

BRANQUEAMENTO DE POLPA DE EUCALIPTO COM SEQUÊNCIAS CURTAS

Bleaching eucalyptus pulps with short sequences

Flaviana R. Milagres¹, Marcos S. Rabelo²,
Fernando J. B. Gomes¹, Jorge L. Colodette³

¹Undergraduate Student, ²Doctorate Student; ³Full Professor. Forestry Engineering Department, Federal University of Viçosa. 36570-000 - Viçosa - MG – Brazil. flavianamilagres@yahoo.com.br

ABSTRACT

Due to its high content of hexenuronic acids eucalyptus kraft pulps are quite easy to bleach. Therefore, efforts have been made attempting to decrease the number of stages in the bleach plant in order to minimize capital costs. This study focused on the evaluation of short ECF (Elemental Chlorine Free) and TCF (Totally Chlorine Free) sequences for bleaching oxygen delignified eucalyptus kraft pulp to 90% ISO brightness, including P_{M₀}DP, P_{M₀}D/P, P_{M₀}D(PO), D(EPO)DP (ref.), P_{M₀}Q(PO) and XP_{M₀}Q(PO). Less usual pulp treatments such as molybdenum catalyzed acid peroxide (P_{M₀}) and xylanase (X) bleaching stages were used. Among the ECF alternatives, the two-stage P_{M₀}D/P sequence proved cost-effective and improved effluent quality in relation to the traditional D(EPO)DP sequence. However, a four stage sequence XP_{M₀}Q(PO) was required to achieve full brightness using the TCF technology. This sequence was not cost-effective although it produced pulp of acceptable viscosity.

Keywords: ECF, TCF, bleaching, eucalyptus, xylanase, acid-catalyzed peroxide bleaching.

RESUMO

Devido ao alto conteúdo de ácidos hexenurônicos a polpa kraft de eucalipto é fácil de branquear. Por isso, esforços têm sido feitos visando diminuir o número de estágios da planta de branqueamento, para reduzir custos de capital. Este estudo teve como objetivo a avaliação de seqüências curtas ECF (Elemental Chlorine Free) e TCF (Totally Chlorine Free) tais como P_{M₀}DP, P_{M₀}D/P, P_{M₀}D(PO), D(EPO)DP (ref.), P_{M₀}Q(PO) e XP_{M₀}Q(PO), para o de branqueamento de polpa kraft de eucalipto até 90 % ISO de alvura. Foram utilizados tratamentos menos usuais tais como peróxido ácido catalisado com molibdênio (P_{M₀}) e xilanase (X). Entre as seqüências alternativas ECF, a seqüência de dois estágios P_{M₀}D/P mostrou se economicamente viável e produziu efluente de qualidade superior ao da seqüência tradicional D(EPO)DP. Porém uma seqüência de quatro estágios, XP_{M₀}Q(PO), foi necessária para alcançar a alvura

desejada, utilizando-se a tecnologia TCF. Esta seqüência não foi economicamente viável, embora tenha produzido uma polpa de viscosidade aceitável.

Palavras chaves: TCF, ECF, branqueamento, eucalipto, xilanase, peróxido ácido catalisado.

INTRODUÇÃO

Com a tecnologia hoje existente, a instalação de uma planta moderna de cinco estágios (incluindo etapa de oxigênio) para branqueamento de celulose kraft de eucalipto de grande porte (~3000 tpd) requer investimentos da ordem de 40-50 milhões de dólares. Esse elevado investimento tem despertado grande interesse nos meios empresariais e científicos em busca de alternativas para simplificar o processo. Uma das alternativas para minimizar investimento de capital é através da utilização de seqüências curtas, com menor número de estágios de branqueamento. Cada estágio de branqueamento instalado custa cerca de 10 milhões de dólares.

Sabe-se que grande parte dos reagentes químicos aplicados no branqueamento de polpa visa remover o número kappa residual da polpa, que no caso do eucalipto, é composto, basicamente, de lignina modificada e de ácidos hexenourônicos (COSTA, 2001). Tem sido demonstrado que o valor de número kappa medido na saída do digestor é representado por vários componentes da polpa potencialmente oxidáveis pelo KMnO₄ e depende da origem da polpa (COSTA, 2001; LI e GELLERSTEDT, 1998). A experiência prática industrial no Brasil demonstra que o número kappa da polpa de eucalipto, que entra na operação de branqueamento, após cozimento e pré-deslignificação com oxigênio, varia na faixa de 9 a 11.

A minimização do kappa da celulose que entra no branqueamento e / ou aumento da branqueabilidade da polpa podem ser conseguidos pela redução do número kappa no digestor ou pela redução do número kappa entre o digestor e o branqueamento. A redução do número kappa no digestor apresenta limitações, pois resulta em significativa perda de rendimento. A redução do número kappa entre o digestor e o branqueamento pode ser conseguida por várias técnicas, sendo boas alternativas o tratamento da polpa com enzimas xilanases (X), SACON, (1993), e com peróxido ácido catalisado por molibdênio (P_{M₀}). HÄMÄLÄINEN et al. (2003) e RABELO, (2006), mostraram que o estágio P_{M₀} pode economizar até 15 kg/t de ClO₂, expressa como cloro ativo

A minimização do kappa de polpa kraft de eucalipto entre o digestor e branqueamento, pelo uso dos estágios P_{M₀} e X, seguida de branqueamento com seqüências curtas ECF e TCF constituiu o principal objetivo desta investigação.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizados branqueamentos laboratoriais com polpas kraft industriais de eucalipto pré-deslignificadas com oxigênio (Tabela 1).

Tabela 1 – Caracterização das polpas de eucalipto, pré-deslignificadas com oxigênio, utilizadas nos branqueamentos ECF (Elemental chlorine-free) e TCF (Totally chlorine-free):

Parâmetros analisados	ECF	TCF
Número kappa	13,0	11,3
Viscosidade (cP)	39,0	30,5
Alvura (% ISO)	46,6	49,0
Ácidos hexenurônicos (mmol/kg)	57,5	57,5

Foram avaliadas três seqüências ECF: P_{Mo}DP, P_{Mo}D/P e P_{Mo}D(PO). No primeiro caso (seqüência ECF-1), a polpa tratada com oxigênio convencional recebeu o tratamento de peróxido ácido catalisado com molibdênio na torre de alta consistência de polpa pré-branqueada (já existente em qualquer fábrica - não considerado um estágio), que foi seguido de um estágio com dióxido de cloro e de outro com peróxido de hidrogênio atmosférico, com lavagem entre eles. No segundo caso (seqüência ECF-2) foi omitida lavagem entre os estágios com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio. No terceiro caso (seqüência ECF *light*) foi realizado, primeiramente, um estágio com dióxido de cloro, sendo que a carga aplicada neste estágio foi de 10,0 kg ClO₂ como cloro ativo/t a.s. polpa no máximo, e posteriormente um estágio com peróxido pressurizado, havendo lavagem entre os estágios.

Foram avaliadas duas seqüências TCF: XP_{Mo}Q(PO) e P_{Mo}Q(PO). No tratamento XP_{Mo}Q(PO), “X”, representa tratamento com enzima; “P_{Mo}”, tratamento ácido com peróxido de hidrogênio catalisado com molibdênio; “Q”, tratamento com quelante DTPA; e “(PO)”, representa tratamento com peróxido de hidrogênio pressurizado. A seqüência P_{Mo}Q(PO) foi realizada similarmente a anterior exceto que o estágio X foi omitido.

Após cada estágio de branqueamento foram avaliados parâmetros tais como: número kappa (exceto estágios D), viscosidade, ácidos hexenourônicos, alvura e reversão de alvura, que foram medidos conforme procedimentos descritos na Tabela 3. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 3 – Procedimentos

Parâmetro	Procedimento
Número kappa	TAPPI um 245
Viscosidade	TAPPI T230 om 82
Alvura	TAPPI T525 om 86

Reversão de alvura	Tappi UM 200 → (4 h, 105 ± 3 °C, 0% UR, após condicionamento 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), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725

Condições do Branqueamento e etapas de otimizações

As condições gerais de branqueamento utilizadas em cada estágio estão apresentadas na Tabela 4. Todas as etapas do branqueamento foram realizadas em duplicata.

Tabela 4 - Condições gerais de branqueamento

Variáveis	P _{Mo}	X	Q	D	EPO	D	P	(PO)
Tempo, min	240	60	60	30	15+45	180	120	60-120
Temperatura, °C	75	60	60	60	80	70	95	105
Pressão, atm	---	---	---	---	2+0	---	---	5
Consistência, %	11	10	10	10	10	10	10	10
pH final	3,5	7,0	7,0	2,5-3	11	3,8	10,5	10,5
Reagentes de Branqueamento, kg/tsa								
ClO ₂ , como cloro ativo	---	---	---	FK=0,2	---	15	---	---
H ₂ O ₂	10	---	---	---	3	---	4-12	15-50
Mo	0,1	---	---	---	---	---	---	---
Xilanase	---	0,22	---	---	---	---	---	---
DTPA	---	---	2	---	---	---	---	---
NaOH	---	---	---	---	10	2,5-6,0	8-11	10
H ₂ SO ₄	3,5-6,0	---	---	2	---	---	---	---
O ₂	---	---	---	---	4	---	---	8,0
MgSO ₄ .7H ₂ O	---	---	---	---	---	---	3,0	3,0

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Branqueamento ECF Referência: Seqüência D(EPO)DP

A seqüência D(EPO)DP é a mais utilizada para o branqueamento de polpa de eucalipto na atualidade e, por isso, foi utilizada como seqüência referência. Os resultados obtidos com esta seqüência estão mostrados na Figura 1.

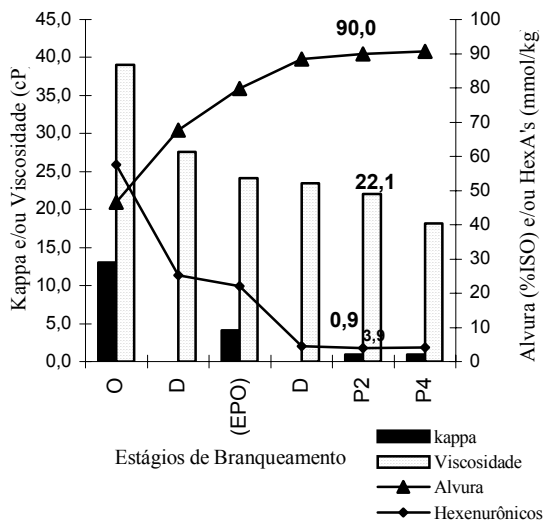


Figura 1 – Resultados do branqueamento pela sequência referencial. P2 e P4 representam estágios P com 2 e 4 kg de H₂O₂/tas, respectivamente.

Branqueamento ECF e TCF com Sequências Curtas

Dentre as seqüências ECF - P_{M0}D/P, P_{M0}DP e P_{M0}D(PO) e TCF - XP_{M0}Q(PO) e P_{M0}Q(PO), avaliadas, as únicas que resultaram em polpa branqueada de alvura 90% ISO, foram as seqüências P_{M0}D/P, P_{M0}DP e XP_{M0}Q(PO). As Figuras 2, 3 e 4 mostram os resultados alcançados com essas três seqüências, respectivamente. A seqüência P_{M0}D/P (Figura 2) atingiu a alvura de 89,9% ISO com as dosagens de 20 kg/tas de ClO₂ no estágio D e 15 kg/tas de H₂O₂ no estágio P. Por outro lado, a seqüência P_{M0}DP (Figura 3) alcançou alvura de 90,3% ISO com estas mesmas dosagens, indicando não haver necessidade de lavar a polpa entre os estágios D e P. Por outro lado, a seqüência TCF XP_{M0}Q(PO) demandou 10 kg/t de H₂O₂ no estágio P_{M0} e 50 kg/t de H₂O₂ no estágio (PO) para alcançar alvura de 90,4% ISO (Figura 4). Não foi possível alcançar a alvura de 90% ISO com a seqüência P_{M0}Q(PO), como destacado na Figura 5, onde não foi utilizada o estágio de xilanase (X).

Todas as seqüências alternativas, ECF ou TCF, produziram polpas branqueadas de viscosidade inferiores à da seqüência referencial que foi de 22,1 cP, sendo mais baixa a viscosidade da polpa TCF XP_{M0}Q(PO) com 10,0 cP, que demandou carga muito elevada (50 kg/tas) de peróxido de hidrogênio no estágio (PO). As maiores perdas de viscosidade ocorreram nos estágios Do (primeiro estágio com dióxido de cloro) e (EPO) da seqüência referencial e nos estágios P e (PO) das seqüências alternativas.

As seqüências ECF alternativas produziram polpa branqueada contendo menores teores de HexA's que a seqüência referencial (3,9 mmol/kg), fato explicado pela presença de estágios P_{M0} e D nestas seqüências. O

estágio P_{M0} tem sido considerado muito efetivo para degradar os HexA's (HÄMÄLÄINEN et al. (2003), RABELO, (2006). No caso da seqüência TCF, observou-se o maior residual de HexA's (17,2 mmol/kg) na polpa branqueada, embora ela continha o estágio P_{M0}. Esse resultado se explica pela ausência do estágio D. Note que os estágios X e (PO) não são efetivos para remover os HexA's. Como mostrado na Figura 4, a grande queda no teor de HexA's durante o branqueamento TCF com a seqüência XP_{M0}Q(PO) ocorreu no estágio P_{M0}. Pequena remoção de HexA's foi também observada no estágio X, o que pode ser explicado pela extração de xilanas nesta etapa. Durante a polpação kraft ocorre precipitação de pequenas cadeias de xilanas na superfície das fibras, e a xilanase tem como função hidrolisá-las, eliminando assim esta barreira física e facilitando a penetração dos reagentes de branqueamento nos estágios subsequentes, RONCERO (2005).

Os valores finais de número kappa das polpas branqueadas foram da ordem de 0,8 a 1,9 sendo o valor mais alto para a polpa TCF. Não houve boa correlação entre os teores de HexA's e de lignina residuais, indicando diferenças entre as seqüências no que tange a remoção de lignina. O estágio P_{M0} foi efetivo para a remoção de número kappa, demonstrando o caráter eletrofílico desse estágio.

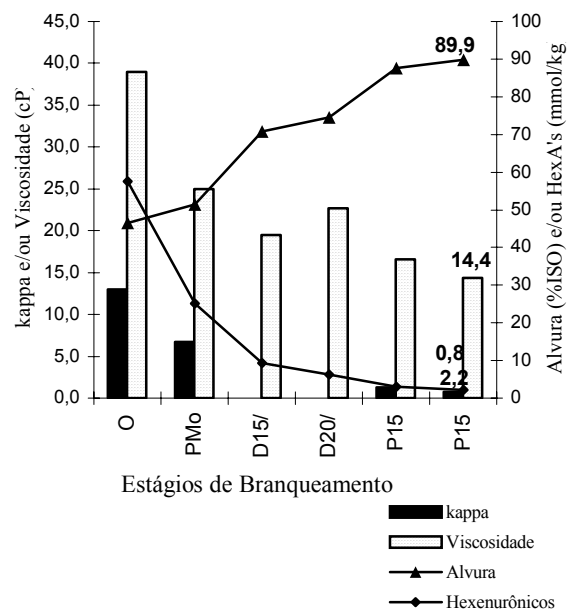


Figura 2 - Resultados do branqueamento pela seqüência P_{M0}D/P. D15 e D20 representam estágios de dióxidação com 15 e 20 kg/tas de ClO₂, respectivamente. P15 representa estágio de peroxidação com 15 kg/tas de H₂O₂.

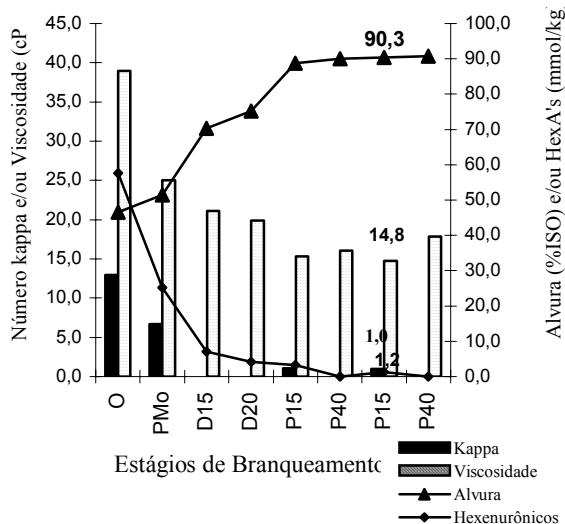


Figura 3 – Resultados do branqueamento pela seqüência P_{M0}DP. D₁₅ e D₂₀ representam estágios de dioxidação com 15 e 20 kg/tas de ClO₂, respectivamente. P₁₅ e P₄₀ representam estágios de peroxidação com 15 e 40 kg/tas de H₂O₂, respectivamente.

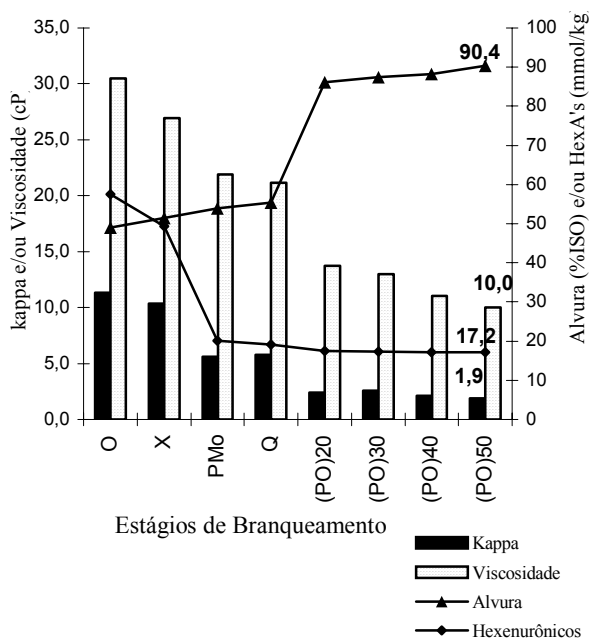


Figura 4 - Resultados do branqueamento pela seqüência XP_{M0}Q(PO). (PO)20, (PO)30, (PO)40, (PO)50 representam estágios de peroxidação com 20, 30, 40 e 50 kg/tas de H₂O₂, respectivamente.

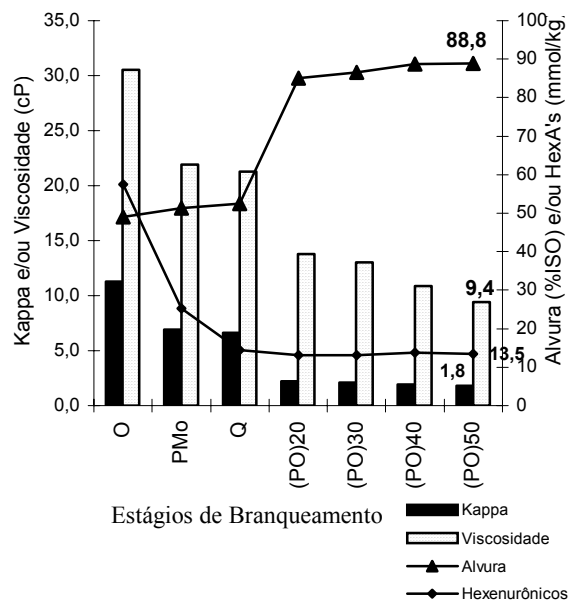


Figura 5 - Resultados do branqueamento pela seqüência P_{M0}Q(PO). (PO)20, (PO)30, (PO)40, (PO)50 representam estágios de peroxidação com 20, 30, 40 e 50 kg/tas de H₂O₂, respectivamente.

Reversão de alvura das Polpas Branqueadas

Em geral, a reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências alternativas foram superiores à da seqüência referência, porém os valores obtidos foram aceitáveis, da ordem de 1,8-2,0% ISO de perda de acordo com o método Tappi UM200 (Tabela 7). A reversão não se correlacionou bem com os valores de kappa e HexA's da polpa branqueada.

Custos de Reagentes de Branqueamento

As seqüências alternativas mostraram-se mais caras que a seqüência referência (Tabela 7), porém destaca-se a seqüência P_{M0}D/P que custou 35% a mais que a referência, mas vantajosamente, possui apenas dois estágios completos de branqueamento, além de demandar menor quantidade de cloro ativo total (20 kg/tas). A seqüência referência possui quatro estágios, e consumiu um total de 41 kg/tas de cloro ativo. Além disso, o estágio P_{M0} pode ser efetuado na torre de estocagem da fábrica, o que reduziria esta seqüência à apenas um estágio completo.

Tabela 7 – Consumo e custo relativo de reagentes, viscosidades finais, alvura final e reversão de alvura das varias seqüências de branqueamento

Seqüência	Cloro Ativo total, kg/tas	Custo Relativo de reagentes	Viscosidade, dm ³ /kg	Alvura, % ISO	Reversão, % ISO
D(EPO)DP ₂	41,0	100	956,8	90,0	1,0
XP _{M₀} Q(PO)	-	210,2	629,8	90,4	1,8
P _{M₀} D ₂₀ P ₁₅	20,0	133,6	791,3	90,3	2,0
P _{M₀} D ₂₀ /P ₁₅	20,0	135,3	778,9	89,9	1,8

Caracterização dos Efluentes

Em relação à seqüência de branqueamento referência, as seqüências alternativas produziram efluentes com menores teores de AOX, porém as cargas orgânicas medidas pelos valores de DQO e TOC foram maiores para estas seqüências, exceto no caso da seqüência P_{M₀}D/P. De fato a seqüência P_{M₀}D/P destacou-se por produzir o efluente de mais baixa cor, DQO, TOC e AOX que a referência.

Tabela 8 – Valores de cor, da demanda química de oxigênio (DQO), do teor de carbono orgânico total (TOC) e o conteúdo de orgânicos halogenados totais (AOX) dos efluentes das seqüências de branqueamento.

Seqüência	COR	DQO	TOC	AOX
D(EPO)DP ₂	14.0	39.7	21.7	1.5
XP _{M₀} Q(PO)	15.2	58.5	45.1	-
P _{M₀} D ₂₀ P ₁₅	14.7	46.1	20.8	0.7
P _{M₀} D ₂₀ /P ₁₅	8.6	39.3	17.5	0.6

CONCLUSÕES

Concluiu se que a seqüência curta P_{M₀}D/P produz polpa branqueada de qualidade similar a da seqüência D(EPO)DP, com as vantagens de gerar efluente de menor carga orgânica, AOX e cor. Além disso, é uma seqüência de apenas dois estágios, sendo um destes incompleto, já que o estágio P_{M₀} pode ser efetuado na torre de estocagem. Como desvantagem, esta seqüência apresenta custo de reagentes químicos 35% mais elevado que a referência, sendo que esse custo seria, provavelmente, contrabalançado pelos menores custos de vapor, energia elétrica e manutenção, por se tratar de seqüência curta.

Apesar da seqüência TCF, XP_{M₀}Q(PO), não ter sido economicamente competitiva em relação as demais, ficou comprovado que o estágio enzimático (X) utilizado na seqüência TCF aumentou a alvura e a qualidade da polpa, diminuindo a carga de peróxido de

hidrogênio necessária para se alcançar a alvura de 90 % ISO.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro oferecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Votorantim Celulose e Papel S/A.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHAKAR, F.S.; ALLISON, L.A.; RAGAUSKAS, A.J.; McDONOUGH, T.J.; SEZGI, U. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. **Tappi Journal**, v.83, n.11, p:62, 2000.
2. HÄMÄLÄINEN H.; PARÉN, A.; JÄKÄRA, J.; FANT, T. Mill-scale application of a molybdate-activated peroxide delignification process in ECF and TCF production of softwood and hardwood kraft pulps. IN: 12TH International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, **Proceedings...** Madison-Wisconsin - USA, 2003, p. 81-84.
3. LI, J., GELLERSTEDT, G.: On the structural significance of kappa number measurement. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.13,n.2, p.153-158, 1998.
4. RABELO, M. S. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 2006. 242 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- MG.
5. RONCERO, M. B. et al. TCF bleaching of wheat straw pulp using ozone and xylanase. Part A: paper quality assessment. **Bioresource Technology** 87 (2003) 305-314.
6. RONCERO, M. B. et al. The effect of xylanase on lignocellulosic components during the bleaching of wood pulps. **Bioresource Technology** 96 (2005) 21-31.
7. SACON, V. M.; YANG, J. L. Branqueamento de Celulose de Eucalipto com Seqüências Contendo Oxigênio, Xilanase, Ozônio e Peróxido. In: **Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP**, 26; 1993, São Paulo, SP – Brasil, 1993, p.14.