

***Projeto de Planta de Branqueamento TCF e Efeitos dos Sólidos e Balanço
Térmico nas Operações***

Celso Foelkel
Diretor de Tecnologia e Meio Ambiente
Riocell S.A.
Guaíba
Rio Grande do Sul
Brasil

Celso Foelkel

Lewis D. Shackford
Gerente de Produtos e Tecnologia

e

William J. Miller
Gerente de Tecnologia de Processo

Ingersoll-Rand Company
Divisão de Máquinas para Celulose
IMPCO
Nashua, N.H.
U.S.A.

Apresentado na Conferência Internacional de Branqueamento Livre Cloro de 1994
6 a 10 de março de 1994

Projeto de Planta de Branqueamento TCF e Efeitos dos Sólidos e Balanço Térmico nas Operações

**Lewis D. Shackford &
William J. Miller**
Ingersoll-Rand
Divisão de Máquinas para Celulose
U.S.A.

Celso Foelkel
Diretor de Tecnologia e Meio
Ambiente
Riocell S.A.
Guaíba-Rio Grande do Sul
Brasil

Resumo

A grande expansão hoje de qualquer fábrica de celulose deve considerar as demandas futuras dos mercados assim como a legislação dos efluentes das fábricas de polpa. Mesmo hoje, o suprimento de produtos de polpa e papel para os países da Europa demanda um uso mínimo de compostos de cloro ou a eliminação total do uso de cloro na planta de branqueamento. É então melhor projetar as fábricas modernas sem o uso de cloro mantendo uma qualidade de polpa e papel comparável aos padrões correntes fundados na tecnologia convencional baseada em cloro.

A fim de projetar uma linha de fibra que preencha estes critérios, é necessário considerar não somente a resposta ao branqueamento e qualidade da polpa, mas o impacto na infraestrutura da fábrica quando implementando a nova tecnologia. Hoje, a polpa produzida com o eucalipto brasileiro deve ser branqueada a um mínimo de 88%ISO revertida (90+%ISO branqueada).

Este estudo inclui análises de laboratório para definir uma seqüência de branqueamento desejável TCF (Totalmente Livre de Cloro), e avalia o impacto na infraestrutura da fábrica no concernente ao uso da água, fluxo de efluente, e impacto na recuperação incluindo balanço de sódio/enxofre. Os resultados deste trabalho são comparados com uma seqüência de branqueamento convencional baseada em cloro e é identificada uma nova seqüência ECF (Livre de Cloro Elementar) que pode ser atraente como um passo intermediário em direção à fábrica sem efluentes.

Introdução

Foi realizado um estudo de laboratório para avaliar o potencial das seqüências de branqueamento livres de cloro. Baseado em estudo anterior, ficou claro que seria necessário utilizar um oxidante outro que somente oxigênio e peróxido de hidrogênio, porque o uso de somente estes produtos químicos não pode produzir uma polpa de eucalipto de alta qualidade com alvura 90+%ISO. O uso de ozônio gás para o branqueamento de polpa está se tornando firmemente estabelecido e é correntemente usado em diversas plantas na Escandinávia e na Europa ⁽¹⁾ para a produção de polpas de latifoliadas e folhosas completamente branqueadas, de polpas kraft e sulfito. Em adição, ele é usado nos Estados Unidos para produzir uma polpa branqueada ECF para uso integrado para a fabricação de papéis finos. ⁽²⁾

Está bem estabelecido que a eliminação do cloro e dióxido de cloro de uma seqüência de branqueamento requer um número kappa baixo entrando no branqueamento a fim de obter-se uma alta alvura com alta qualidade de polpa. Esperava-se um número kappa de 12-14 na entrada do estágio de oxigênio. Um kappa típico em uma planta de branqueamento convencional para eucalipto baseada em cloro é de 17-18. Decidiu-se que a linha de fibras mais versátil para produzir polpas TCF deveria ser uma que incluísse uma deslignificação estendida. A polpa produzida para este estudo foi uma polpa cozinhada em digestor descontínuo com deslignificação estendida (pelo processo RDH) que tinha um kappa não branqueado de 11,6 e uma viscosidade de 44,1 cps. A

configuração geral da planta de branqueamento e suas características de custo de capital e operacional foi considerada no projeto do estudo laboratorial.

Estabelecimento da Seqüência de Branqueamento

A planta de branqueamento mais simples usando oxigênio, ozônio e peróxido é baseada na seqüência OZP, que foi avaliada primeiro para a produção de polpa de eucalipto completamente branqueada. Dados do branqueamento desta polpa baseado na seqüência inicial OZP são mostrados na Tabela 1.

A níveis moderados de ozônio e peróxido (0,4% e 1,0% respectivamente), esta seqüência atingiu uma alvura de 84,4%ISO a uma viscosidade de 12,6 cps. Baseando-se em trabalhos prévios, não era esperado que somente o aumento do uso de ozônio e peróxido nesta seqüência curta seria tão bem sucedido para atingir a meta de 90+%ISO a uma resistência aceitável da polpa, assim foram avaliados estágios adicionais de branqueamento.

Tabela 1-Avaliação das seqüências baseadas em OZP

Estágio	Químicos (%)	Consumo (%)	Kappa	Viscosidade (cps)	Alvura (%ISO)	Alv.Rev. (%ISO)
N. Branq.	nd	nm	11,6	44,1	36,2	nm
Oxigênio (O)	1,6	nm	7,9	28,2	56,3	nm
Ozônio(Z)	0,4	0,4	2,1	18,3	70,2	nm
Peróxido(P)	1,5	1,0	-	12,6	84,4	nm
OZP(0,4%)	-	-	-	12,6	84,4	nm
Ozônio(Z2)	0,08	0,08	nm	11,2	88,8	86,4
OZPZ	-	-	-	11,2	88,8	86,4
Ozônio(Z2)	0,16	0,16	nm	10,5	89,7	86,8
OZPZ	-	-	-	10,5	89,7	86,8
Ozônio(Z2)	0,3	0,3	nm	10,4	90,2	86,7
OZPZ	-	-	-	10,4	90,2	86,7
Ozônio(Z2)	0,16	0,16	-	10,5	89,7	86,8
FAS(FAS)	1,0	nm	nm	9,8	89,6	88,5
OZPZFAS	-	-	-	9,8	89,6	88,5
ClO ₂ (D)	0,5	0,5	nm	12,4	90,2	88,1
OZPZ	-	-	-	12,4	90,2	88,1

Como a polpa produzida com a seqüência OZP tinha evidentemente um número kappa muito baixo e era muito alva (84,4 %ISO), o uso de uma pequena quantidade de dióxido de cloro (0,5%) possibilitou alcançar o alvo de alvura e tinha uma viscosidade de 12,4 cps. Esta seqüência foi otimizada para usar significativamente menos dióxido de cloro, mas devido a ser uma seqüência ECF e não TCF, não foi mais desenvolvida.

Desde que é claro que o ozônio é não somente um potente agente deslignificador mas também um potente agente alvejador, a adição de um segundo estágio de ozônio no estágio final do branqueamento foi considerado atraente, especialmente porque é necessário para a polpa entrar na máquina no lado ácido. Foram aplicadas diversas dosagens de ozônio no fim da seqüência e o alvo de

alvura de branqueamento foi conseguido usando uma carga total de ozônio de 0,7% e um consumo total de peróxido de 1,0%. Entretanto, com o estágio de ozônio no fim da seqüência, a polpa exibiu uma reversão significativa (3,5%ISO).

A fim de estabilizar a alvura, foi aplicado um estágio final de FAS (ácido sulfônico), que resultou em uma redução da reversão para 1,1%ISO, ou uma polpa que atingiu o alvo de 88%ISO de alvura revertida, com uma viscosidade de 9,8. Como o FAS é um químico bastante caro para ser usado em escala comercial de branqueamento, e como esta seqüência necessitaria um estágio completo adicional requerendo um custo de capital adicional, determinou-se que esta seqüência não seria atrativa para uso comercial.

Sumário de Seqüências Baseadas em OZP

1. A seqüência OZPZ é capaz de alvuras muito altas (>88%ISO) enquanto mantendo uma viscosidade maior que 10 cps. A uma alvura alvo de 90%ISO, a viscosidade de 10,4 é alcançada com o uso de 0,7% de ozônio e 1,0% de peróxido (consumido).
2. A polpa exibiu uma reversão significativa quando o ozônio é usado como estágio final de branqueamento. Uma reversão de 3,5% ISO é exibida a uma alvura branqueada maior que 90%ISO.
3. O uso de 1% de FAS (ácido sulfônico) adicionado à polpa branqueada OZPZ é capaz de reduzir o nível de reversão de 3,5% para 1,1% ISO.
4. A polpa branqueada OZP tinha uma alvura de 84,4% ISO e uma viscosidade de 12,6 cps, e pode ser tratada em um suave estágio final de dióxido de cloro (0,5% sobre a polpa) para atingir um alvo de 90+%ISO (88+%ISO revertida) com uma viscosidade de 12,4 cps.

A fim de aumentar a força de branqueamento da seqüência, era conhecido que a adição de um estágio oxidativo seguindo o estágio de ozônio era um caminho de custo efetivo. De trabalhos anteriores em polpa de eucálio, a adição de Eo a uma seqüência OZP (para uma seqüência OZEoP) resulta geralmente em um aumento de alvura de 1,5-2%ISO com um aumento simultâneo da viscosidade. Como só esta única modificação não é suficiente para conseguir os alvos para esta polpa, a polpa foi tratada também com um segundo estágio suave de ozônio em uma seqüência OZEoZP. A seqüência OZEoZP também foi proposta como uma poderosa seqüência de branqueamento com grande potencial de produzir polpas totalmente branqueadas de alta alvura^(3,4). Os resultados de branqueamento desta seqüência estão mostrados na Tabela 2.

Com o uso de um pouco mais de 0,4% de ozônio sobre a polpa, a seqüência OZEoZP atingiu o alvo branqueado e branqueado revertido de 90+%ISO e 88+%ISO, respectivamente.

Sumário da Seqüência OZEoZP

1. A seqüência OZEoZP é capaz de alvuras elevadas (92+%ISO) enquanto mantendo a viscosidade de 7,8 cps. À alvura alvo de 90%ISO, é esperada uma viscosidade acima de 8 cps com o uso de 0,45% de ozônio e 1,5% de peróxido (consumido).
2. A estabilidade da alvura de uma planta de branqueamento TCF com peróxido como estágio final é muito boa, com uma reversão de 1,8-2,0%ISO com uma alvura maior que 90%ISO.

Tabela 2: Avaliação de uma Sequência OZEoZP

Estágio	Químicos (%)	Consumo (%)	Kappa	Viscosidade cps	Alvura (%ISO)	Alv. Rev. %ISO)
N. Branq.	nd	nm	11,6	44,1	36,2	nm
Oxigênio(O)	1,6	nm	7,9	28,2	56,3	nm
Ozônio (Z1)	0,4	0,4	2,1	18,3	70,2	nm
Extração(Eo)	1,2	nm	1,3	14,5	77,5	nm
OZEo (0,4%Z)	-	-	1,3	14,5	77,5	nm
Ozônio(Z2)	0,13	0,13	nm	17,4	85,0	nm
Peróxido(P)	2,0	1,8	nm	6,9	91,5	89,7
OZEoZP	-	-	-	6,9	91,5	89,7
Ozônio(Z2)	0,2	0,2	nm	10,3	85,3	nm
Peróxido(P)	2,0	1,5	nm	7,8	92,2	90,2
OZEoZP	-	-	-	7,8	92,2	90,2
N. Branq.	nd	nm	11,6	44,1	36,2	nm
Oxigênio(O)	1,6	nm	nm	28,2	56,3	nm
Ozônio(Z1)	0,2	0,2	3,0	19,2	64,7	nm
OZEo (0,2%Z)	-	-	3,0	19,2	64,7	nm
Ozônio(Z2)	0,2	0,2	1,2	13,6	78,1	nm
Peróxido(P)	2,0	1,5	nm	8,5	89,4	86,8
OZEoZP	-	-	-	8,5	89,4	86,8
Ozônio (Z2)	0,3	0,3	1,2	11,5	80,9	nm
Peróxido(P)	2,0	1,2	nm	7,1	91,9	89,7
OZEoZP	-	-	-	7,1	91,9	89,7

Resistência das polpas branqueadas TCF

Através do curso da avaliação do branqueamento, a viscosidade da polpa foi monitorada como indicador potencial de resistência da polpa. É conhecido, entretanto, que a viscosidade absoluta de polpas branqueadas em seqüências ECF e TCF usando ozônio não pode ser comparada à viscosidade de polpas branqueadas com seqüências convencionais baseadas em cloro. O branqueamento de polpas usando ozônio introduz na polpa uma fração grande de grupos carbonílicos que são muito sensíveis à separação em meios altamente alcalinos. Este meio altamente alcalino é encontrado no procedimento de teste para a viscosidade, assim as polpas branqueadas com ozônio exibem uma "aparente" baixa viscosidade, ainda que a resistência da polpa não seja afetada. Este efeito tem sido extensamente estudado e publicado muitas vezes nos últimos anos. Aparentemente, o trabalho

original descrevendo este efeito é de Godsey ⁽⁵⁾. Nesse trabalho Godsey descreve a estabilização dos carbonílicos após o tratamento do ozônio com borohidreto de sódio. O branqueamento subsequente não é afetado por este passo de estabilização, mas a viscosidade “aparente” da polpa final branqueada é significativamente mais alta. Infelizmente, como a viscosidade é ainda aceita por muitos na indústria como um parâmetro importante, alguns laboratórios e pesquisadores estão usando este método para criar leituras de viscosidade de polpas branqueadas com ozônio que parecem mais palatáveis aos produtores de polpas. É portanto bastante importante compreender a técnica para o branqueamento da polpa em laboratório e determinação da viscosidade durante a avaliação dos dados de laboratório.

Ainda que a viscosidade da polpa branqueada com ozônio por si mesma não indique a resistência da polpa, mudanças na viscosidade, como com polpas branqueadas convencionalmente, indicam o potencial de uma polpa mais ou menos resistente. Em outras palavras, a um mesmo nível de resistência da polpa, as polpas branqueadas com ozônio exibirão uma viscosidade mais baixa. Uma comparação de viscosidade da polpa ECF e TCF a uma resistência equivalente é mostrada na Tabela 3.

A fim de avaliar as seqüências de branqueamento para implementação comercial, é crítica a avaliação das resistências das polpas. Em numerosas seqüências de branqueamento TCF usando ozônio e peróxido nesta polpa de eucalipto, a resistência da polpa foi achada comparável à polpa branqueada baseada em cloro convencional produzida em laboratório e comercialmente. Dados de análise do beater são mostrados nas Tabelas 4 e 5. Os dados da Tabela 5 representam a média das polpas branqueadas TCF que foram achadas preenchendo os critérios alvo.

As figuras 1-5 mostram as propriedades das polpas TCF comparadas à seqüência baseada em cloro OZEoD. As polpas TCF exibem propriedades de resistência que são iguais ou dentro de 10% da referência.

Tabela 3: Propriedades de Resistência de Polpas de Eucalipto TCF

	ECF	TCF
Alvura, %ISO	90,8	90,8
Viscosidade, cm ³ /g	900	550
Viscosidade, cP	20	9
Número de cor post.	0,60	0,28

Tabela 4: Propriedades de Resistência de Polpa ECF

Rotações PFI	0	500	1300	3500	7200
°Schopper Riegler	21	25	30	40	55
CSF, ml	530	470	410	290	175
Tração, N.M./g	64,4	62,1	80,6	104,3	113,3
Alongamento, %	2,5	3,1	3,8	4,7	4,8
Estouro, kPa.m ² /g	2,2	3,3	4,8	7,4	9,2
Rasgo, nMm ² /g	8,4	11,2	12,9	12,7	11,6
Volume, cm ³ /g	1,91	1,78	1,63	1,47	1,34
Resistência ao ar, s/cm ³	2,0	4,5	9,1	35,4	123,4
Opacidade de impressão, %	79,7	78,7	77,4	74,5	70,7
Alvura, %ISO	90,5	89,4	89,1	88,2	87,6
Absorção de água	82	68	53	32	19

Tabela 5: Propriedades de Resistência de Polpa TCF

Rotações PFI	0	200	900	3000	5700
°Schopper Riegler	22	25	30	40	55
CSF, ml	510	470	410	290	175
Tração, N.M./g	45,2	53,2	67,5	93,8	105,5
Alongamento, %	2,6	3,2	3,8	4,7	5,1
Estouro, kPa.m ² /g	1,9	2,6	3,8	6,1	7,8
Rasgo, nMm ² /g	8,3	11,0	12,9	12,5	11,9
Volume, cm ³ /g	1,86	1,78	1,65	1,49	1,42
Resistência ao ar, s/cm ³	1,4	2,4	5,8	18,9	67,7
Opacidade de impressão, %	78,6	78,1	76,7	74,6	73,7
Alvura, %ISO	90,5	89,8	89,1	88,6	87,7
Absorção de água Klemm, mm/10 min	84	73	56	36	23

Figura 1: Tração vs Rasgo para Polpas ECF e TCF

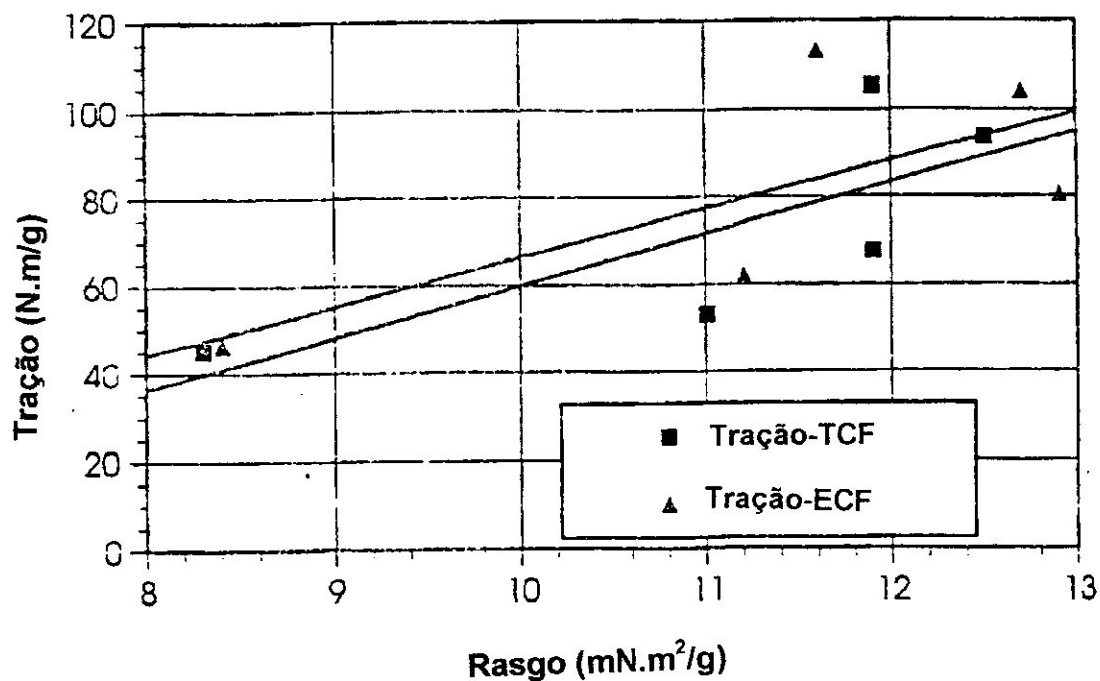


Figura 2: Tensão e Volume vs Refinação para Polpas ECF e TCF

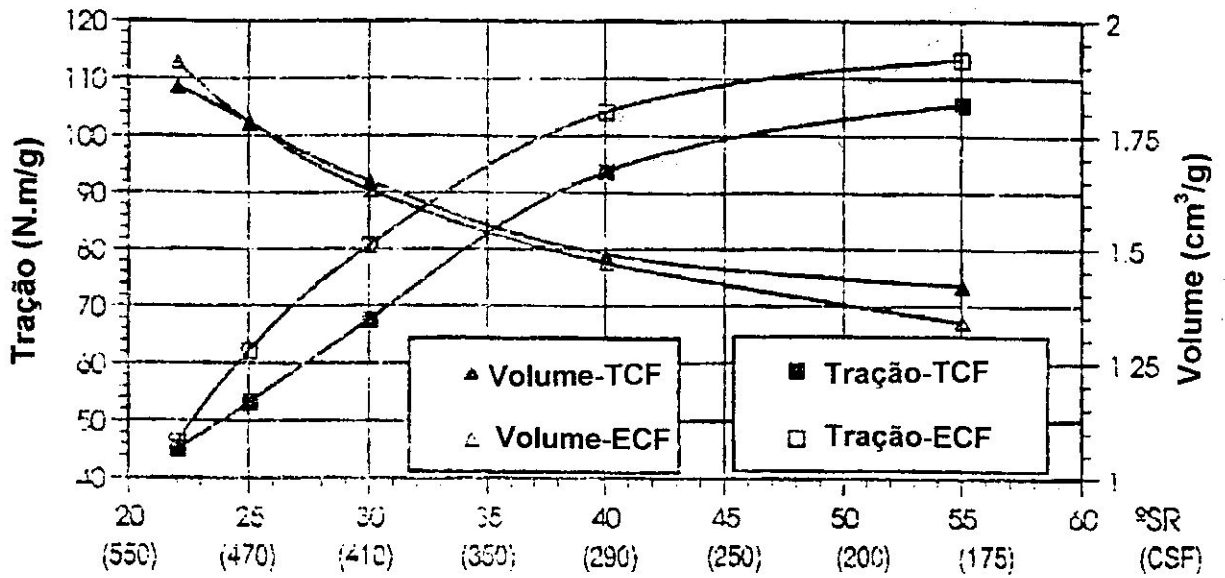


Figura 3: Rasgo e Opacidade vs Refinação para Polpas ECF e TCF

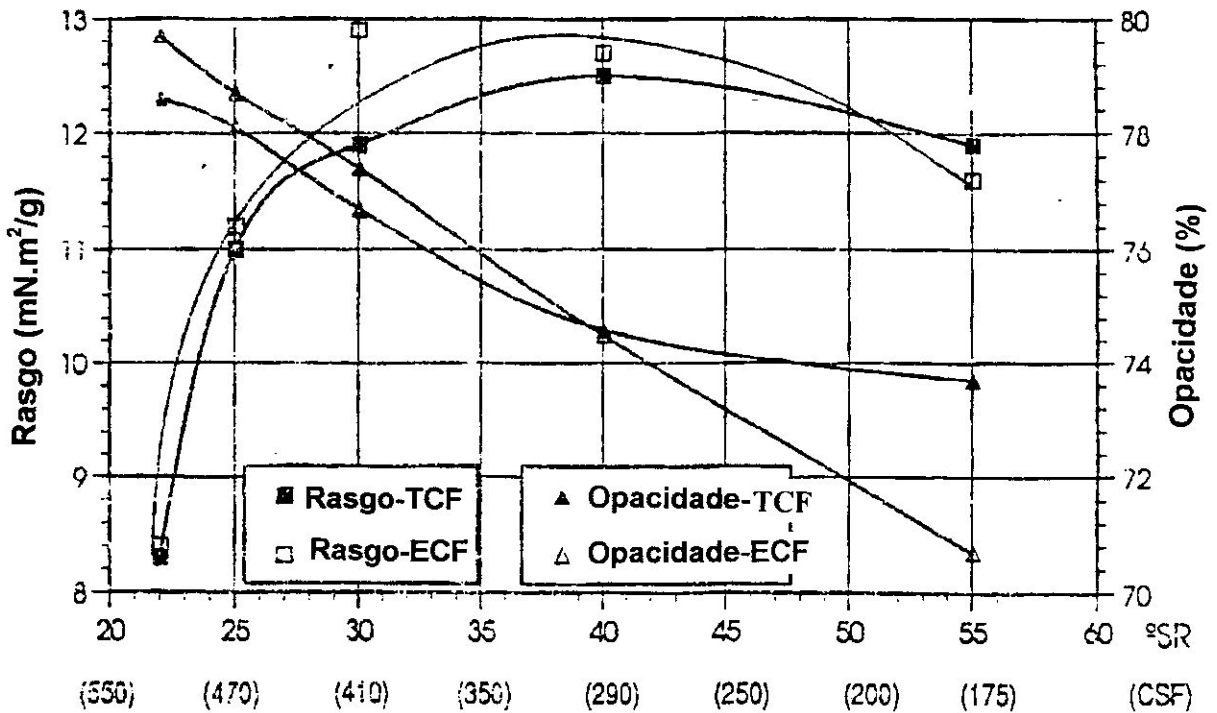


Figura 4: Estouro e Absorção de Água Klemm vs Refinação para Polpas ECF e TCF

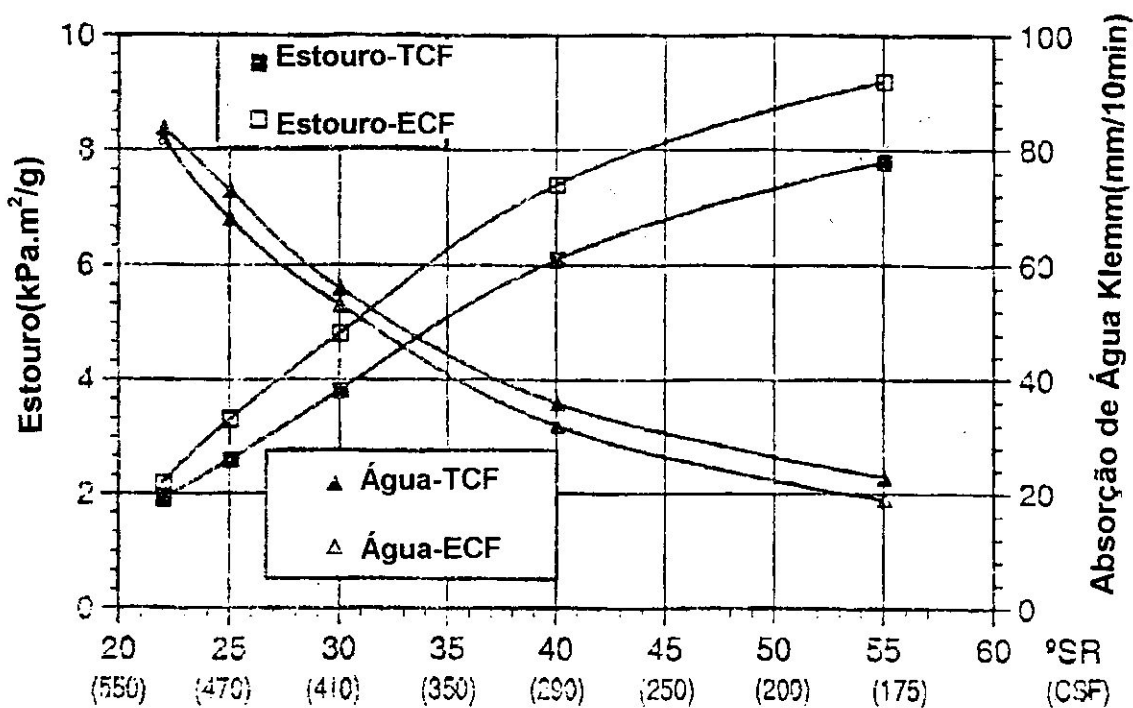
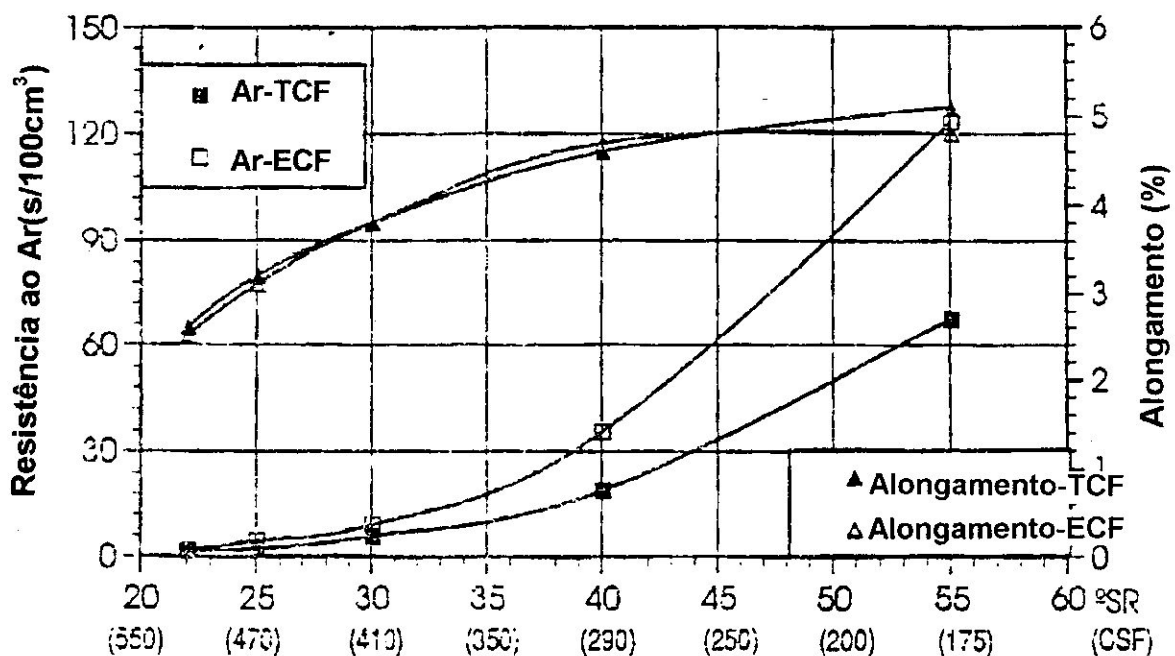


Figura 5: Resistência ao Ar e Alongamento vs Refinação para Polpas ECF e TCF



Integração ao Sistema

A seqüência OZEoZP pode ser implementada para a operação comercial usando seja estágios de alta ou de média consistência de ozônio e peróxido. Para fins deste estudo, nós assumimos uma planta de branqueamento operando a 1000 TMSA/D(ton. métricas secas ao ar por dia). A seleção final depende de uma análise econômica detalhada do capital e custo operacional para uma dada instalação.

Como é bem conhecido, o estágio de ozônio a média consistência é limitado pela quantidade de ozônio que pode ser contactado com a polpa devido à razão limitada de volume de gás para a polpa^(6,7). Ademais ele é mais sensível ao transporte (carry-over) de sólidos ao estágio que o de alta consistência.⁽⁸⁾ Como a aplicação de ozônio no e o transporte de sólidos ao segundo estágio é bastante baixo, o segundo estágio é considerado somente como um estágio de média consistência. Para esta avaliação, somente foi considerado o ozônio a alta consistência no primeiro estágio. A avaliação de alta ou média consistência de peróxido está além do escopo deste trabalho, portanto assume-se que para os fins desta análise, o estágio de peróxido é operado a média consistência.

A planta de branqueamento pode ser construída com ou sem lavagem da polpa entre os estágios de ozônio e de extração oxidativa. As escolhas tornam-se então as seguintes, onde "Zh" representa ozônio a alta consistência e "Zm" representa o ozônio a média consistência:

1. ZhEoZmP
2. (ZhEo)ZmP

A fim de avaliar o custo total de químicos do branqueamento para as várias opções, é necessário estimar o uso de álcali e de ácido, assim como o impacto do transporte de sólidos no sistema.

Uso de Ácido e Álcali

É difícil prever o uso de ácido ou de álcali na planta de branqueamento a partir das avaliações de laboratório e simulações de computador. Esta estimativa foi feita usando os dados de titulação em polpas produzidas comercialmente. Assumiu-se que os ácidos e álcalis contidos na massa de polpa a vários níveis de pH foram ideal e completamente dissociados. Isto permitiu estabelecer-se um caso base entre as opções a serem consideradas. Os dados foram então ajustados baseados em dados empíricos de operações anteriores de estágios de branqueamento comercial com ozônio, que como resultado líquido aumentou o consumo de ácido de aproximadamente 40-50%. Os resultados são como segue:

Tabela 6: Consumo de Ácido e Álcali

Seqüência	Ácido(H ₂ SO ₄) (kg/t)	Álcali(NaOH) kg/t
ZhEoZP	12,4	10,0
(ZhEo)ZP	19,4	11,4

O mais baixo uso de ácido e álcali foi conseguido com a seqüência ZhEoZP como esperado. Nota-se entretanto, que não existe uma grande diferença entre o uso de ácido ou álcali haja ou não lavagem entre os estágios Zh e Eo. Dados recentes com polpa similar de eucalipto não indicou diferença significativa na resposta de alvura, apesar de que foi necessário o uso de NaOH/t adicional para o estágio Eo quando não existe lavagem entre os estágios. Quantitativamente, a eliminação do lavador Zh resulta em um aumento do uso de ácido de 7 kg/t e um aumento do uso de álcali de 1,4 kg/t. Em uma fábrica de 1200 TMSA/D, com um custo de ácido de US\$ 50/t e um custo de álcali de US\$ 300/t, isto resulta em uma penalidade de custo operacional de menos de US\$ 350.000/ano. Somente esta economia não justifica a instalação do lavador Zh.

O uso de químicos de branqueamento para a seqüência OZEoP é mostrado na Tabela 7.

Impacto do Aumento de Sólidos

Onde as plantas TCF são projetadas para recuperar a maior parte ou todos os sólidos do branqueamento, é necessário purgar os metais do sistema para minimizar o uso de ozônio e peróxido na planta de branqueamento. Os íons de metais de transição são conhecidos por afetar dramaticamente a eficiência dos estágios de peróxido, e em menor extensão, o estágio de ozônio. Uma forte lavagem ácida é muito eficiente para remover íons de metais da polpa, e isto pode ser suplementado com quelantes se necessário em uma determinada instalação. Como um estágio de branqueamento com ozônio é otimizado a um pH de 2,0 a 3,0, uma lavagem ácida forte é inerente ao projeto de uma planta de branqueamento usando ozônio a alta consistência como primeiro estágio. Em muitos casos, isto elimina a necessidade de um estágio quelante (Q) subsequente para remover os metais antes do estágio de peróxido na planta de branqueamento. A fim de que os íons metálicos danosos não sejam reintroduzidos na planta de branqueamento a jusante da lavagem ácida, todos os fluxos de processo entrando na planta de branqueamento devem ser avaliados quanto a íons metálicos tais como manganês, cobre, ferro e cobalto.

Tabela 7: Uso de Químicos na Sequência O(ZEo)ZP

Químico de Branqueamento	Sub-Total (kg/TMSA)	Total (kg/TMSA)
Oxigênio		
Estágio O	16,0	
Estágio Eo	5,0	
Total		21,0
Ozônio		
Z1 para deslignificação	3,0	
Z1 para transporte de DQO	1,2	
Z2 para deslignificação	1,5	
Z2 para transporte de DQO	0,8	
Total		6,5
Ácido (H ₂ SO ₄)		12
Alcali (NaOH)		
Eo	11,4	
H ₂ O ₂	7,5	
Total		18,9
Peróxido (H ₂ O ₂)		15,0

A quantidade de licor que deve ser purgado do sistema para remover os íons metálicos danosos está na faixa de 1 a 3 metros cúbicos por tonelada de polpa. ⁽⁹⁾ O restante do filtrado é recirculado na recuperação. Nesta configuração, o nível de sólidos que entra no estágio ozônio aumenta devido a esta recirculação. Dados de simulação para as duas configurações resultam como segue:

Tabela 8: Aumento de Sólidos (kg de sólidos totais dissolvidos/TMSA)

Razão de purga (m ³ /TMSA)	0	1	2	3
ZhEoZP	24,6	18,5	14,6	12,0
(ZhEo)ZP	37,0	19,6	12,7	9,1

Desses dados, pode-se ver que o nível mais baixo de sólidos que entra no estágio ozônio é conseguido usando-se a sequência ZhEoZP. É notável, entretanto, que a diferença em aumento de sólidos é muito pequena quando se elimina o lavador Zh.

Dados de Patt, et. al., e outros sugerem que o incremento de uso de ozônio por kg de DQO está na faixa de 0,1 a 0,2 kg de ozônio/kgDQO.^(7,10) Para referência, o equivalente de DQO de 12,7 kg de sólidos totais dissolvidos/kgDQO é de aproximadamente 10 kgDQO/t. Isto é aproximadamente o equivalente de um adicional de 1,25 kg de ozônio/t, ou para 1200 TMSA/D, um adicional de 62,5 kg de ozônio/h. Um menor incremento de ozônio será necessário para o segundo estágio a média consistência.

Impacto do Balanço Térmico

A tendência do projeto de plantas de branqueamento no últimos 20 anos tem sido na direção de operar a mais altas temperaturas através da operação do branqueamento. Estágios convencionais de cloração eram tipicamente mais frios porque não era necessário aumentar a temperatura além da que ocorria devido ao ciclo normal de filtrado. Com o passar dos anos a temperatura típica das plantas de branqueamento continuaram a subir devido à temperaturas mais altas de entrada da polpa, e ao uso de quantidades maiores de filtrado recirculado na planta de branqueamento.

Como o filtrado é recirculado de volta do branqueamento para a recuperação, o nível de sólidos no filtrado aumenta em cada passo da lavagem, o mais baixo sendo no estágio final do branqueamento, e vai crescendo continuamente ao nível mais alto no primeiro estágio da lavagem de polpa marrom. Os níveis projetados de sólidos que entram no estágio ozônio a vários níveis de recirculação do filtrado tem sido descritos na última secção. O balanço térmico seguiria uma tendência idêntica, se não houvesse nenhum aquecimento ou resfriamento da polpa nos estágios de branqueamento. No caso de uma planta de branqueamento OZEoZP com recirculação completa para a recuperação menos 2m³/t, a temperatura do estágio ozônio subirá acima de 70 °C, assumindo o estágio Eo sendo operado a 70 °C.

Os dados publicados sobre o impacto quantitativo da temperatura no desempenho do estágio ozônio é inconsistente.^(2,10) Isto é devido provavelmente às variações do transporte de sólidos (DQO) ao estágio ozônio em vários relatos de resultados de laboratórios e plantas piloto. Entretanto, todas as referências indicam que há um impacto negativo na deslignificação e seletividade com um aumento de temperatura. Isto requer que o estágio de ozônio deve ser resfriado para atingir uma temperatura para ótimo desempenho do estágio ozônio. Apesar de que o desempenho melhora quando a temperatura é reduzida, o limite prático de temperatura de operação nas instalações comerciais é de 40-50°C

A energia necessária para o resfriamento da polpa devido à incorporação dos estágios ozônio na seqüência OZEoZP, assim como o vapor necessário para a operação dos outros estágios de branqueamento está mostrada nas Tabelas 9 (energia de resfriamento) e 10 (uso de vapor). A temperatura de operação do estágio ozônio é de 40 °C e todos os outros estágios são como mostrado nos parênteses na tabela de uso de vapor. A lavagem completamente contracorrente é praticada com um fator de diluição de 2,0 e uma razão de purga de ácido de 2 m³/t. Em adição à energia requerida para o resfriamento da polpa, a geração de gás de ozônio requer que os dielétricos do gerador de ozônio sejam resfriados para maximizar a eficiência da produção de ozônio. A energia necessária para o resfriamento dos geradores de ozônio a um consumo de 6,5 kgozônio/t é mostrada separadamente, mas é incluída no uso total de energia para a seqüência de branqueamento.

Tabela 9: Energia de Resfriamento Necessária

	OZEoZP	O(ZEo)ZP	ODEoD
Resfriamento Requerido(MJ/TMSA)			
Polpa	412,9	407,5	-
Estágio Z1	408,5	406,9	-
Estágio Z2	201,5	201,5	-
Geração de ozônio	1022,9	1015,9	0
Total			

O resfriamento requerido para operar a seqüência OZEoZP ou ODEoD é mostrada na Tabela 9. Não há necessidade de resfriamento para a seqüência convencional ODEoD, assim toda esta energia adicional é devida à incorporação dos estágios ozônio. Os estágios ozônio relativamente frios são colocados entre dois estágios quentes, assim a demanda de refrigeração para usar dois estágios ozônio é o dobro de quando usando um estágio ozônio, por exemplo, em uma seqüência OZEoP. A refrigeração necessária para a geração de ozônio é diretamente proporcional à carga de ozônio. Não há diferença significativa entre as seqüências OZEoZP e O(ZEo)ZP.

Dependendo das condições locais da fábrica, os custos de operação e de capital para incorporar o sistema de resfriamento para ambos a polpa e a geração de ozônio podem ser moderados ou substanciais. Isto é altamente variável e baseado nas condições climáticas e custo de energia elétrica adicional.

Tabela 10- Uso de Vapor

	OZEoZP	O(ZEo)ZP	ODEoD
Uso de vapor(kg/TMSA)			
Estágio oxigênio (95 °C)	170,3	153,3	117,4
Estágio D1(60 °C)	-	-	49,2
Estágio Eo(70 °C)	119,9	134,3	50,5
Estágio D2(70 °C)	-	-	160,6
Estágio P(70 °C)	95,5	95,5	-
Total(kg/TMSA)	385,7	383,1	377,7

O uso de vapor seja para a seqüência OZEoZP ou para ODEoD é muito semelhante. No estágio D1 da seqüência ODEoD, a polpa não é aquecida com vapor, mas a energia necessária para preaquecer a solução de dióxido e cloro é incluída para obter uma comparação apropriada do uso de energia total. Entretanto, isto seria normalmente efetuado pelo uso de um trocador de calor operado usando o efluente do estágio Eo. Neste caso, o vapor total necessário para a seqüência ODEoD seria de 305,0 kg vapor/t, ou aproximadamente 25-30% menos que a seqüência OZEoZP ou O(ZEo)ZP.

Impacto na recuperação

A implementação da deslignificação por oxigênio foi feita em muitas fábricas ao redor do mundo, e os sólidos dissolvidos liberados no estágio oxigênio e os sólidos inorgânicos adicionados ao estágio de oxigênio são recirculados para a recuperação. Praticando o branqueamento sem-cloro em uma seqüência ZEoZP após o estágio oxigênio, a quantidade de sólidos orgânicos recirculados é similar àquela de uma estágio oxigênio. A fração inorgânica, entretanto, é significativamente menor, porque os oxidantes principais (ozônio e peróxido) são convertidos à CO, CO₂ e H₂O e assim não se somam à carga inorgânica.

Quantitativamente, este impacto é sumarizado na Tabela 11.

Tabela 11: Impacto na Recuperação
Sólidos Dissolvidos (kg/TMSA)

	Orgânicos	Inorgânicos	Total
Gerado/Aplicado			
Oxigênio(O)	20,0	28,2	48,2
Ozônio(Z)	9,7	5,0	14,7
Extração(Eo)	9,6	4,0	13,6
Peróxido(P)	4,3	10,0	14,3
	43,6	47,2	90,8
Perdas			
Ao Efluente	10,5	10,4	20,9
Com a Polpa	0,9	2,6	3,5
À Recuperação	32,2	34,2	66,4
Purga de Pressado:	2 m ³ /TMSA		
Água ao Lavador P:	FD=2,0		
Água de Reposição no Lavador	2m ³ /TMSA		
O ₂ :			

O balanço entre o sódio e o enxofre em um sistema de licor de cozimento kraft é mantido em um nível de equilíbrio que é determinado pelas perdas e reposição (make-up). A implementação do branqueamento por ozônio, e recuperação do efluente do branqueamento no sistema de licor do cozimento impacta significativamente o balanço de sódio/enxofre. Como o estágio de branqueamento por ozônio é feito a um pH de 2-3, um ácido tal como o ácido sulfúrico é adicionado à polpa antes do reator de ozônio. Parte do efluente ácido gerado no estágio ozônio terá de ser purgado do sistema de forma que os íons metálicos dissolvidos possam ser removidos do sistema. Entretanto, a maioria do efluente ácido será usado como água de lavagem para o estágio precedente. Em outras palavras, a maioria do enxofre aplicado na polpa na forma de ácido sulfúrico será finalmente recuperado no sistema de licor. Ademais, a implementação de uma seqüência de branqueamento completamente livre de cloro tal como OZEoZP permitiria uma lavagem completa contracorrente da linha de fibras inteira com exceção da purga do efluente ácido. O hidróxido de sódio aplicado nos estágios E e P serão também introduzidos no sistema de licor.

Conseqüentemente, a situação de reposição de químicos será diretamente determinada pela quantidade de hidróxido de sódio e de ácido sulfúrico aplicado na planta de branqueamento em uma fábrica de polpa branqueada fechada.

Uma avaliação quantitativa do balanço de sódio/enxofre e inventário de licor branco foi determinada e publicada nos Procedimentos da Conferência de Branqueamento Livre-de-Cloro.⁽¹¹⁾ Usando esse modelo, pode ser estimada a situação futura de reposição de químicos a vários níveis de aplicação na planta de branqueamento.

A maior parte do transporte (carry-over) dos químicos à planta de branqueamento será recuperada no sistema de licor do cozimento desde que os lavadores do branqueamento sejam integrados no esquema de lavagem contracorrente na linha inteira de fibras. Os químicos transportados pela polpa branqueada na forma de líquido são os químicos contidos na polpa que sai do lavador do estágio P. A outra fonte de perdas significativa é o efluente ácido purgado do estágio ozônio que é uma das variáveis de operação avaliada. Fontes de entrada de sódio e enxofre ao sistema além dos químicos de reposição à recuperação e entrada de enxofre no forno de cal introduzido pelo combustível foram o ácido sulfúrico aplicado no estágio ozônio e hidróxido de sódio aplicado nos estágios de extração e peróxido na seqüência OZEoZP. O hidróxido de sódio requerido no estágio oxigênio foi suprido como licor branco oxidado, eliminando assim sua implicação no balanço sódio/enxofre. A reposição

ou remoção necessária de sódio ou enxofre no sistema de recuperação é determinada pelo balanço geral desses elementos.

O ajuste do inventário no ciclo de recuperação é mostrado na Tabela 12 quando 10 kgH₂SO₄ são usados na planta de branqueamento. Esta tabela descreve o impacto de ambos, o uso de álcali e a purga de efluentes, no balanço geral. Note que o balanço de sódio/enxofre é muito sensível à pequenas mudanças no uso de químicos de branqueamento assim como à razão de purga.

Tabela 12: Ajuste Necessário do Inventário
(a 1% de H₂SO₄ no estágio ozônio)

Reposição		Purga de Efluente Ácido(m ³ /t)			
		1,00	2,00	4,00	6,00
NaOH=1,0%	NaSO ₄	-4,86	0,25	2,90	5,62
H ₂ SO ₄ =1,0%	S	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaOH	1,10	2,21	3,14	3,96
NaOH=1,5%	NaSO ₄	-11,60	-1,98	2,93	4,40
H ₂ SO ₄ =1,0%	S	2,23	0,72	0,00	0,00
	NaOH	0,00	0,00	0,61	2,10
NaOH=2,0%	NaSO ₄	-20,47	-8,15	-0,44	4,40
H ₂ SO ₄ =1,0%	S	5,11	2,72	1,09	0,00
	NaOH	0,00	0,00	0,00	0,24
NaOH=2,5%	NaSO ₄	-29,35	-14,30	-4,90	1,50
H ₂ SO ₄ =1,0%	S	7,99	4,71	2,53	0,94
	NaOH	0,00	0,00	0,00	0,00

Para o caso da seqüência OZEoZP descrito, o uso de ácido é pouco acima de 1,0% (10 kg/t), e o uso de álcali está entre 1,5-2% (15-20 kg/t). De acordo com este balanço, com uma razão mínima de purga de 2 m³/t, será necessário remover ao redor de 6,7 kgNa₂SO₄/t enquanto adicionando ao redor de 2,3 kgS/t a fim de manter o balanço de sódio/enxofre no ciclo de recuperação. Um balanço mais apertado é conseguido com uma razão de purga de 4,2 m³/t, onde o enxofre terá que ser adicionado a uma razão de 1 kg/t.

Entretanto, é objetivo do projeto da planta minimizar a descarga de efluente da planta de branqueamento, assim uma razão de purga aumentada é indesejável. Em aditamento, o balanço de sódio/enxofre será difícil de se manter porque a sulfidez do licor se modificará muito significativamente com pequenas modificações do uso de álcali e ácido na planta de branqueamento. Com a integração de um sistema apertado, é possível que serão necessários programas de simulação em tempo real para controlar a sulfidez em uma fábrica livre de efluentes.

É desejável portanto, considerar a troca de alguma ou toda a necessidade de NaOH por licor branco oxidado. O uso de licor branco oxidado na deslignificação por oxigênio é agora feito como uma prática normal, e a possibilidade de usá-lo como a fonte de hidróxido de sódio no estágio de extração alcalina foi também proposta.⁽¹²⁾ Não há relato de efeito prejudicial à qualidade da polpa associado com o uso do licor branco oxidado na seqüência convencional de branqueamento.

A Tabela 13 mostra a composição teórica do licor branco oxidado quando um licor branco com 6,5 lbs Na₂O/ft³ de álcali ativo é oxidado a 90% de eficiência. De acordo com este exemplo, o uso de 1,0kg de NaOH na forma de licor branco oxidado é equivalente à entrada de 0,92 kg de Na e 0,15 kg de S no sistema. No caso de aplicação de 2,0% de NaOH (11,5 kgNa/t) e 1,0% de H₂SO₄ (0,32 kgS/t) ao sistema de OZEoZP, a quantidade de Na em excesso no sistema de licor será de 3,07 kg/t se for purgado 2 m³/t de efluente ácido. Portanto, a reposição de aproximadamente 25% do total requerido de NaOH para o estágio E como NaOH na forma de licor branco oxidado será suficiente para manter o balanço de Na no sistema de licor. O balanço de enxofre requer uma análise adicional

porque o enxofre introduzido no estágio E pode ser perdido na polpa final branqueada, o que não é tomado em consideração no programa de simulação.

Tabela 13: Composição de Licor Branco Oxidado

	Como Químico (lbs/cft)	Como Na(lbs/cft)	Como S(lbs/cft)
Na ₂ S	0,25	0,15	0,10
NaOH	7,00	4,03	0,00
Na ₂ CO ₃	3,33	1,45	0,00
Na ₂ SO ₄	0,49	0,16	0,11
Na ₂ S ₂ O ₃	2,23	0,65	0,90

O uso de licor branco oxidado como fonte de NaOH na seqüência completamente livre de cloro tal como OZEoZP pode apresentar alguns problemas potenciais que não ocorreram com seqüências convencionais. Uma possibilidade óbvia é a criação de emissão de TRS quando o efluente alcalino atinge o estágio ácido no esquema de lavagem contracorrente. Uma outra possibilidade é a perda de poder alvejador do peróxido de hidrogênio porque o tiosulfato de sódio que existe no licor branco oxidado reage com o peróxido de hidrogênio.

Estes problemas podem ser resolvidos pela adoção de um sistema de oxidação de licor branco que permita a oxidação completa dos compostos de enxofre e alguns sistemas comerciais estão agora em operação com 100% de redução do Na₂S₂O₃ para Na₂SO₄.

Uma outra possibilidade que pode ser mais crítica é a introdução de hidróxidos de metais no sistema de filtrado que atinge o engrossador pré-ozônio ácido ou o estágio alcalino de peróxido onde os íons metálicos serão danosos. Como os hidróxidos de metais existem no licor branco como sólidos suspensos, a filtração do licor branco oxidado pode ser necessária a fim de utilizá-lo na planta de branqueamento com ozônio/peróxido. Os resultados de remoção de íons metálicos do sistema de licor branco por filtração estão mostrados na Tabela 14. ⁽¹³⁾

Tabela 14-Eficiência de Remoção de Íons Metálicos na Filtração do Licor Branco

Íons Metálicos	Eficiência de Remoção
Cálcio	96%
Ferro	91%
Zinco	63%
Manganez	16%
Níquel	8%
Magnésio	7%
Cobalto	3,5%
Alumínio	0,9%
Cobre	2,6%
Cromo	0,4%

O resíduo de filtrado de licor branco compreende 0,84% de matéria orgânica, 5,07% de carbonatos (CO₂ queimado), 55,64% de sílica, 30,9% de íons metálicos analisados e 7,55% de outros íons (enxofre, etc.). A filtração de licor branco pode ser uma resposta parcial, mas considerando a natureza lodosa do hidróxido metálico e as condições severas do licor branco, isto pode ser uma tecnologia desafiante a ser investigada.

Um outro caminho possível para resolver o balanço de sódio/enxofre da fábrica seria a geração de NaOH e H₂SO₄ do Na₂SO₄ removido do licor. Sistemas deste tipo estão em diversos estágios de desenvolvimento de laboratório/planta piloto (Eletrólise por Membrana Bipolar) desenvolvido por Paleologou et. al. ⁽¹⁴⁾ assim como em sistemas comerciais iniciais associados com o reprocessamento

de Na_2SO_4 de geradores de dióxido de cloro. A separação na planta de sulfato em hidróxido de sódio e ácido sulfúrico é atrativa porque eles são os químicos de reposição esperados na futura fábrica de polpa branqueada livre de cloro. Por exemplo, no caso de 2% de NaOH e 1,0% de H_2SO_4 aplicados no sistema de OZEoZP, aproximadamente 8 kg/t de sulfato terá que ser removido do sistema de licor de acordo com a Tabela 10. A separação deste sulfato purgado resultaria em 4,4 kg/t de NaOH e 5,6 kg/t de H_2SO_4 assumindo uma estequiometria perfeita. Em outras palavras, ao redor de 2% de NaOH e 56% de H_2SO_4 requerido na planta de branqueamento podem ser obtidos do sulfato purgado.

Uso de Químicos de Branqueamento/Sumário de Custo

Esta avaliação tem fornecido um fundo para avaliar o custo de químicos de branqueamento de duas novas seqüências- uma ECF e uma TCF - ambas usando ozônio e peróxido como oxidantes principais, e compará-las à uma seqüência ECF convencional. As tabelas seguintes sumarizam os custos dos químicos de branqueamento. Apesar de não estar no escopo deste trabalho, há um impacto adicional sobre o vapor e energia quando comparando estas seqüências, particularmente porque é necessário operar os estágios de ozônio a baixas temperaturas.

Tabela 15- Uso de Químicos de Branqueamento/Custo para a Seqüência OZEoZP

	Químicos Aplicados (kg/TMSA)	Custos dos Químicos (US\$/kg)	Custo dos Químicos de Branq. (US\$/TMSA)
Oxigênio (O)	21,0	0,05	1,05
Hidróxido de Sódio (NaOH)	19,0	0,30	5,70
Ozônio (O ₃)	6,5	1,20	7,80
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	19,4	0,05	0,97
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	15,0	1,05	15,75
Total	-	-	\$31,75

Tabela 16: Uso de Químicos de Branqueamento/Custo para a Seqüência OZPD

	Químicos Aplicados (kg/TMSA)	Custos dos Químicos (US\$/kg)	Custo dos Químicos de Branq. (US\$/TMSA)
Oxigênio (O)	16,0	0,05	0,80
Hidróxido de Sódio (NaOH)	7,5	0,30	2,25
Ozônio (O ₃)	5,2	1,20	6,24
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	19,4	0,05	0,97
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	12,0	1,05	12,60
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	5,0	1,00	5,00
Total	-	-	\$27,86

Tabela 17- Uso de Químicos de Branqueamento/Custo para a Seqüência ODEoD

	Químicos Aplicados (kg/TMSA)	Custos dos Químicos (US\$/kg)	Custo dos Químicos de Branq. (US\$/TMSA)
Oxigênio (O)	19,0	0,05	0,95
Hidróxido de Sódio (NaOH)	17,0	0,30	5,10
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	15,4	1,00	15,4
Total	-	-	\$21,45

Notas sobre as Tabelas 15, 16 e 17

1. O custo dos produtos químicos de branqueamento não inclui os custos de capital.
2. O custo do licor branco oxidado não foi incluído por ser o mesmo para todas as seqüências avaliadas.

O custo mais baixo para branquear esta polpa é o uso da seqüência de referência ODEoD, baseada sobre os custos típicos de químicos mostrados. A fim de oferecer polpa TCF para o mercado, é necessário aceitar um aumento de custos dos químicos de branqueamento. Com o uso de pequena quantidade de dióxido de cloro e operando a seqüência OZPD, pode-se realizar uma economia de aproximadamente US\$ 3,50/TMSA.

Conclusões

1. A seqüência OZEoZP é capaz de produzir polpa a partir de eucalipto brasileiro a uma alvura de 90+%ISO (alvura 88+%ISO) que tenha sido cozida e um número kappa de 12 ou menos em um processo de deslignificação estendida.
2. A resistência da polpa TCF produzida é comparável à polpa ECF convencional produzida em uma seqüência ODEoD, sendo igual ou dentro de 10%, mesmo que a viscosidade seja substancialmente mais baixa.
3. A seqüência OZPD é uma seqüência atrativa para a produção de polpas ECF para aquelas fábricas que tem capacidade disponível para a produção de dióxido de cloro e que não tenham a rigorosa exigência do não uso de compostos clorados no branqueamento.
4. A integração do sistema de branqueamento com ozônio em uma planta completamente livre de cloro permitirá uma quase completa lavagem contracorrente para a linha de fibra inteira. Entretanto, ela pode necessitar a remoção do excesso de sulfato do sistema de licor dependendo do nível de aplicação de químicos e do volume de purga de ácido na planta de branqueamento.
5. O controle da sulfidez e do inventário de licor branco pode necessitar o uso de simuladores dinâmicos para predizer efeitos devidos à mudanças de uso de NaOH e H₂SO₄ em uma seqüência OZEoZP.
6. A separação do sulfato em hidróxido de sódio e ácido sulfúrico pode ser procurada a fim de manter um balanço geral de sódio e enxofre no sistema de licor.
7. É atrativo o uso de licor branco oxidado para os estágios de extração e peróxido para manter o balanço de sódio/enxofre, e a filtração do licor branco para permitir isto é uma escolha natural para esta melhoria.

Experimental

Amostra de Polpa:

A amostra de polpa foi preparada de cavacos de eucalipto da fábrica da Riocell S.A. em Guaíba, RS, Brasil, em laboratório, por meio de deslignificação estendida em cozinhador descontínuo. A polpa não branqueada tinha um kappa de 11,6 e uma viscosidade de 44,1 (TAPPI T-230) Estágio Oxigênio (O)

Reator , 12% de consistência seco absoluto, 60 minutos, 90 °C, 0,1% Mg sobre a polpa, 1,6% NaOH sobre polpa seco absoluto, 100psig.

Estágio Ozônio (Z)

Reator de parafuso, polpa acidulada para pH=2.0 e prensada à 40% de consistência, afogada (fluffed) e contactada para o tempo de retenção requerido para consumir a carga desejada de ozônio sobre a polpa seca absoluta, pH final=2,5.

Estágio de Extração Oxidativa

Reator , 12% de consistência seco absoluto, 60 minutos total (com os primeiros 10 minutos a 100 psig), pH final=12,2

Estágio Peróxido

Sacos de polietileno imersos em banho de água para manter a temperatura constante, 12% de consistência seco absoluto, 70 °C, 180 minutos.

FAS (Ácido sulfônico)

Sacos de polietileno imersos em banho de água para manter a temperatura constante, 12% de consistência seco absoluto, 70 °C, 90 minutos.

Estágio de Dióxido de Cloro

Sacos de polietileno imersos em banho de água para manter a temperatura constante, 12% de consistência seco absoluto, 70 °C, 180 minutos.

Agradecimentos

À Beloit Corporation, Dalton, MA, pela preparação da amostra de polpa pelo processo RDH a partir de cavacos de madeira de eucalipto brasileiro.

À Universidade da Carolina do Norte, pelo hábil trabalho de branqueamento da polpa de eucalipto brasileiro.

Referências

- 1-Liebergott,N., "Guia do Branqueamento por Ozônio na Cena Global". Procedimentos da Conferência de Branqueamento Livre de Cloro, 1992, Publicações Miller Freeman.
- 2-Gottlieb et.al., "Experiência de Fábrica no Branqueamento de Alta Consistência de Polpas de Pinho do Sul", Procedimentos da Conferência de Polpeamento de 1993, Editora TAPPI.
- 3-Shackford,L.D., "Implementação Comercial da Tecnologia de Branqueamento por Ozônio", Procedimentos da Conferência de Branqueamento Livre de Cloro, 1992, Publicações Miller Freeman.
- 4-Colodette,J.L. et. al., "Melhorando o Desempenho do Estágio Z no Branqueamento TCF", Procedimentos da Conferência de Branqueamento Livre de Cloro, 1993, Publicações Miller Freeman.
- 5-Godsey,M.P., e Pearce,E.M., "Propriedades Físico-Químicas das Polpas Kraft Oxidadas por Ozônio", Simpósio de Deslignificação por Oxigênio,1984, Editora TAPPI.
- 6-Peter,W., "Primeira Experiência com Branqueamento por Ozônio em Escala Industrial", Procedimentos da Conferência de Branqueamento Livre de Cloro, 1993, Publicações Miller Freeman.

- 7-Funk, E. et. al., "Experiência Piloto com Ozônio em E. B. Eddy em Espanola". Procedimentos da Conferência de Branqueamento Livre de Cloro, 1993, Publicações Miller Freeman.
- 8-Patt,R. et. al., "Direções e Tendências na Implementação de Branqueamento por Ozônio", Procedimentos do Workshop em Tecnologia de Polpcamento Emergente e Branqueamento Livre de Cloro, Universidade da Carolina do Norte ,1993.
- 9-Schleinkofer,R.W., "Revisão de um Processo Livre de Cloro", Procedimentos do Seminário de Branqueamento Oxidativo de 1981, Editora TAPPI.
- 10-Sixta,H et. al., "Branqueamento por Ozônio:Tecnologia de Média Consistência e Experiência Industrial", Procedimentos do Workshop em Tecnologia de Polpcamento Emergente e Branqueamento Livre de Cloro, Universidade da Carolina do Norte ,1993.
- 11-Shackford,L.D., e Minami,S., "Impacto do Branqueamento por Ozônio e Branqueamento Livre de Cloro na Balanço Sódio/Enxofre da Fábrica", Procedimentos da Conferência de Branqueamento Livre de Cloro, 1993, Publicações Miller Freeman.
- 12-Ayala,V., "Avaliação do Licor Branco Oxidado como Fonte de Álcali", Simpósio de Deslignificação por Oxigênio de 1990, Editora TAPPI.
- 13-Foelkel, C., "Branqueamento Livre de Cloro-Posição Corrente e Tendências Futuras", Procedimentos da Conferência de Branqueamento Livre de Cloro, 1993, Publicações Miller Freeman.
- 14-Paleolougu, M., et.al., "Solução ao Desbalanço de Cloro/Cáustico", Eletrólise por Membrana Bipolar, JPPS 8(4):138 (1992).

Este trabalho foi traduzido por Jayme Nery