade, especialmente nas temperaturas elevadas usadas no estágio D_{HT} (90°C). A redução da alvura e viscosidade quando se aumenta o pH acima de 4,0 pode ser explicada pelo aumento da concentração de ácido hipocloroso no meio reacional.

Otimização do estágio de peróxido (PO) pressurizado

Para a otimização do estágio (PO), uma grande quantidade de polpa foi preparada no estágio DHT conduzido sob condições otimizadas (pH 3,0; FK 0,25; 80°C de temperatura e 120 min de tempo de reação). O estágio (PO) foi otimizado para se produzir polpa com número kappa em torno de 2,0 e viscosidade de cerca de 20 mPa.s, através da avaliação do pH, temperatura, e doses de oxigênio e sulfato de magnésio nesta etapa. Note que a manutenção da viscosidade em cerca de 20 mPa.s, limitou a temperatura no estágio D_{HT} ao máximo de 80°C (Tabela 2). Mesmo assim, a viscosidade medida após um estágio (PO) não otimizado ficou abaixo do objetivo pré-estabelecido (Tabela 2). Uma subsequente otimização do estágio (PO), com o uso do aditivo magnésio permitiu elevar o valor da viscosidade para valores mais próximos de 20 mPa.s. Os resultados mostrados na Figura 2A indicam que um pH final de 10,0 é adequado para o estágio (PO) conduzido à temperatura de 80°C. Um aumento do pH para 11,0 tem um impacto muito pequeno no número kappa, na viscosidade e na alvura. Por outro lado, o aumento da temperatura de 80 para 95°C causa uma queda na viscosidade e na alvura da polpa, mas um aumento no número kappa (Figura 2B). O uso de oxigênio no estágio (PO) é desnecessário. De

fato, o oxigênio causa uma pequena queda na alvura da polpa (Figura 2C). O uso de magnésio tem um efeito positivo, tanto na alvura quanto na viscosidade (Figura 2D).

Terminar o estágio (PO) com o menor pH possível é sempre uma boa prática para minimizar o consumo de hidróxido de sódio e a dissolução de hemiceluloses. Por outro lado, um pH muito baixo no estágio (PO) pode ser arriscado em seqüências de branqueamento em três estágios, porque uma extração insuficiente resultaria em reversão de alvura da polpa, causados por grupos carbonila remanescentes, derivados de carboidratos e/ou de lignina (EIRAS e COLDETTE, 2005). Seqüências mais longas contendo pelo menos dois estágios de extração são mais tolerantes a valores de pH mais baixos nos estágios de extração. Os resultados desse estudo, entretanto, mostram que um pH final de 10 é suficiente para produzir resultados satisfatórios com a seqüência D_{HT} (PO)D.

Para seqüências de branqueamento começando com um estágio de dióxido de cloro a quente (D_{HT}), é interessante conduzir o estágio (PO) em temperaturas mais altas para aproveitar a vantagem da polpa quente. Assim, a escolha da temperatura no estágio (PO) não está limitada à demanda de vapor, mas sim ao desempenho do estágio. Os resultados da Figura 2B mostram que temperaturas altas no estágio (PO), por exemplo, de 95°C, podem não ser interessantes. A alta temperatura resulta em total consumo do peróxido de hidrogênio aplicado, provavelmente causado pela decomposição térmica desse reagente. Em menor temperatura, por exemplo, de 80°C, a quantidade residual de peróxidos se mantém até o final da reação, indicando menor perda por decomposição. Conseqüentemente, obtém-se um melhor desempenho do peróxido nesta temperatura.

O oxigênio não mostrou bom desempenho no estágio (PO). Isso sugere que o oxigênio pode ser eliminado nos estágios (PO) ou (EOP) de branqueamentos de polpa kraft de eucalipto em modernas seqüências, que se iniciam com estágios D_{HT} . Essa proposta é embasada no fato de que o oxigênio é um agente muito útil na ação de deslignificar, ou seja, atacar a lignina, mas não os ácidos hexenurônicos, que são resistentes ao oxigênio. Portanto, quando o oxigênio é aplicado no estágio de extração alcalina para o branqueamento de fibras longas, os resultados são bons, pois estas fibras apresentam números kappa na faixa de

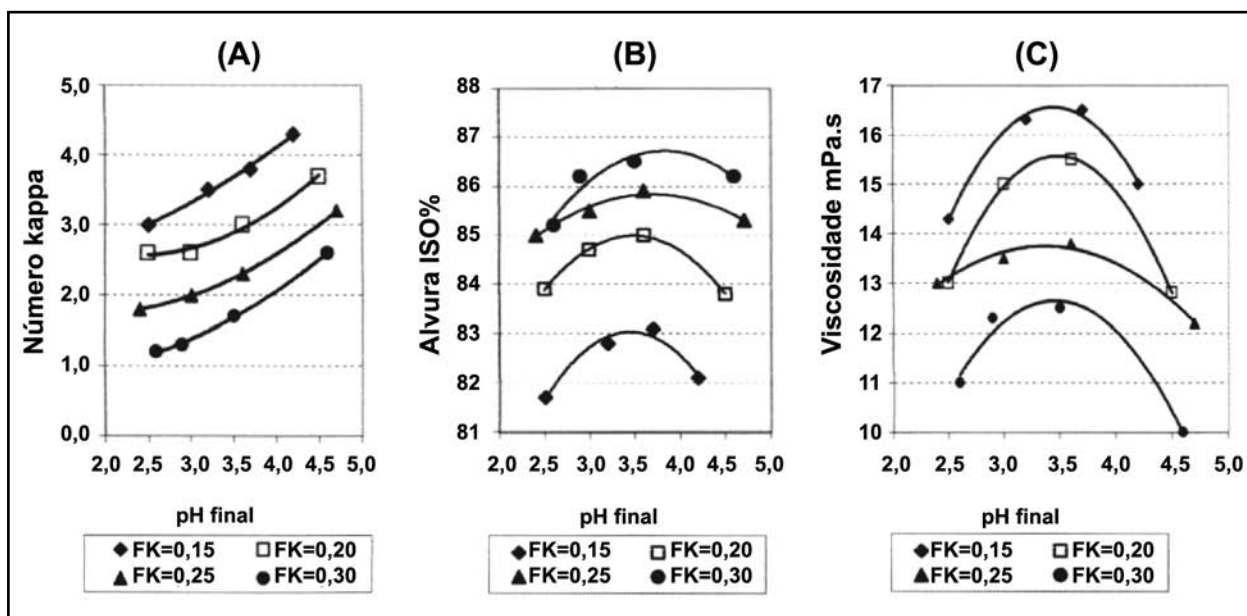


Figura 1. Efeito do pH e do fator kappa do estágio D_{HT} no número kappa (A), alvura (B) e viscosidade (C) da polpa, medidos após o estágio (PO) (90°C de temperatura e 120 min em D_{HT}).

Figure 1. Effect of D_{HT} stage pH and kappa factor on pulp kappa number (A), brightness (B) and viscosity (C) measured after the (PO) stage (90°C temperature and 120 min in D_{HT}).

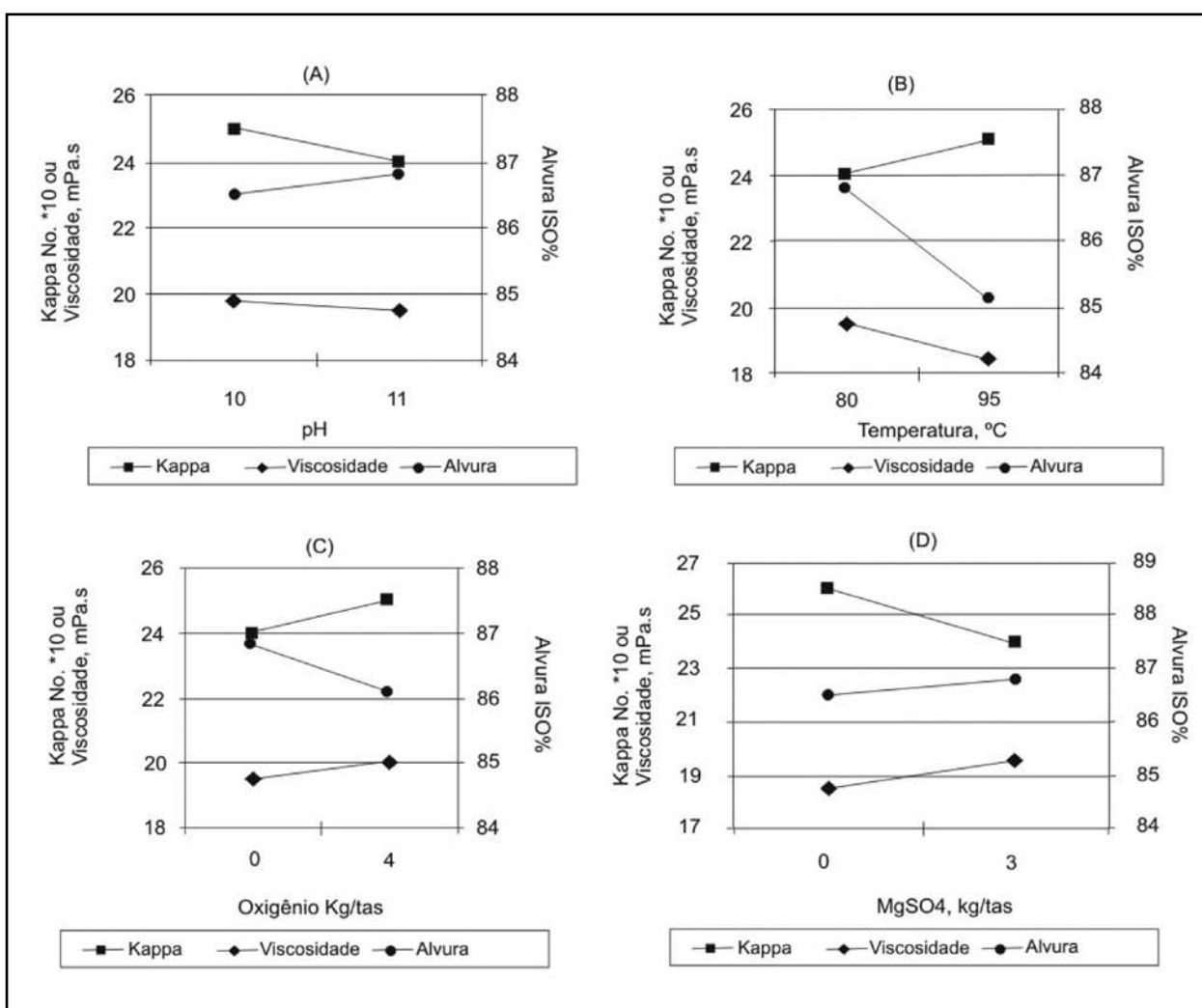
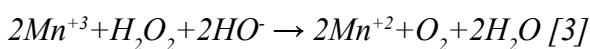
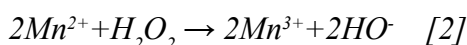
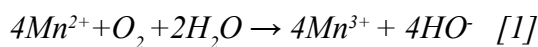


Figura 2. Efeito do pH (A), temperatura (B), carga de oxigênio (C) e carga de magnésio (D) do estágio (PO) no número kappa, viscosidade e alvura da polpa. A polpa foi previamente tratada com FK 0,25; pH 3,0 e 80°C no estágio D_{HT} .

Figure 2. Effect of (PO) stage pH (A), temperature (B), oxygen charge (C) and magnesium charge (D) on pulp kappa number, viscosity and brightness. Pulp previously treated with FK 0.25, pH 3.0 and 80°C in D_{HT} -stage.

4 a 6 na entrada da primeira extração, sendo estes valores basicamente representados por lignina residual. Por outro lado, as polpas de eucalipto (fibras curtas) entram no primeiro estágio de extração com números kappa muito baixos (1,5 - 3,0), sendo estes valores, na sua grande maioria, representados por ácidos hexenurônicos. Uma vez que o oxigênio não reage com ácidos hexenurônicos (VUORINEN *et al.*, 1996) ele tem um papel muito pequeno quando aplicado no primeiro estágio de extração de polpas de fibras curtas. O ligeiro impacto negativo do oxigênio no estágio (PO) pode ser explicado, de acordo com a proposta de Wekesa e Ni (2003), que sugere uma aceleração da decomposição do peróxido de hidrogênio pelo oxigênio através do mecanismo de reação redox mostrado nas reações [1] a [3]. O Mg^{2+} evita que o peróxido seja consumido pelo Mn^{2+} (não deixa que a reação [2] ocorra), porém, não evita que o Mn^{3+} (produzido pelo O_2 na reação [1]) consuma o peróxido (reação [3]). Considerando-se que a polpa estudada apresentou quantidade significativa de manganês (16,7 ppm), é bastante provável que o oxigênio acelerou a decomposição do peróxido induzida pelo manganês, reduzindo, assim, o desempenho do estágio (PO). De fato, houve tendência de maior consumo de peróxido no experimento em que se usou o oxigênio, o que corrobora com a teoria de que o oxigênio pode acelerar a decomposição do peróxido. Desde que o oxigênio encontrou muito pouca lignina para oxidar na polpa tratada com o estágio (PO), o seu impacto negativo na estabilidade do peróxido resultou em redução do desempenho desse estágio.

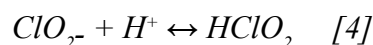


O uso do sulfato de magnésio no estágio (PO) melhorou seu desempenho (Figura 2D). Segundo Lidén e Öhman (1997), isto deveria ser esperado uma vez que os precipitados de magnésio (hidróxidos, carbonatos) são eficientes para contra atacar o impacto negativo na estabilidade do peróxido causada pelo manganês presente na polpa, particularmente na forma de Mn^{2+} . O magnésio presente em precipitados formados sob as condições alcalinas do branqueamento por peróxido é isomorficamente subs-

tituído por Mn^{2+} . De fato, resíduos maiores de peróxido foram observados nos experimentos que tiveram como aditivo o magnésio.

Otimização do estágio de dióxido de cloro (D)

Para a otimização do estágio D final, uma grande quantidade de polpa foi preparada no estágio (PO) conduzido sob condições otimizadas (pH final 10,0; 5 kg/tas de H_2O_2 ; 3 kg/tas de $MgSO_4$; sem adição de oxigênio; temperatura de 80°C e 120 min de tempo de reação). O estágio final foi otimizado para metas de 89 e 90% de alvura ISO através da avaliação do pH final e das doses de dióxido de cloro nesse estágio. Os resultados mostrados na Figura 3A indicam que a alvura final aumenta com o aumento do pH na faixa de 3,5 a 5,5, resultado diferente do que se tem reportado em outros trabalhos (CHANDRANUPAP e NGUYEN, 2000). Para a meta de alvura ISO 90% o requerimento de ClO_2 no pH final de 5,5 é apenas 2,0 kg/tas enquanto que nos valores de pH 4,5 e 3,5 os requerimentos de ClO_2 são de 5,0 e de 6,0 kg/tas, respectivamente. Observe que a eficiência de alvejamento é maior no pH 5,5 apesar do fato de que mais dióxido de cloro é convertido em clorito nesse valor de pH (Figura 3B). À medida que o branqueamento se processa o pH da reação diminui devido à formação de ácidos orgânicos, o clorito gerado é lentamente convertido em ácido cloroso que oxida a lignina através das reações [4] e [5]. No estágio D, se o tempo e a temperatura forem suficientes para consumir todo o clorito gerado, um branqueamento mais eficiente é conseguido.



O teor de OX na polpa branqueada também decresce com o aumento do pH final, como deveria ser esperado (Figura 3C). A viscosidade da polpa tende a decrescer com o aumento do pH de 3,5 para 5,5 no estágio D (Figura 3D), um fato que pode ser explicado pela concentração mais alta de ácido hipocloroso no sistema nos valores de pH mais altos. A viscosidade da polpa também diminui com o aumento da dose de dióxido de cloro (Figura 3D). Vale a pena observar que o pH 5,5 ainda produz a mais alta viscosidade para a meta de alvura de 90% ISO uma vez que nesse pH a demanda de ClO_2 é muito mais baixa.

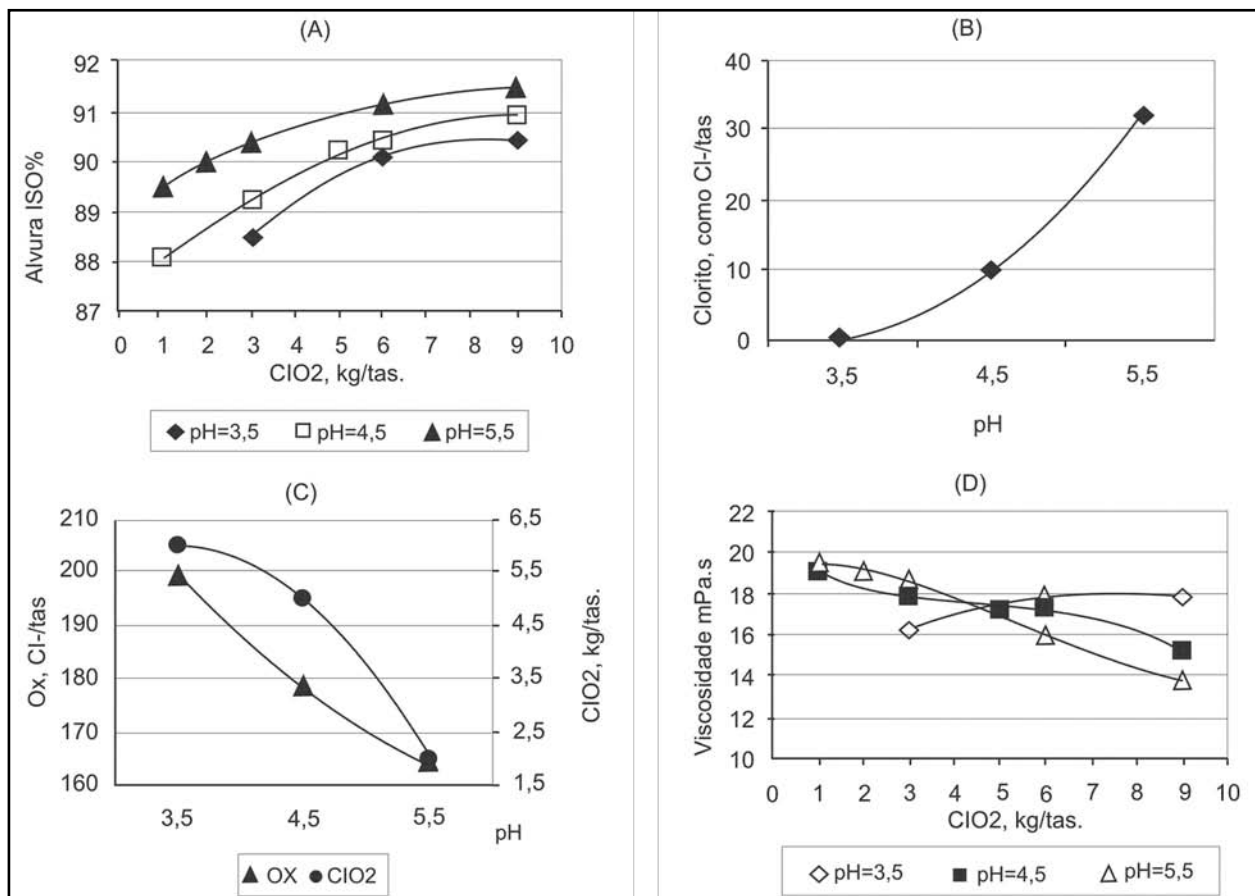


Figura 3. Efeito do pH do estágio D final e da carga de dióxido de cloro na alvura da polpa (A) e viscosidade (D) e efeito do pH do estágio D na OX da polpa (C) e na concentração de clorito do filtrado (B). A polpa foi previamente tratada com FK 0,25, pH 3,0 e 80 °C; 1,5 kg/tas Mg e nenhum oxigênio no estágio (PO).

Figure 3. Effect of final D-stage pH and chlorine dioxide charge on pulp brightness (A) and viscosity (D) and effect of D-stage pH on pulp OX (C) and filtrate chlorite concentration (B). Pulp previously treated with FK 0.25, pH 3.0 and 80 °C in D_{HT}-stage and with 5 kg/odt H₂O₂, pH 10, 85°C, 1.5 kg /odt Mg and no oxygen in (PO) - stage.

Tabela 3. Resultados otimizados de laboratório e resultados industriais das plantas de branqueamento antiga e nova, para alvuras ISO de 89 e 90% ISO.

Table 3. Optimized laboratory results and industrial results of the new and old bleaching plant results for 89 and 90% ISO brightness.

| Parâmetro | Linha de Branqueamento | | Linha de Branqueamento | | Resultados Otimizados de Laboratório |
|--|------------------------|------|------------------------|------|--------------------------------------|
| | Antiga | | Nova | | |
| ClO ₂ , kg/tas | 14,0 | | 11,1 (13,4)* | | 10,8 (11,9)* |
| H ₂ O ₂ , kg/tas | 9,4 | | 3,9 (5,2) | | 5,0 (5,0) |
| NaOH, kg/tas | 13,7 | | 11,2 (11,4) | | 9,5 (9,7) |
| Viscosidade, mPa.s | 16,6 | | 18,1 | | 19,7 (19,1) |
| Número kappa | 1,8 | | 1,4 | | 0,9 (0,9) |
| Alvura %ISO | 88 | | 89 | | 89 |
| Rendimento do branqueamento,% | - | | - | | 94,9 (94,9)** |
| Coarseness (mg/100 m) | 8,3 | | 7,1 | | - |
| Comprimento de fibra (mm) | 0,80 | | 0,79 | | - |
| Finos (%) | 10,7 | | 10,1 | | - |
| Fibra/grama (no x 10 ⁶) | 19,1 | | 22,5 | | - |
| No de Revolução no PFI | 0 | 3000 | 0 | 3000 | - |
| Shopper-Riegler, (°SR) | 16,6 | 39,3 | 16,6 | 35,2 | - |
| Resistência ao ar, S/100mL | 2,21 | 45,1 | 1,91 | 38,0 | - |
| Stiffness Taber (gf/cm) | 1,49 | 1,09 | 1,49 | 1,15 | - |
| Índice de rasgo (Nm ² /g) | 6,87 | 8,54 | 5,81 | 9,53 | - |
| Índice de estouro (kPa m ² /kg) | 1,84 | 5,40 | 1,51 | 5,19 | - |
| Índice de tração (Nm/g) | 34,8 | 76,2 | 39,0 | 74,2 | - |
| Elongamento (%) | 1,70 | 2,99 | 1,60 | 3,14 | - |
| Opacidade (%) | 78,7 | 70,3 | 78,4 | 70,8 | - |
| Volume específico (cm ³ /g) | 2,10 | 1,41 | 2,16 | 1,48 | - |
| Capilaridade klemm (mm/10 min) | 100,2 | 25,0 | 107,7 | 29,4 | - |

* Número dentro de parênteses são para alvura 90% ISO.

** Inclui a perda de rendimento no estágio O.

A Tabela 3 mostra a demanda de reagentes químicos e as características da polpa obtida em condições ótimas para alvuras de 89 e 90% ISO. Pode-se ver que a seqüência $D_{HT}(PO)D$ produz polpa com alvura de 89-90% ISO com uma baixa demanda de produtos químicos, mas essa demanda se eleva abruptamente para a meta de alvura de 91% ISO (Figura 3A). Para metas de alvura na faixa de 91-92%, sugere-se um estágio P ou D adicional ao final, perfazendo seqüência de quatro estágios.

Resultados da linha de produção (fábrica)

A nova linha de branqueamento vem operando com sucesso pelos últimos 12 meses. A Tabela 3 compara o desempenho de uma linha de branqueamento antiga (dados coletados em 2003) com uma linha nova (dados coletados em 2006). Após a implementação da nova linha de branqueamento, os consumos de dióxido de cloro e hidróxido de sódio na fábrica diminuíram em 21,58% e 18%, respectivamente para uma alvura de 89% ISO (Tabela 3). Uma parte significativa dessa economia de produtos químicos derivou de uma melhor lavagem da polpa com as novas prensas. Outras economias originaram-se da otimização do branqueamento com dióxido de cloro a quente no primeiro estágio (D_{HT}) e pela elevação do pH final do estágio final D de 3,5 para 4,5. Um aumento do pH do estágio final D para 5,5 está sendo planejado para o futuro próximo. A eliminação do oxigênio do estágio (PO) também será implementada na fábrica. As características químicas e físicas da polpa não mudaram significativamente desde o início de funcionamento da nova planta de branqueamento (Tabela 3). As ligeiras mudanças em algumas das propriedades físicas da polpa provavelmente foram causadas por alterações da morfologia das fibras derivadas de variações no fornecimento da madeira entre 2003 e 2006.

Vale comentar que os resultados do estudo de laboratório estão sendo verificados com sucesso sob operações de fábrica com a nova linha de branqueamento. Em geral, os consumos otimizados de produtos químicos e as características da polpa obtidas no laboratório conferem com aquelas obtidas na fábrica.

CONCLUSÃO

As condições ótimas para conduzir a seqüência $D_{HT}(PO)D$ na fábrica da Suzano são: 80-85 °C para todos os estágios, o estágio D_{HT} com o

fator kappa de 0,25 e pH 3,0, o estágio (PO) com pH final de 10,0 na presença de magnésio e ausência de oxigênio e o estágio final D com pH de 5,5. A polpa produzida em condições otimizadas de branqueamento apresentou viscosidade superior à do branqueamento operado em condições convencionais.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o patrocínio financeiro oferecido pela Financiadora de Estudos e Projetos (Finep).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater. groundwater.* 19 ed. Washington: APHA, 1995.

CHANDRANUPAP, P.; NGUYEN, K. Effect of pH on kinetics and bleaching efficiency of chlorine dioxide delignification. *Appita Journal*, Melbourne, v.53, n.3, p.108, 2000.

COSTA, M.N.; COLODETTE, J.L.. The effect of kraft pulp composition on its bleach ability. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE PROCEEDINGS, Atlanta, 2002. *Proceedings...* Atlanta, 2002. p.195-213.

EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J.L. *Eucalyptus* kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. *Journal Pulp and Paper Science*, Montreal, v.29, n.2, p.64, 2003.

EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J.L. Investigation on eucalyptus kraft pulp brightness stability. *Journal Pulp Paper Science*, Montreal, v.31, n.1, p.1, 2005.

KAAR, W.E.; COOL, L.G.; MERRIMAN, M.M.; BRINK, D.L. The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, Philadelphia, v.11, n.4, p. 447-463, 1991.

LIDÉN, J.; ÖHMAN, L.O. Redox stabilization of iron and manganese in the +II oxidation state by magnesium precipitates and some ionic polymers. *Journal Pulp and Paper Science*, Montreal, v.23, n.50, p.193, 1997.

RAGNAR, M.; BACKA, S.. Hot chlorine dioxide bleaching: a modified approach. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, Stockholm, v.19, n.4, p.417, 2004.

- SCAN - SCANDINAVIAN PULP PAPER AND BOARD. **Test methods.** Stockholm: Paper and Board Testing Committee, 2001. 4p.
- TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI test methods.** Atlanta: Technical Divisions and Committees, 1998.
- UCHIDA, Y.; MIURA, T.; IWASAKI, M.. Acid treatment under pressurized oxygen gas. In: TAPPI PULPING CONFERENCE PROCEEDINGS, Atlanta, 1999. **Proceedings...** Atlanta, 1999. p.317-322.
- VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its applications in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE PROCEEDINGS, Washington, 1996. **Proceedings...** Washington, 1996. p.43-51.
- WEKESA, M.; NI, Y. Further understanding of the chemistry of manganese-induced peroxide decomposition. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, Edmonton, v.81, n.10, p.1, 2003.

Recebido em 08/06/2007

Aceito para publicação em 02/09/2008

