

**LEONARDO MENDONÇA PIMENTA**

**APERFEIÇOAMENTO DA SEQUÊNCIA O/OD\*(EP)DP PARA  
BRANQUEAMENTO DE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2010**

**LEONARDO MENDONÇA PIMENTA**

**APERFEIÇOAMENTO DA SEQUÊNCIA O/OD\*(EP)DP PARA  
BRANQUEAMENTO DE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**APROVADA: 02 de Julho de 2010.**

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Co-Orientador)

---

Prof. Adair José Regazzi

---

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

Aos meus amados filhos e esposa

À jovem e eterna Marina e ao retilíneo Eduardo

Aos meus queridos irmãos e irmãs

## **AGRADECIMENTOS**

Especialmente à Erica, pelo amor, apoio e maturidade.

Aos meus amados Pedro e Miguel, pela paciência e constante alegria.

À minha saudosa Marina e querido Eduardo, pelos eternos ensinamentos.

Aos meus irmãos e irmãs, pelos exemplos.

À CENIBRA, pelo reconhecimento e oportunidade de crescimento profissional.

Ao Alexandre, pela confiança.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela orientação e incentivo.

Aos professores da Universidade Federal de Viçosa, pelo profissionalismo e ensinamentos.

Ao Fernando José Borges Gomes e Oldair Cristino de Paula, pela dedicação.

Aos colegas de curso, pelo companheirismo.

Aos amigos próximos e aos distantes, que mantiveram firme a torcida.

Aos amigos da Padre Marinho e da Universidade devo um abraço especial.

Ao Leandro, pela amizade.

Ao Vander, pela sabedoria de matuto e ao Paulo, por sua empacada bondade.

Agradeço, finalmente, a Deus, dentre tantos motivos, por ter pessoas tão especiais ao meu lado e por permitir que eu continue me dedicando e alcançando meus objetivos.

## BIOGRAFIA

LEONARDO MENDONÇA PIMENTA, filho de Eduardo Manoel Hermann Schroeder Pimenta e Marina Mendonça Pimenta, casado com Erica Moreira Pimenta e pai de Pedro Moreira Schoreder Pimenta e Miguel Moreira Schroeder Pimenta nasceu em 03 de fevereiro de 1979, em Belo Horizonte, MG.

Em dezembro de 1996, concluiu o ensino médio no Colégio Municipal Marconi, em Belo Horizonte, MG.

Em janeiro de 1998, ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Em janeiro de 2001 obteve bolsa sanduíche concedida pela CAPES/DAAD para realizar um ano de estudos na Universitaet Karlsruhe, Alemanha. Graduou-se em outubro de 2003.

Em julho de 2003 foi contratado pela Celulose Nipo-Brasileira S/A como engenheiro no departamento de produção.

Em fevereiro de 2005 ingressou no Programa de Pós-Graduação *Latu Sensu* em Ciência Florestal, na área de Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título de pós graduado em setembro de 2006.

Cursou MBA em Gestão Empresarial pela Fundação Getúlio Vargas, de 2008 a 2010.

Em agosto de 2008 ingressou no Programa de Pós-Graduação Mestrado Profissionalizante em Ciência Florestal, na área de Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título de “Magister Scientiae” e submetendo-se à defesa de tese em 02 de julho de 2010.

## ÍNDICE

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
INTRODUÇÃO.....	1
MATERIAL.....	2
PLANO EXPERIMENTAL.....	3
MÉTODOS.....	4
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	5
<i>Pressão do Segundo Reator de Oxigênio.....</i>	<i>5</i>
<i>pH do estágio D1.....</i>	<i>6</i>
<i>Otimização Stepwise.....</i>	<i>10</i>
<i>Estágio D*.....</i>	<i>10</i>
<i>Estágio (EP).....</i>	<i>12</i>
<i>Sequências Otimizadas.....</i>	<i>13</i>
<i>Refinabilidade e propriedades físico-mecânicas.....</i>	<i>15</i>
<i>Análise Ambiental.....</i>	<i>16</i>
<i>Resultados Fabris.....</i>	<i>17</i>
CONCLUSÕES .....	21
REFERÊNCIAS.....	22

## RESUMO

MENDONÇA, Leonardo Pimenta, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010. **Aperfeiçoamento da sequência O/OD\*(EP)DP para branqueamento de celulose kraft de eucalipto.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Co-orientadores: José Lívio Gomide e Ann Honor Mounteer.

Uma polpa kraft de eucalipto de uma fábrica do Brasil, coletada antes do pré branqueamento, foi submetida a mais de 50 diferentes condições de branqueamento em laboratório com o objetivo de otimizar os custos operacionais. Considerando a sequência O/OD\*(EP)DP, o arranjo ótimo encontrado foi realizar o estágio D\* em condições brandas, no intuito de preservar os ácidos hexenourônicos na polpa e minimizar o consumo de dióxido de cloro pelos subprodutos de sua hidrólise (ácidos furacarboxílicos). Com o pH de 4,5, fator kappa de 0,16 e temperatura de 70 °C no estágio D\*, associado a um pH de 10,3 e 5,5 nos estágios (EP) e D1, respectivamente, houve uma redução de 21% no custo de reagentes. Não foram observados impactos significativos nas propriedades físicas da polpa e, em função do menor consumo de dióxido de cloro, houve redução do teor de OX e AOX. Estas condições, quando praticadas na fábrica, reduziram o consumo específico de cloro ativo em cerca de 5 kg/tSA.

## ABSTRACT

MENDONÇA, Leonardo Pimenta, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2010. **Improvement of O/OD\*(EP)DP sequence for bleaching of eucalyptus kraft cellulose.** Advisor: Jorge Luiz Colodette. Co-advisors: José Lívio Gomide and Ann Honor Mounteer

A eucalyptus kraft pulp of a Brazilian mill, extracted from the first washing stage before oxygen delignification, was bleached at more than 50 different bleaching conditions with the target to reach the optimum cost. Considering the O/OD\*(EP)DP sequence, the best result was reached carrying out D\* stage with soft conditions, preserving hexenuronic acids in the pulp and minimizing the chlorine dioxide consumption by products from its hydrolysis (furan carboxylic acids). Twenty one percent cost savings, in relation to current mill conditions, were achieved using pH 4,5, kappa factor 0,16 and 70 °C temperature at D\*stage, pH 10,3 and 5,5 at (EP) and D1 stages, respectively. Strength properties of this pulp were not significantly affected if compared with reference pulp produced under current mill conditions. The OX and AOX contents of this pulp were significantly reduced in relation to the reference. When applied at the mill, these optimum conditions were responsible for reducing 5 kg/adt active chlorine consumption.



## INTRODUÇÃO

A descoberta dos ácidos hexenourônicos (HexA), e seus consequentes impactos nas plantas de branqueamento de celulose kraft, sobretudo de angiospermas, tem ditado as tendências de tecnologia em desenvolvimento para sequências comerciais dos últimos 10 anos. A descoberta de que até 60 % do número kappa de uma polpa kraft de eucalipto pós deslignificação com oxigênio corresponde a ácidos hexenourônicos e não, em sua plenitude, a lignina, tem modificado a forma de branquear celulose.

Na década de 90 Vuourinen et al. (1996) demonstrou a eficácia de remoção dos ácidos hexenourônicos através do tratamento de hidrólise ácida da polpa (90-110 °C, pH 3-4, 60-180 min de reação) – tecnologia A. Foi sugerida grande redução do consumo de dióxido de cloro para o mesmo objetivo de alvura final, além de outros importantes ganhos, como maior estabilidade de alvura e redução de incrustações por oxalato de cálcio no branqueamento. Por outro lado, foram também sugeridos cuidados adicionais para não haver grande redução de rendimento e viscosidade da polpa.

Henricson (1997) propôs uma adaptação à hidrólise ácida, associando-a a um estágio de dioxidação subsequente, sem lavagem intermediária - tecnologia A/D. Argumentou que a adoção desta técnica permite obter, simultaneamente, os benefícios da hidrólise ácida e do primeiro estágio de dioxidação.

Lachenal et al. (1998) identificou vantagens em realizar a hidrólise ácida simultaneamente à dosagem de dióxido de cloro em temperatura elevada, tecnologia que foi denominada de  $D_{HT}$  ou  $D^*$ . O estágio D a quente fundamenta-se no princípio de que a taxa de reação do dióxido de cloro com a lignina é muito mais rápida que com os HexA, e que a maior parte deste reagente é consumida em reações com a lignina, enquanto os ácidos hexenourônicos são eliminados posteriormente, durante a retenção da polpa em meio ácido e alta temperatura por um tempo prolongado.

Eiras & Colodette (2003) corroboram em grande parte com os resultados acima descritos, pontuando com maior intensidade a redução de viscosidade e rendimento ocasionados pelas condições mais drásticas do estágio de dioxidação a quente (95 °C, 180 min e pH 3,0). Sugerem que os ganhos do estágio D\* podem ser maximizados com a lavagem intermediária entre a hidrólise ácida e o estágio de dióxidação. Acentuam, ainda, o estágio D\* como a provável alternativa para curtas sequências de branqueamento, com três estágios e alvura 90% ISO, mas questionam suas vantagens para sequências maiores.

Por possibilitar grande remoção do número kappa, a hidrólise ácida tem se consolidado como alternativa das novas plantas de branqueamento, seja na tecnologia A/D ou D\*. Associada a grandes desenvolvimentos dos equipamentos de lavagem, a hidrólise ácida dos HexA viabilizou as sequências curtas de três estágios como realidade comercial, dado o forte apelo financeiro do menor custo de capital.

Este trabalho está inserido neste contexto, pois identifica a preservação dos ácidos hexenourônicos como estratégia para a redução do consumo dióxido de cloro. Avaliando quais condições dos estágios de branqueamento são propícias para a conservação dos HexA na polpa, bem como quais são suas consequências nas propriedades finais de polpa branqueada foi alcançado o objetivo principal deste estudo que é a redução do custo variável da planta de branqueamento de uma fábrica de celulose kraft de eucalipto no Brasil.

Neste estudo os resultados laboratoriais foram aplicados industrialmente em duas plantas de branqueamento de celulose kraft de eucalipto com capacidades de 500.000 (denominada de fábrica A) e 700.000 (denominada de fábrica B) tSA/ano e sequências semelhantes - O/O D(EP)DP.

## **MATERIAL**

Polpa kraft de eucalipto industrial, coletada antes da designificação com oxigênio, sem lavagem adicional, foi usada nesse estudo (Tabela 1).

Tabela 1 - Caracterização da polpa industrial

Características	Polpa Marrom
Alvura (% ISO)	35,1
Número Kappa	15,9
Viscosidade Dinâmica (mPa.s)	32,4
Viscosidade Intrínseca (dm <sup>3</sup> /kg)	1116,3
HexA (mmol/kg)	51,0

## PLANO EXPERIMENTAL

A primeira etapa foi simular, com fidelidade às condições do processo, a situação da fábrica, de forma a comparar os resultados laboratoriais aos valores fabris. Com isto, o branqueamento seguindo as seguintes condições indicadas na Tabela 2 foi realizado em duplicata.

Tabela 2 - Condições industriais da seqüência de Branqueamento

Condições de Processo Branqueamento	Estágio D*	Estágio (EP)	Estágio D	Estágio P
Tempo de Retenção (min)	120	90	200	120
Temperatura (°C)	90	80	80	85
Dosagem de Dióxido de Cloro (kg/tas)	F. Kappa 0,20		Variável	
Dosagem de Ácido Sulfúrico (kg/tas)	pH inicial 3,2		0	
Dosagem de Soda Cáustica (kg/tas)		pH 10,5		pH 10,5
Dosagem de Peróxido de Hidrogênio (kg/tas)		4,0		3,3
Consistência (%)	10	10	10	10

Os resultados laboratoriais aproximaram-se dos valores atingidos na fábrica, como pode ser evidenciado na Tabela 3. Esta calibração foi importante, pois fundamenta a projeção dos ganhos obtidos no laboratório para a realidade fabril.

A partir deste ponto foi iniciada a otimização das condições de branqueamento com variação do fator kappa, temperatura e pH final para o estágio D\*, temperatura, pH final e dosagem de peróxido de hidrogênio para o estágio (EP) e pH final do estágio D1.

Tabela 3 - Resultados comparativos entre condições fabris e de laboratório

Parâmetros	Fábrica B	Laboratório
Alvura (% ISO)	89,7	90,0
Reversão Alvura (% ISO)	2,1	1,5
Viscosidade (mPa.s)	12,1	10,8
Número Permanganato (polpa branqueada)	1,3	1,1
pH (polpa branqueada)	4,5	4,5
Dosagem de Soda Cáustica (kg/tas)	15,0	16,0
Dosagem de Peróxido de Hidrogênio (kg/tas)	7,2	7,3
Dosagem de Dióxido de Cloro (kg/tas)	13,3	13,0
Dosagem de Ácido Sulfúrico (kg/tas)	5,5	8,0

## MÉTODOS

A deslignificação com oxigênio em duplo estágio – (O/O) – foi efetuada em um reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.), com amostras de 270 gramas de polpa absolutamente secas.

O branqueamento com dióxido de cloro a quente – D\* – , bem como os estágios D1 e P foram efetuados em sacos de polietileno, com amostras de 250, 230 e 130 gramas absolutamente secas, respectivamente. Já a etapa de extração com dosagem de peróxido de hidrogênio (EP) foi realizada num reator/misturador Quantum - Mark V (reator de teflon), com amostras de 270 gramas de polpa absolutamente secas.

As análises da polpa, dos licores residuais e dos filtrados de branqueamento foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da Tappi, CPPA e SCAN, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Procedimentos analíticos

Número kappa	TAPPI um 245
Viscosidade	TAPPI T230 om 82
Alvura	TAPPI T525 om 86
Reversão de alvura	TAPPI UM200 4h, 105 °C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada
Titulação de soluções e residuais de branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2 <sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725
Preparo da polpa para análise de metais	CPPA G30
Análise de metais	SCAN CM 38:96
Ácidos hexenurônicos	<sup>2</sup> Vuorinen, T., Teleman, A., Fagerstrom, P., Buchert, J., and Tenkanen, M., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., Tappi Press 1:43-51 (1996).
AOX do efluente	SCAN Standard – W 9:89
OX da polpa	PTS - RH:012/90
DQO da polpa	SCAN CM 45:00
Cor do efluente	CPPA Standard – H.5
DBO <sub>5</sub>	CPPA Standard – H. 2
Refinabilidade e Propriedades físico-mecânicas da polpa	T220 sp-96

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Pressão do Segundo Reator de Oxigênio*

A polpa foi coletada antes do pré branqueamento, pois foi testado o efeito da pressão do segundo reator de oxigênio sobre a alvura, eficiência de deslignificação e viscosidade da polpa. Essa avaliação teve por objetivo fundamentar um investimento de elevação da pressão do segundo reator na fábrica.

Os resultados evidenciam ganhos na eficiência de deslignificação, alvura e seletividade na deslignificação com oxigênio, realizada em maior pressão (Tabela 5).

Tabela 5 - Efeito da pressão do segundo reator de oxigênio na eficiência de deslignificação e ganho de alvura.

Parâmetros	Referência	2º reator com 4 kgf/cm <sup>2</sup>
Pressão, kgf/cm <sup>2</sup>	(6,0) / (2,2)	(6,0) / (4,0)
NaOH, kg/tas	(22,0) / (0)	(22,0) / (0)
pH final	11,60	11,60
Número Kappa	9,60	9,10
Eficiência, %	39,50	42,70
Viscosidade Dinâmica, mPa.s	17,40	17,00
Perda de Viscosidade Dinâmica, %	15,00	15,40
Seletividade= Kappa/ Perda de Visc. Intrínseca	0,42	0,44
Alvura, % ISO	47,40	50,60
Ganho de alvura, % ISO	12,30	15,50

### ***pH do estágio D1***

Historicamente, não há ajuste de pH no estágio D1, tanto na fábrica A, quanto na B. Entretanto, por diferença de tecnologia, a lavagem pós estágio (EP) da fábrica A é melhor que da fábrica B. Com isto, o pH final dos estágios D1 das duas fábricas são diferentes, mostrando valores de 5,5 e 6,5 respectivamente. Apresentam também grande diferença na alvura pós estágio D1, tendo a fábrica A, uma média de 87 % ISO, e a fábrica B, 88,2% ISO (dados fabris de 2009).

Dence & Reeve (1996) estudaram o equilíbrio do cloro molecular em solução aquosa. Identificaram a existência de ácido hipocloroso e hipoclorito, além do Cl<sub>2</sub>, dependendo do pH a 25 °C (Figura 1a). A elevação da temperatura favorece a formação do ácido hipocloroso e hipoclorito, deslocando a curva de equilíbrio para a esquerda. Mostraram ainda que a alvura do estágio D1 atinge o ponto máximo em pH 4,0 (Figura 1b). Como em softwood o teor de lignina da polpa no estágio D1 ainda é alto, há a necessidade de considerável deslignificação, motivo pelo qual o pH deve favorecer a formação do cloro molecular. Acima deste valor de pH, o equilíbrio é deslocado para a formação de ácido hipocloroso e hipoclorito, agentes com menor efetividade na deslignificação, se comparados ao cloro molecular.

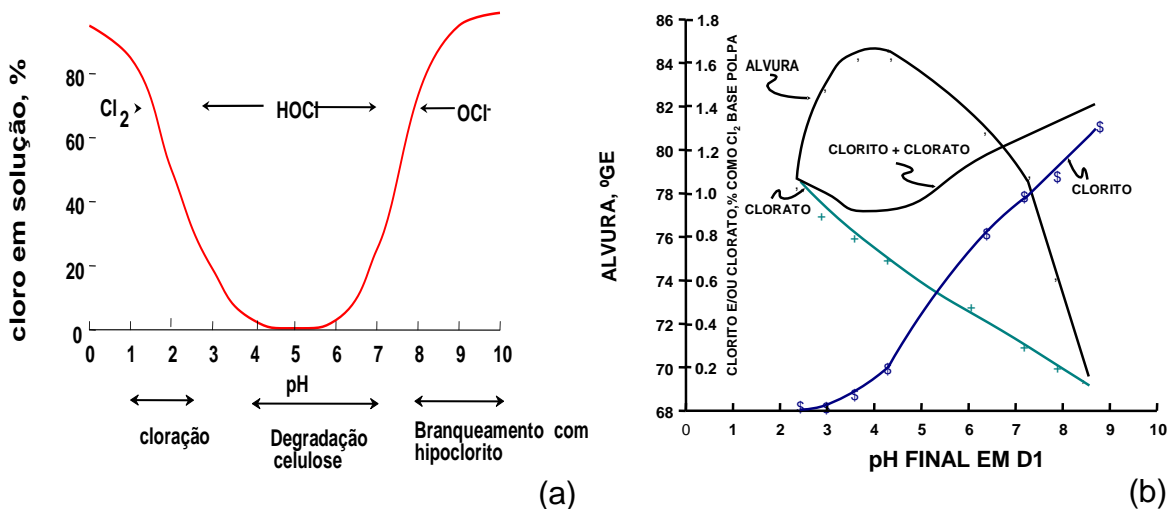


Figura 1 - Equilíbrio do cloro aquoso em função do pH a 25°C (1a). Comportamento da alvura e residuais de clorito e clorato em função do pH em um estágio D1 para softwood (1b). (Obtido de Reeve 1996).

Como a polpa kraft de eucalipto possui muito pouca lignina, sobretudo no estágio D1, não há necessidade de grande deslignificação. O ponto máximo de alvura para estas espécies não está mais atrelado ao residual de lignina. Para a polpa estudada, a elevação do pH do estágio D1, e o consequente deslocamento do equilíbrio para a formação de ácido hipocloroso e até hipoclorito, norteia o ponto de máxima alvura deste estágio de branqueamento.

Neste contexto, foram realizados branqueamentos completos, tendo como variação apenas o pH do estágio D1. A sequência utilizada foi O/O D\*(EP)DP, com objetivo de alvura de 90% ISO. O ganho de alvura, a redução de viscosidade e a estabilidade da alvura foram parâmetros observados.

Como esperado, a elevação do pH do estágio D1 é acompanhada de uma redução da viscosidade da polpa (Figura 2a). Entretanto, a simulação em laboratório comprovou a observação da fábrica, uma vez que, em pH mais alto, a alvura do estágio D1 também é maior.

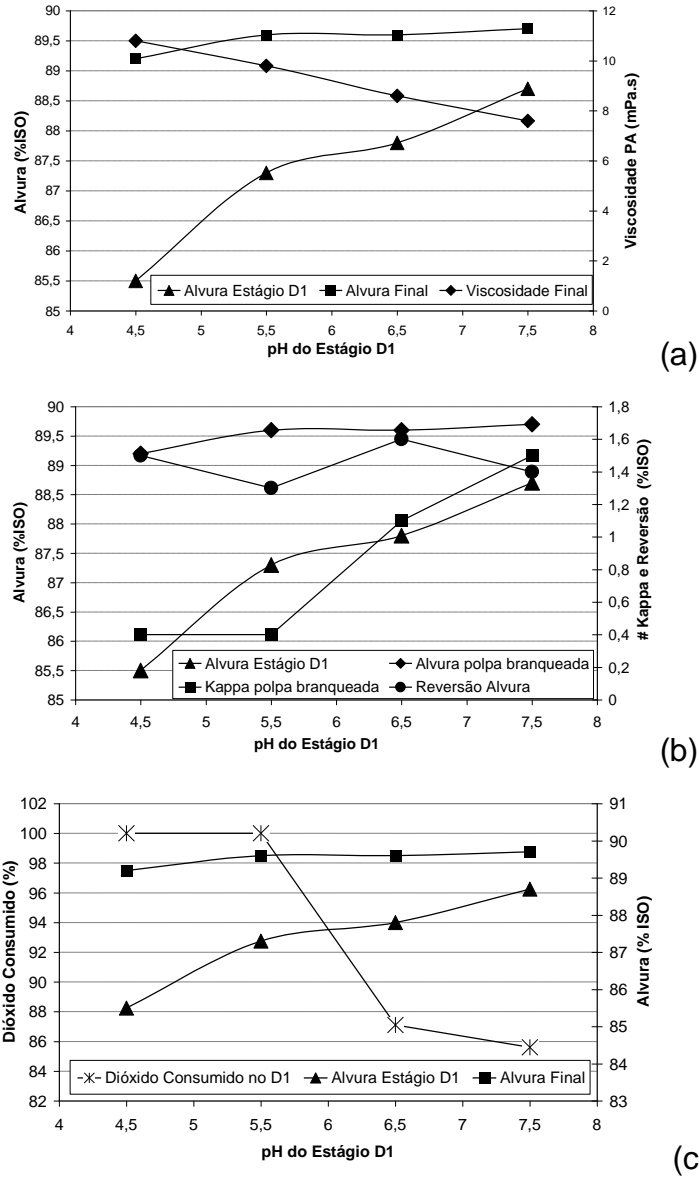


Figura 2 - Efeito do pH do estágio D1 sobre: a viscosidade e alvura da polpa (2a), a reversão de alvura e número kappa da polpa branqueada (2b), o residual de dióxido de cloro após o estágio D1 (2c), para uma sequência O/O D\* (90°C, pH 3,5 e FK 0,20) (EP) (80°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 kg/tas, pH 10,5) D (80°C, ClO<sub>2</sub> 7,5 kg/tas) P (90°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,3 kg/tas e NaOH 5,5 kg/tas).

Em paralelo ao ganho de branqueabilidade, foi observada uma redução na capacidade de deslignificação da polpa. Através da Figura 2b, observa-se grande elevação do número kappa da polpa branqueada com a elevação do pH. Esta última constatação também está consoante com os resultados fabris, pois,



como pode ser observado na Tabela 3, o número de permanganato da polpa branqueada é alto na fábrica B (1,5).

A reversão de alvura da polpa não aumentou com a elevação do número kappa e a alvura final de 89,5 % ISO permaneceu possível, apesar de valores superiores a 1,5 para o # kappa.

Estas observações sugerem que os compostos responsáveis pelo consumo de permanganato na polpa branqueada são ácidos hexenourônicos. Isto é reforçado pelo histórico de valores de número kappa e HexA na polpa branqueada da fábrica B (valores superiores a 10 mmol/kg). Vuorinen et al (1996) cita a correlação de 10 meq de HexA/kg polpa, correspondente a 1,05 unidades de kappa.

Outra importante constatação foi a menor velocidade de reação do dióxido de cloro em pH elevado. Apesar de 200 minutos de retenção no estágio, há um residual superior a 10%, quando o pH final é elevado acima de 6,5 (Figura 2c). Esta condição de pH elevado requer a manutenção da temperatura do estágio D1 em 80 °C no intuito de maximizar o consumo.

Estava delineada a primeira oportunidade de redução do custo variável da planta de branqueamento da fábrica B. Sabendo que o pH do estágio D1 já é alto (6,5), foram comparados os custos da sequência atual, O/OD\*(EP)DP, com uma sequência mais curta, O/OD\*(EP)D, levando em consideração a maior capacidade de alvejamento do estágio D1 em pH elevado. Apesar da esperada elevação do consumo de dióxido de cloro no estágio D1 para garantir alvura, a extinção do estágio P traz consigo considerável redução do consumo de soda cáustica, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico usado no ajuste de pH para a máquina de secagem. Esta avaliação comparativa pode ser observada na Tabela 6.

Tabela 6 - Custo variável comparativo das sequências de branqueamento O/O D\*(EP)DP (referência da fábrica) e O/O D\*(EP)D

Sequência	O/O D*(EP)DP	O/O D*(EP)D
Parâmetro	Referência da Fábrica	Condições da fábrica, sem ajuste pH no D1
Alvura, % ISO	90,0	90,0
Viscosidade, mPa.s	10,8	10,6
pH do Estágio D1	6,2	4,6
Número kappa da polpa branqueada	1,1	1,4
NaOH total, kg/tas	16,0	12,0
H2O2 total, kg/tas	7,3	4,0
H2SO4 total, kg/tas	8,0	5,0
ClO2 total, kg/tas	13,0	15,3
<b>Custo R\$/tas</b>	<b>65,6</b>	<b>63,2</b>

A sequência curta realmente exigiu maior consumo de dióxido de cloro no estágio D1, reduzindo o pH final deste estágio e explicando os resultados semelhantes para a viscosidade. Através dos resultados apresentados na Tabela 6, fica caracterizada, portanto, a possibilidade de redução de custo de cerca de R\$2,50/tas, com a eliminação do estágio final de peroxidação.

A retenção de HexA de mais de 10 mmol/kg polpa, ou um número kappa superior a 1,05 na polpa branqueada, sem comprometimento da estabilidade de alvura, levou à análise de quanto HexA seria possível reter na polpa sem comprometer a qualidade da mesma, e investigou-se outros ganhos possíveis.

### **Otimização Stepwise**

#### *Estágio D\**

O aperfeiçoamento foi iniciado pelo estágio D\*, por ser este o principal ponto de remoção de ácidos hexenourônicos. Os efeitos da temperatura, pH final e fator kappa foram monitorados, após a sequência completa, mantendo as condições dos demais estágios como apresentado na Tabela 2. O estudo foi realizado para pH 3,2 e 4,2, temperaturas de 70, 80 e 90°C e fator kappa de 0,20, 0,24 e 0,28.

Como esperado, para um estágio D\* a 90°C, observou-se redução da viscosidade com a elevação do pH acima de 4, devido à maior formação de

ácido hipocloroso, assim como maior alvura e estabilidade de alvura, especialmente para os maiores fatores kappa. Ocorreu também uma redução da viscosidade da polpa branqueada com a elevação do fator kappa.

O efeito da temperatura sobre a alvura final, estabilidade de alvura e, conseqüentemente, consumo de dióxido de cloro se mostrou insignificante, sugerindo praticar menores temperaturas para economia de vapor. Os dados que fundamentam essas conclusões são mostrados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Sumário dos resultados do estágio D\* com variação da temperatura, fator kappa e pH de 3,2 para a seqüência O/OD\*(EP)DP

Parâmetro	Fator kappa 0,20			Fator kappa 0,24			Fator kappa 0,28		
	70	80	90	70	80	90	70	80	90
Temperatura, °C	70	80	90	70	80	90	70	80	90
Viscosidade, mPa.s	11,8	11,8	11,8	11,4	11,3	11,3	10,6	10,3	10,1
Alvura, % ISO	89,5	89,5	89,6	89,5	89,5	89,6	90,3	90,4	90,5
Número de cor posterior	0,26	0,23	0,24	0,32	0,29	0,38	0,19	0,16	0,19
NaOH total, kg/tas	16	16	16	16	16	16	16	16	16
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> total, kg/tas	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> total, kg/tas	8	8	8	7	7	7	6	6	6
ClO <sub>2</sub> total, kg/tas	12,9	12,9	12,9	13,3	13,3	13,3	14,7	14,7	14,7

Tabela 8 - Sumário dos resultados do estágio D\* com variação da temperatura, fator kappa e pH de 4,2 para a seqüência O/OD\*(EP)DP

Parâmetro	Fator kappa 0,20			Fator kappa 0,24			Fator kappa 0,28		
	70	80	90	70	80	90	70	80	90
Temperatura, °C	70	80	90	70	80	90	70	80	90
Viscosidade, mPa.s	11,3	11,5	11,6	11,4	10,4	10,9	10,4	10,4	10
Alvura, % ISO	89,5	89,7	89,5	89,5	89,7	89,5	90,1	90,3	90,4
Número de cor posterior	0,25	0,24	0,25	0,32	0,33	0,22	0,22	0,16	0,14
NaOH total, kg/tas	16	16	16	16	16	16	16	16	16
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> total, kg/tas	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> total, kg/tas	5	5	5	5	5	5	4	4	4
ClO <sub>2</sub> total, kg/tas	12,9	12,9	12,9	13,3	13,3	13,3	14,7	14,7	14,7

A etapa seguinte foi alterar o fator kappa para 0,12 e 0,16 e pH 3,2 e 4,2, mantendo a temperatura em 90°C. Os resultados da Tabela 9 mostram a redução do consumo de dióxido de cloro para a operação em condições mais amenas no estágio D\*. A temperatura no estágio D\* foi reduzida para 70 °C (Tabela 10) e vislumbrou-se uma alternativa para redução de vapor.

Tabela 9 - Efeito do pH e fator kappa no consumo de dióxido de cloro para uma seqüência O/OD\*(EP)DP com alvura 90 % ISO

Parâmetro	FK 0,12 e pH 3,4	FK 0,12 e pH 4,5	FK 0,16 e pH 3,2	FK 0,16 e pH 4,6
Fator Kappa	0,12	0,12	0,16	0,16
pH final em D*	3,4	4,5	3,2	4,6
pH final D1	5,6	5,5	5,5	5,7
Temperatura, °C	90	90	90	90
Viscosidade, mPa.s	11,9	11,6	11,7	11,8
NaOH total, kg/tas	12	12	12	12
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> total, kg/tas	7,3	7,3	7,3	7,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> total, kg/tas	10,3	6,3	11,5	11,1
ClO <sub>2</sub> total, kg/tas	11,5	11,5	11,9	9,5

A redução do consumo de dióxido de cloro, com a amenização das condições do primeiro estágio de dioxidação, é explicada pela menor hidrólise dos ácidos hexenourônicos e, conseqüentemente, menor formação de ácidos furanocarboxílicos, subprodutos da hidrólise, que consomem dióxido de cloro (EIRAS e COLODETTE, 2003).

Tabela 10 - Sumário dos resultados médios do aperfeiçoamento do estágio D\* quanto ao efeito da temperatura para uma seqüência O/OD\*(EP)DP com alvura de 90% ISO

Parâmetro	Temp 90°C	Temp 70°C	Temp 70°C
Fator Kappa	0,16	0,16	0,16
pH final em D*	4,6	4,7	4,7
pH final D1	5,7	<b>5,7</b>	<b>7,2</b>
Temperatura, °C	90	70	70
Viscosidade, mPa.s	11,8	12	9,9
NaOH total, kg/tas	12	12	12
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> total, kg/tas	7,3	7,3	7,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> total, kg/tas	11,1	10,0	6,5
ClO <sub>2</sub> total, kg/tas	9,5	9,5	9,1

### *Estágio (EP)*

A otimização deste estágio foi realizada variando a temperatura, pH e dosagem de peróxido de hidrogênio. Os resultados foram avaliados na polpa branqueada na seqüência O/OD\*(EP)DP, com alvura 90 %ISO, tendo o estágio D\* um fator kappa de 0,16, pH 4,6 e temperatura 70°C, o estágio D1 com pH final 5,6 e a dosagem de peróxido de hidrogênio no estágio P de 3,3 kg/tas (Tabela 11).

A dosagem de 6 kg/tas de peróxido de hidrogênio mostrou-se desvantajosa, pois o consumo de cloro ativo total foi superior às simulações com a dosagem em 4 kg/tas, além do grande residual de peróxido de hidrogênio. A temperatura de 70 °C no estágio (EP) foi testada no intuito de equilibrar ao perfil de temperatura do estágio D\* otimizado, mas houve acréscimo do consumo de dióxido de cloro (Tabela 12). O pH final do estágio (EP) foi reduzido de 11,0 para 10,3 de forma a reduzir o consumo de soda cáustica.

Tabela 11 - Sumário dos resultados do aperfeiçoamento do estágio (EP) para a seqüência O/OD\*(EP)DP

Parâmetros	4kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 80°C	4kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 90°C	6kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 80°C	6kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 90°C
Alvura	90	90	90	90
Viscosidade, mPa.s	11,9	11,2	10,8	9,9
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido no (EP), %	98	99,5	71,5	71,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> total, kg/tas	7,3	7,3	9,3	9,3
ClO <sub>2</sub> total, kg/tas	9,5	9,5	9,2	8,8
Cloro ativo total, kg/tas	40,2	40,2	43,5	42,5

Tabela 12 - Sumário dos resultados do aperfeiçoamento do estágio (EP) para a seqüência O/OD\*(EP)DP

Parâmetros	Referência	4kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 80°C	4kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 70°C
Alvura	90	90	90
Viscosidade, mPa.s	10,8	11,9	12
NaOH total, kg/tas	16	12	12
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido no (EP), %	100	98	98
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> total, kg/tas	7,3	7,3	7,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> total, kg/tas	8	10	9,5
ClO <sub>2</sub> total, kg/tas	13	9,5	9,9
Cloro ativo total, kg/tas	49,4	40,2	41,2

### **Sequências Otimizadas**

O resultado final da otimização *stepwise* foram duas seqüências, ambas contendo o conceito de condições mais brandas no estágio D\*, menor pH no estágio (EP) e pH do estágio D1 ajustado em 5,5, para garantia da viscosidade e atendimento aos requisitos de qualidade da polpa branqueada (Tabela 13).

Tabela 13 - Condições ótimas de branqueamento provenientes da otimização stepwise

Parâmetros	Condições Ótimas
Fator Kappa	0,16
pH final em D* (Objetivo)	4,2
Temperatura em D*, °C	70
pH do estágio (EP) (Objetivo)	10
Temperatura (EP), °C	80
Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	4
pH do Estágio D1 (Objetivo)	5,5
Temperatura em D1, °C	80

Nas Tabelas 14 e 15 podem ser visualizados os resultados das seqüências O/OD\*(EP)D e O/OD\*(EP)DP otimizadas e comparadas com suas respectivas seqüências de referência, realizadas nas condições da fábrica.

Tabela 14 - Resultados das seqüências O/OD\*(EP)D referência e otimizada

Parâmetros	Seqüência Referência	Seqüência Otimizada
	O/OD*(EP)D	O/OD*(EP)D
Fator Kappa	0,2	0,16
pH final em D*	2,8	4,7
pH do estágio (EP)	11,2	10,3
pH do Estágio D1	4,6	5,6
Viscosidade, mPa.s	10,6	9,8
Alvura, % ISO	90	90
Número Kappa Polpa Branqueada	1,4	1,1
Número de cor posterior	0,22	0,29
Ácido Hexenurônico, mmol/kg	9,3	8,3
NaOH total, kg/tas	12	8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> total, kg/tas	4	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> total, kg/tas	5	5
ClO <sub>2</sub> total, kg/tas para alvura indicada	15,3	13,2
Custo total de reagentes, R\$/tas	63,2	53,8

O conceito de maior preservação dos ácidos hexenourônicos no estágio D\*, bem como a redução do pH da extração, são os grandes reponsáveis pelo menor custo de produção observados nas seqüências otimizadas.

Esta preservação do HexA no estágio D\* não é visualizada na polpa branqueada, já que o teor de ácido hexenourônico é semelhante, tanto na referência, quanto na seqüência otimizada. Embora os HexA tenham sido preservados nas seqüências otimizadas, o pH do estágio D1 precisou ser ajustado para conservar a viscosidade. Dessa forma, a maior deslignificação no

estágio D1 é a razão pela qual o teor de HexA na polpa branqueada das sequências otimizadas não foi maior.

Tabela 15 - Resultados das sequências O/OD\*(EP)DP referência e otimizada

	Sequência Referência O/OD*(EP)DP	Sequência Otimizada O/OD*(EP)DP
Fator Kappa	0,2	0,16
pH final em D*	2,8	4,7
pH final em (EP)	11,2	10,3
pH final em D1	6,2	5,5
Viscosidade, mPa.s	10,8	12
Alvura, % ISO	90	90
Número Kappa	1,1	0,9
Número de cor posterior	0,21	0,25
Ácido Hexenurônico, mmol/kg	6,7	9,4
NaOH total, kg/tas	16	12
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> total, kg/tas	7,3	7,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> total, kg/tas	8	10
ClO <sub>2</sub> total, kg/tas para alvura indicada	13	9,5
Custo total de reagentes, R\$/tas	65,6	51,9

Apesar de próximos, o custo da sequência O/OD\*(EP)DP é menor que da sequência O/OD\*(EP)D, destacando-se como melhor alternativa operacional, com redução do custo variável de R\$13,70/tas. Ressalva importante deve ser feita, pois esta avaliação é muito dependente dos preços dos produtos químicos.

### ***Refinabilidade e propriedades físico-mecânicas***

A análise das propriedades físico-mecânicas das polpas foi fundamentada na correlação das diversas propriedades com o índice de tração e os resultados apresentados nas tabelas 16 e 17 são estimados para o índice de tração a 60 Nm/g.

Tabela 16 – Propriedades físico - mecânicas das polpas as seqüências O/OD\*(EP)D e O/OD\*(EP)DP referências e otimizadas com índice de tração em 60Nm/g

Seqüência	Consumo de Energia Wh	°SR	Espessura $\mu\text{m}$	Peso específico aparente $\text{kg/m}^3$	Volume específico aparente $\text{cm}^3/\text{g}$	T.E.A. $\text{J/m}^2$
O/OD(EP)D Ref.	49,33	45,54	89,01	721,07	1,37	98,70
O/OD(EP)D	45,90	47,40	85,92	732,73	1,34	93,80
O/OD(EP)DP Ref.	35,78	46,08	87,04	721,21	1,36	97,97
O/OD(EP)DP	29,27	43,62	89,75	711,52	1,40	97,94

Tabela 17 – Propriedades físico - mecânicas das polpas as seqüências O/OD\*(EP)D e O/OD\*(EP)DP referências e otimizadas com índice de tração em 60Nm/g

Seqüência	M.O.E $\text{MNm/kg}$	Índice de Arrebetamento $\text{kPa.m}^2/\text{g}$	Índice de Rasgo $\text{mN.m}^2/\text{g}$	Alongamento %	Resistência a Passagem do Ar $\text{s}/100\text{cm}^3$
O/OD(EP)D Ref.	5,93	3,92	8,49	3,67	26,00
O/OD(EP)D	5,96	3,90	8,45	3,48	19,60
O/OD(EP)DP Ref.	5,81	3,85	8,32	3,68	21,00
O/OD(EP)DP	5,88	3,89	8,93	3,52	22,00

A comparação das médias entre as polpas referência e otimizada, tanto para a seqüência O/OD\*(EP)D quanto para O/OD\*(EP)DP, não evidencia prejuízos nas propriedades físico-mecânicas na polpas otimizadas. Ressalva deve ser feita ao menor consumo de energia de refino para as seqüências finalizadas com estágio de peroxidação. A razão mais provável para esse fenômeno é o maior pH da polpa final para essas duas seqüências de branqueamento.

### **Análise Ambiental**

A avaliação dos teores de OX e AOX para as quatro polpas, provenientes de duas seqüências referências e 2 seqüências otimizadas, mostram valores diferentes (tabelas 18, 19 e 20). Para as duas seqüências, a polpa referência mostrou teor de OX superior ao da polpa otimizada em valores percentuais semelhantes às diferenças de consumo de dióxido de cloro das mesmas. Para a



sequência O/OD\*(EP)D a diferença do OX é de 18% enquanto o consumo de dióxido de cloro foi superior em 16% para a sequência referência. Esses números na sequência O/OD\*(EP)DP são 47 e 37% para a diferença entre OX e consumo de dióxido de cloro, respectivamente. Já o teor de AOX não apresenta a mesma correlação mas se mantém mais alto para os efluentes provenientes de sequência com maior consumo de dióxido de cloro.

Tabela 18 - Análise do OX na polpa para as sequências referência e otimizadas

OX, g Cl <sup>-</sup> /tas	
O/OD*(EP)D Referência	168
O/OD*(EP)D Otimizada	142
O/OD*(EP)DP Referência	165
O/OD*(EP)DP Otimizada	112

Tabela 19 - Análise do efluente para a sequência O/OD\*(EP)D

Características do efluente	O/OD*(EP)D Referência	O/OD*(EP)D Otimizada
COR, kg/t	10,3	12,5
DQO, kg/t	15,8	16,9
AOX, g/t	166	145

Tabela 20 - Análise do efluente para a sequência O/OD\*(EP)DP

Características do efluente	O/OD*(EP)DP Referência	O/OD*(EP)DP Otimizada
COR, kg/t	9,6	8,2
DQO, kg/t	17,85	18,35
AOX, g/t	161	154

### **Resultados Fabris**

A aplicação prática dos conceitos desenvolvidos em laboratório foi iniciada em 20 de dezembro de 2009 nas fábricas A e B. A fábrica A possui filtros de

tambor a vácuo como lavadores nos estágios de branqueamento enquanto a fábrica B possui prensas desaguadoras e difusores atmosféricos.

Na fábrica A, a temperatura do estágio D\* já era de 70 °C, mas o pH era baixo (pH 4,0 inicial) e o fator kappa praticado era superior a 0,20. Já na fábrica B, a temperatura é 90°C, com pH inicial em 3,2 e fator kappa superior a 0,20.

O teste industrial da fábrica A foi iniciado com a redução do fator kappa e a elevação do pH inicial do estágio D\*. Na Figura 3 são visualizados os resultados médios diários do #kappa e da alvura após o estágio (EP) durante dois meses. Há uma sensível correlação entre a elevação do pH e o incremento do número kappa, evidenciando maior retenção dos HexA na polpa. Há uma pequena redução da alvura, coincidente com o período em que o fator kappa permaneceu estável em 0,17 (Figura 4). Entretanto, o consumo de dióxido de cloro no estágio D1 compensou esta redução de alvura, mas o consumo total de cloro ativo durante o teste industrial foi reduzido significativamente, para o mesmo objetivo de alvura da polpa final e sem alteração nos valores de reversão de alvura da polpa branqueada, como pode ser observado nas Figuras 5a e 5b. O pH de secagem da polpa branqueada foi elevado de 4,5 para 7,0 de forma a minimizar posterior hidrólise ácida dos HexA e consequente reversão de alvura.

O teste industrial apresentou resultados satisfatórios, de forma que o conceito de preservação dos HexA foi incorporado à prática operacional. Nenhuma outra interferência operacional foi reportada, mesmo após uma parada geral da fábrica, período em que inspeções de rotores de bombas, tambores dos filtros e tubulações foram realizadas, sem ter sido encontrada qualquer anormalidade.

Na fábrica B, a temperatura do estágio D\* foi reduzida para 80 °C e o pH elevado para 3,8, ao mesmo tempo em que o fator kappa também foi reduzido. Foi observado acréscimo considerável no número kappa após o estágio (EP) e não houve alteração da alvura após o estágio (EP) (Figura 6).

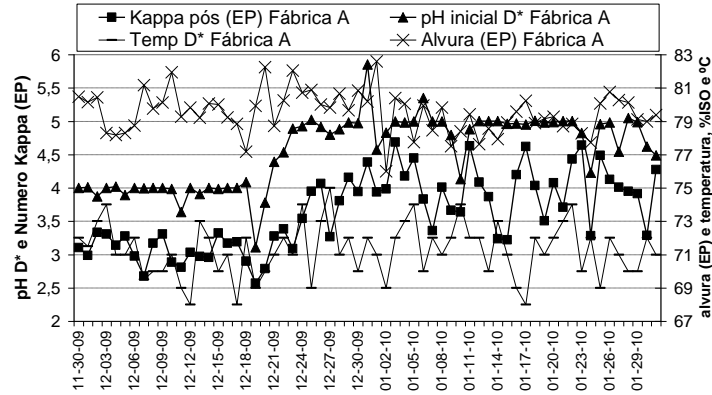


Figura 3 - Comportamento da alvura e número kappa da polpa após o estágio (EP), conforme alteração do pH e fator kappa do estágio D\* na fábrica A (dados médios diários).

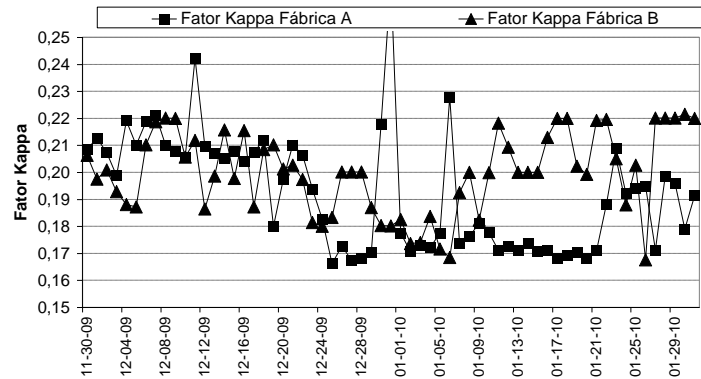
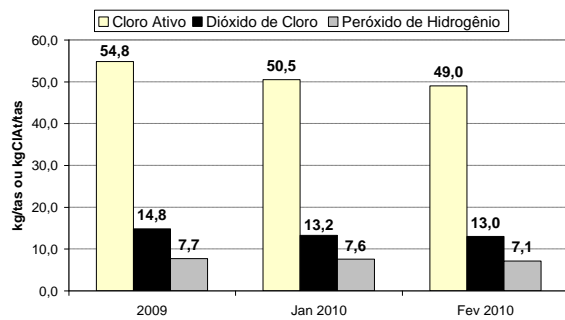
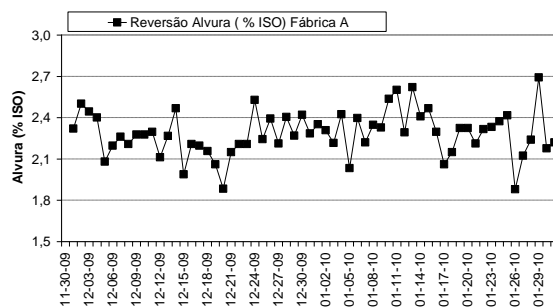


Figura 4 - Comportamento do fator kappa praticado no estágio D\* nas fábricas A e B (dados médios diários).



(a)



(b)

Figura 5 - Consumo específico de cloro ativo (a) da e reversão de alvura da polpa branqueada durante o teste Industrial (a) na Fábrica A

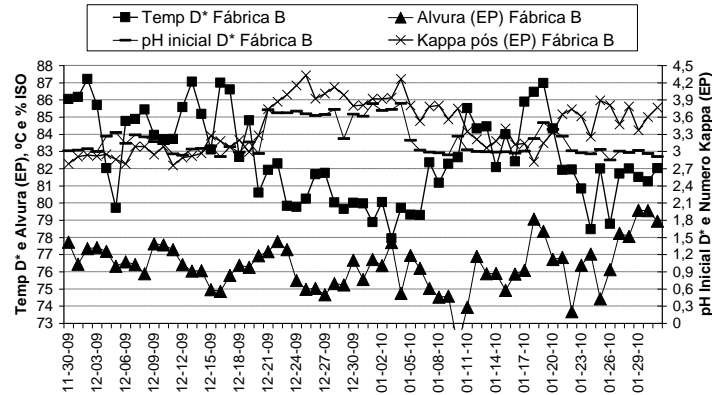


Figura 6 - Comportamento da alvura e número kappa da polpa após o estágio (EP) conforme alteração do pH e fator kappa do estágio D\* na fábrica A (dados médios diários).

Após alguns dias de teste industrial, foi observada, entretanto, elevação da pressão na alimentação da prensa desaguadora após o estágio D\* (Figura 7), forte indício de incrustação. Apesar de alguns desarmes da prensa, o teste foi mantido, até que a condição operacional ficou insustentável, exigindo limpezas frequentes, e as condições do teste precisaram ser ajustadas. A temperatura do estágio D\* foi elevada para 82 °C e o pH retornado para a condição original. Como era esperado, este arranjo intermediário levou à redução do número kappa, mas não aos mesmos patamares que originalmente.

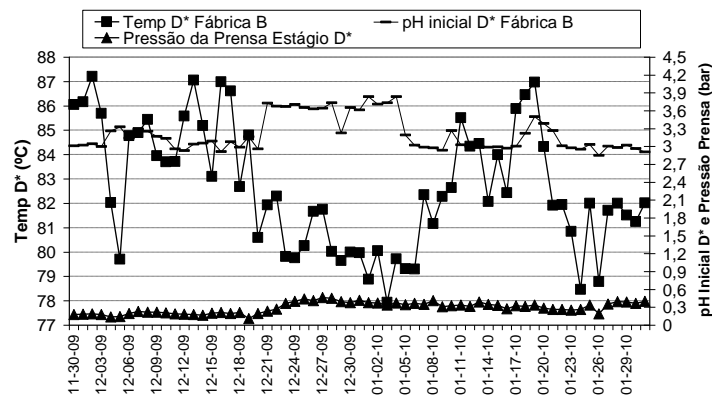


Figura 7 - Efeito da elevação do pH e da redução da temperatura do estágio D\* sobre a pressão na alimentação da prensa D\*.

A aplicação completa do conceito de preservação dos HexA na fábrica B teve forte obstáculo com a formação de incrustação na prensa do estágio D\*.

Sabendo que a polpa precisa ser diluída para ser alimentada à prensa e o filtrado usado possui um pH próximo a 6,5 (proveniente do estágio D1), acredita-se que a formação de oxalato de cálcio é o responsável pela pressurização da tina da prensa. Em consequência, o consumo de cloro ativo da fábrica B não sofreu alteração considerável.

## **CONCLUSÕES**

Ganhos de alvura, deslignificação e seletividade são obtidos com a elevação da pressão do segundo reator de oxigênio nas fábricas A e B.

O pH do estágio D1 que maximiza a alvura da polpa é maior para polpas de angiospermas, se comparado à gimnospermas, devido ao baixo residual de lignina na polpa. Em função disso, linhas de fibras de polpa de angiospermas com viscosidade dinâmica na saída do digestor superior e sequência de branqueamento OD(EP)DP, tem a alternativa de elevar o pH do estágio D1 eliminando o estágio P como possibilidade de redução de custo.

A preservação dos ácidos hexenourônicos no estágio D\*, através da redução da temperatura e elevação do pH, é uma alternativa viável para a redução do fator kappa já que o consumo de dióxido de cloro pelos subprodutos da hidrólise ácida dos HexA é minimizado. Sua permanência na polpa branqueada deve ser acompanhada de elevação do pH da secagem para controle da reversão de alvura. A aplicação prática desses conceitos foi realizada em uma fábrica de 500.000 tSA/ano de celulose kraft de eucalipto e foi alcançado sucesso na redução do custo operacional.

## REFERÊNCIAS

DENCE, C.W. AND REEVE, D., W., "Chlorination" in Pulp Bleaching. Principles and Practice, TAPPI Press, 241-260 (1996).

DENCE, C.W. AND REEVE, D.W., "Chlorine Dioxide in Bleaching Stages" in Pulp Bleaching. Principles and Practice, TAPPI Press, 379-394 (1996).

EIRAS, K.M.M., COLODETTE, J.L., "Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature", *JPPS* 29(2):64 (2003).

HENRICSON, K., "AHL STAGE – A new bleaching stage for kappa reduction and metal profile control", Proceedings, Int'l Emerging Technologies Conference and Exhibition, Miller Freeman, San Francisco (1997).

LACHENAL, D., CHIRAT, C. AND VIARDIN, M-T, "High temperature chlorine dioxide delignification. A breakthrough in ECF bleaching of hardwood kraft pulps", *Tappi J.*, 83(8):96 (2000).

REGAZZI, A. J.; SILVA, C. H. O. Teste para Verificar a Igualdade de Parâmetros e a Identidade de Modelos de Regressão Não-Linear. I – Dados no Delineamento Inteiramente Casualizado. *Rev. Mat. Estat.*, 22: 33-45, 2004.

Technical association of the pulp and paper industry. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2000.

VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTROM, P., BUCHERT, J., AND TENKANEN, M., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., Tappi Press 1:43-51 (1996).