

O PROCESSO AD(EO)D – UM NOVO CONCEITO

THE AD(EO)D PROCESS – A NEW CONCEPT

Cristiane Pedrazzi¹ Marcelo Coelho dos Santos Muguet² Jorge Luiz Colodette³ José Lívio Gomide⁴

RESUMO

Nesse estudo, investigaram-se cozimentos da madeira até números kappa 17 e 14 por um processo cineticamente modificado, eliminação da deslignificação com oxigênio da linha de fibras, e aplicação das técnicas AD(EO)D e AD(PO)D para polpa de kappa 17 e AD(EO)D e D_{HT}(EPO)DP para polpa de kappa 14 para o branqueamento até 90% ISO. Como referências, foram realizados cozimentos até números kappa 17 e 14, deslignificação com oxigênio em simples estágio e branqueamento convencional pelas seqüências A/D(EO)D, A/D(EPO)D, A/D(EO)DP e A/D(EPO)DP para a polpa de kappa 17 e deslignificação com oxigênio em simples estágio e branqueamento convencional pela seqüência D_{HT}(EPO)DP para polpa de kappa 14. Para a polpa de kappa 17, concluiu-se que os processos AD(EO)D e AD(PO)D produzem polpa de alvura 90% ISO com boa viscosidade e estabilidade de alvura, utilizando TAC's (Cloro Ativo Total) relativamente baixos, e dispensam completamente a deslignificação com oxigênio. Dentre esses dois processos, o primeiro se mostrou mais atrativo para atingir o nível de alvura de 90% ISO. Porém, comparativamente aos processos de referência, contendo a deslignificação com oxigênio, ex. O-A/D(EPO)DP, o processo AD(EO)D resulta em aumento do custo operacional da ordem de US\$7-8/tas, inclusos madeira e reagentes. Para a polpa de número kappa 14, o processo AD(EO)D também se mostrou atrativo, sendo que a seqüência D_{HT}(EPO)DP foi a que utilizou o menor TAC's, porém quando comparada com a referência (O-D_{HT}(EPO)DP) resultou num aumento de custo operacional da ordem de US\$4/tas. Portanto, pode se concluir que o processo alternativo, sem a deslignificação com oxigênio, é viável somente para polpas de números kappa mais baixos.

Palavras-chave: cozimento modificado; branqueamento; oxigênio e ácidos hexenurônicos.

ABSTRACT

In this study, cooking of the wood had been investigated until kappa numbers 17 and 14 for a process kinetically modified, elimination of oxygen delignification from the fiber line, and application of AD(EO)D and AD(PO)D techniques for pulp of kappa 17 and AD(EO)D and D_{HT}(EPO)DP for pulp of kappa 14 for the bleaching at 90% ISO. As references, cookings had been carried out until kappa number 17 and 14, oxygen delignification in simple stage and conventional bleaching with sequences A/D(EO)D, A/D(EPO)D, A/D(EO)DP and A/D(EPO)DP for the kappa number 17 pulp and oxygen delignification in simple stage and conventional bleaching sequence D_{HT}(EPO)DP for pulp of kappa 14. For the pulp of kappa 17, one concluded that processes AD(EO)D and AD(PO)D produced pulp of brightness 90% ISO with good viscosity and brightness stability, using TAC's (totally active chloro) relatively low, and it's not necessary the oxygen delignification. Amongst these two processes, the first one revealed to be more attractive to reach the level of 90% ISO brightness. However, comparatively to the reference processes, with oxygen delignification, for example O-A/D(EPO)DP, process AD(EO)D results in increase of the operational cost of the order of US\$7-8/odt, including wood and reagents. For the kappa number 14 pulp, process AD(EO)D also revealed to be attractive, but the sequence D_{HT}(EPO)DP was the one that used lower TAC's; however, when compared with the reference (O-D_{HT}(EPO)DP), it resulted in an increase of operational cost of the order of US\$5/odt. Therefore, it can be concluded that the alternative process, without the deslignification

1. Engenheira Florestal, M.Sc., Doutoranda pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Laboratório de Celulose e Papel, Campus UFV, CEP 36570-000, Viçosa (MG). Bolsista do CNPq. cpedrazzi@terra.com.br
2. Estudante de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Laboratório de Celulose e Papel, Campus UFV, CEP 36570-000, Viçosa (MG). Bolsista de Iniciação Científica do CNPq. marcelomuguet@yahoo.com.br
3. Engenheiro Florestal, PhD, Professor Titular do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Laboratório de Celulose e Papel, Campus UFV, CEP 36570-000, Viçosa (MG). colodett@ufv.br
4. Engenheiro Florestal, PhD, Professor Titular do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Laboratório de Celulose e Papel, Campus UFV, CEP 36570-000, Viçosa (MG). jlgomide@ufv.br

Recebido para publicação em 23/05/2008 e aceito em 4/04/2009.

with oxygen, is viable only for pulps of lower kappa number.

Keywords: modified cooking; bleaching; delignification degree and Hexenuronic acid.

INTRODUÇÃO

Polpas kraft de eucalipto derivadas de processos modificados cineticamente contêm elevadas quantidades de ácidos hexenurônicos (HexA's), na faixa de 55-75 mmol/kg de polpa. Essa concentração de HexA's equivale a 6-8 unidades de número kappa. Considerando-se que o número kappa na saída do digestor, para polpa de eucalipto, varia na faixa de 14-18 e que o conteúdo de HexA's da polpa, nessa faixa de número kappa, é bastante constante, deriva-se que a fração do número kappa composta pelos HexA's é muito significativa, particularmente quando o número kappa na saída do digestor é mais baixo. Para a concentração máxima de HexA's (75 mmol/kg), a fração de número kappa representada por esses ácidos varia de 53.4 a 41.2% do total, para os números kappa 14 e 18 respectivamente. Portanto, o impacto dos HexA's é muito mais significativo para a polpa de kappa 14.

O oxigênio não reage com os HexA's, sendo mínima a eliminação desses ácidos durante a deslignificação com oxigênio em simples ou duplo estágio. Por isso, a eficiência da deslignificação com oxigênio é muito baixa para polpas de baixo número kappa e que contêm altas concentrações de HexA's.

Considerando-se que o oxigênio já é utilizado no primeiro estágio de extração alcalina (EO), a sua aplicação como primeira etapa do processo é desnecessária.

A etapa de deslignificação com oxigênio é utilizada entre as etapas de polpação e branqueamento, pois o oxigênio reage preferencialmente com estruturas fenólicas livres de lignina, fragmentando-as e tornando-as solúveis e de fácil remoção (SINGH, 1979).

De acordo com Salvador *et al.* (2001), a deslignificação com oxigênio pode remover cerca de 50% da lignina, contudo a viscosidade e a resistência da polpa podem ser reduzidas.

O estágio de deslignificação com oxigênio é pouco eficiente quando aplicado às polpas que contêm elevados conteúdos de ácidos hexenurônicos, os quais são formados durante a polpação kraft. As xilanas são modificadas durante o cozimento pela conversão parcial dos grupos ácidos 4-O-metilglucurônicos que estão aderidos às cadeias laterais de xilanas, em grupos de ácidos 4-deoxy-4-hexenurônicos (ácidos hexenurônicos) (BUCHERT *et al.*, 1997).

Polpas kraft de eucalipto derivadas de processos cineticamente modificados contêm elevadas quantidades de ácidos hexenurônicos (HexA's), na faixa de 55-75 mmol/kg de polpa. Essa concentração de HexA's equivale a 6-8 unidades de número kappa (COLODETTE *et al.*, 2007). Esse tipo de polpa apresenta baixo desempenho na deslignificação com oxigênio (Pré-O₂) visto que o oxigênio não reage com os HexA's. A omissão da pré-O₂, com um reforço da primeira extração pode ser uma opção viável para reduzir o custo de investimento necessário à instalação da planta de branqueamento. A remoção dos HexA's pode ser realizada com um estágio ácido (A) como proposto por Vuorinen *et al.* (1996) e Jiang *et al.* (2000), com significativa economia de reagentes. Portanto, uma seqüência do tipo AD(EO)D pode ser interessante para polpas de eucalipto contendo elevado teor de HexA's.

Frossard (2003) confirma que a remoção de HexA's da polpa antes do branqueamento ECF de polpas de fibra curta tem impacto significativo no consumo de dióxido de cloro, além de facilitar a remoção, em certa extensão, de metais de transição (Mn, Cu, Fe, Co, etc...) que estão ligadas aos HexA's.

Em meio ácido, os ácidos hexenurônicos reagem mais rapidamente que qualquer outra estrutura de carboidrato. Não são observados produtos de degradação de lignina nos filtrados da hidrólise ácida, o que não significa que a lignina residual permaneça intacta (VUORINEN *et al.*, 1996). Lachenal e Chirat (1998) mencionam que a análise da lignina antes e após um estágio ácido indica a clivagem de algumas ligações do tipo β-O-4 e como resultado, nota-se um ligeiro aumento do número de grupos fenólicos livres.

Colodette *et al.* (2007) realizaram um estudo com diferentes seqüências de branqueamento substituindo o estágio de deslignificação com oxigênio da frente da seqüência por estágios para a remoção dos ácidos hexenurônicos (Z, A/D e D_{HT}). As seqüências estudadas foram: D_{HT}(PO)DP, A/D(PO)DP, Z/ED(PO), O/OD_{HT}(PO)DP, O/OA/D(PO)DP e O/OZ/ED(PO). Os resultados mostraram que o uso da pré-deslignificação com oxigênio não é economicamente atrativa, sobretudo para polpas de baixo número kappa e ricas em ácidos hexenurônicos.

A saída do estágio de oxigênio do início da seqüência de branqueamento, para outra posição, dentro da seqüência de branqueamento é interessante e parece justificável. Porém, estudos mais detalhados devem ser realizados, com a aplicação de novas seqüências e a avaliação dos seus impactos nas propriedades da polpa produzidas.

Portanto, esse estudo teve como objetivo aperfeiçoar o processo AD(EO)D para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto, eliminando-se a deslignificação com oxigênio e reforçando-se a extração com oxigênio, com vistas à minimização de investimento para instalação da linha de fibras.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização da madeira para a produção das polpas

A madeira utilizada neste estudo foi procedente de plantios florestais de eucalipto. Selecionaram-se três árvores que depois de transformadas em toras foram enviadas ao Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, UFV. As toras de 50 cm de comprimento foram retiradas de cada árvore em diferentes alturas (0, 25, 50, 75, 100%) para a obtenção de uma amostra representativa da população. Todas as toras foram transformadas em cavacos no picador de laboratório e classificados em peneiras de 32 x 32 mm e 16 x 16 mm, sendo os nós e outros tipos de cavacos defeituosos eliminados manualmente.

Depois de misturados e classificados, os cavacos foram secos ao ar para atingir uma umidade de equilíbrio de aproximadamente 20%, sendo armazenados em seguida em sacos de polietileno para manter uniforme o teor de umidade e para prevenção de ataque de micro-organismos.

Depois de preparados, uma parte dos cavacos foi levada a um moinho Wiley, e fragmentada em serragem para se proceder a caracterização química da madeira. A serragem produzida foi então levada a peneiras de 40 e 60 mesh, sendo a fração escolhida para continuar o trabalho, aquela que passou pela peneira de 40 mesh e que ficou retida na peneira de 60 mesh.

Operações de cozimento para a obtenção das polpas

Polpas de número kappa 17 e 14 foram produzidas usando-se o processo denominado “cozimento modificado”.

Foram utilizados para os cozimentos 500 gramas de cavacos absolutamente secos, e o álcali efetivo foi otimizado para número kappa 17 (17,5%) e 14 (19,5%), o fator H foi de 790 e sulfidez de 34.6%. Para cada cozimento (para produção de polpa com kappa 17 e kappa 14), foram realizadas nove repetições.

As condições usadas para a produção das polpas neste estudo nas diferentes regiões do digestor estão descritas na Tabela 1.

TABELA 1: Condições usadas para a produção das polpas de kappa 17 e 14 nas diferentes regiões de cozimento do digestor.

TABLE 1: Conditions used to produce kappa number 17 and 14 pulps in different regions of cooking digester.

Condições do cozimento	Zona de impregnação	Primeira zona de cozimento	Segunda zona de cozimento
Licor/madeira, m ³ /t	5/1	4/1	3.5/1
Temperatura de reação, °C	115	155	155
Tempo, min	60	120	60
Adição do licor branco, %	60	40	-

Depois de completado o ciclo de cozimento, todos os cavacos cozidos foram removidos do digestor e desfibrados num “hydrapulper” com capacidade de 20 litros a uma consistência de 0,6%. Foram realizadas as seguintes análises da polpa após o cozimento: Número kappa (Tappi T236 cm-85); Viscosidade (Tappi T230 om-94); Pentosanas (Tappi T223 cm-84); Ácidos hexenurônicos (VUORINEN *et al.*, 1996); Rendimento (Gravimétrico-Propriedade LCP); Rejeito (Gravimétrico-Propriedade LCP)s; Álcali residual (Tappi T625 cm-85).

Branqueamento das polpas

Optou-se por trabalhar com diferentes seqüências de branqueamento nas amostras de polpas marrons obtidas (número kappa 17 e 14) visando ampliar os resultados obtidos e assim, estudar um número maior de de seqüências sem a pré-deslignificação com oxigênio.

A deslignificação por oxigênio (O) foi efetuada num reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 280 gramas de polpa absolutamente secas. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas pré-estabelecidas de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O₂ até o valor desejado. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com 9 m³ de água destilada, por tonelada de polpa seca. Todos os procedimentos foram efetuados com duas repetições.

O estágio ácido (A) foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 280 gramas de polpa absolutamente secas. Para polpa de kappa 17, foram utilizados dois tempos de reação, 120 minutos e 180 minutos respectivamente. O ácido foi adicionado à polpa quente. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH, e a polpa foi então lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, por tonelada de polpa.

A deslignificação com dióxido de cloro (D) foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 260 gramas de polpa absolutamente secas. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O e H₂SO₄ foram adicionados à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de H₂SO₄ para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, no qual foi mantido pelo tempo pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro, e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, por tonelada de polpa.

A extração com oxigênio sob alta pressão (EO) foi efetuada num reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 260 gramas de polpa absolutamente secas. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas pré-estabelecidas de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O₂ até o valor desejado (600 kPa). Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com 9 m³ de água destilada, por tonelada de polpa seca. Esse mesmo procedimento foi utilizado nas extrações por oxigênio e peróxido sob alta pressão (PO), exceto pela adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 250g de polpa, absolutamente secas. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de NaOH para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro, e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, por tonelada de polpa.

Os custos dos reagentes químicos de branqueamento foram calculados em US\$/t a.s. de polpa branqueada. Os preços dos reagentes a seguir (US\$/ton do produto) foram usados para calcular os custos dos reagentes químicos (base 100%) de branqueamento (US\$/kg produto): ozônio (O₃) = 1,8; dióxido de cloro (ClO₂) = 1,0; peróxido de hidrogênio (H₂O₂) = 0,85; oxigênio (O₂) = 0,10; hidróxido de sódio (NaOH) = 0,50; ácido sulfúrico (H₂SO₄) = 0,08 e sulfato de manganês (MgSO₄) = 0,270.

As análises da madeira, da polpa produzida e dos licores foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos descritos na Tabela 2.

TABELA 2: Procedimentos analíticos para análise da madeira, polpas e licores.

TABLE 2: Analytical procedures for wood, pulp and liquor analysis.

Parâmetro	Procedimento
Classificação dos cavacos	SCAN 40:94
Densidade a Granel	Propriedade LCP
Densidade Básica da Madeira	Tappi T 258 om-94
Solúveis em Etanol/Tolueno	Tappi T204 cm-97
Extrativos totais da madeira	Tappi T 264 cm-97
Lignina insolúvel em ácido (madeira/polpa)	Tappi T222 om-98
Pentosanas (madeira/polpa)	Tappi T223 cm-84
Composição dos açúcares (madeira/polpa)	HPLC – PAD, após hidrólise ácida de acordo com norma Tappi T 249
Ácidos Urônicos na madeira	Sundberg <i>et al.</i> (1996), Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography, Nordic Pulp and Paper Research Journal, nr. 4, 1996, p.216-220
Grupos Acetila na madeira	Solar <i>et al.</i> (1987), Simple semi-micro method for the determination of o-acetyl groups in wood and related materials. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 4:139-141.
Relação Siringila/ Guaiacila da lignina na madeira	Lin e Dence (1992), Nitrobenzene oxidation Springer Verlag (1992)
Residual de álcali Licor Negro	Tappi T625 cm-85
Rendimento da polpação	Gravimétrico – Propriedade LCP
Rejeitos da polpação	Gravimétrico – Propriedade LCP
Número Kappa da polpa	Tappi T 236 cm-85
Viscosidade da polpa	Tappi T230 om-94
Alvura da polpa	Tappi T525 om 86
Reversão da alvura	Tappi UM 200
Formação de folhas manuais para medição de alvura	Tappi T 218 om-91

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização da madeira

Na Tabela 3, são apresentadas as principais características da madeira empregada nos estudos de cozimentos até kappa 14 e 17.

TABELA 3: Caracterização da madeira.

TABLE 3: Wood characterization.

Características Químicas		Repetição 1	Repetição 2	Média
Densidade básica, kg/m ³		517	515	516
Densidade a granel, kg/m ³		186	186	186
Celulose, %		47,3	46,8	47,0
Lignina insolúvel%		26,5	26,7	26,6
Grupos Acetila, %		1,9	2,0	2,0
Ácidos Urônicos, %		5,7	6,2	5,9
Pentosanas, %		15,4	15,6	15,5
Glicanas		48,1	47,7	47,9
Extrativos, %	Álcool/Tolueno	2,7	2,8	2,7
	Totais	4,2	4,1	4,1
Hemiceluloses, %	Xilanas	11,3	11,2	11,2
	Galactana	0,9	0,9	0,9
	Manana	0,9	0,9	0,9
	Arabinana	0,1	0,1	0,1
Relação S/G da lignina		2,1	2,0	2,1

Verifica-se que a madeira em estudo é de alta densidade e contém alto teor de lignina e extrativos totais em relação às madeiras de eucalipto comumente empregadas para a fabricação de polpa celulósica (MOKFIENSKI *et al.*, 2003).

Cozimento kraft modificado até número kappa 17 e 14

Os resultados dos cozimentos realizados para a obtenção das polpas de número kappa 17 e 14 estão apresentados na Tabela 4. Verifica-se que o cozimento a número kappa 17 produz polpa de maior rendimento (1,8%), maior viscosidade (~37%) e maior teor de ácidos hexenurônicos (~4%) que a de número kappa 14. A menor viscosidade encontrada para a polpa de kappa 14 foi em razão da maior carga de álcali necessária nesses cozimentos. Em ambos os casos, não houve geração de rejeitos tendo em vista a grande uniformidade dos cavacos e a técnica de cozimento empregada (cozimento modificado), a qual, em razão da viabilidade de dividir a carga de álcali e aplicá-la em diferentes tempos durante o cozimento, mantendo assim a concentração de álcali durante todo o processo e aumentando a taxa de deslignificação, resulta em menor quantidade ou nenhum rejeito.

TABELA 4: Resultados do cozimento a número kappa 17 e 14.

TABLE 4: Kappa number 17 and 14 cooking results.

Parâmetros	Polpa kappa 17		Polpa kappa 14	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
Número kappa	16,8	0,3	14,1	0,1
Álcali efetivo, % como NaOH	17,5	-	19,5	-
Viscosidade, cP	69,4	0,4	50,4	0,9
Pentosanas, %	17,3	0,1	16,0	0,2
HexA's, mmol/kg	70,6	0,7	67,9	1
Rendimento, %	51,2	0,3	49,4	0,3
Rejeito, %	0,0	0	0,0	0

Resultados do branqueamento

Este estudo foi efetuado com as polpas de kappa 17, utilizando-se as sequências: AD(EO)D e AD(PO)D e para polpa de kappa 14: AD(EO)D e D_{HT}(EPO)DP. Foram avaliados tempos de 120 e 180 minutos no estágio A para a polpa de kappa 17 e 120 minutos no estágio A para a polpa de kappa 14. Como referência a esses novos processos de branqueamento foram utilizadas as sequências O-A/D(EO)D, O-

A/D(EO)DP, O-A/D(EPO)D e O-A/D(EPO)DP para polpa de kappa 17 e O-D_{HT}(EPO)DP para a de kappa 14. Essas seqüências têm sido usualmente, empregadas para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto no Brasil (COLODETTE *et al.*,2007).

Branqueamento da polpa de número kappa 17

Na Tabela 5, é apresentado um sumário dos resultados de branqueamento, incluindo as principais características das polpas branqueadas, custos totais de reagentes, rendimentos do branqueamento, do cozimento, da linha de fibras e custos totais da madeira e do branqueamento para cada seqüência. Note que as seguintes situações são comparadas: seqüências AD(EO)D e AD(PO)D com tempos de reação de 120 e 180 minutos no estágio A, com as seqüências de referência O-A/D(EO)D, O-A/D(EO)DP, O-A/D(EPO)D e O-A/D(EPO)DP.

Verifica-se que, para a obtenção de polpa com alvura 90% ISSO, a tecnologia AD(EO)D é mais efetiva em termos de custo operacional (madeira + reagentes químicos) que a tecnologia AD(PO)D. Porém, nenhuma das duas tecnologias é competitiva em relação às referências. Enquanto a tecnologia AD(EO)D resultou em custos na faixa de US\$ 92-93/tas de polpa, os branqueamentos de referência custaram na faixa de US\$ 85-87/tas de polpa. A seqüência referência de menor custo operacional foi a O-A/D(EO)DP. Comparando-se o processo AD(EO)D (US\$ 92,22/tas para A = 120 min) com a referência O-A/D(EO)DP (US\$ 84,64/tas, A = 120 min), verifica-se que o processo proposto resulta num aumento de custo da ordem de US\$ 7,58/tas de polpa. Esse maior custo, no entanto, deve ser pesado contra o menor investimento de capital requerido pelo processo AD(EO)D, já que esse processo não requer a deslignificação com oxigênio, etapa esta que apresenta uma demanda de capital da ordem de US\$ 20 milhões para uma fábrica moderna.

A viscosidade final da polpa branqueada pela tecnologia AD(EO)D foi substancialmente maior que a da referência, fato esse explicado pela ausência da deslignificação com oxigênio. A estabilidade de alvura da polpa branqueada pela seqüência AD(EO)D foi inferior às daquelas branqueadas pelas seqüências referências, porém ainda aceitável.

TABELA 5: Sumário dos resultados de branqueamento da polpa de kappa 17 com as seqüências AD(EO)D, AD(PO)D e suas referências, nas melhores condições de processo empregadas.

TABLE 5: Summary of kappa number 17 pulp bleaching with AD(EO)D, AD(PO)D and reference sequences, with the best process conditions applied.

Reagentes	A (120') D (EO) D	A (180') D (EO) D	A (120') D (PO) D	A (180') D (PO) D	O A/D (EO) D	O A/D (EO) D P	O A/D (EPO) D	O A/D (EPO) D P
O ₂ , %	2	2	2	2	2,4	2,4	2,4	2,4
ClO ₂ , % como Cl ₂	4,6	4,5	4,6	4,50	3,5	2,00	2,7	2,7
H ₂ O ₂ , %	0	0	0,5	0,5	0	0,2	0,3	0,3
NaOH, %	2,5	2,5	2,4	2,4	1,8 ¹	2,0 ¹	1,7 ¹	1,6 ¹
MgSO ₄ , %	0	0	0	0	0,3	0,3	0,3	0,3
H ₂ SO ₄ , %	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3	1,3	1,3	1,3
ClO ₂ , % como tal	1,8	1,7	1,8	1,7	1,3	0,8	1,0	1,0
Cloro Ativo Total, %	4,6	4,5	5,7	5,5	3,5	2,0	3,3	3,3
Alvura Final, % ISO	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Reversão de Alvura, % ISO	2,8	2,9	2,5	2,9	2,2	2,5	2,7	1,9
Viscosidade Final, cP	26,9	24,7	21,7	20,3	16,6	15,2	18,1	17,2
Custo de reagentes, US\$/tas	32,6	32,1	36,3	35,8	26,5	23,6	25,5	24,9
Rendimento Deslignificação O ₂ , %	-	-	-	-	98,0	98,0	98,0	98,0
Rendimento branqueamento, %	97,5	97,4	97,6	97,6	98,0	97,9	98,4	97,8
Rendimento cozimento, %	51,2	51,2	51,2	51,2	51,2	51,2	51,2	51,2
Rendimento linha de fibras, %	49,9	49,9	50,0	50,0	49,2	49,1	49,4	49,1
Custo de madeira, US\$/tas ²	100,2	100,2	100,0	100,0	101,6	101,8	101,2	101,8
Custo madeira + branqueamento, US\$/tas	132,8	132,3	136,3	135,8	128,1	125,4	126,7	126,8

Em que: 1 = não inclui NaOH aplicado no estágio O; 2 = Madeira a US\$50,00/tas.

Resultados do branqueamento da polpa de kappa 14

Na Tabela 6 é apresentado um sumário dos resultados de branqueamento das seqüências do processo AD(EO)D e D_{HT}(EPO)DP para a polpa de kappa 14. Esse quadro apresenta as principais características das polpas branqueadas, custos totais de reagentes, rendimentos do branqueamento, do cozimento, da linha de fibras e custos totais da madeira e do branqueamento para cada seqüência. Note que as seguintes situações são comparadas: as seqüências AD(EO)D e D_{HT}(EPO)DP com a seqüência referência OD_{HT}(EPO)DP.

TABELA 6: Sumário dos resultados de branqueamento da polpa de kappa 14 com as seqüências AD(EO)D, D_{HT}(EPO)DP e OD_{HT}(EPO)DP (polpa referência), nas melhores condições de processo empregadas.

TABLE 6: Summary of kappa number 14 pulp bleaching with AD(EO)D, D_{HT}(EPO)DP and OD_{HT}(EPO)DP (reference) sequence, with the best process conditions applied.

Reagentes	AD(EO)D	D _{HT} (EPO)DP	OD _{HT} (EPO)DP
O ₂ , %	2	2	2,4
ClO ₂ , % como Cl ₂	4,6	3,2	1,4
H ₂ O ₂ , %	0	0,5	0,5
NaOH, %	2,4	1,8	1,4
MgSO ₄ , %	-	-	0,3
H ₂ SO ₄ , %	0,5	0,1	1,5
ClO ₂ , % como tal	1,8	1,2	0,5
Cloro Ativo Total, %	4,6	4,2	2,4
Alvura Final, % ISO	90,0	89,9	89,8
Reversão de Alvura, % ISO	2,8	1,5	1,9
Viscosidade Final, cP	20,9	15,6	12,3
Custo de reagentes, US\$/t as	32,0	27,3	20,6
Rendimento Deslignificação O ₂ , %	-	-	98,1
Rendimento branqueamento, %	97,8	97,6	97,0
Rendimento cozimento, %	49,4	49,4	49,4
Rendimento linha de fibras, %	48,3	48,2	47,0
Custo de madeira, US\$/tas**	103,5	103,7	106,4
Custo madeira + branqueamento, US\$/tas	135,5	131,0	127,0

Em que: * não inclui NaOH aplicado no estágio O; ** Madeira a US\$50,00/tas.

Verifica-se que, para a obtenção de polpa de alvura 90% ISSO, a tecnologia D_{HT}(EPO)DP é mais econômica em termos de custo operacional (madeira + reagentes químicos) que a tecnologia AD(EO)D, sendo que nenhuma delas é mais competitiva que a tecnologia de referência. Comparando-se a seqüência D_{HT}(EPO)DP (US\$ 89,5/tas) com a referência OD_{HT}(EPO)DP (US\$ 84,4/tas), ficou evidente que o processo proposto resulta num aumento de custo da ordem de US\$ 5,1/tas de polpa, o qual da mesma maneira que para a polpa de kappa 17, deve ser pesado contra o menor investimento de capital requerido pela seqüência D_{HT}(EPO)DP.

Quanto à viscosidade final, as polpas produzidas pelas novas seqüências de branqueamento apresentaram valores substancialmente maiores que o da referência, sobretudo a polpa produzida pela seqüência AD(EO)D. A estabilidade de alvura foi inferior para a polpa referência, sendo que a polpa da seqüência AD(EO)D obteve a maior estabilidade de alvura.

Kappa 17 versus kappa 14

Na Tabela 7, é apresentado um sumário com a melhor seqüência e sua respectiva referência para as polpas de kappa 17 e 14. Essas seqüências foram escolhidas por apresentarem melhores resultados comparadas às demais seqüências avaliadas neste estudo.

TABELA 7: Sumário dos resultados de branqueamento das polpas de kappa 17 e 14, com as seqüências AD(EO)D – kappa 17 e D_{HT}(EPO)DP – kappa 14 e suas respectivas referências.

TABLE 7: Summary of kappa number 14 and 17 pulp bleaching, with AD(EO)D sequence (Kappa number 17) and D_{HT}(EPO)DP sequence (Kappa number 14) and their respective references.

Parâmetros	Kappa 17		Kappa 14	
	AD ₁₂₀ (EO)D	O-A/D(EO)DP	D _{HT} (EPO)DP	O-D _{HT} (EPO)DP
Alvura final, %ISO	90,0	90,0	90,0	90,0
Reversão alvura, %ISO	2,8	2,5	1,5	1,9
Viscosidade final, cP	26,9	15,2	15,6	12,3
Custo de reagentes, US\$/tas	32,6	23,6	27,3	20,6
Rendimento deslignificação O ₂ , %	-	98,0	-	98,1
Rendimento branqueamento, %	97,5	97,9	97,6	97,0
Rendimento cozimento, %	51,2	51,2	49,4	49,4
Rendimento linha de fibras, %	49,9	49,1	48,2	47,0
Custo de madeira, US\$/tas	100,2	101,8	103,7	106,4
Custo de madeira + branqueamento, US\$/tas	132,8	125,4	131,0	127,0

Em que: * Madeira a US\$ 50,00/tas.

Na Tabela 7, é apresentado um sumário dos resultados obtidos pelas seqüências AD(EO)D (A=120 min) e O-A/D(EO)DP para a polpa de kappa 17 e pelas seqüências D_{HT}(EPO)DP e O-D_{HT}(EPO)DP para a polpa de 14. Os resultados indicam que as tecnologias alternativas de branqueamento, sem a deslignificação com oxigênio, apresentam maior custo operacional que as tecnologias tradicionais com esta etapa (referências). Vale ressaltar que a viabilidade da tecnologia alternativa é maior para a polpa de kappa 14, pois aumentou o custo operacional em apenas US\$ 4/tas. Esse aumento no custo operacional é suficientemente baixo para justificar uma diminuição no investimento de capital da ordem de US\$ 20 milhões, cifra necessária à instalação de uma etapa completa de deslignificação com oxigênio. Além disso, a polpa branqueada pelo processo alternativo apresentou melhor viscosidade e estabilidade de alvura que a obtida pelo processo de referência. Para o caso da polpa de kappa 17, o aumento do custo operacional com a eliminação da deslignificação com oxigênio foi de aproximadamente US\$ 7,4/tas, um valor demasiadamente alto para ser compensado pela redução de investimento de capital da ordem de US\$ 20 milhões.

CONCLUSÕES

Os processos AD(EO)D e AD(PO)D produzem polpa de alvura 90% ISO com boa viscosidade e estabilidade de alvura, utilizando TAC's relativamente baixos, e dispensam completamente a deslignificação com oxigênio. Dentre esses dois processos, o primeiro mostrou-se mais atrativo para atingir o nível de alvura de 90% ISO. Porém, comparativamente aos processos de referência, contendo a deslignificação com oxigênio, ex. O-A/D(EPO)DP, o processo AD(EO)D resulta em aumento do custo operacional da ordem de US\$ 7-8/tas para a polpa de número kappa 17, inclusos madeira e reagentes. Essa diferença de custo pode ser significativamente reduzida pela maior otimização dos processos AD(EO)D e AD(PO)D em estudos futuros.

Para a polpa de número kappa 14, as seqüências AD(EO)D e D_{HT}(EPO)DP apresentaram bons resultados de viscosidade e estabilidade de alvura e TAC's relativamente baixos, assim como os resultados obtidos para as seqüências da polpa de kappa 17. O processo D_{HT}(EPO)DP foi o que obteve os melhores resultados para atingir o nível de alvura desejado (90% ISO), mas comparado à seqüência referência (O-D_{HT}(EPO)DP) resultou em aumento do custo operacional de US\$ 4/tas.

Portanto, por meio deste estudo, foi possível confirmar que a eliminação da deslignificação com oxigênio da linha de fibras pela aplicação de novas seqüências de branqueamento, é mais atrativa para polpas de menor número kappa, pois, resultou em menores custos de operação e bons resultados de estabilidade de alvura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUCHERT, J. *et al.* Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. **Tappi Journal**, v. 80, n. 6, p.165-171,1997.

- COLODETTE, J. L. *et al.* Effect of pulp delignification degree on fibre line performance and bleaching effluent load. **Bioresources**, Raleigh, v. 2, n. 2, p. 223-234, 2007.
- FROSSARD, V. A. **Fechamento de circuito dos efluentes na planta de branqueamento**. 2003. 64 p. Especialização (Monografia Latu Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- JIANG, Z.; VAN LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, v. 83, p. 167-175, 2000.
- LACHENAL, D.; CHIRAT, C. High temperature chlorine dioxide delignification. A breakthrough in ECF bleaching of hardwood kraft pulps. In: FORUM ASSOCIETE MEMBERS, 3., Grenoble, 1998. **Anais...**Grenoble: CTP, 1998.
- MOKFIENSKI, A. *et al.* Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibra. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa. **Anais...** Viçosa, 2003. p. 15-28.
- SALVADOR, E. *et al.* Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpa kraft. **O Papel**, n. 2, p.75-96, 2001.
- SCAN – Scandinavian Pulp, Paper and Board. Testing committee. Stockholm: SCAN cm40:94, 1989.
- SINGH, R. P. Oxygen bleaching. In: _____. **The bleaching of pulp**. 3rd ed. Atlanta: Tappi Press, 1979, p. 159-209.
- SUNDBERG, A. K. *et al.* Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 11, p.216-220, 1996.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI, 1993, 1996 e 2000.
- VUORINEN, T. *et al.* Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNACIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings** ...Washington, DC: Tappi, 1996, p. 43-51.