

BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA KRAFT DE EUCALIPTO COM PERÓXIDO ÁCIDO ATIVADO POR MOLIBDÊNIO

Marcos Sousa Rabelo*

Departamento Regional da Bahia, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 42700-000 Lauro de Freitas – BA, Brasil

Vanessa Lopes Silva, Denise Pires de Barros e Jorge Luiz Colodette

Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Av. PH Rolfs, s/n, 36570-000 Viçosa – MG, Brasil

Vera Maria Sacon e Marcelo Rodrigues da Silva

Votorantim Celulose e Papel, Rodovia General Euryale Jesus Zerbini, km 84, 12340-010 Jacareí – SP, Brasil

Recebido em 11/9/07; aceito em 11/12/08; publicado na web em 7/5/09

KRAFT PULP BLEACHING WITH MOLYBDENUM ACTIVATED ACID PEROXIDE (P_{Mo} STAGE). Optimum conditions to run the P_{Mo} stage for bleaching eucalyptus kraft pulp were 90 °C, pH 3.5, 2 h, 0.1 kg/t Mo and 5 kg/t H₂O₂. The P_{Mo} stage efficiency increased with decreasing pH (1.5-5.5) and increasing temperature (75-90 °C), time (2-4 h), and hydrogen peroxide (3-10 kg/t) and molybdenum concentration (0.1-0.4 kg/t). The implementation of the P_{Mo} stage, as replacement for the A stage, decreased total active chlorine demand of the OAZDP sequence by 6 kg/t to reach 90% ISO, both in laboratory and mill scale. Such practice resulted in decreased bleaching chemical costs to produce fully bleached pulp of 90% ISO.

Keywords: hydrogen peroxide; molybdenum; pulp bleaching.

INTRODUÇÃO

A utilização do estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio (P_{Mo}) para branqueamento de polpa celulósica foi primeiramente investigada por Eckert.¹ Sundman² estudou vários compostos-modelo de lignina, tendo avaliado o comportamento da lignina residual do processo kraft frente ao peróxido de hidrogênio catalisado por tungstênio ou molibdênio. Concluiu-se que o molibdato de sódio apresenta reatividade superior à do molibdato de tungstênio e que modelos de lignina contendo grupos hidroxila fenólicos livres são mais reativos que modelos tendo as hidroxilas eterificadas. 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 reativo (Figura 1).

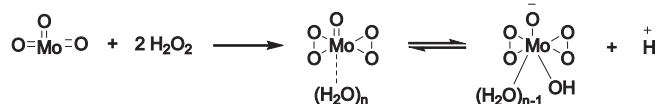


Figura 1. Reação de formação da estrutura diperóxi-molibdênio em meio ácido aquoso

As reações do complexo diperóxi-molibdênio com a polpa celulósica apresentam um ataque preferencial aos ácidos hexenurônicos (HexA's). O ácido hexenurônico é o produto da desmetoxilação do ácido 4-O-metil-glucourônico presente nas xilanas da madeira, durante a polpação Kraft. Os HexA's são considerados os principais responsáveis pelo amarelecimento de polpas celulósicas. O tratamento da polpa celulósica com o complexo diperóxi-molibdênio remove também as ligninas que não são removidas durante o estágio preliminar de deslignificação com oxigênio, como por exemplo, as ligninas do tipo bifenilas.^{1,3}

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

O estágio P_{Mo} apresenta também como vantagem, principalmente em relação ao estágio ácido tradicional, 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.⁴

O estágio P_{Mo} apresenta como vantagens em relação ao estágio ácido a maior taxa de deslignificação da polpa (redução do número kappa) e ganhos significativos na alvura da polpa (grau de alveamento da polpa), o que está relacionado diretamente ao ataque significativo aos ácidos hexenurônicos, que ocasiona incremento ao número kappa e reversão de alvura.⁵⁻⁷

Em relação ao destino do molibdênio, foi observado por Suess *et al.*⁸ que a maior porção do molibdênio está presente no filtrado ácido na forma de ânion molibdato (96,5 ± 4,5%), explicado pela alta solubilidade do molibdato sob condições ácidas. Estudos realizados por Hämäläinen *et al.*³ indicaram 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 de que parte do filtrado deste estágio pode ser reutilizada no próprio estágio, com a finalidade de repor a perda do molibdênio.

O estágio de peróxido catalisado com molibdênio apresenta grandes benefícios para seqüências ECF-light (*Elemental Chlorine Free*). Tais tecnologias são baseadas, fortemente, no uso de oxidantes derivados do ar, tais como oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio e perácidos. O branqueamento de polpa por esses reagentes é de amplo conhecimento da ciência, porém, nem sempre é possível alcançar resultados satisfatórios de custo operacional e qualidade do produto, utilizando-os no branqueamento, sem a presença do dióxido de cloro, mesmo que em quantidades diminutas.⁹ Nessa tecnologia, a carga de dióxido de cloro é limitada a 2-3 kg/t de polpa.

*e-mail: msrabelo2003@yahoo.com.br

O objetivo deste trabalho foi avaliar o estágio de peróxido ácido, catalisado com molibdênio, em uma seqüência branqueamento ECF-light, para branqueamento de polpa celulósica kraft de eucalipto, em escala laboratorial e industrial.

PARTE EXPERIMENTAL

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

Tabela 1. Características da polpa celulósica industrial utilizada durante a otimização do estágio P_{Mo}

Parâmetros	Valor Médio
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 90
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 em substituição ao estágio ácido da seqüência AZDP onde, A = estágio de hidrólise ácida (H₂SO₄); Z = estágio de ozonólise (O₃); D = estágio de dioxidação (ClO₂); P = estágio de peroxidação (H₂O₂). 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.

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

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

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	-

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização do estágio P_{Mo}

Observa-se, na Figura 2, que a eficiência da deslignificação aumentou de forma proporcional em relação à elevação da temperatura, tempo e dosagem de molibdênio. O teor de HexA's também diminuiu à medida que estes parâmetros aumentaram (Figura 3).

Os resultados da Figura 4 indicam que a maior parte da redução do número kappa (grau de deslignificação da polpa celulósica) está relacionada ao ataque do P_{Mo} aos HexA's da polpa celulósica, 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 h.

Em relação à viscosidade (grau médio de polimerização da polpa) foi observado um comportamento inversamente proporcional à eficiência de deslignificação e remoção de HexA's. Em comparação ao estágio ácido, observa-se que o estágio P_{Mo} resultou em polpa celulósica de menor viscosidade, mas esta perda ficou abaixo de 100 dm³/kg no pior cenário. Observou-se também que cargas de Mo superiores a 100 ppm não afetaram a viscosidade.

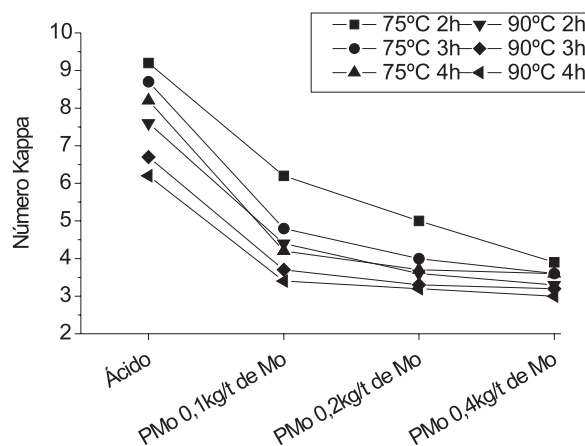


Figura 2. Efeito da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio PMo no número kappa da polpa celulósica em comparação com o estágio ácido, em condições constantes de 10 kg/t H₂O₂, 11% de consistência e pH 3,5

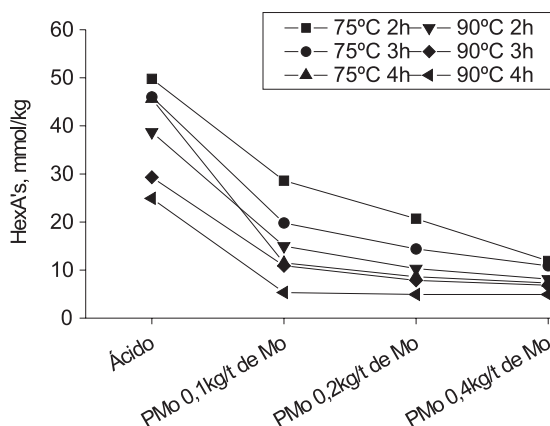


Figura 3. Efeito da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio PMo no teor de HexAs da polpa celulósica em comparação com o estágio ácido, em condições constantes de 10 kg/t H₂O₂, 11% de consistência e pH 3,5

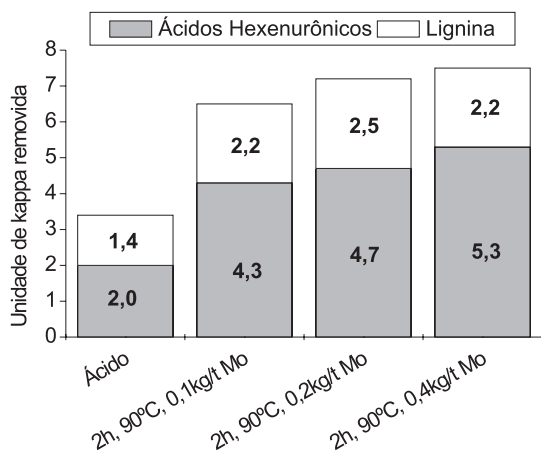


Figura 4. Composição do número kappa removido no tratamento com PMo por 2-4 h de reação em comparação ao estágio ácido, em condições constantes de 10 kg/t H₂O₂, 11% de consistência e pH 3,5

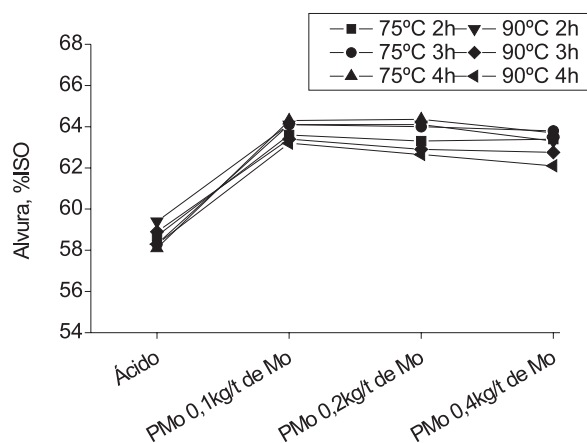


Figura 5. Efeito da carga de molibdênio, temperatura e tempo de reação do estágio PMo na alvura da polpa celulósica em comparação com o estágio ácido, em condições constantes de 10 kg/t H₂O₂, 11% de consistência e de pH 3,5

Em relação ao ganho de alvura (grau de alveamento da polpa celulósica) comparando-se com o estágio ácido, observa-se, na Figura 5, que o estágio P_{Mo} produziu alvuras mais altas, fato explicado pela remoção de 2,2-2,3 unidades de kappa devidas à lignina.

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 h 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 da carga de peróxido (3-10 kg/t).

Em relação à variação do pH, observa-se, na Tabela 4, que os parâmetros estudados para controle de qualidade do estágio pioram à medida que se aumenta o pH acima de 3,5. Foi considerado, portanto, o pH de 3,5 como a melhor opção para utilização durante o estágio.

Tabela 4. Efeito do pH do estágio P_{Mo} na eficiência de deslignificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexAs da polpa celulósica, em condições constantes de 90 °C, 2 h, 0,1 kg/t Mo, 10 kg/t H₂O₂ e 11% de consistência

Parâmetros Operacionais	P _{Mo}	P _{Mo}	P _{Mo}	P _{Mo}	P _{Mo}	P _{Mo}
pH final	1,5	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
Nº. Kappa	3,8	4,4	6,1	6,5	7,7	7,9
HexA's, mmol/kg	7,0	15,0	30,0	34,8	46,0	46,3
Viscosidade, dm ³ /kg	715	987	956	954	942	904
Alvura, %ISO	59,5	64,1	63,7	64	64,8	65,7

Na Tabela 5, 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 diperoxí-molibdênio. Porém, considerou-se ótima a carga de 5 kg/t de H₂O₂, tendo em vista que a redução do kappa e do teor de HexA's foi pouco significativa, enquanto a perda de viscosidade foi substancial, para dosagens de peróxido acima deste valor.

Tabela 5. Efeito da carga de H₂O₂ do estágio P_{Mo} na eficiência de deslignificação, queda de viscosidade, ganho de alvura e remoção de HexAs da polpa celulósica, em condições constantes de 90 °C, 2 h, 0,1 kg/t Mo, pH 3,5 e 11% de consistência

Parâmetros Operacionais	P _{Mo}	P _{Mo}	P _{Mo}	P _{Mo}
Carga de H ₂ O ₂ , kg/t	3	5	7	10
Nº. Kappa	5,5	4,6	4,4	4,0
HexA's, mmol/kg	20,2	15,8	15,2	13,9
Viscosidade, dm ³ /kg	1048	1009	976	934
Alvura, %ISO	60,7	61,9	62,9	63,4

Teste industrial com o estágio P_{Mo}

A segunda parte deste artigo é referente ao teste industrial em que se aplicou o estágio P_{Mo} em substituição ao estágio A da seqüência de branqueamento OAZDP, em uma unidade industrial com produção média diária de 1.200 t. Foi observada, durante este teste, redução acentuada do número kappa em todos os estágios. No estágio P_{Mo} apresentou uma redução no Δ kappa de 5,2, cerca de 1,9 superior à referência (estágio A). A taxa média de deslignificação

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.

No teste industrial foi observado que o estágio P_{Mo} (156 dm³/kg) apresentou uma perda de viscosidade 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 Δ kappa/ Δ viscosidade. Observou-se, também, durante o teste, que a viscosidade final da polpa celulósica branqueada com estágio P_{Mo} , após o estágio final de peroxidação, foi de 770 dm³/kg, próxima à viscosidade obtida com a seqüência referência (760 dm³/kg), cujos valores estão dentro da especificação de qualidade da polpa celulósica branqueada destinada ao mercado.

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 celulósica até a alvura de 90% ISO foi de 60,2 e 53,8 kg/t, para as seqüências OAZDP e OP_{Mo} ZDP, respectivamente, indicando uma economia de 6,4 kg/t de cloro ativo. Esta economia derivou do menor consumo de ClO₂ (2,6 kg/t de cloro ativo) no estágio D e de H₂O₂ no estágio P (3,6 kg/t de cloro ativo). Esta redução está relacionada à maior redução do número kappa ocorrida no estágio de P_{Mo} em relação ao estágio A. Houve também uma economia de 2,8 kg/t de 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_{Mo} ZDP.

Em razão do menor consumo de cloro ativo, a seqüência OP_{Mo} 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_{Mo} ZDP foi R\$ 2,13/t de polpa celulósica, menor que o da referência, gerando uma economia anual de cerca de R\$ 900.000,00 para uma fábrica operando com 1200 t/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_{Mo} e de referência, já que as condições de tempo, temperatura e consistência (peso seco em relação ao peso úmido da polpa multiplicado por 100) dos dois estágios foram iguais.

CONCLUSÕES

As condições ótimas de operação do branqueamento com peróxido ácido catalisado com molibbdênio (estágio P_{Mo}) foram: 90 °C, pH 3,5, 2 h e dosagens de H₂O₂ e Mo de 5 e 0,1 kg/t, respectivamente.

O estágio P_{Mo} apresentou maior taxa de deslignificação comparado com o estágio ácido convencional e a viscosidade da polpa celulósica tratada com o estágio P_{Mo} foi inferior à da tratada com o estágio A (referência), porém, a viscosidade final da polpa celulósica branqueada pela seqüência OP_{Mo} ZDP foi similar à da OAZDP (referência).

No teste industrial, o consumo de cloro ativo total e o custo relativo de branqueamento foram inferiores para a seqüência contendo estágio P_{Mo} , em relação à referência. Conclui-se, portanto, que o estágio P_{Mo} é viável para branquear polpa celulósica kraft de eucalipto, uma vez que reduz a demanda de cloro ativo e o custo relativo do branqueamento, sem causar danos à qualidade do produto.

REFERÊNCIAS

1. Eckert, R. C.; *Canadian Patent 1,129,161*, **1982**.
2. Sundman, G. I. J.; *Ph. D. Thesis*, SUNY College of Environmental Science and Forestry, United State of America, 1988.
3. Hämäläinen H.; Parén, A.; Jäkärä, J.; Fant, T.; *Proceedings 12th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Madison, USA, 2003.
4. Begnor-Gidnert, E.; Tomani, P. E.; Dahlman, O.; *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1998**, *13*, 310.
5. Kubelka, V.; Francis, R. C.; Dence, C. W.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1992**, *18*, J108.
6. Mounteer, A. H.; Colodette, J. L.; Campos, A. S.; Gomide, J. L.; *Proceedings 1991 International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, Sweden, 1991.
7. Kang, G. J.; Ni, Y.; van Heiningen, A. R. P.; *Proceedings 1998 International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finland, 1998.
8. Suess, H. U.; Schmidt, K.; Del Grosso, M.; *Appita J.* **2004**, *57*, 361.
9. Colodette, J. L.; Mounteer, A. H.; Gomes, C. M.; Rabelo, M. S.; *Proceedings 2005 Tappi Engineering, Pulping and Environmental Conference*, Pennsylvania, USA, 2005.