

BRANQUEAMENTO ECF – LIGHT DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO, COM APLICAÇÃO DO ESTÁGIO DE PERÓXIDO ÁCIDO CATALISADO POR MOLIBDÊNIO

Marcos Sousa Rabelo^{1*}; Jorge Luiz Colodette²; Vera Maria Sacon³; Marcelo Rodrigues da Silva³

¹ Analista de processos tecnológico, *Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Departamento Regional da Bahia – SENAI-DR/BA – Lauro de Freitas – BA – Brasil, e-mail: msrabelo2003@yahoo.com.br;

² Professor Titular, Universidade Federal de Viçosa - UFV - Viçosa - MG – Brasil

³ Consultores de P&D, Votorantim Celulose e Papel - VCP - Jacaréi - SP – Brasil

RESUMO

A utilização do estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio (P_{Mo}) é uma alternativa interessante para melhorar a eficiência de deslignificação e, conseqüentemente, reduzir o consumo de reagentes no branqueamento de celulose de eucalipto. Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do estágio P_{Mo} em substituição ao estágio ácido convencional da seqüência de branqueamento OAZDP, para obtenção de polpas branqueadas com alvuras de 90 a 92 %ISO. Na faixa de 90-95°C de temperatura, o estágio P_{Mo} apresentou eficiente remoção do número kappa e dos ácidos hexenurônicos (HexA's). Observou-se também que o aumento de pH reduz a eficiência de deslignificação enquanto o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio e de molibdênio melhora a eficiência do estágio. Foi realizado um teste industrial do estágio de P_{Mo}, cujas condições aplicadas foram: 95°C, pH 3,5, 2 horas, 0,1 kg/t de molibdênio e 5 kg/t de peróxido de hidrogênio. A seqüência contendo estágio P_{Mo} resultou em menor consumo (~6 kg/tsa) de cloro ativo total em relação a referência. Os resultados do teste industrial comprovaram o menor consumo de cloro ativo total e demonstraram que as propriedades de classificação da polpa branqueada com P_{Mo} foram semelhantes às da referência.

Palavras Chaves: Estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio, Branqueamento ECF-light, teste industrial.

ABSTRACT

The use of acid peroxide catalyzed with molybdenum (P_{Mo}) is a powerful alternative to improve the efficiency of the delignification, and, consequently to decrease the demand of chlorine dioxide during ECF-light bleaching. This work aimed at evaluating the P_{Mo} stage as replacement for the conventional acid stage of the OAZDP sequence for a target brightness of 90-92% ISO. Efficient kappa and HexA's removal were achieved at the 90-95°C temperature. The P_{Mo} stage efficiency decreases with increasing pH in the range of

2.5-6.0, while increases with increasing peroxide and molybdenum doses. Optimum conditions to run the P_{Mo} stage determined during a mill trial were as follows: 95°C, pH 3.5, 2 hs, 0.1 kg/t Mo and 5 kg/t H₂O₂. The application of the P_{Mo} stage in the reference sequence decreased its total active chlorine demand (~6 kg/adt). Such result was also confirmed in the mill trial. Besides, the quality parameters of the pulp produced during the P_{Mo} stage mill trial were comparable to those obtained with the reference sequence.

Keywords: catalyzed acid hydrogen peroxide; molybdenum; ECF-light bleaching; mill trials.

INTRODUÇÃO

A utilização do estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio (P_{Mo}), foi primeiramente investigada por ECKERT (1982). SUNDMAN (1988) estudou vários compostos modelos de lignina, tendo avaliado o comportamento da lignina residual do processo kraft frente ao peróxido de hidrogênio catalisado por tungstênio ou molibdênio. As principais conclusões obtidas durante a pesquisa foram que o molibdato de sódio apresenta reatividade superior à do molibdato de tungstênio, para os dois valores pH estudados (2 e 5). Os modelos de lignina contendo grupos hidroxilas fenólicas livres foram significativamente mais reativos em relação àqueles modelos sem a presença desses grupos. O peróxido catalisado por molibdênio mostrou-se efetivo para oxidar grupos fenólicos nas posições orto e para.

A deslignificação é atribuída à capacidade do molibdato de formar com o peróxido de hidrogênio, em condições ácidas, um complexo diperóxi-molibdênio que é altamente efetivo (Figura 1).

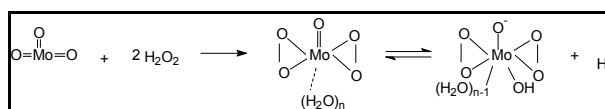


Figura 1 - Reação de formação da estrutura diperóxi-molibdênio em meio ácido aquoso (SUNDMAN 1988).

As reações do complexo diperóxi-molibdênio com a polpa apresentam um ataque preferencial aos ácidos hexenurônicos (HexA's) e, posteriormente, à lignina. Neste estágio, remove também ligninas que não são removidas durante o estágio preliminar com oxigênio, como por exemplo, as ligninas do tipo bifenilas (SUNDMAN, 1988; HÄMÄLÄINEN *et al.* 2003).

A reação do complexo formado com os HexA's ocorre primeiramente pela formação do epóxido com a ligação dupla desses ácidos e, subseqüentemente, pela decomposição do complexo, dando origem ao ácido fórmico.

O estágio P_{Mo} apresenta também como vantagem, principalmente em relação ao estágio ácido, uma mínima formação de ácido oxálico, o qual pode ocasionar incrustações na planta de branqueamento. O ácido oxálico é produzido através da hidrólise ácida, que ocorre quando se utilizam estágio ácido, ozônio e dióxido de cloro para remover os HexA's (BEGNOR-GIDNERT, *et al.* 1998).

Em relação à presença de molibdênio no filtrado do branqueamento, foi verificado por HÄMÄLÄINEN *et al.* (2003) que a quantidade é suficientemente baixa e não ocasiona danos significativos ao sistema de tratamento de efluentes. Por outro lado, também não mostrou efeito no sistema de recuperação química, uma vez que a quantidade de molibdênio aplicada no estágio é baixa (níveis catalíticos), além do que, parte do filtrado deste estágio pode ser reutilizada no próprio estágio, com a finalidade de repor a perda do molibdênio (KUBELKA *et al.* 1992).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio, em uma seqüência ECF-light (OAZDP), para branqueamento de celulose kraft de eucalipto

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização da etapa de otimização, foi utilizada polpa de eucalipto deslignificada com oxigênio, cujos parâmetros de caracterização são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Características da polpa pré-O₂ utilizadas durante a otimização do estágio P_{Mo}

Parâmetros	Polpa Pré-O ₂
Alvura, % ISO	50,5
Viscosidade, dm ³ /kg	1156
Número Kappa	11,0
Ácidos hexenurônicos (HexA's), mmol/kg	60,2

Para realização da otimização do estágio P_{Mo} em laboratório, foram avaliados a variação da carga de molibdênio aplicada, temperatura de reação, tempo de reação e carga de peróxido de hidrogênio, cujos valores aplicados para cada parâmetros estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições utilizadas no estágio P_{Mo} na otimização em laboratório

Parâmetros	Condições do estágio P _{Mo}
Consistência, %	11
Tempo de reação, h	0; 2; 3 e 4
Temperatura de reação, °C	75 e 95°C
Carga de Mo, kg/t	0; 0,1; 0,2 e 0,4
Carga de H ₂ O ₂ , kg/t	3; 5; 7 e 10
pH final	1,5; 3,5; 4; 4,5; 5 e 5,5

Após a otimização do estágio P_{Mo}, foi avaliada sua utilização em teste industrial na substituição ao estágio ácido da seqüência AZDP. A implementação do estágio P_{Mo} em lugar do estágio A, durante o teste

industrial, necessitou de poucas modificações do processo original, uma vez que as principais condições dos dois estágios são semelhantes, havendo necessidade de apenas dois pontos adicionais de carga de reagentes: um para o peróxido e outro para o molibdênio. A Figura 2 ilustra o estágio de deslignificação com peróxido de hidrogênio, catalisada por molibdênio, realizada durante o teste industrial.

As condições utilizadas durante o branqueamento da polpa com P_{Mo} na aplicação no teste industrial estão demonstradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições utilizadas da aplicação industrial no estágio P_{Mo} na seqüência AZDP

Parâmetros Operacionais	P _{Mo}	Z	D	P
Tempo, min.	120	1	40	90
Temperatura, °C	95	40	85	90
pH	3,5	2,5-3,0	4,5	10,5
Carga de Mo, kg/t	0,1	----	----	----
H ₂ O ₂ , kg/t	5	----	----	4 - 5
O ₂ , kg/t	----	----	----	----
O ₃ , kg/t	----	4,7	----	----
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	----	----	----	3
ClO ₂ , como Cl ₂ kg/t	----	----	22	----

Para avaliação da qualidade da polpa branqueada, foram realizados testes morfológicos, físicos e ópticos e aplicados quatro níveis de refino: de 0, 750, 1500 e 3000 revoluções, realizados no moinho PFI.

As análises realizadas para caracterização da polpa, dos licores e os testes de classificação da polpa branqueada foram realizadas segundo normas padrões da Tappi, Scan, Standard Methods e normas internas. Todas as análises foram efetuadas em duplicatas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Otimização do estágio P_{Mo}

A primeira parte a ser discutida está relacionada com a otimização do estágio de P_{Mo}. Observa-se, na Figura 3, que a eficiência da deslignificação aumentou de forma proporcional em relação à elevação da temperatura, tempo e carga de molibdênio. O teor de HexA's também diminuiu à medida que estes parâmetros aumentaram (Figura 4).

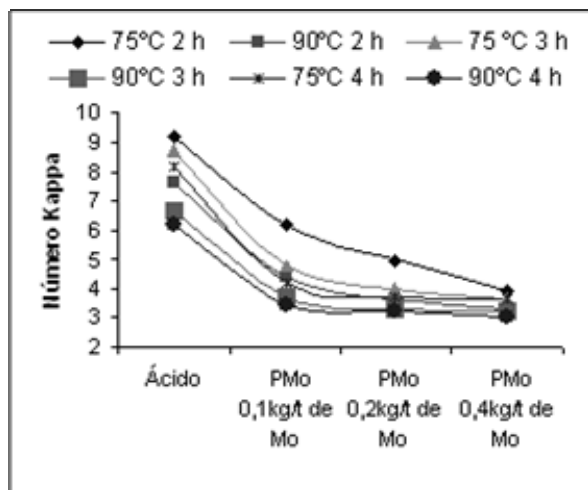


Figura 3 - Influência da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio P_{Mo} no número kappa da polpa. 10kg/t H₂O₂, 11% de consistência e pH 3,5.

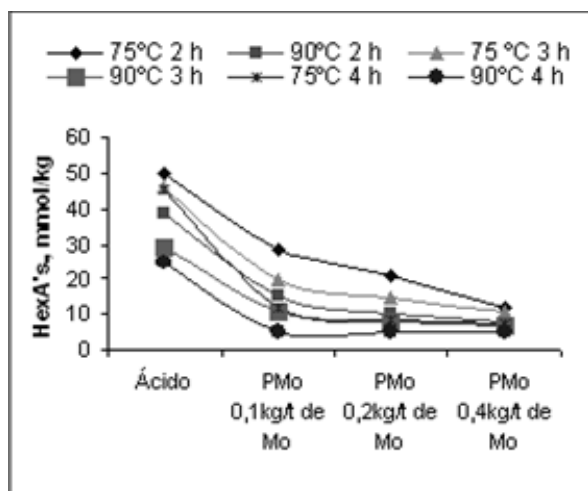


Figura 4 - Influência da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio P_{Mo} no teor de HexA's da polpa. 10kg/t H₂O₂, 11% de consistência e pH 3,5.

Os resultados da Figura 5 indicam que a maior parte da redução do número kappa está relacionada ao ataque do P_{Mo} aos HexA's da polpa, ocorrendo também alguma remoção de lignina neste estágio - cerca de 2 unidades de kappa. Deve-se notar que o aumento do tempo de reação favorece a remoção dos HexA's, sendo o teor de lignina mantido praticamente constante no período de 2-4 horas.

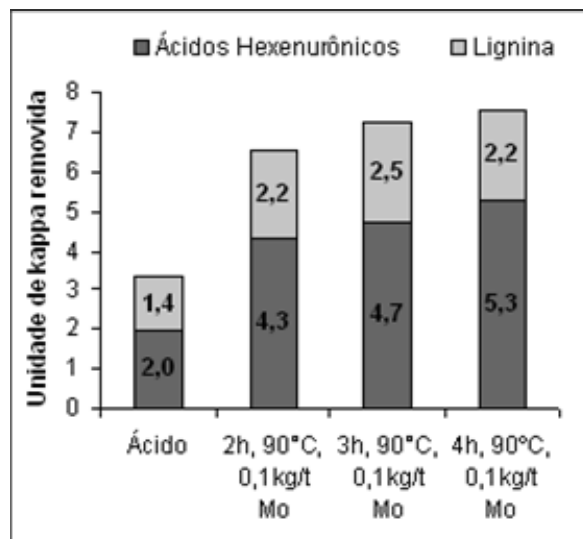


Figura 5 - Composição do número kappa removido no tratamento com P_{Mo} por 2-4 h de reação. 10kg/t H₂O₂, 11% de consistência e pH 3,5

A Figura 6 mostra que a viscosidade apresentou um comportamento inversamente proporcional à eficiência de deslignificação e remoção de HexA's. Em comparação ao estágio ácido, observa-se, na Figura 6, que o estágio P_{Mo} resultou em polpa de menor viscosidade, mas esta perda ficou abaixo de 100dm³/kg no pior cenário. Observa-se também que cargas de Mo superiores a 100ppm não afetam a viscosidade.

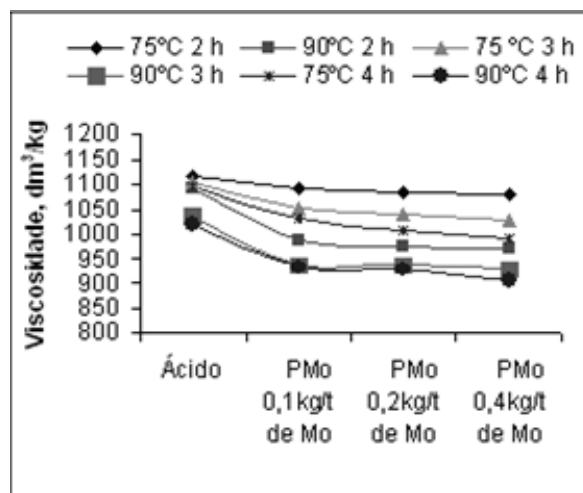


Figura 6 - Influência da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio P_{Mo} na viscosidade da polpa. 10kg/t H₂O₂, 11% de consistência e pH 3,5.

Em relação ao ganho de alvura, comparando-se com o estágio ácido, observa-se, na Figura 7, que o estágio P_{Mo} produziu alvuras mais altas, fato explicado pela remoção de 2.2-2.3 unidades de kappa devidas à lignina.

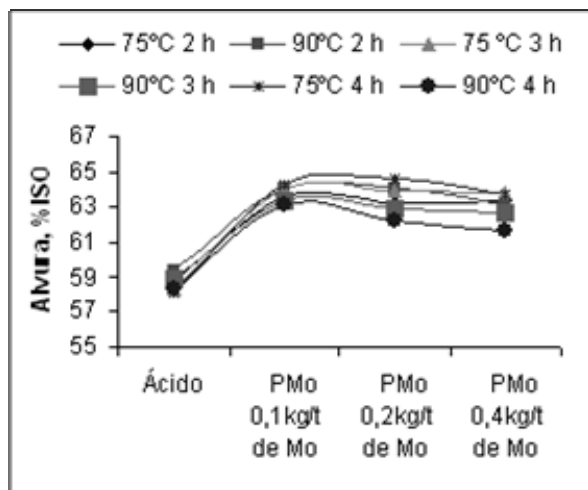


Figura 7 - Influência da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio P_{Mo} na alvura da polpa. 10kg/t H₂O₂, 11% de consistência e pH 3,5.

Conforme os resultados apresentados nas figuras anteriores, as melhores condições para operar o estágio P_{Mo} são as seguintes: temperatura de 90°C, tempo de 2 horas e carga de molibdênio de 0,1 kg/t. A partir deste ponto, foram estudadas a variação do pH (1,5 a 5,5) e a carga de peróxido (3 - 10 kg/t).

Em relação à variação do pH, observa-se, na Figura 8, que os parâmetros estudados para controle de qualidade do estágio pioram à medida que se aumenta o pH. Foi considerado, portanto, o pH de 3,5 como a melhor opção para utilização durante o estágio.

Na Figura 9, observa-se o comportamento do estágio P_{Mo} em relação à variação da carga de H₂O₂. Foi obtida maior eficiência do estágio à medida que se aumentou a carga, ou seja, maior formação da espécie ativa, o complexo diperóxi-molibdênio. No entanto, neste caso, optou-se por aplicar carga de 5 kg/t, uma vez demonstrado por estudos que a utilização do estágio a 10 kg/t na seqüência de branqueamento se tornaria inviável financeiramente, além de a variação de kappa e de HexA's para 10 ou 5 kg/t não ter sido tão elevada. Outro ponto interessante está relacionado à menor degradação dos carboidratos para carga de 5kg/t, em que a viscosidade final ficou 75 dm³/kg superior ao estágio com 10kg/t.

Teste industrial do estágio P_{Mo}

A segunda parte deste artigo é referente ao teste industrial em que se utilizou a seqüência de branqueamento com molibdênio. A produção média diária de celulose branqueada durante o teste foi de 1.200 toneladas.

Foi observado, durante o teste industrial, um incremento na redução do número kappa em todos os estágios. Na Figura 10, observa-se que o delta kappa do estágio de P_{Mo} foi de 5,2, cerca de 1,9 superior à

referência (estágio ácido). A taxa média de designificação do estágio de P_{Mo} foi de 42%, correspondendo a 15% a mais em relação à referência, enquanto o estágio de ozonólise não sofreu qualquer variação em sua eficiência.

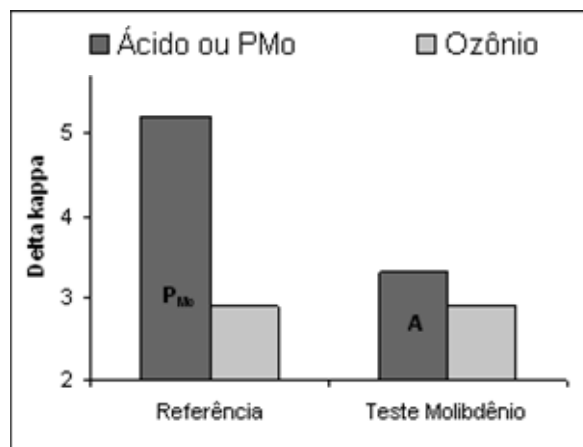


Figura 10 - Redução do número kappa da polpa nos estágios A e P_{Mo}.

Os resultados apresentados na Figura 11 mostram que a perda de viscosidade no estágio P_{Mo} (156 dm³/kg) foi ligeiramente superior à observada no estágio A (125 dm³/kg), porém, a seletividade do estágio P_{Mo} (3,4) foi superior à da referência (2,6), ou seja, este estágio apresentou uma melhor relação de Δ kappa / 100 dm³/kg. Observou-se, também, durante o teste, que a viscosidade final da polpa branqueada, por exemplo, após o estágio final de peroxidação, foi próxima à da referência (Figura 12), cujo valor está dentro da especificação de qualidade da polpa branqueada destinada à máquina de secagem.

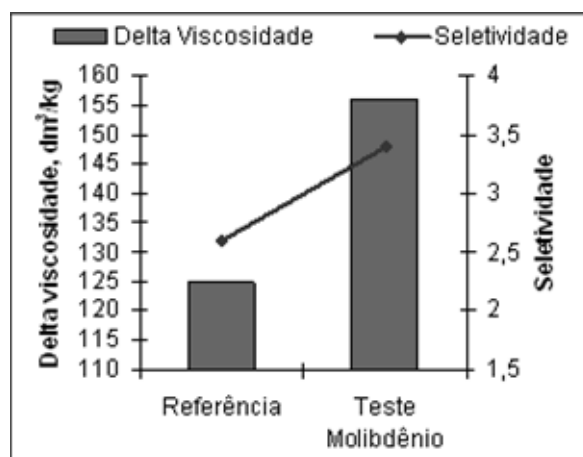


Figura 11 - Redução da viscosidade da polpa e a seletividade nos estágios A e P_{Mo}.

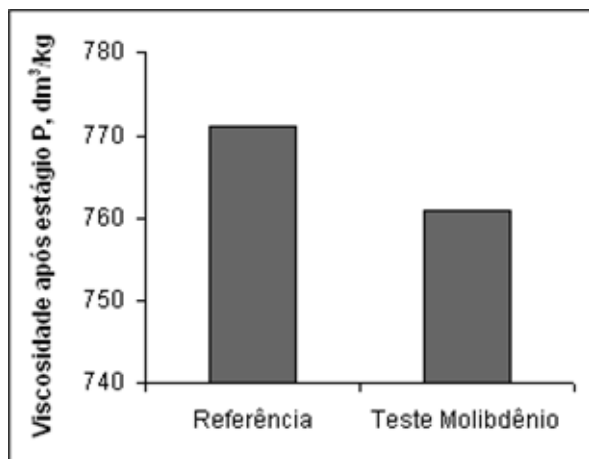


Figura 12 - Viscosidade final das polpas branqueadas pelas seqüências OAZDP e OP_{M₀}ZDP.

Um fator interessante observado durante o teste está relacionado com o consumo de cloro ativo durante o branqueamento. O consumo total de cloro ativo para o branqueamento da polpa até a alvura de 90% ISO foi de 60,2kg/t e 53,8kg/t, para as seqüências OAZDP e OP_{M₀}ZDP, respectivamente, indicando uma economia de 6,4kg/t de cloro ativo. Esta economia derivou do menor consumo de ClO₂ (2,6kg/t de cloro ativo) no estágio D e de H₂O₂ no estágio P (3,6kg/t de cloro ativo). Esta redução está relacionada à melhor deslignificação ocorrida no estágio de P_{M₀} em relação ao estágio A. Houve também uma economia de 2,8kg/t NaOH. A redução do consumo de soda durante o período do teste está relacionada ao menor consumo total de cloro ativo utilizado no branqueamento com a seqüência OP_{M₀}ZDP.

Em razão do menor consumo de cloro ativo, observa-se, na Figura 13, que a seqüência OP_{M₀}ZDP apresentou custo operacional menor que o da referência. Considerando-se o preço de mercado dos reagentes aplicados no branqueamento, o custo do branqueamento para a seqüência OP_{M₀}ZDP foi R\$2,13/t de polpa, menor que a referência, gerando uma economia anual de cerca de R\$900.000,00 para uma fábrica operando com 1200t/dia, durante 352 dias/ano. Para este cálculo, não foram levados em conta os custos de energia e de vapor que seriam similares para o processo P_{M₀} e de referência, já que as condições de tempo, temperatura e consistência dos dois estágios foram iguais.

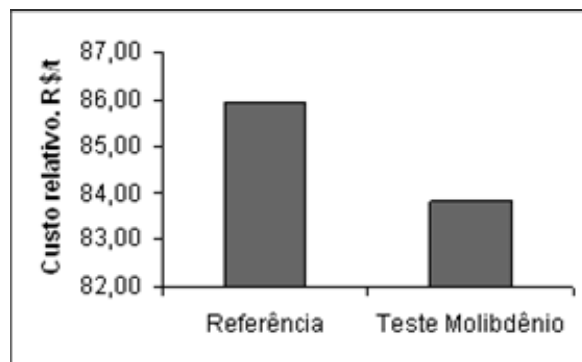


Figura 13 - Comparação do custo relativo após a estabilidade do processo.

Visando determinar a qualidade da celulose branqueada foram realizados estudos das propriedades químicas, morfológicas, ópticas, físicas e mecânicas.

Primeiramente, avaliando-se a qualidade da folha de celulose em relação às propriedades químicas, verifica-se que a polpa branqueada com o estágio P_{M₀} apresentou valores semelhantes aos da referência. A polpa com molibdênio também não apresentou variação em relação às propriedades ópticas.

Em relação às propriedades morfológicas, o estágio P_{M₀} resultou numa menor curvatura da fibras, ocasionando um melhor entrelaçamento entre as mesmas, facilitando a ligação. Outra característica observada durante o teste está relacionada com a diminuição da quantidade de finos, o que facilita a drenabilidade da folha de celulose, pois estes se acomodam entre os espaços vazios deixados pelas fibras, dificultando a retirada da água. Além disso, estes finos podem se acumular na água branca causando problemas operacionais. Em relação aos parâmetros de morfologia das fibras branqueadas como estágio P_{M₀}, eles podem ser considerados semelhantes aos da referência, já que as diferenças foram inferiores a 5%.

Um comportamento importante observado durante os ensaios físicos está relacionado com a resistência à passagem de ar da folha de celulose, que se elevou à medida que as polpas foram sendo refinadas, sendo este comportamento observado nitidamente com a redução nos valores de capilaridade Klemm. A polpa branqueada com o estágio P_{M₀} apresentou maiores valores de capilaridade Klemm em relação à referência. Este fator foi observado também pela menor resistência à passagem de ar e maior valor de rugosidade Bendtsen para as polpas com molibdênio. Este comportamento pode estar relacionado com a menor quantidade de finos, discutida nas propriedades morfológicas.

Em relação aos ensaios mecânicos, os valores obtidos para as amostras branqueadas com o estágio P_{M₀} apresentaram valores pouco menores em relação à polpa referência, para um mesmo número de

revoluções no PFI. Porém, estes valores, em muitas situações, foram inferiores a 10%, o que se pode inferir que não apresentam grandes alterações no comportamento em relação à resistência final da folha de celulose produzida.

CONCLUSÕES

As condições ótimas de operação do estágio P_{Mo} foram: 90-95°C, pH 3,5, carga de peróxido de 5kg/t e tempo de 2 horas;

O estágio P_{Mo} apresentou maior taxa de deslignificação comparado com o estágio ácido convencional;

O estágio P_{Mo} resultou polpa de viscosidade inferior em relação ao estágio ácido, porém, a viscosidade da polpa branqueada foi similar à da referência;

Durante o teste industrial, o consumo de cloro ativo total e o custo relativo foram inferiores para a seqüência contendo estágio P_{Mo}, em relação à referência;

Durante o teste industrial, a celulose branqueada pela seqüência contendo estágio P_{Mo} apresentou propriedades morfológicas, ópticas, químicas e físicas similares às da referência;

O estágio P_{Mo} é viável para polpa kraft de eucalipto, uma vez que reduz a demanda de cloro ativo e o custo relativo do branqueamento, sem causar danos à qualidade da polpa.

REFERÊNCIAS

1. ECKERT, R.C. Delignification and bleaching process and solution for lignocellulosic pulp with peroxide in the presence of metal additives. **Canadian Patent 1129161**, 1982;
2. SUNDMAN, G. I. J. **Molybdenum - and tungsten - catalyzed reactions of acid hydrogen peroxide with kraft lignin model compounds and**

enzymatically - liberated kraft lignin. Ph. D. Thesis, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse - New York, 1988;

3. 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. **Proc. 12TH International Symposium on Wood and Pulp Chemistry**, Madison- Wisconsin - USA, 2003, p. 81-84;

4. BEGNOR-GIDNERT, E.; TOMANI, P.E.; DAHLMAN, O. Influence on pulp quality of conditions during the removal of hexenuronic acids. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 13, n.4, p. 310-316, 1998

5. KUBELKA, V.; FRANCIS, R.C.; DENCE, C.W. Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by molybdate **Journal Pulp and Paper Science**, v.18, n.3, p. J108-J114, 1992.

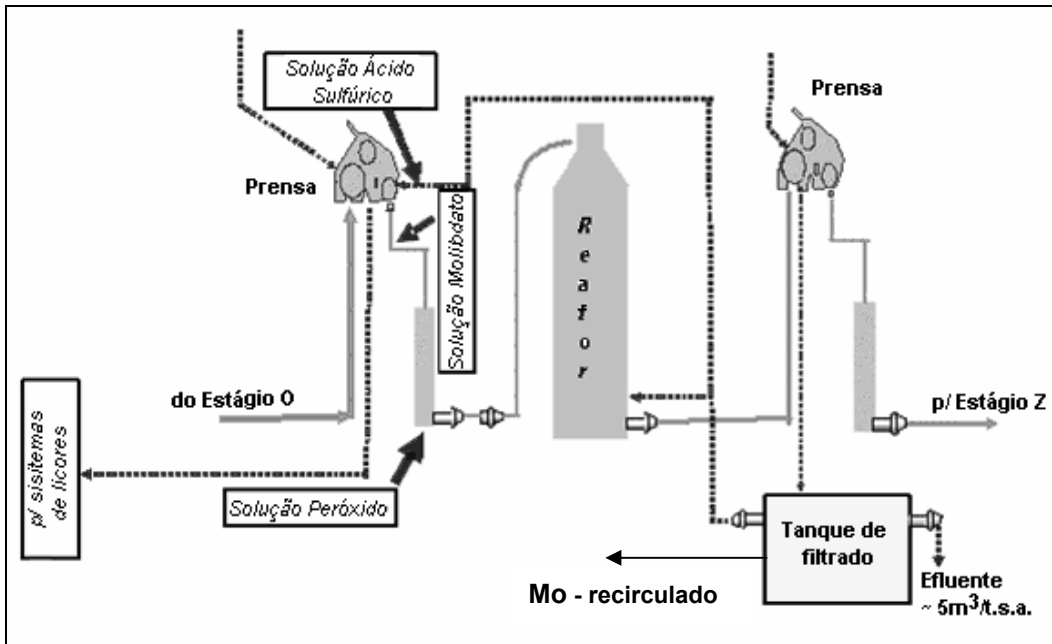


Figura 2 - Esquemática da aplicação industrial do estágio P_{Mo}

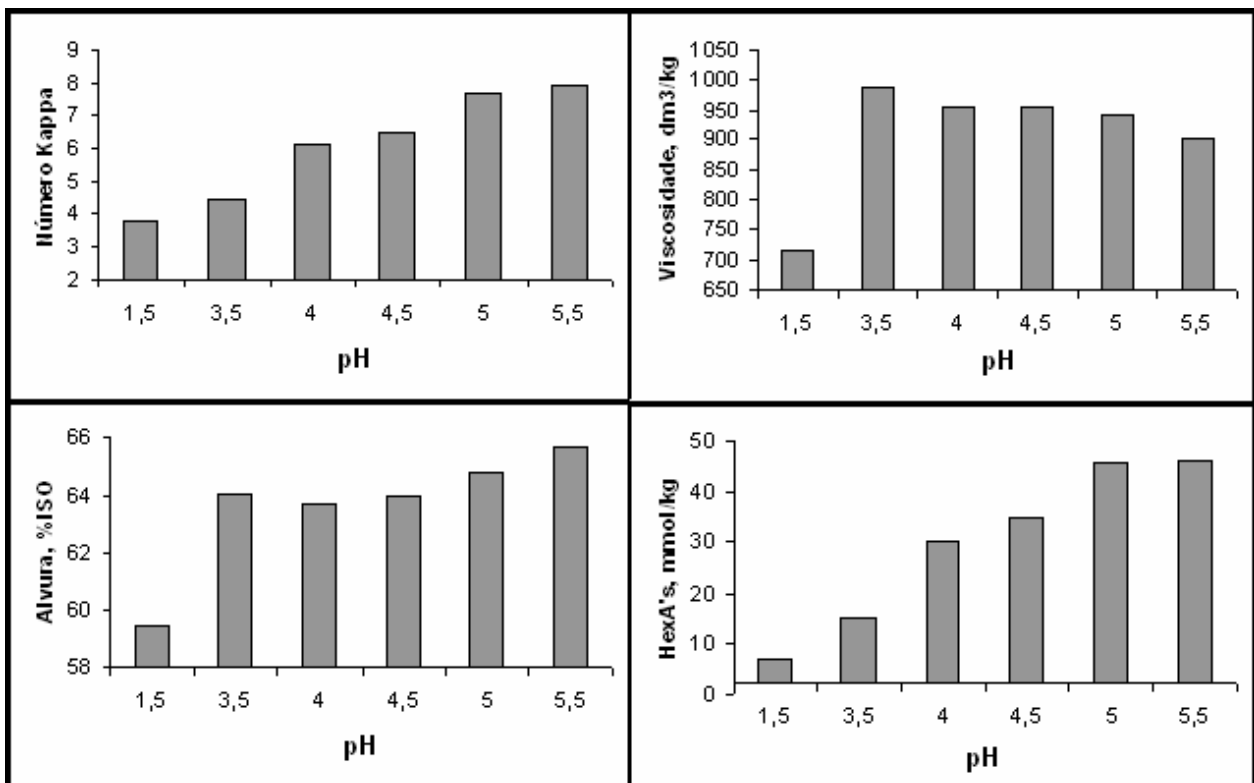


Figura 8 - Efeito do pH do estágio P_{Mo} na eficiência de deslignificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexA's da polpa, em condições constantes de 90°C, 2 horas, 0,1kg/t Mo, 10kg/t H₂O₂ e 11% de consistência.

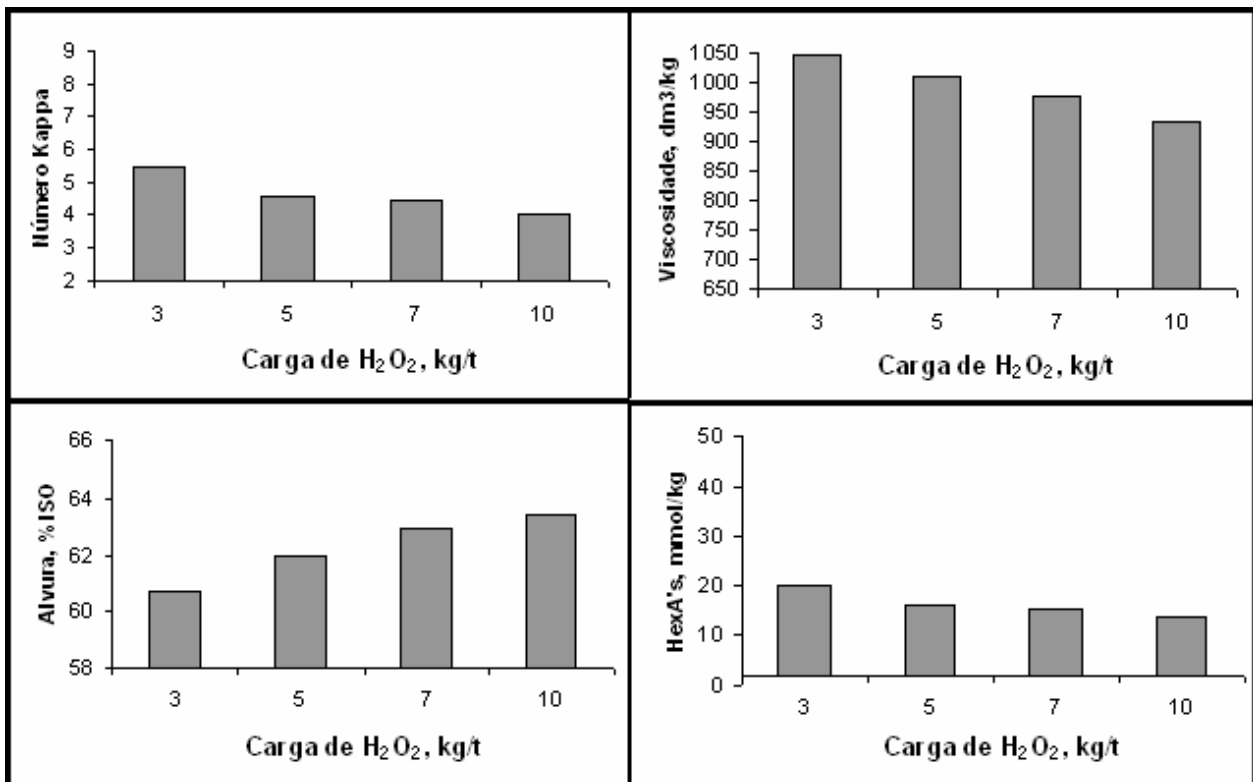


Figura 9 - Efeito da carga de H₂O₂ do estágio P_{Mo} na eficiência de deslignificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexA's da polpa, em condições constantes de 90°C, 2 horas, 0,1kg/t Mo, pH 3,5 e 11% de consistência.