

UTILIZAÇÃO DE SULFATO DE MAGNÉSIO NA LINHA DE BRANQUEAMENTO DA BAHIA SUL

Elias Salvador

Pesquisador Sênior
Bahia Sul Celulose
eliassalvador@bahiasul.com.br

Pérsio Giordano Caldas

Coordenador de Produção
Bahia Sul Celulose
persio@bahiasul.com.br

Vail Manfredi

Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento
Bahia Sul Celulose
vail@bahiasul.com.br

Flavia Azevedo Silva

Engenheira Trainee
Bahia Sul Celulose
flaviasilva@bahiasul.com.br

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo mostrar os resultados da utilização de sulfato de magnésio na linha de branqueamento da Bahia Sul. O aditivo foi usado com o objetivo de reduzir o consumo de químicos no branqueamento e melhorar a viscosidade da polpa branqueada. A utilização de sulfato de magnésio mostrou-se efetiva na redução da demanda de peróxido de hidrogênio que, no período avaliado, sofreu redução média de 33 %, acompanhada por redução de aproximadamente 15 % na demanda de hidróxido de sódio no estágio (PO). Pela necessidade de se reduzir a dosagem de peróxido, devido ao aumento dos residuais no estágio, não foi possível obter a redução esperada da dosagem de dióxido de cloro. Essa redução foi de 5 %. Mesmo assim menores valores de AOX e OX na polpa branqueada foram observados (9 e 12 %, respectivamente). Parte dessas reduções nas dosagens de químicos está relacionada ao menor número kappa na entrada do branqueamento observado no período em que o $MgSO_4$ foi utilizado. Além da redução de químicos no branqueamento, a utilização de sulfato de magnésio resultou em melhoria da viscosidade da polpa branqueada e, conseqüentemente, menores quantidades de celulose foram desclassificadas por viscosidade.

ABSTRACT

The purpose of this paper is to present the results of the use of magnesium sulfate in Bahia Sul bleaching line. Magnesium was added with the aim of both reducing the consumption of chemicals in the bleaching and increasing bleached pulp viscosity. Its use turned out to be effective in the reduction of hydrogen peroxide demand, which, during the examined period, decreased about 33%, while sodium hydroxide demand in (PO) stage lowered about 15%. The observed decrease in chlorine dioxide consumption (about 5%) was lower than expected due to the need of reducing hydrogen peroxide charge, caused by the increase in the values of residual peroxide in that stage. Nevertheless, lower results of AOX and OX in the bleached pulp were achieved (9% and 12%, respectively). Part of these reductions in the chemical charges is related to the lower kappa number at the entrance of the bleaching, observed during the period in which magnesium sulfate was used. Besides the mentioned chemical charges reduction, the use of magnesium resulted in bleached pulp viscosity improvement and, in consequence, less off-grade pulp quality owing to viscosity.

1. INTRODUÇÃO

Até o final de 1998 a Bahia Sul produziu celulose pelo processo convencional e ECF utilizando, respectivamente as seqüências de branqueamento OC/DEopDD e ODEopDD. A produção de polpa realizava-se em campanhas devido à limitada capacidade de geração de dióxido de cloro. Para atender à crescente demanda de mercado por celulose ECF, no final de 1998, a Bahia Sul introduziu o estágio (PO), associado ao estágio Eop, com o objetivo de reduzir o consumo específico ClO_2 , evitando assim investimento na planta de dióxido de cloro. Deste modo a seqüência ECF foi convertida de ODEopDD para OD(PO)/EDD. Com a

introdução do estágio (PO) a linha de branqueamento adquiriu capacidade para produzir ECF continuamente. No entanto, a demanda de peróxido de hidrogênio que era de aproximadamente 5 kg/tsa foi significativamente elevada para 12 a 14 kg/tsa^[1].

Essa mudança, a princípio, atingiu seu objetivo, entretanto, a demanda por aumento de produção ECF continuou e o alto consumo de peróxido de hidrogênio elevou o custo de produção e, além disso, a limitada disponibilidade de dióxido de cloro tornou-se novamente o fator limitante do branqueamento.

É conhecido que no branqueamento ECF utilizando dióxido de cloro e peróxidos de hidrogênio ocorrem perdas significativas desses reagentes por reações laterais que dão origem a clorato, clorito, oxigênio e água. Esses produtos não têm efeito de branqueamento nas condições operacionais dos estágios de dioxidação e peroxidação e, portanto, representam perdas dos reagentes que lhe deram origem. A minimização dessas reações laterais, ou o aproveitamento dos seus produtos de reação, são alternativas que podem resultar em aumento da eficiência do branqueamento^[6].

Ocorrem várias reações dos constituintes da madeira com oxigênio e peróxido de hidrogênio na presença de álcali. Algumas das mais importantes são: solubilização de fragmentos de lignina clorada, deslignificação da polpa, branqueamento da polpa, degradação da celulose e decomposição do peróxido. Enquanto as três primeiras são desejáveis e devem ser maximizadas, as outras são indesejáveis e devem ser evitadas para se obter a máxima eficiência do peróxido de hidrogênio e manter a viscosidade da polpa a níveis aceitáveis.

Tendo em vista o alto consumo de peróxido de hidrogênio no estágio (PO), foram realizados estudos em laboratório para investigar o comportamento do branqueamento com peróxido de hidrogênio com a utilização de sulfato de magnésio, que é conhecido como inibidor da decomposição do peróxido de hidrogênio.

Além dos resultados obtidos, referentes à melhoria da eficiência do branqueamento evidenciada em maior ganho de alvura e menor redução de viscosidade, a utilização de sulfato de magnésio pode trazer ganhos adicionais que estão relacionados a ganho de rendimento no estágio devido a maior seletividade da reação quando esse aditivo está presente^[2].

Estudos^[5, 8, 9] mostram que a máxima performance do branqueamento com peróxido de hidrogênio é alcançada quando o estágio é precedido por um controle de metais, utilizando estágio ácido ou quelantes, e quando quantidades adequadas de peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e sulfato de magnésio e dietilenotriaminopentaacetato (DTPA) são adicionados. É importante salientar também que a ordem de adição desses químicos pode influenciar na performance do estágio.

A presença de metais de transição no estágio com peróxido (principalmente Mn, Fe, Cu) é prejudicial tanto para a alvura quanto para a viscosidade da polpa. Esses metais atuam como catalisadores da decomposição do peróxido, reduzindo a deslignificação e a alvura. Excessiva decomposição do peróxido favorece a formação de radicais livres que degradam a molécula de celulose. A adição de sulfato de magnésio no estágio minimiza a decomposição do peróxido, melhorando a resistência e branqueamento da polpa^[3].

A adição de sulfato de magnésio na deslignificação com oxigênio e peroxidação é um método efetivo para melhorar a seletividade do estágio tanto para polpas “softwood” quanto “hardwood”. Similaridade entre a química da deslignificação com oxigênio e extração alcalina reforçada com peróxido de hidrogênio poderia levar à conclusão de que o sulfato de magnésio trabalharia no estágio de extração com peróxido de hidrogênio protegendo a viscosidade da polpa, melhorando a performance do peróxido e reduzindo custos de químicos^[3].

Para explicar o papel do sulfato de magnésio na proteção da viscosidade da polpa durante o branqueamento com oxigênio ou com peróxido de hidrogênio, vários mecanismos de reação tem sido investigados, os mais aceitos são: (a) o sulfato de magnésio reage com álcali e produz hidróxido de magnésio o qual inativa íons de metais de transição por encapsulamento físico; (b) o magnésio previne a clivagem da cadeia de celulose em ambiente oxidativo alcalino pela formação de fortes complexos com unidades glicosídicas dos carboidratos. Esses complexos são estáveis, evitando a degradação da cadeia de celulose; (c) íons magnésio agem como ‘dismutadores’ de radicais, que são provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio e extremamente nocivos aos carboidratos; (d) compostos de magnésio formam complexos estáveis com metais de transição^[7].

A máxima eficiência é obtida quando o sulfato de magnésio e o álcali não são misturados antes de serem adicionados à polpa. Efetuando-se a mistura antes da adição na polpa, ocorre a formação de colóides de hidróxido de magnésio. Isso dificulta a penetração do magnésio na fibra por impedimento físico ^[3].

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados a seguir resultados dos testes preliminares em laboratório, nos quais a influência do sulfato de magnésio adicionado no estágio (PO) foi avaliada quanto à alvura e viscosidade da polpa, e os resultados obtidos nos testes industriais. Para os testes industriais são comparados resultados de produção ECF de um período anterior à utilização de sulfato de magnésio (campanhas ECF em 2001) com período utilizando-se esse aditivo (janeiro a setembro de 2002). As simulações do estágio com peróxido em laboratório foram feitas em reator Mark V. Para os estágios com dióxido de cloro foram usados sacos de polietileno cujas simulações foram realizadas em banho-maria. As condições de cada estágio são apresentadas no rodapé da Tabela 1.

2.1. Resultados de Laboratório

Para análise, em laboratório, da influência do sulfato de magnésio utilizado no estágio de extração com peróxido de hidrogênio, as simulações de branqueamento foram feitas com a polpa coletada na saída do estágio D₀ (industrial), sem lavagem em laboratório. Foram feitas, além da simulação de branqueamento referência (sem a adição de sulfato de magnésio), branqueamentos utilizando-se 2 e 4 kg/tsa de sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO₄.7H₂O). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados de simulações de branqueamento em laboratório.

Condições e Resultados	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO								
	Referência			Com MgSO ₄ .7H ₂ O					
				2 kg/tsa			4 kg/tsa		
	(PO)/E	D ₁	D ₂	(PO)/E	D ₁	D ₂	(PO)/E	D ₁	D ₂
ClO ₂ c/ Cl ativo, kg/tsa	-	14	1	-	10	1	-	10	1
H ₂ O ₂ , kg/tsa	12	-	-	12	-	-	12	-	-
pH inicial	11,4	5,4	-	11,4	5,3	-	11,4	5,4	-
Número Kappa	2,9	-	-	2,9	-	-	2,9	-	-
Viscosidade, dm ³ /kg	741	-	739	754	-	750	789	-	775
Alvura, % ISO	84,0	-	89,7	85,4	-	89,7	85,5	-	90,0

Condições operacionais dos estágios: (PO/E) = 10 % consistência, (60/84) min, (90/85) °C, (4+0) bar, 20 kg/tsa NaOH, 8 kg/tsa O₂. D₁ = 8,1 % consistência, 123 min, 75 °C. D₂ = 7,7 % consistência, 104 min, 75 °C.

A utilização de sulfato de magnésio no estágio (PO) proporcionou uma melhoria tanto com relação à preservação da viscosidade quanto ao aumento da alvura no estágio. A análise dos resultados até alvura 90 % ISO mostra que o ganho de alvura no estágio (PO) permitiu a redução de 4 kg/tsa de dióxido de cloro como cloro ativo. Como na Bahia Sul a produção de dióxido de cloro é o principal fator limitante da linha de branqueamento, o objetivo da utilização de sulfato de magnésio era a redução da demanda de dióxido de cloro.

2.2. Resultados Industriais

Serão comparados resultados industriais de produção ECF de um período anterior à utilização de sulfato de magnésio (período referência = 2001), com período de janeiro de 2002 onde se iniciou a utilização de sulfato de magnésio no estágio (PO) até o mês de setembro do mesmo ano, quando o último estágio de branqueamento, D₂, foi transformado em estágio P.

O sulfato de magnésio começou a ser adicionado no dia 23 de janeiro de 2002, conforme apresentado na Figura 1. A dosagem ocorria na saída do estágio D₀ com a polpa em pH ácido para evitar formação de colóides de hidróxido de magnésio o que dificultaria a penetração do magnésio nos locais de reação. Na Figura 1 são apresentados os resultados de medição “on line” do residual de peróxido de hidrogênio e a alvura da polpa após extração com oxigênio e peróxido. Fica evidente que, tão logo o sulfato de magnésio fez parte da reação, o residual de peróxido e a alvura da polpa apresentaram aumentos significativos, confirmando a atuação do magnésio como inibidor da decomposição do peróxido de hidrogênio.

Os resultados apresentados a seguir correspondem às médias das campanhas ECF de 2001 (sem magnésio) comparados com médias de 2002 (com magnésio) até o mês de setembro onde ocorreu a substituição do último estágio de dióxido de cloro para peróxido de hidrogênio.

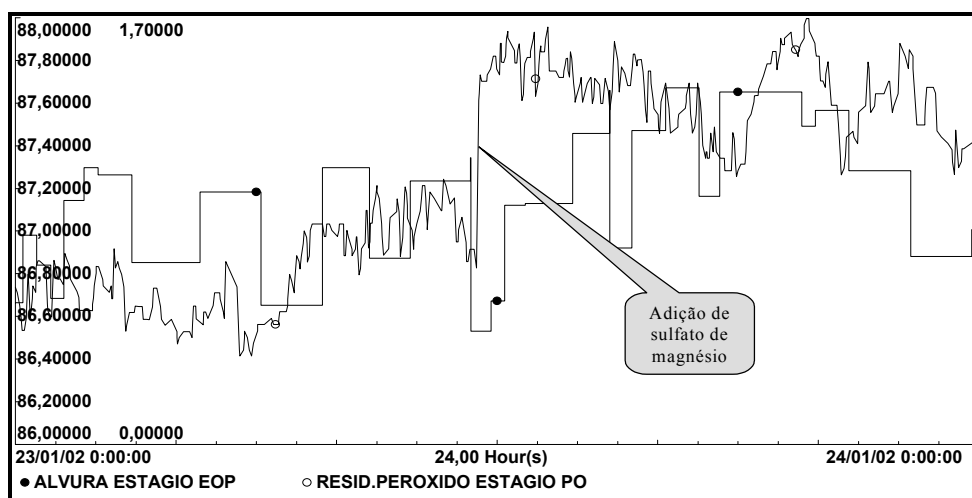


Figura 1. Medição “on line” dos resultados de alvura e residual de peróxido de hidrogênio no estágio (PO)/E

Tendo a geração de dióxido de cloro como fator limitante da linha de branqueamento, o objetivo da adição de magnésio era reduzir a demanda de ClO₂ total, em função da melhor performance do branqueamento com peróxido de hidrogênio, o que de fato ocorreu, entretanto de forma limitada. Os resultados apresentados na Figura 2 indicam que a redução foi de 1,3 kg/tsa como cloro ativo, equivalendo a 5 %.

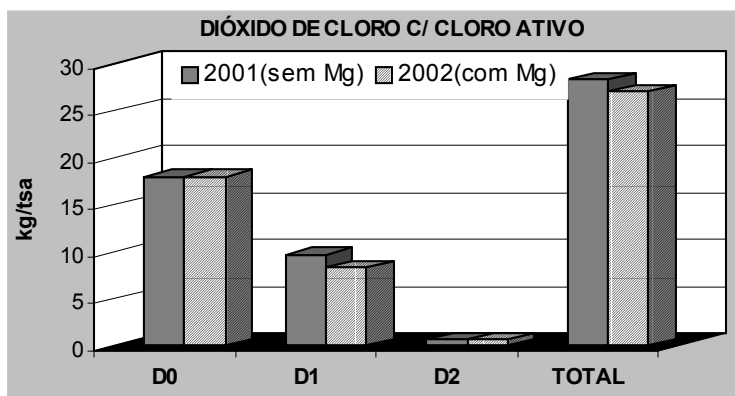


Figura 2. Dosagens de dióxido de cloro como cloro ativo nos estágio do branqueamento.

Com a adição de magnésio em (PO), o residual de peróxido no estágio apresentou aumento significativo, levando a operação a reduzir a dosagem de peróxido no estágio, já que, historicamente, a ocorrência de níveis mais elevados de residual tem apresentado correlação com o aumento na reversão de alvura da polpa branqueada. Portanto, a redução da dosagem de peróxido de hidrogênio não permitiu maiores níveis de redução nas dosagens de dióxido de cloro.

Para manter os residuais normalmente praticados no estágio, a dosagem de peróxido de hidrogênio foi reduzida, em média, de 12 para 8 kg/tsa, o que equivale a uma redução de 33 %. Portanto, apesar da impossibilidade de se alcançar uma maior redução da demanda de dióxido de cloro, que era o principal objetivo da utilização de sulfato de magnésio, foi possível reduzir significativamente os custos no branqueamento pela redução de 33 % na carga de peróxido de hidrogênio, conforme resultados apresentados na Figura 3.

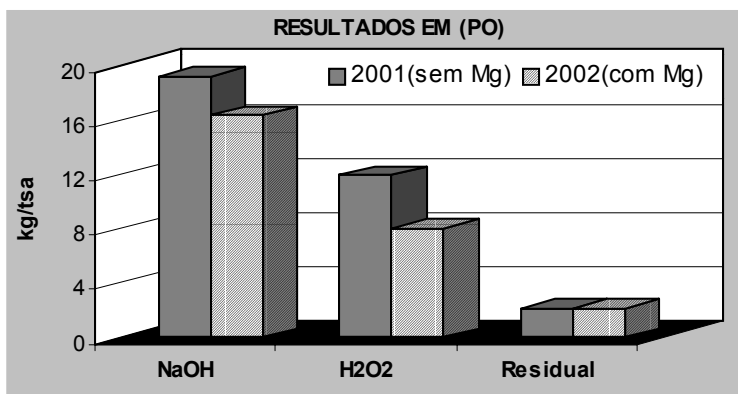


Figura 3. Resultados de consumo de químicos e residual de peróxido de hidrogênio no estágio (PO)

Como resultado da redução de peróxido de hidrogênio, que tem característica ácida, foi possível diminuir também a dosagem de hidróxido de sódio no estágio. A redução de soda no período analisado foi, em média de 15 %, reduzindo ainda mais os custos operacionais.

Com relação à influência do magnésio na preservação da viscosidade é evidente, nos resultados apresentados em forma de gráfico na Figura 4, que no período em que foi utilizado o magnésio no estágio (PO) as viscosidades das polpas kraft e kraft-O apresentavam valores inferiores até a entrada do branqueamento. No entanto, com a utilização do magnésio no estágio e a menor dosagem de peróxido, a viscosidade final apresentou valores superiores.

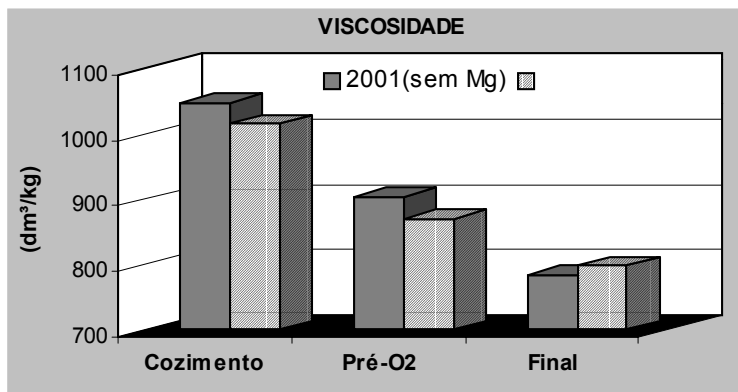


Figura 4. Média de viscosidade das polpas kraft, kraft-O e branqueada

Como resultado imediato das menores perdas de viscosidade no branqueamento em função da utilização do magnésio, o índice de desclassificação do produto final por viscosidade foi reduzido. Além disso, o controle da viscosidade no estágio com peróxido de hidrogênio deu maior flexibilidade para a operação da Linha de Fibras. Em função dos bons resultados no branqueamento o sulfato de magnésio vem sendo também usado na pré-deslignificação com oxigênio nas situações em que, devido a distúrbios no cozimento, ocorrem maiores quedas de viscosidade nesse estágio.

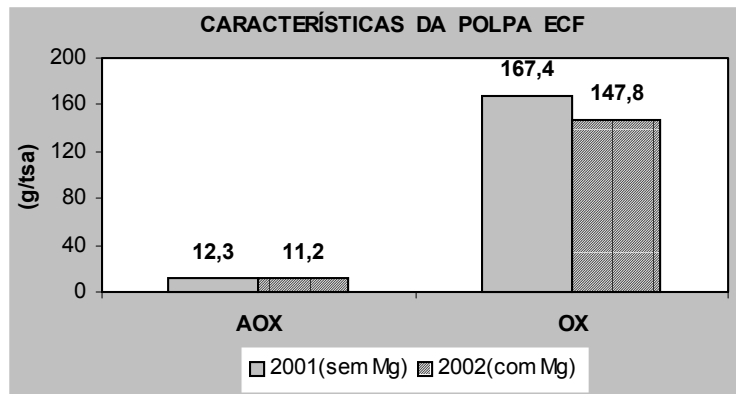


Figura 5. Algumas características químicas da polpa branqueada.

Outro resultado positivo da utilização do sulfato de magnésio no branqueamento, conforme resultados apresentados na Figura 5, foi a diminuição dos níveis de AOX e OX da polpa branqueada, cujos valores tiveram uma redução de 9 e 12 %, respectivamente. Os níveis mais baixos de organoclorados na celulose se deram, principalmente, em consequência da redução da demanda de dióxido de cloro no branqueamento. Esse é um aspecto ambiental importante levando-se em conta as pressões ambientais sempre presentes.

Alguns outros dados de processo dos períodos usados para comparação das variáveis de processo e resultados são apresentados na Tabela 1A do apêndice.

3. CONCLUSÕES

Com base nos resultados de laboratório e industriais, pode-se concluir que:

- O sulfato de magnésio utilizado no estágio com peróxido de hidrogênio é efetivo para melhorar a seletividade do estágio, ou seja, para preservar a viscosidade e obter maiores ganhos de alvura.
- Com a utilização do sulfato de magnésio foi possível reduzir significativamente o consumo de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio para o branqueamento.
- A demanda de dióxido de cloro não foi reduzida satisfatoriamente em função da ocorrência de residual de peróxido de hidrogênio no estágio (PO), cuja dosagem teve, necessariamente que ser reduzida em função do aumento do residual de peróxido.
- A utilização de sulfato de magnésio teve influência indireta na redução do AOX e OX da polpa branqueada.

4. BIBLIOGRAFIA

1. CALDAS, P. G., CARNEIRO, C. J. G., MANFREDI, V. – Industrial evaluation for continuous production of ECF pulp at Bahia Sul Celulose. International Pulp Bleaching Conference, June, 27-30, 2000, Halifax, pg. 235-238.

2. BOSE, S. K. et alii – Yield after pressurized peroxide (PO) bleaching of softwood kraft pulps. TAPPI - Pulping Conference, Proceedings, 25-29 October 1998, Quebec.
3. GAVRILIU, M., IRVING, J. CHAPPEL, D. Introduction of soluble MgSO₄ in peroxide – reinforced oxidative extraction at Fort James, Camas. Pulping/Process & Product Quality Conference, 2000.
4. HEIMBURGER, S. A., KNIGHT, J., POOL, J. – Stabilization of hydrogen peroxide to improve TCF bleaching of kraft pulps. Pulping Conference, 1994, pg. 935-952.
5. LAPIERRE, L., BOUCHARD, J., BERRY, R. – Are magnesium ions and chelants valuable in the peroxide bleaching of chemical pulps? International Pulp Bleaching Conference, TAPPI, 2002.
6. VENTORIM, G., EIRAS, K. M. M., COLODETTE, J. L. – Alternativas para aumentar a eficiência do branqueamento ECF de polpa Kraft de eucalipto. 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel, 14-17 de Outubro 2002, São Paulo.
7. NUNN, J. R., LINDE, M. J. – The protective action of magnesium in oxygen bleaching of pulp – Carbohydrate Studies, pg. 79-88. Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides. Uni Publishers Co., LTD, Tokyo, 1980;
8. LI, Z., NI, Y., VAN HEININGEN, A. R. P. – Acid washing and chelation in a displacement system: a comparative study. Journal of Pulp and Paper Science: vol.26, n°10, October, 2000, p.341-345.
9. BURTON, J. T. – An investigation into the roles of sodium silicate and Epsom salt in hydrogen peroxide bleaching. Journal of Pulp and Paper Science: vol.12, n°4, July, 1986, p.95-99.

APÊNDICE

Tabela 1A. Condições operacionais e resultados durante os períodos avaliados no estudo

CONDIÇÕES E RESULTADOS	2001 – sem magnésio	2002 – com magnésio
Cozimento		
Sulfidez	27,0	26,4
Álcali	18,8	19,5
Residual C6	10,2	10,3
Residual Extração	7,6	7,3
Residual C66	9,5	11,4
Numero Kappa	14,9	13,6
Viscosidade, dm ³ /kg	1049	1016
Pré-O₂		
Perda Alcalina	13,1	13,8
Viscosidade, dm ³ /kg	905	871
Número Kappa	8,9	7,6
Alvura, % ISO	52,8	57,1
Estágio D₀		
Cloro Ativo, kg/tsa	18,0	18,0
Concentração do ClO ₂ ,	20,8	20,8
Temperatura, °C	58,0	50,8
pH entrada	2,6	2,7
Estágio (PO)		
pH inicial	11,6	11,6
Peróxido de Hidrogênio, kg/tsa	11,9	8,0
Hidróxido de Sódio, kg/tsa	19,2	16,3
Alvura, % ISO	86,1	87,0
Número Kappa	3,1	3,0
Residual de Peróxido, kg/tsa	2,1	2,1
Estágio E		
pH inicial	11,6	11,5
Temperatura, °C	88,0	89,0
Estágio D₁		
Cloro Ativo, kg/tsa	9,7	8,3
pH inicial	5,2	5,2
Temperatura, °C	79,0	79,0
Alvura, % ISO	89,9	90,0
Estágio D₂		
Cloro Ativo, kg/tsa	0,6	0,7
Hidróxido de Sódio, kg/tsa	0,5	0,2
pH inicial	4,8	4,9
Temperatura, °C	78	77
pH final	4,1	4,8
Alvura, % ISO	90,3	90,1
MÁQUINA DE SECAGEM		
Alvura, % ISO	89,9	89,6
NCP	0,42	0,41
Viscosidade, dm ³ /kg	785	799