

Avaliação de diferentes tecnologias de branqueamento para obtenção de polpa *kraft* de eucalipto

Evaluation of different bleaching technologies for obtaining eucalyptus kraft pulp

Autores/Authors: Robles, Y. A. M.¹
Souza L. C.²
Filho, C. L.³

Palavras-chave: *Eucalyptus* spp, Baixo Impacto Ambiental, Custo Operacional, Seqüências ECF Light, Flexibilidade, Substituição de ClO₂, Peróxido de Hidrogênio, Ozônio

RESUMO

Avaliando as alternativas de tecnologia disponíveis atualmente no mercado de celulose e papel, estudos foram realizados visando a obtenção de uma polpa celulósica com 92% ISO de alvura, boa estabilidade, baixo impacto ambiental (baixo OX e AOX) e flexibilidade operacional. As alternativas usadas para minimização do uso de dióxido de cloro nas seqüências de branqueamento contemplaram a etapa de hidrólise ácida a quente (A_{HOT}), e estágios com ozônio em alta consistência (Z_{HC}), além de estágios com peróxido de hidrogênio atmosférico (P) e pressurizado (PO). O branqueamento com peróxido de hidrogênio atmosférico ou pressurizado foi aplicado na seqüência ora como agente alvejante ora como ferramenta importante para manter a polpa celulósica com bons níveis de estabilidade de alvura (P final). Neste artigo foram avaliadas várias seqüências de branqueamento alternativas, objetivando minimizar o consumo de dióxido de cloro. As seqüências de branqueamento avaliadas em comparação com a seqüência referência $D_{hot}(EOP)DP$ foram: $D_{hot}(EOP)D(PO)$, $A_{hot}(EOP)DP$, $A_{hot}D(EOP)DP$, $A_{hot}(Z_{hc}D)(EOP)DP$, $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ e $A_{hot}Z_{hc}DP$. Os resultados foram interpretados com base no custo dos produtos químicos, no rendimento de branqueamento e na minimização do impacto ambiental do processo de branqueamento. Apesar das restrições no processo acima mencionadas, mantiveram-se altos níveis de alvura, na faixa de 91 a 93,5% ISO, as seqüências avaliadas foram

Keywords: *Eucalyptus* spp, Low Environmental Impact, Operational Cost, ECF Light Sequences, Flexibility, ClO₂ Replacement, Hydrogen Peroxide, Ozone

ABSTRACT

Evaluating the technology alternatives available at present on the pulp and paper market, studies were accomplished aiming to achieve a cellulosic pulp with 92% ISO brightness, good stability, low environmental impact (low OX and AOX) and operating flexibility. The alternatives used to minimize chlorine dioxide usage in the bleaching sequences included hot acid hydrolysis (A_{HOT}) and high-consistency ozone stages (Z_{HC}), besides hydrogen peroxide stages, atmospheric (P) and pressurized (PO). Atmospheric or pressurized hydrogen peroxide bleaching was applied in the bleaching sequences sometimes as bleaching agent, sometimes as an important tool to maintain the pulp with good levels of brightness stability (P final). Several alternative bleaching sequences were evaluated in this article, aiming to minimize chlorine dioxide consumption. The bleaching sequences appraised in comparison with the reference sequence $D_{hot}(EOP)DP$ were: $D_{hot}(EOP)D(PO)$, $A_{hot}(EOP)DP$, $A_{hot}D(EOP)DP$, $A_{hot}(Z_{hc}D)(EOP)DP$, $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ and $A_{hot}Z_{hc}DP$. The results were interpreted based on the cost of chemicals, bleaching process yield and minimization of the environmental impact of the bleaching process. In spite of the above-mentioned process restrictions, high brightness levels were maintained, ranging from 91 to 93.5% ISO, and the evaluated sequences were compared for a 92% ISO level. Inserting stages such as acid hydrolysis, pressurized

Referências dos autores:

- 1 Cenibra, Belo Oriente, MG-Brasil, e-mail: yoni.robles@cenibra.com.br
- 2 Cenibra, Belo Oriente, MG - Brasil, e-mail: luciana.souza@cenibra.com.br
- 3 Degussa, sp - Brasil, e-mail: cesar.leporini@degussa.com

comparadas para um nível de 92% ISO. A inserção de estágios tais como hidrólise ácida, peróxido pressurizado e ozônio nas seqüências de branqueamento permite aumentar a flexibilidade operacional, e também reduzir o impacto ambiental (ECF Light).

INTRODUÇÃO

O mercado de polpa branqueada de alta alvura tem sinalizado no sentido de elevar os níveis de alvura correntemente praticados (88-90% ISO) para valores mais altos, da ordem de 92% ISO. A motivação para tal demanda tem sido o alto preço de alvejantes óticos na fábrica de papel, e os riscos ambientais relativos ao uso excessivo de tais aditivos e também pela solicitação do mercado consumidor.

A obtenção de alvura 92% ISO é muitas vezes possível, utilizando-se tecnologias de branqueamento já existentes e implantadas nas fábricas, porém o custo de reagentes químicos pode ser excessivo. Em alguns casos, a obtenção de alvuras nesses níveis não é possível já que a oferta de oxidantes não é suficiente e/ou a planta de branqueamento não está apta a receber novos oxidantes e/ou elevar suas dosagens.

Segundo^[1,2], uma seqüência alternativa para obter 92% ISO é D(EOP)D(EP)D, porém recomenda utilizar dosagens elevadas de ClO₂ nos estágios D₀ e D₁, lavagem eficiente e condições normais de tempo e temperatura nos vários estágios de branqueamento. Os autores sugerem também a seqüência D(EOP)DP como alternativa para 92% ISO de alvura, mas nesse caso indicam a necessidade de dosagens ainda mais elevadas de ClO₂ nos estágios D₀ e D₁.

O uso de peróxido de hidrogênio e ozônio tem aumentado significativamente nos últimos anos, particularmente na produção de polpas ECF, ECF Light e TCF. A crescente necessidade da indústria de celulose e papel em atender os requisitos de órgãos ambientais e exigências de mercado tem sido a força motora para o desenvolvimento e a prática de processos que utilizam compostos menos agressivos ao meio ambiente.

Apenas o uso de dióxido de cloro como principal agente de branqueamento para obtenção de altas alvuras pode ser dificultado se não houver capacidade adicional de produção de dióxido de cloro. A forma mais rápida de superar esta necessidade tem sido o uso de peróxido de hidrogênio e ozônio em substituição ao dióxido adicional que seria necessário para a elevação da alvura final da celulose.

O ozônio vem conquistando cada vez mais espaço em várias plantas de branqueamento, sejam elas ECF, ECF Light ou TCF. Sendo um substituto potencial para o cloro molecular e ou do dióxido de cloro. A utilização do ozônio deverá minimizar o problema de geração de organoclorados, sem necessariamente impactar no custo operacional do branqueamento^[3]. Ao mesmo tempo, o ozônio

peroxide and ozone into the bleaching sequences allows increasing the operational flexibility, as well as reducing the environmental impact (ECF Light).

INTRODUCTION

The market of high brightness bleached pulp has been signaling to increase the currently practiced brightness levels (88-90% ISO) to higher values, of about 92% ISO. The motivation for such a demand has been the high price of optical brightening agents at the paper mill, as well as the environmental risks concerning the excessive use of such additives, and also the consumer market demand.

Obtaining 92% ISO brightness is often possible by using bleaching technologies already existing and implanted in the mills, but the cost of chemical reagents may be excessive. In some cases, obtaining these brightness levels is not possible, since the supply of oxidants is not sufficient and/or the bleaching plant is not able to receive new oxidants and/or increase their dosages.

According to^[1,2], an alternative sequence to achieve 92% ISO is D(EOP)D(EP)D, but it recommends to use high dosages of ClO₂ at stages D₀ and D₁, efficient washing and normal time and temperature conditions at the various bleaching stages. The authors also suggest sequence D(EOP)DP as an alternative for 92% ISO brightness, but in this case they indicate the need of even higher dosages of ClO₂ at stages D₀ and D₁.

The use of hydrogen peroxide and ozone has significantly increased in the past years, particularly in the production of ECF, ECF Light and TCF pulps. The increasing need of the pulp and paper industry to meet the requirements of environmental organs and market demands has been the driving force for the development and practice of processes using compounds less aggressive to the environment.

However, the use of chlorine dioxide as main bleaching agent for achieving high brightness levels may grow difficult if there is no additional capacity of chlorine dioxide production. The quickest way to overcome this need has been the use of hydrogen peroxide and ozone in replacement for the additional dioxide that would be required to increase the final pulp brightness.

Ozone has been conquering more and more room at several bleaching plants, whether they are ECF, ECF Light or TCF, and is a potential substitute for molecular chlorine and/or chlorine dioxide. Using ozone should minimize the problem of organochlorine compound generation, without necessarily impacting on the operational cost of bleaching^[3]. At the same time, ozone adapts well to ECF ble-

adapta-se bem a processo de branqueamento ECF ^[4,5], o que o torna atrativo na conjuntura atual na indústria de celulose branqueada.

Para o caso do peróxido de hidrogênio, apesar de sua facilidade de aplicação, sua relação custo benefício tem limitado sua aplicação a cargas da ordem de 3 a 5 kg/t em estágios de extração, resultando em pequenos incrementos de alvura. O peróxido de hidrogênio tem sido tradicionalmente usado a temperaturas menores que 90°C, ou em longos tempos de reação para que seu consumo seja efetivo. No entanto, a demanda por polpas ECF, ECF Light e mesmo TCF tem exigido maior efetividade do peróxido a fim de diminuir seu custo operacional de aplicação no branqueamento.

Recentemente, vários autores ^[6-14] têm sugerido novas condições de aplicação de peróxido. Os conceitos baseiam-se nos princípios de Arrhenius, onde a velocidade de reação é proporcional à temperatura ^[8]. Estudos mostraram que a pressão e o tipo de gás pressurizante é outro fator importante para aumentar a eficiência de uso do peróxido, sendo utilizado principalmente o oxigênio ^[12]. Na literatura é reportado que, teoricamente, altas pressões retardam as reações laterais tornando o peróxido mais eficiente. Outros autores sugerem que o aumento da pressão propicia melhor difusão da solução de peróxido nas fibras ^[8]. Esses dois métodos propostos, aumento de pressão e de temperatura, permitem ganhos no tempo de reação com peróxido, melhorando a flexibilidade da planta, mas tem que se tomar cuidado para não se trabalhar com peróxido em condições extremas de temperatura e pressão, pois este fato ocasionará um aumento na DQO e por conseqüência uma perda de rendimento do processo, embora não apresentem diferenças significativas quanto ao consumo de peróxido.

Outro fator fundamental para evitar as reações laterais é o gerenciamento de metais pesados na polpa. Metais como ferro, cobre e manganês, atuam efetivamente na decomposição do peróxido, sendo essencial um pré-tratamento para remoção de metais. Os principais tipos de tratamentos aplicados têm sido a quelação dos metais em pH ligeiramente ácido e acidificação com estágios ácidos como, por exemplo, o estágio D_{HOT} ou A_{HOT} , em pH 2,5 a 3,5, o que também permite adicionalmente redução nos teores de ácidos hexenurônicos. ^[15-21]

aching process ^[4,5], which makes it attractive in the present conjuncture of the bleached pulp industry.

As far as hydrogen peroxide is concerned, in spite of its ease of application, its cost-benefit relationship has limited its application to loads of about 3 to 5 kg/t at extraction stages, resulting in small brightness increments. Hydrogen peroxide has been traditionally used at temperatures lower than 90°C or in long reaction times, for its consumption to be really effective. Nevertheless, demand for ECF, ECF Light and even TCF pulps has demanded higher peroxide effectiveness, in order to reduce its operational cost of application in bleaching.

Several authors ^[6-14] have recently suggested new conditions for peroxide application. The concepts are based on Arrhenius principles, where the reaction velocity is proportional to the temperature ^[8]. Studies showed that pressure and the type of pressurizing gas are further important factors to increase the efficiency of use of peroxide, for which purpose mainly oxygen is used ^[12]. It is reported in the literature that theoretically high pressures delay the side reactions, making peroxide more efficient. Other authors suggest that pressure increase favors a better diffusion of peroxide solution in the fibers ^[8]. These two proposed methods – increase in pressure and in temperature – allow having gains in the reaction time with peroxide, thus improving the flexibility of the plant, but care must be taken in order not to work with peroxide under extreme temperature and pressure conditions, as this fact will cause an increase in COD and consequently a loss of yield of the process, although they do not present significant differences as to peroxide consumption.

Another fundamental factor to avoid side reactions is the management of heavy metals in pulp. Metals such as

iron, copper and manganese act effectively on peroxide decomposition, so that a pretreatment for metal removal is essential. The main types of treatments applied have been metal chelation at slightly acid pH and acidification with acid stages as e.g. stage D_{HOT} or A_{HOT} at pH 2.5 to 3.5, which also allows additionally a reduction in hexenuronic acid contents. ^[15-21]

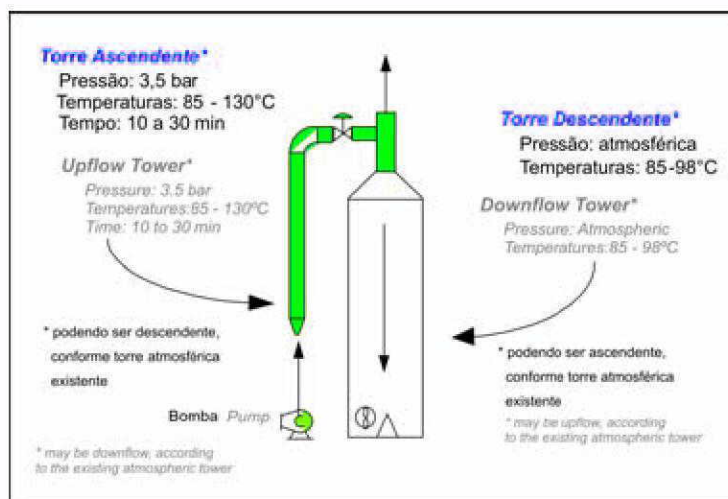


Figura 1 - Estágio P_{HT} ascendente/descendente
Figure 1 - Upflow/downflow stage P_{HT}

Parâmetros Analisados / Analyzed Parameters		Valor Médio / Average Value
Número Kappa (#k) / Kappa Number (#k)		8,9
Viscosidade, mPa.s / Viscosity, mPa.s		19,2
Alvura, % ISO / Brightness, % ISO		58,6
HexA's, mmol/kg ^[16] / HexA's, mmol/kg ^[16]		47,7
DQO da polpa, kg O ₂ /t / Pulp COD, kg O ₂ /t		6,6
Metais, ppm / Metals, ppm	Ca	372
	Cu	0,24
	Fe	6,6
	Mn	5,9
	Mg	34,2
	Na	971
	K	134

Quadro 1 - Principais Características da Amostra de Polpa Kraft-O₂
Chart 1 - Main Characteristics of Kraft-O₂ Pulp Sample

Condições Gerais de Branqueamento / General Bleaching Conditions						
Parâmetros / Parameters	D _{hot} /A _{hot}	Z _{hc}	(EOP)	D ₁	P	(PO)
Consistência, % / Consistency, %	10	40	10	10	10	10
Temperatura, °C / Temperature, °C	90	25	80	75	90	90
Tempo, min / Time, min	100	2	15+67	172	60	60
Pressão, kPa / Pressure, kPa	-	-	250	-	-	400
pH final (± 0,2) / Final pH (±0.2)	3.0	2.5	10.8	3.8-4.5	10.8	10.8
O ₃ , kg/t / O ₃ , kg/t		4.0	-	-	-	-
ClO ₂ , fator kappa / ClO ₂ , kappa factor	0.26	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t / H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	3.0	-	3.0	3.0
MgSO ₄ , kg/t / MgSO ₄ , kg/t	-	-	-	-	-	0.5

Quadro 2 - Principais Condições dos Estágios de Branqueamento
Chart 2 - Main Conditions of the Bleaching Stages

A aplicação destes novos conceitos em fábricas já existentes exige altos investimentos, principalmente em plantas de branqueamento com torres descendentes, sendo mais indicados para fábricas em construção. No entanto, várias fábricas têm buscado a aplicação das técnicas mais recentes com baixo investimentos ^[8]. O estágio de extração oxidativa com um reator pressurizado já é uma realidade em várias fábricas do mundo todo e é o que apresenta as melhores condições de aplicação destas novas técnicas ^[6,8].

Alternativas de tecnologias existentes permitem inclusão de reator pressurizado para peróxido de hidrogênio e aproveitamento de torre atmosférica existente (E, Eo ou

Applying these new concepts at already existing mills demands high investments, especially at bleaching plants with downflow towers, so that they are more suitable for mills under construction. However, several mills have tried to apply the latest techniques with low investments ^[8]. The oxidizing extraction stage with a pressurized reactor is already a reality at a number of mills all over the world and is the one presenting the best conditions of application of these new techniques ^[6,8].

Alternatives to existing technologies allow including a pressurized reactor for hydrogen peroxide and reusing the

Eop), seja ascendente ou descendente, para complementar o tempo de retenção necessário e minimizando investimentos [22]. Conforme exemplo da tecnologia com estágio P_{HT} (Peróxido pressurizado em alta temperatura) ilustrado na figura 1.

Outros trabalhos utilizam peróxido de hidrogênio no último estágio da seqüência, substituindo dióxido de cloro em virtude da limitação de capacidade da planta na geração do mesmo, em função da demanda crescente por celulose ECF [14].

Nesse estudo foi feita uma análise comparativa de alternativas de branqueamento com potencial para obtenção de alvuras de 92% ISO, a partir de uma polpa kraft- O_2 de eucalipto. Tais alternativas contemplam o uso da hidrólise ácida a quente (A_{hot}) e o branqueamento com ozônio em alta consistência (Z_{hc}) e com peróxido pressurizado. Neste trabalho procurou-se, também, aumentar a flexibilidade da seqüência de branqueamento, visando a produção de polpas de altas alvuras.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma amostra de polpa industrial Kraft- O_2 de eucalipto, os resultados de sua caracterização são apresentados no Quadro 1.

Os procedimentos de simulação de branqueamento foram padronizados, tendo-se iniciado o primeiro estágio das seqüências de branqueamento com amostras de 300g a.s. de polpa. Após cada estágio de branqueamento, as polpas foram lavadas com procedimento padronizado, utilizando-se volume de água destilada equivalente ao específico de $7m^3/t$.

Os estágios de branqueamento atmosféricos com dióxido (D_{hot} e D) e com peróxido (P) foram efetuados em sacos de polietileno. No reator Mark V (Quantum Technologies Inc.) foram realizados os estágios: ácido a quente (A_{hot}), extração oxidativa (EOP) e o estágio com peróxido pressurizado (PO).

O branqueamento com ozônio em alta consistência foi efetuado em um reator de vidro, pela passagem de um fluxo de gás de concentração conhecida de ozônio através de um leito de polpa previamente afogada, sob constante mistura. O ozônio re-

existing atmospheric tower (E, Eo or Eop), either upflow or downflow, to complete the retention time required and minimizing investments [22], according to the example of technology with stage P_{HT} (Peroxide pressurized at high temperature), illustrated in figure 1.

Other works use hydrogen peroxide at the last stage of the sequence, replacing chlorine dioxide due to the plant capacity limitation to generate it, as a function of increasing demand for ECF pulp [14].

A comparative analysis of bleaching alternatives with potential to achieve 92% ISO brightness from a eucalyptus kraft- O_2 pulp was carried out in this study. Such alternatives contemplate the use of hot acid hydrolysis (A_{hot}) and bleaching with high-consistency ozone (Z_{hc}) and with pressurized peroxide. In this work it was also tried to increase the bleaching sequence flexibility, aiming to produce high brightness pulps.

MATERIALS AND METHODS

A sample of industrial eucalyptus kraft- O_2 pulp was used and the results of its characterization are shown in Chart 1.

The bleaching simulation procedures were standardized, the first bleaching sequence stage having begun with pulp samples of 300g o.d. After each bleaching stage pulps were washed by a standardized procedure, using a distilled water volume equivalent to the specific one of $7m^3/t$.

The atmospheric bleaching stages with dioxide (D_{hot} and D) and with peroxide (P) were carried out in polyethylene bags. The following stages were performed in Mark V (Quantum Technologies Inc.) reactor: hot acid (A_{hot}), oxidizing extraction (EOP) and the pressurized peroxide stage (PO).

High-consistency ozone bleaching was carried out in a glass reactor, by the passage of a gas flow of known ozone concentration through a bed of previously fluffed pulp under constant mixing. The residual ozone was collected in a solution of KI 5% and titrated by iodometry. The ozone consumption was calculated by the difference between applied and residual ozone.

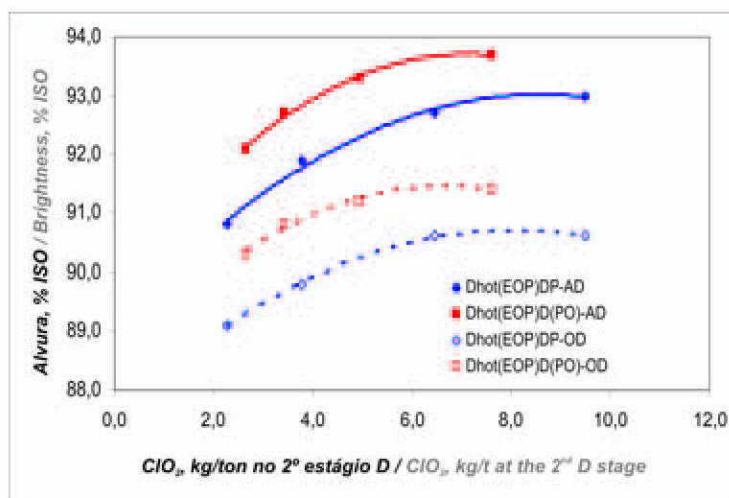


Figura 2. Efeito da inserção do estágio (PO) na alvura AD e OD em função do consumo de ClO_2/ton no segundo estágio de dióxidação das seqüências $D_{hot}(EOP)DP$ vs. $D_{hot}(EOP)D(PO)$. | *Figure 2. Effect of inserting stage (PO) on AD and OD brightness as a function of consumption of ClO_2/t at the second dioxidation stage of sequences $D_{hot}(EOP)DP$ vs. $D_{hot}(EOP)D(PO)$.*

sidual foi coletado em solução de KI 5% e titulado por iodometria. O consumo de ozônio foi calculado pela diferença entre ozônio aplicado e ozônio residual.

As análises da polpa, dos licores residuais e dos filtrados de branqueamento foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da TAPPI, CPPA, "Standard Methods for the examination of Water and Wastewater" e SCAN. Todas as análises foram efetuadas em duplicata. Os testes de reversão de alvura foram realizados após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada em estufa a 105 °C por 4 h com 0% umidade relativa. Os rendimentos da polpa branqueada foram estimados de maneira precisa, pela técnica da determinação do teor de carbono orgânico total (TOC) nos licores gerados nos branqueamentos, por exemplo, quanto menor o valor de TOC, indica menor degradação da polpa e, portanto, maior rendimento.^[23,24]

Neste estudo, utilizou-se o fator kappa de 0,26, base número kappa da polpa Pré-O₂ e base número kappa após hidrólise ácida. No estágio (EOP) foi fixada uma carga de H₂O₂ de 3,0kg/t de polpa, no estágio de ozonólise (O₃) foi fixada uma carga de 4,0 kg/t, no estágio P ou (PO) foram fixadas cargas de 3,0 kg/t e somente no estágio D₁ foram testadas diferentes dosagens de dióxido de cloro (ClO₂), com o objetivo de obter polpas com alvura de 92% ISO.

Foram testadas as seguintes alternativas de branqueamento: D_{hot}(EOP)DP (Referência), D_{hot}(EOP)D(PO), A_{hot}(EOP)DP, A_{hot}D(EOP)DP, A_{hot}(Z_{hc}D)(EOP)DP, A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P e A_{hot}Z_{hc}DP. As principais condições operacionais dos estágios de branqueamento são apresentadas no Quadro 2.

Neste trabalho são avaliadas as mudanças tecnológicas a partir da seqüência referência D_{hot}(EOP)DP. Estas mudanças tecnológicas consistiram na inserção de estágio de ozonólise em alta consistência, estágio de hidrólise ácida a quente, estágio com ou sem dióxido de cloro (D_{hot} ou A_{hot}).

The pulp, residual liquor and bleaching filtrate analyses were performed by following the analytical procedures of TAPPI, CPPA, "Standard Methods for the examination of Water and Wastewater" and SCAN. All analyses were carried out in duplicate. The brightness reversion tests were performed after sheet conditioning for 4 h in a climatic chamber in a greenhouse at 105 °C for 4 h at 0% relative humidity. The bleached pulp yields were accurately estimated by the technique of determining the total organic carbon (TOC) content in the liquors generated in the bleaching processes, e.g. the lower the TOC value, the lower the pulp degradation, therefore indicating higher yield^[23,24]

The kappa factor 0.26, kappa number basis of the pre-O₂ pulp and kappa number basis after the acid hydrolysis, was used in this study. A H₂O₂ load of 3.0kg/t of pulp was fixed at stage (EOP), a load of 4.0 kg/t was fixed at the ozonolysis stage (O₃), loads of 3.0 kg/t were fixed at stage P or (PO) and only at stage D₁ different dosages of chlorine dioxide (ClO₂) were tested, aiming to obtain pulps with 92% ISO brightness.

The following bleaching alternatives were tested: D_{hot}(EOP)DP (reference), D_{hot}(EOP)D(PO), A_{hot}(EOP)DP, A_{hot}D(EOP)DP, A_{hot}(Z_{hc}D)(EOP)DP, A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P and A_{hot}Z_{hc}DP. The main operating conditions of the bleaching stages are shown in Chart 2.

The technological changes from the reference sequence D_{hot}(EOP)DP are evaluated in this work. These technological changes consisted in inserting a high-consistency ozonolysis stage, a hot acid hydrolysis stage and a stage with or without chlorine dioxide (D_{hot} or A_{hot}).

RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of Stage (PO) on D_{hot}(EOP)DP Type Sequence

Figure 2 shows the effects of replacing stage P by the pressurized peroxide stage (PO) on

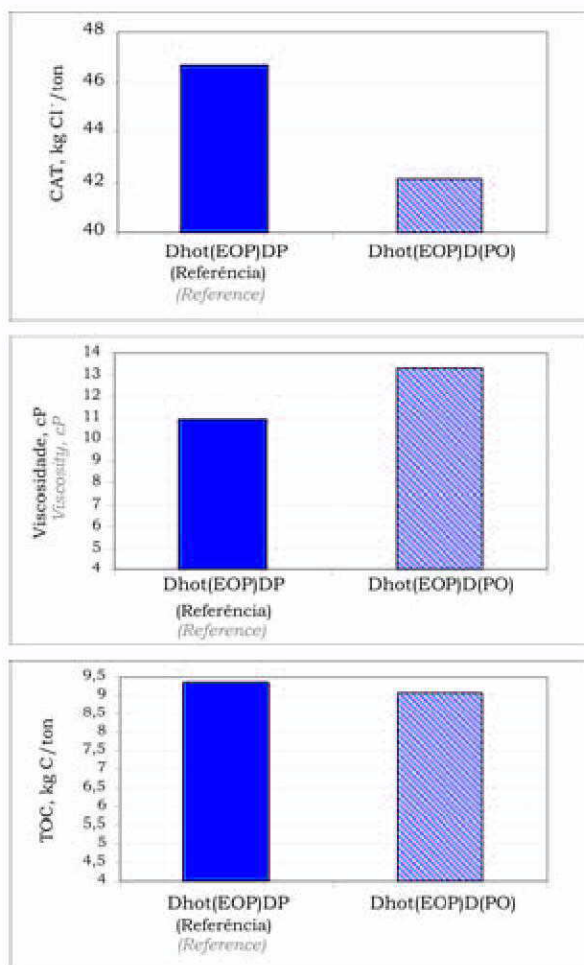


Figura 3. Efeito da inserção do estágio (PO) no Cloro Ativo Total (CAT), na viscosidade e TOC das seqüências D_{hot}(EOP)DP vs. D_{hot}(EOP)D(PO). | Figure 3. Effect of inserting stage (PO) on Total Active Chlorine (CAT), viscosity and TOC of sequences D_{hot}(EOP)DP vs. D_{hot}(EOP)D(PO).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do Estágio (PO) na Seqüência do Tipo D_{hot} (EOP)DP

Na Figura 2 estão apresentados os efeitos da substituição do estágio P pelo estágio com peróxido pressurizado (PO) nos resultados de alvura AD e OD em função da dosagem de dióxido de cloro, em kg de ClO_2/t de polpa, aplicados no segundo estágio de dioxidação.

Para alvuras de 92% ISO a inclusão do estágio com peróxido pressurizado (PO) permitiu obter uma economia de 1,71 kg ClO_2/t , mostrando também uma tendência para obtenção de polpas com maior teto de alvura. Ao mesmo tempo foi verificado que para estas polpas de maiores alvuras ocorreram, também, maiores reversões, ao redor de 1,7 a 2,4 %ISO para a seqüência D_{hot} (EOP)DP e 1,8 a 2,3 %ISO para a seqüência D_{hot} (EOP)D(PO), ou seja, o ganho no maior teto de alvura é perdido em forma de maior reversão, principalmente para alvuras finais superiores a 93 %ISO.

Os resultados do Cloro Ativo Total (CAT), viscosidade e rendimento estimado pela técnica de TOC estão apresentados na Figura 3.

O Cloro Ativo Total (CAT) para a obtenção de polpa de 92% ISO de alvura, para as seqüências D_{hot} (EOP)DP e D_{hot} (EOP)D(PO) foram respectivamente, de 46,64 e 42,14 kg de Cl ativo total/t. A inserção do estágio (PO), acarretou uma economia de 4,5 kg de Cl ativo total/t (CAT).

AD and OD brightness results as a function of the chlorine dioxide dosage in kg of ClO_2/t of pulp, applied at the second dioxidation stage.

For 92% ISO brightness, including the pressurized peroxide stage (PO) allowed obtaining savings of 1.71 kg of ClO_2/t , showing also a tendency to obtain pulps

with higher brightness ceiling. At the same time it was found out that also higher reversions happened to these higher brightness pulps, around 1.7 to 2.4% ISO for sequence D_{hot} (EOP)DP and of 1.8 to 2.3 % ISO for sequence D_{hot} (EOP)D(PO) i.e. the gain in higher brightness ceiling is lost in the form of a higher reversion, especially for final brightness levels over 93 % ISO.

The results of Total Active Chlorine (CAT), viscosity and yield estimated by the TOC technique are shown in Figure 3.

The Total Active Chlorine (CAT) for obtaining pulp with 92% ISO brightness was 46.64 and 42.14 kg of total active Cl/t for sequences D_{hot} (EOP)DP and D_{hot} (EOP)D(PO), respectively. Inserting stage (PO) resulted in savings of 4.5 kg of total active Cl/t (CAT).

The pulp viscosity in the sequence ended with stage (PO) was 2.4 units higher than that of the pulp obtained by alternative D_{hot} (EOP)DP. The best performance of the sequence can be at-

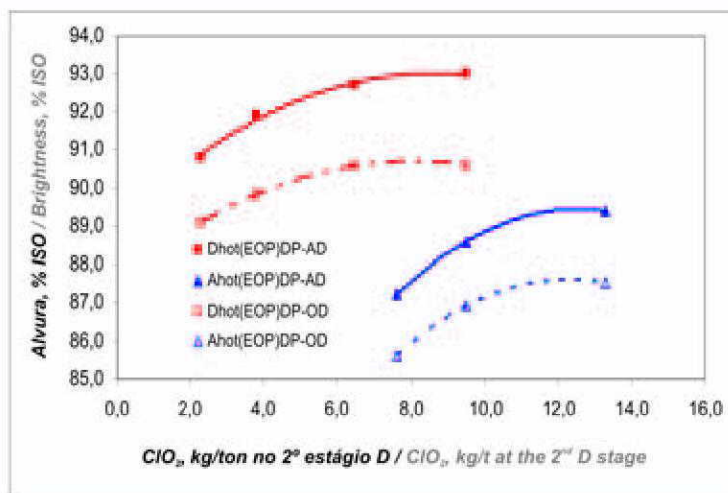


Figura 4 - Efeito da remoção do dióxido de cloro do primeiro estágio da seqüência [D_{hot} (EOP)DP vs. A_{hot} (EOP)DP] na alvura AD e OD em função do consumo de ClO_2/t no segundo estágio de dioxidação. | Figure 4 - Effect of chlorine dioxide removal from the first stage of sequence [D_{hot} (EOP)DP vs. A_{hot} (EOP)DP] on AD and OD brightness levels, as a function of consumption of ClO_2/t at the second dioxidation stage.

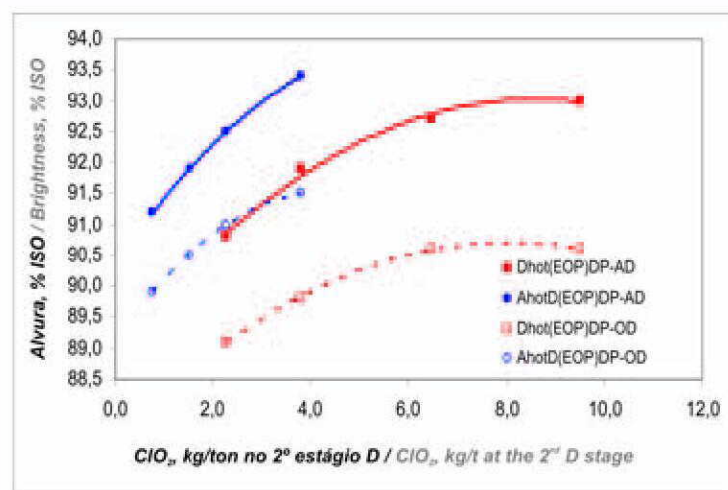


Figura 5 - Efeito da inserção do estágio $A_{hot}Do$ no primeiro estágio de dioxidação da seqüência referência D_{hot} (EOP)DP vs. $A_{hot}Do$ (EOP)DP nos resultados de alvura AD e OD em função do consumo de ClO_2/t de polpa aplicado no segundo estágio de dioxidação. | Figure 5 - Effect of inserting stage $A_{hot}Do$ into the first dioxidation stage of reference sequence D_{hot} (EOP)DP vs. $A_{hot}Do$ (EOP)DP on AD and OD brightness results as a function of consumption of ClO_2/t of pulp, applied at the second dioxidation stage.

A viscosidade da polpa na seqüência finalizada com estágio (PO) foi de 2,4 unidades superior à polpa obtida pela alternativa D_{hot} (EOP)DP. O melhor desempenho da seqüência pode ser atribuído à aplicação de 0,5 kg de $MgSO_4$ anidro no estágio (PO), que minimizou a decomposição do peróxido de hidrogênio, preservando o potencial oxidativo deste reagente. Neste caso, haveria possibilidade de otimização das condições operacionais para também preservar viscosidade na seqüência com peróxido atmosférico.

Os resultados de TOC foram ligeiramente menores para a seqüência com estágio PO, indicando um ganho marginal de rendimento.

3.2. Efeito da Remoção do Dióxido de Cloro do Primeiro Estágio

Na Figura 4, estão mostrados os resultados de alvura AD e OD em função do consumo de ClO_2/t de polpa, aplicado no segundo estágio de dioxidação, para obtenção de polpas com 92% ISO de alvura. O objetivo foi avaliar o efeito da substituição do estágio de dioxidação D_{hot} pelo estágio de hidrólise ácida a quente A_{hot} no consumo de dióxido de cloro. A implantação do estágio A_{hot} prejudicou a performance da seqüência, uma vez que este estágio não tem a mesma capacidade de remoção da lignina que o estágio D_{hot} . O número kappa após os estágios A_{hot} (EOP) foi de 5,5 contra 2,3 da seqüência com D_{hot} (EOP). Assim, a seqüência A_{hot} (EOP)DP não permitiu atingir alvura objetivo, sendo que a alvura máxima obtida foi de 89,4% ISO. Os resultados de viscosidade e rendimento através de perfil de TOC não foram comparados devido às diferentes alvuras.

3.3. Efeitos da Substituição do Estágio D_{hot} pelo Estágio A_{hot} Do na Seqüência D_{hot} (EOP)DP

Na Figura 5 observa-se o efeito da inserção de um estágio A_{hot} Do na seqüência referência D_{hot} (EOP)DP, nos resultados

tributed to the application of 0.5 kg of anhydrous $MgSO_4$ at stage (PO), which minimized the hydrogen peroxide decomposition, preserving the oxidizing potential of this reagent. In this case there would be the possibility of optimizing the operating conditions, in order to also preserve viscosity in the sequence with atmospheric peroxide.

The TOC results were slightly lower for the sequence with stage PO, indicating a marginal yield gain.

3.2. Effect of Chlorine Dioxide Removal from the First Stage

Figure 4 shows AD and OD brightness results as a function of consumption of ClO_2/t of pulp, applied at the second dioxidation stage for achieving pulps with 92% ISO brightness. The purpose was to evaluate the effect of replacing dioxidation stage D_{hot} with

hot acid hydrolysis stage A_{hot} in chlorine dioxide consumption. Implanting stage A_{hot} impaired the performance of the sequence, since this stage does not have the same lignin removing capacity as stage D_{hot} . The kappa number after stages A_{hot} (EOP) was 5.5 versus 2.3 in the sequence with stage D_{hot} (EOP). Thus, sequence A_{hot} (EOP)DP did not allow achieving the target brightness, considering that the maximum brightness obtained was 89.4% ISO. The viscosity and yield results obtained through TOC profile have not been compared due to the different brightness levels.

3.3. Effects of Replacing Stage D_{hot} by Stage A_{hot} Do in Sequence D_{hot} (EOP)DP

Figure 5 illustrates the effect of inserting a stage A_{hot} Do into the reference sequence D_{hot} (EOP)DP on AD and OD brightness results as a function of consumption of ClO_2/t of pulp, applied at the second dioxidation stage.

For 92% ISO brightness, sequence A_{hot} Do(EOP)DP re-

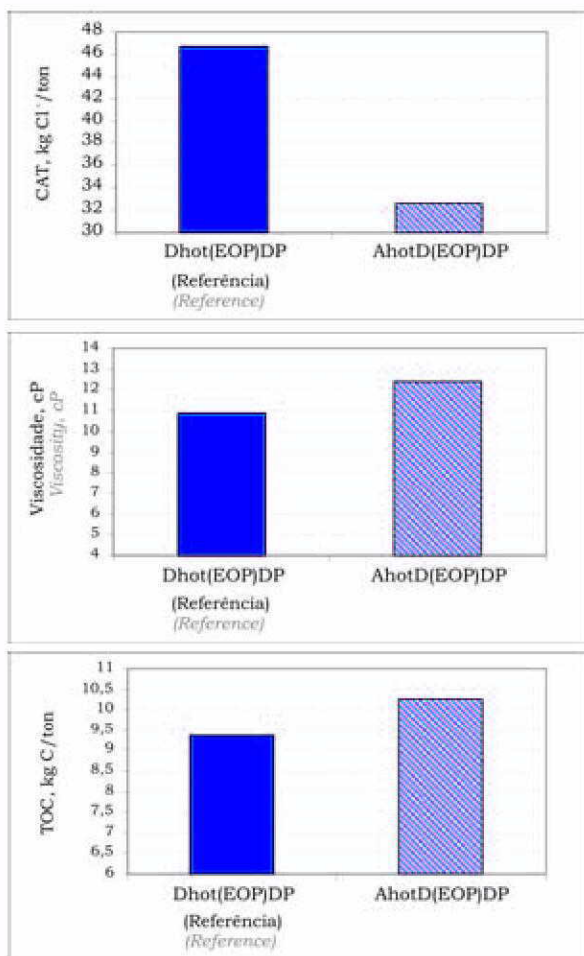


Figura 6-Efeito da inserção do estágio A_{hot} Do no primeiro estágio de dioxidação da seqüência referência D_{hot} (EOP)DP vs. A_{hot} Do(EOP)DP no consumo de Cloro Ativo Total (CAT), na viscosidade e no TOC do filtrado. / Figure 6 - Effect of inserting stage A_{hot} Do into the first dioxidation stage of reference sequence D_{hot} (EOP)DP vs. A_{hot} Do(EOP)DP on the Total Active Chlorine (CAT) consumption, on viscosity and on the TOC of the filtrate.

de alvura AD e OD em função do consumo de ClO_2/t de polpa, aplicado no segundo estágio de dioxidação.

Para alvuras de 92% ISO a seqüência $A_{\text{hot}}\text{Do}(\text{EOP})\text{DP}$ resultou numa economia de 5,32 kg de ClO_2/t , para este caso foi utilizado o fator kappa 0,26, base número kappa após o estagio de hidrolise ácida (A_{hot}), cujo # kappa foi igual a 6,0 unidades. A comparação com a seqüência referência $D_{\text{hot}}(\text{EOP})\text{DP}$ indica benefícios significativos pela inclusão do estágio A_{hot} . De forma geral, a tecnologia $A_{\text{hot}}\text{Do}(\text{EOP})\text{DP}$ permitiu ganhos de alvura para tetos superiores a 92% ISO de alvura (até 93,5 %ISO) e sem aumento significativo nas reversões de alvura.

Os resultados de cloro ativo total (CAT), viscosidade e geração de TOC estão mostrados na Figura 6. O CAT da seqüência $A_{\text{hot}}\text{Do}(\text{EOP})\text{DP}$ foi de 32,64 kg de Cl ativo/t, repercutindo em uma economia de 14 kg de Cl ativo/t, em relação a seqüência referência (46,64 kg de Cl ativo/t).

Os resultados de TOC foram um pouco superiores, indicando tendência de menores rendimentos. A viscosidade da polpa obtida pela nova seqüência foi de 1,5 unidades, superior à polpa referência.

3.4.Efeito da Inclusão de um Estágio de Hidrólise Ácida e Ozonólise na Seqüência $D_{\text{hot}}(\text{EOP})\text{DP}$.

Na Figura 7 observa-se o efeito da inserção do estágio de hidrolise ácida e ozonólise em alta consistência (Z_{hc}) na alvura AD e OD em função do consumo de ClO_2/t de polpa, aplicado no segundo estágio de dioxidação.

Para alvuras de 92% ISO a seqüência $A_{\text{hot}}(Z_{\text{hc}}\text{Do})(\text{EOP})\text{DP}$ resultou numa economia de 3,18 kg de ClO_2/t . A comparação com a seqüência referência $D_{\text{hot}}(\text{EOP})\text{DP}$ indica benefícios significativos pela inclusão do estágio A_{hot} e Z_{hc} . De forma geral, houve ganho nos tetos de alvura (até 94% ISO) e sem aumento significativo nas reversões de alvura.

Os resultados de cloro ativo total (CAT), viscosidade e geração de TOC estão mostrados na Figura 8. O CAT da seqüência $A_{\text{hot}}(Z_{\text{hc}}\text{Do})(\text{EOP})\text{DP}$ foi de 37,94 kg de Cl ativo/t, repercutin-

sulted in savings of 5.32 kg of ClO_2/t , for this case having been used kappa factor 0.26, kappa number basis after the hot hydrolysis stage (A_{hot}), the kappa # of which was equal to 6.0 units. The comparison with reference sequence $D_{\text{hot}}(\text{EOP})\text{DP}$ indicates significant benefits by including stage A_{hot} . In general the $A_{\text{hot}}\text{Do}(\text{EOP})\text{DP}$ technology allowed brightness gains for ceilings higher than 92% ISO brightness (up to 93.5% ISO), without a significant increase in brightness reversions.

The total active chlorine (CAT), viscosity and TOC generation results are shown in Figure 6. The CAT of sequence $A_{\text{hot}}\text{Do}(\text{EOP})\text{DP}$ was 32.64 kg of active Cl/t, resulting in savings of 14 kg of active Cl/t with regard to the reference sequence (46.64 kg of active Cl/t).

The TOC results were a little higher, indicating a tendency towards lower yields. The viscosity of the pulp obtained by the new sequence was 1.5 units higher than that of the reference pulp.

3.4. Effect of Including an Acid Hydrolysis and Ozonolysis Stage into Sequence $D_{\text{hot}}(\text{EOP})\text{DP}$.

Figure 7 illustrates the effect of inserting the acid hydrolysis and high-consistency ozonolysis (Z_{hc}) stage on AD and OD brightness levels as a function of consumption of ClO_2/t of pulp, applied at the second dioxidation stage.

For 92% ISO brightness, sequence $A_{\text{hot}}(Z_{\text{hc}}\text{Do})(\text{EOP})\text{DP}$ resulted in savings of 3.18 kg of ClO_2/t . The comparison with the reference sequence $D_{\text{hot}}(\text{EOP})\text{DP}$ indicates significant benefits by including stages A_{hot} and Z_{hc} . In general there was a gain in brightness ceilings (up to 94% ISO), without a significant increase in brightness reversions.

The total active chlorine (CAT), viscosity and TOC generation results are shown in Figure 8. The CAT of sequence $A_{\text{hot}}(Z_{\text{hc}}\text{Do})(\text{EOP})\text{DP}$ was 37.94 kg of active Cl/t, resulting in savings of 8.7 kg of active Cl/t in regard to the reference sequence.

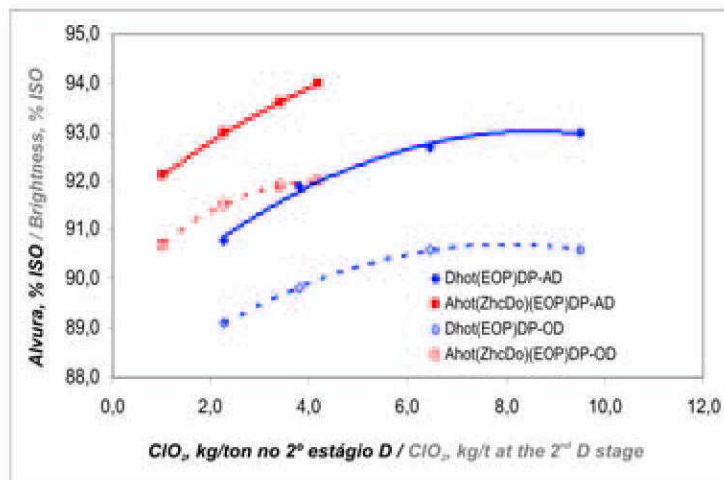


Figura 7 - Efeito da inserção do estágio de hidrólise ácida e ozonólise na seqüência referência $D_{\text{hot}}(\text{EOP})\text{DP}$ vs. $A_{\text{hot}}(Z_{\text{hc}}\text{Do})(\text{EOP})\text{DP}$ nos resultados de alvura AD e OD em função do consumo de ClO_2/t de polpa aplicado no segundo estágio de dioxidação. | Figure 7 - Effect of inserting an acid hydrolysis and ozonolysis stage into reference sequence $D_{\text{hot}}(\text{EOP})\text{DP}$ vs. $A_{\text{hot}}(Z_{\text{hc}}\text{Do})(\text{EOP})\text{DP}$ on AD and OD brightness results as a function of consumption of ClO_2/t of pulp, applied at the second dioxidation stage.

do numa economia de 8,7 kg de Cl⁻ ativo/t em relação à seqüência referência.

Os resultados de TOC foram um pouco superiores, indicando tendência de menores rendimentos. A viscosidade da polpa obtida pela nova seqüência pode ser considerada semelhante à referência.

3.5. Seqüências Alternativas para Facilitar o Fechamento Parcial de Circuito de Filtrados

Apresentam-se, na Figura 9, os resultados das seqüências alternativas avaliadas visando o fechamento parcial de circuito de filtrados e seu efeito na branqueabilidade da polpa, $A_{hot}Z_{hc}DP$ e $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$. Nesta figura, estão mostrados os resultados de alvura AD e OD em função do consumo de ClO₂/t de polpa aplicado no segundo estágio de dioxidação, para obter-se polpas de 92% ISO de alvura.

As seqüências $A_{hot}Z_{hc}DP$ e $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ atingiram alvuras da ordem de 92 a 93% ISO, respectivamente. A performance um pouco superior desta última seqüência deve-se ao estágio adicional de branqueamento, no caso o EOP, pois, mesmo sem lavagem entre a ozonização e a dioxidação, este estágio adicional permitiu um melhor branqueamento da polpa.

Em termos de consumo de dióxido de cloro, a figura 9 indica que a seqüência $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ permitiu uma economia de 1,9 kg ClO₂/t para atingir 92% ISO de alvura, quando comparada com a seqüência $A_{hot}Z_{hc}DP$, o que é explicado por seu maior teto de alvura propiciado pela extração oxidativa. As reversões de alvura foram similares entre as seqüências avaliadas, da ordem de 1,6 a 2% ISO, com pequeno aumento para as alvuras mais elevadas.

Os resultados de cloro ativo total (CAT), viscosidade e rendimento medido através de TOC estão apresentados na Figura 10. A seqüência $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ precisou de um CAT de 47,54 kg/de Cl⁻ ativo/t, repercutindo

TOC results were a little higher, indicating a tendency towards lower yields. The viscosity of the pulp obtained by the new sequence can be considered to be similar to the reference.

3.5. Alternative Sequences to Facilitate the Partial Closure of the Filtrate Circuit

The results of the alternative sequences evaluated aiming the partial closure of the filtrate circuit and the respective effect on pulp bleachability, $A_{hot}Z_{hc}DP$ and $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$, are shown in Figure 9. This figure indicates AD and OD brightness results as a function of consumption of ClO₂/t of pulp, applied at the second dioxidation stage, in order to obtain pulps with 92% ISO brightness.

Sequences $A_{hot}Z_{hc}DP$ and $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ achieved brightness levels of about 92 and 93% ISO, respectively. The slightly better performance of the latter sequence is due to the additional bleaching stage, namely the EOP, as even without washing between ozonization and dioxidation, this additional stage provided a better pulp bleaching.

In terms of chlorine dioxide consumption the above figure shows that sequence $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ allowed savings of 1.9 kg ClO₂/t to achieve 92% ISO brightness, compared to sequence $A_{hot}Z_{hc}DP$, which is explained by its higher brightness ceiling, provided by the oxidizing extraction. The brightness reversions were similar among the evaluated sequences, of about 1.6 to 2% ISO, with a slight increase for the higher brightness levels.

The results of total active chlorine (CAT), viscosity and yield, measured by means of TOC, are shown in Figure 10. Sequence $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ required a CAT of 47.54 kg/active Cl/t, resulting in an increa-

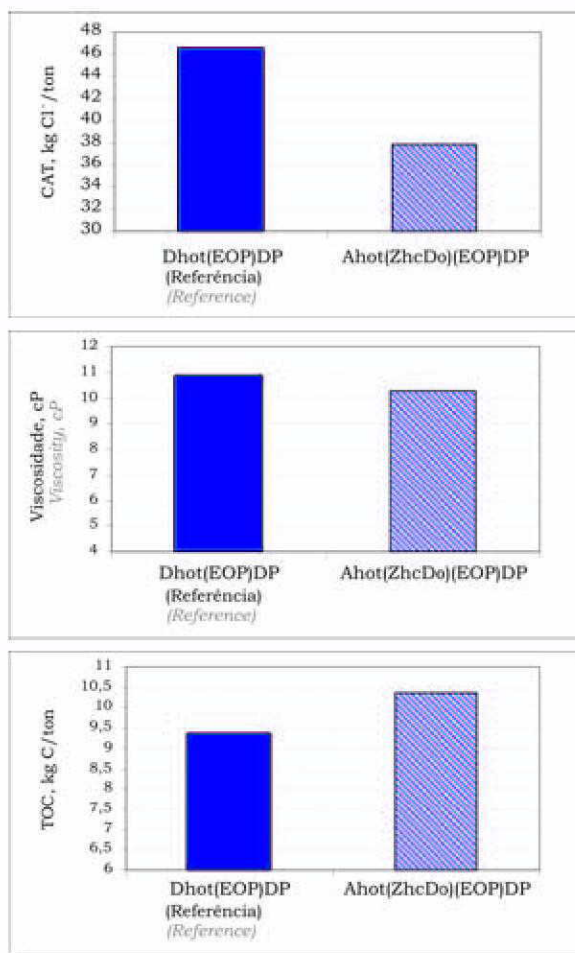


Figura 8-Efeito da inserção do estágio de hidrólise ácida e ozonólise na seqüência referência $D_{hot}(EOP)DP$ vs. $A_{hot}(Z_{hc}D_o)(EOP)DP$, no Cloro ativo Total (CAT), na viscosidade e no TOC do filtrado. / Figure 8- Effect of inserting the acid hydrolysis and ozonolysis stage into the reference sequence $D_{hot}(EOP)DP$ vs. $A_{hot}(Z_{hc}D_o)(EOP)DP$, on Total Active Chlorine (CAT), on viscosity and on the TOC of the filtrate.

num aumento de 0,9 kg de Cl⁻ ativo/t em relação a seqüência referência. A seqüência $A_{hot}(Z_{hc}D_o)$ (EOP)DP, quando comparada com a seqüência $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$, a primeira resultou numa economia de 9,57 kg de Cl⁻ ativo/t, mostrando a importância do posicionamento do estágio de ozonólise, mais próximo do início da seqüência, como da importância do 1º estágio de dioxidação.

A seqüência $A_{hot}Z_{hc}DP$ requereu de maior dosagem de dióxido de cloro para atingir alvura objetivo. Entretanto, esta

seqüência apresentou geração de TOC significativamente menor, indicando, portanto, maior rendimento. Os resultados de viscosidade foram similares.

A escolha das seqüências $A_{hot}Z_{hc}DP$ e $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ foi feita visando o retorno dos filtrados dos primeiros estágios, para a lavagem da polpa Pré-O₂, pois não apresenta Cl⁻ nos filtrados. Entretanto, essa recirculação deve ser melhor estudada, pois estes filtrados contêm alto teor de inorgânicos podendo causar incrustações nos equipamentos, além de apresentarem valor de pH diferente ao da polpa pré-O₂, podendo causar problemas operacionais.

Em relação ao fechamento parcial de circuito de efluentes, estas duas seqüências $A_{hot}Z_{hc}DP$ e $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ permitem o retorno dos filtrados dos dois primeiros estágios de branqueamento para lavagem da polpa marrom. Este retorno de filtrados e os pontos de recirculação devem ser bem estudados para evitar incrustações no branqueamento,

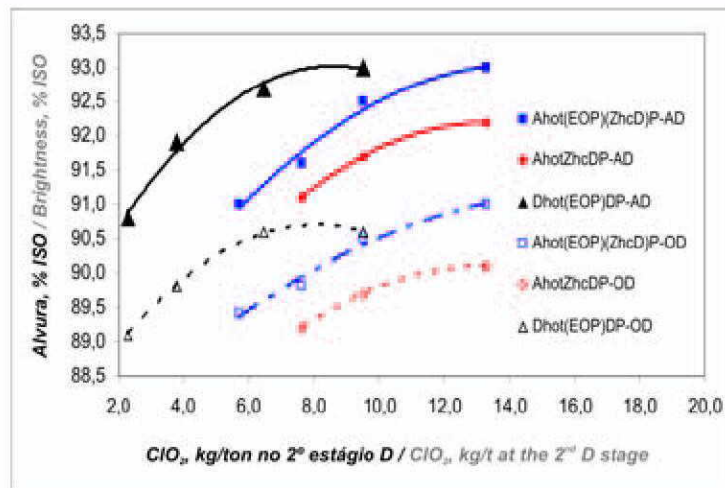


Figura 9. Valores de alvura AD e OD em função do consumo de ClO₂/t de polpa aplicado no 2º estágio de dioxidação nas seqüências alternativas para fechamento parcial de circuito. / Figure 9. AD and OD brightness values as a function of consumption of ClO₂/t of pulp, applied at the 2nd dioxidation stage in the alternative sequences for partial circuit closure.

se of 0.9 kg of active Cl⁻/t with regard to the reference sequence. Compared to sequence $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$, sequence $A_{hot}(Z_{hc}D_o)$ (EOP)DP resulted in savings of 9.57 kg of active Cl⁻/t, showing the importance of positioning the ozonolysis stage nearer to the beginning of the sequence, as well as the importance of the 1st dioxidation stage.

Sequence $A_{hot}Z_{hc}DP$ required a higher chlorine dioxide dosage to achieve the target bri-

ghtness. However, this sequence presented a significantly lower TOC generation, indicating, therefore, a higher yield. Viscosity results were similar.

The choice of sequences $A_{hot}Z_{hc}DP$ and $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ was made aiming the return of the filtrates of the first stages for pre-O₂ pulp washing, as there is no Cl⁻ in the filtrates. Nevertheless, this recirculation should be better studied, as these filtrates contain a high content of inorganic matters and may cause incrustations on the equipment, besides presenting a pH value different from that of the pre-O₂ pulp, which may cause operating problems.

With regard to the partial closure of the effluent circuit, these two sequences $A_{hot}Z_{hc}DP$ and $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ allow the filtrates of the two first bleaching stages to return for brown pulp washing purposes. This filtrate return and the recirculating points should be accurately studied, to avoid

Alternativas Alternatives	Custo com Reagentes Químicos (92% ISO), US\$/t a.s. Cost with Chemical Reagents (92% ISO), US\$/t o.d.
D _{hot} (EOP)DP	28,6
D _{hot} (EOP)D(PO)	27,6
A _{hot} D(EOP)DP	23,7
A _{hot} (Z _{hc} D)(EOP)DP	27,0
A _{hot} (EOP)(Z _{hc} D)P	33,2
A _{hot} Z _{hc} DP	26,6

**Quadro 3 – Custos com Reagentes Químicos Utilizados nas Seqüências Avaliadas
Chart 3 - Costs with Chemical Reagents Used in the Evaluated Sequences**

principalmente com carbonatos e oxalatos, uma vez que “choques” de pH e temperatura poderão ocorrer.

A decisão quanto à melhor seqüência para fechamento de circuitos também deve considerar o custo operacional de cada seqüência, neste sentido um enfoque em custo operacional com reagentes químicos é abordado no próximo tópico deste trabalho.

3.6. Custo Operacional com Reagentes Químicos

A seguir serão mostrados os resultados do custo operacional de cada seqüência avaliada para 92% ISO de alvura (Quadro 3).

O Custo foi calculado baseado nas seguintes premissas: para base de cálculo dos reagentes químicos foram utilizados os seguintes índices: 0,560 US\$/ kg NaOH; 1,040 US\$/ kg ClO_2 , 0,096 US\$/ kg H_2SO_4 ; 0,90 US\$/ kg H_2O_2 ; 0,12 US\$/ kg O_2 ; 1,1 US\$/ kg O_3 ; 0,276 US\$/ kg MgSO_4 .

A comparação das seqüências D_{hot} (EOP)DP com D_{hot} (EOP)D(PO) indica uma redução pouco significativa no custo operacional, da ordem de US\$28,6/t para US\$27,6/t, ou seja, a adição do estágio PO permitiu redução adicional de somente 3,6% de redução, para alvura de 92% ISO. Quando maiores alvuras são consideradas, o efeito do estágio pressurizado com peróxido (PO) torna-se significativo, por exemplo, em alvura 93,0% ISO o custo operacional foi reduzido da ordem de US\$34,1/t para cerca de US\$29,3/t, indicando redução de 14,1% no custo que pode ser atribuído ao estágio (PO).

O menor custo com químicos destaca-se na seqüência com inclusão de estágio de hidrólise ácida, A_{hot} D(EOP)DP. A inclusão do estágio ácido a quente reduziu significativamente o custo com reagentes químicos pela conhecida redução no teor de ácidos hexenurônicos e conseqüente economia de dióxido de cloro. A redução no custo com reagentes foi da ordem de 17,1%, cerca de US\$28,6 para US\$23,7, o que é significativo. Porém, deve-se considerar que este efeito foi obtido considerando um estágio completo incluindo lavador

incrustations in the bleaching process, mainly with carbonates and oxalates, since pH and temperature “shocks” may occur.

The decision as to the best sequence for circuit closure should also consider the operational cost of each sequence, so that the next topic of this work focuses on the operational cost with chemical reagents.

3.6. Operational Cost with Chemical Reagents

The results of the operational cost of each sequence evaluated for 92% ISO brightness are shown in the following (Chart 3).

The cost was calculated based on the following premises: The following indices have been used as base of calculation of the chemical reagents: 0.560 US\$/ kg NaOH; 1.040 US\$/ kg ClO_2 , 0.096 US\$/ kg H_2SO_4 ; 0.90 US\$/ kg H_2O_2 ; 0.12 US\$/ kg O_2 ; 1.1 US\$/ kg O_3 ; 0.276 US\$/ kg MgSO_4 .

A comparison between sequences D_{hot} (EOP)DP and D_{hot} (EOP)D(PO) indicates a little significant reduction in the operational cost, of about US\$28.6/t to US\$27.6/t i.e. the addition of stage PO provided an additional reduction of just 3.6% for 92 % ISO brightness. When higher brightness levels are considered, the effect of the pressurized stage with peroxide (PO) becomes significant: for instance, at 93.0 % ISO brightness the operational cost was reduced from about US\$34.1/t to about US\$29.3/t, indicating a 14.1% reduction in the cost, which may be attributed to stage (PO).

The lowest chemical cost corresponds to the sequence with inclusion of an acid hydrolysis stage, A_{hot} D(EOP)DP. The inclusion of the hot acid stage significantly reduced the chemical reagent cost due to the well-known reduction in the hexenuronic

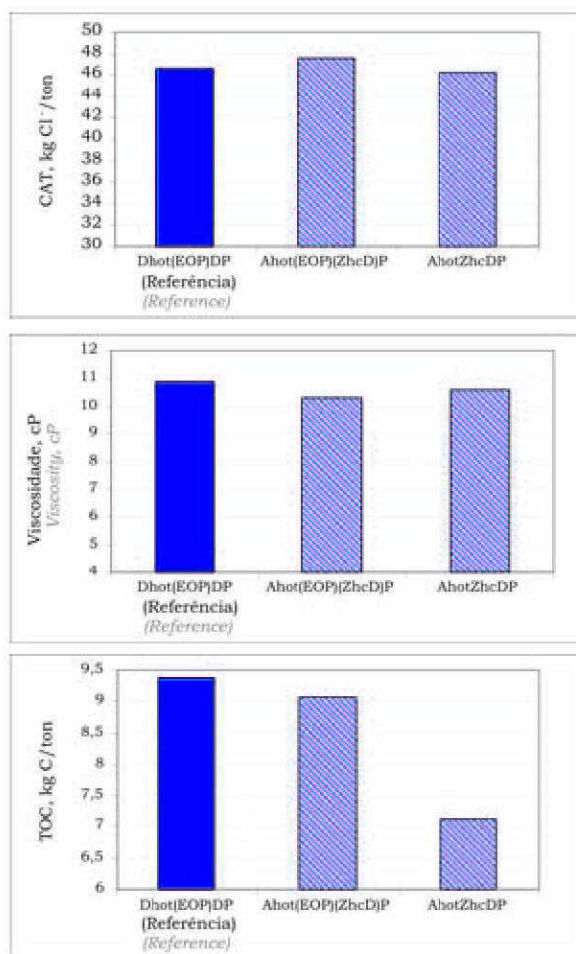


Figura 10. Valores de cloro ativo total, viscosidade e rendimento em função do consumo de ClO_2 /t de polpa aplicado nas seqüências alternativas para fechamento parcial de circuito. / Figure 10. Total active chlorine, viscosity and yield values as a function of consumption of ClO_2 /t of pulp, applied in the alternative sequences for partial circuit closure.

adicional, ou seja, comparando-se uma seqüência de 5 estágios com outra de 4 estágios. Além disto, deve-se considerar eventual perda de rendimento em função da hidrólise ácida.

As seqüências com ozônio permitiram elevar significativamente o teto de alvura, no caso $A_{hot}(Z_{hc}Do)(EOP)DP$, $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ e $A_{hot}Z_{hc}DP$, porém os custos operacionais mantiveram-se na faixa de US\$26,6/t a.s. a US\$33,2/t. A seqüência $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ apresentou um custo 16,1% superior à seqüência referência $D_{hot}(EOP)DP$. Porém, estas seqüências podem ser interessantes quando altas alvuras são necessárias.

A seqüência com ozônio que merece destaque é a tecnologia $A_{hot}Z_{hc}DP$, pois apresentou menor custo operacional que as demais, cerca de US\$26,6/t, uma redução de 7,0% em relação à seqüência referência. Esta seqüência pode ser interessante quando o fechamento parcial de circuito de efluentes é desejável.

Embora a seqüência $D_{hot}(EOP)D(PO)$ apresente menor custo operacional do que a seqüência referência, não permitiria o fechamento de circuito de efluentes, mesmo que fosse parcial. Caso seja este o objetivo e ao mesmo tempo atingir elevadas alvuras, a seqüência deve ser com ozônio e do tipo $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$, porém com maior custo operacional.

3.7. Teor de OX na Polpa

Na Figura 11 estão mostrados os resultados do teor de OX para cada seqüência avaliada a um nível de alvura de 92% ISO.

A polpa obtida pela seqüência $D_{hot}(EOP)D(PO)$ apresentou 20,7% menos OX do que a polpa referência $D_{hot}(EOP)DP$.

A seqüência $A_{hot}D(EOP)DP$ apresentou uma redução de 42,7% no OX da polpa, em relação a polpa referência $D_{hot}(EOP)DP$.

Todas as seqüências com estágio de ozônio (Z_{hc}) apresentaram teores de OX inferiores às seqüências referência ($D_{hot}(EOP)DP$), $D_{hot}(EOP)D(PO)$ e $A_{hot}D(EOP)DP$. Das seqüências com o estágio de ozonólise, a seqüência $A_{hot}(Z_{hc}Do)(EOP)DP$ apresentou o menor teor de OX (36 g/t), 75,2% inferior à polpa referência.

3.8. Propriedades Físico-mecânicas da Polpa Branqueada.

Nas Figuras 12 a 14, estão mostrados os resultados referentes ao refino e propriedades físico-

acid content and consequent chlorine dioxide savings. The reduction in the reagent cost was about 17.1%, from approximately US\$28.6 to US\$23.7, which is significant. However, it should be taken into account that this effect was obtained considering a complete stage, including an additional washer i.e. by comparing a 5-stage sequence with a 4-stage one. In addition, an eventual loss of yield as a function of the acid hydrolysis should be also taken into consideration.

The sequences with ozone, namely $A_{hot}(Z_{hc}Do)(EOP)DP$, $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ and $A_{hot}Z_{hc}DP$, allowed increasing significantly the brightness ceiling, but the operational costs remained in the range from US\$26.6/t o.d. to US\$33.2/t. Sequence $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ presented a higher cost, 16.1% higher than reference sequence $D_{hot}(EOP)DP$. However, these sequences may be interesting when high brightness levels are required.

The sequence with ozone deserving to be highlighted is $A_{hot}Z_{hc}DP$ technology, as it presented a lower operational cost than the remaining ones, of about US\$26.6/t, a 7.0% reduction with regard to the reference sequence. This sequence may be interesting when the partial closure of the effluent circuit is desirable.

Although sequence $D_{hot}(EOP)D(PO)$ presents a lower operational cost than the reference sequence, it would not allow closing - even partially - the effluent circuit. In case this is the purpose, and at the same time to achieve high brightness levels, the sequence must include ozone and be of $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ type, but it will involve a higher operational cost.

3.7. OX Content in the Pulp

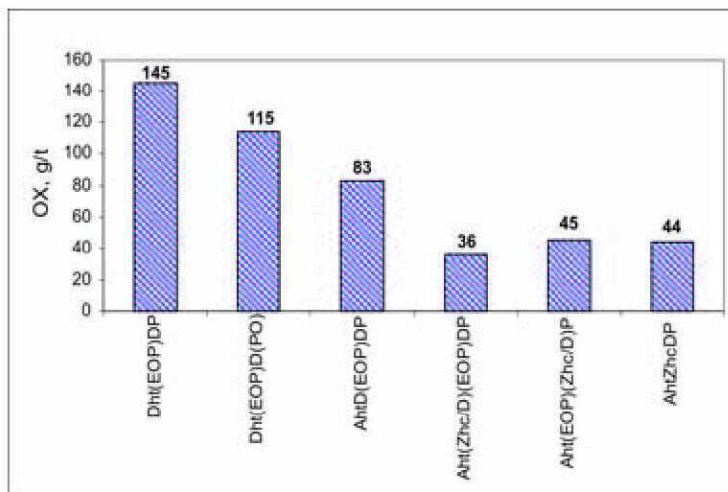


Figura 11. Valores de OX da polpa branqueada a 92% ISO de alvura, utilizando-se diferentes alternativas de branqueamento. Figure 11. OX values of the pulp bleached to 92% ISO brightness, using different bleaching alternatives.

Figure 11 shows the OX content results for each sequence evaluated at 92% ISO brightness level.

The pulp achieved by sequence $D_{hot}(EOP)D(PO)$ presented 20.7% less OX than the reference pulp $D_{hot}(EOP)DP$.

Sequence $A_{hot}D(EOP)DP$ presented a 42.7% reduction in pulp OX content, compared to the reference pulp $D_{hot}(EOP)DP$.

All sequences with ozone stage (Z_{hc}) present-

mecânicas da polpa a um nível de alvura de 92% ISO. Todos os resultados foram interpolados para o mesmo índice de comparação, ou seja, para um Índice de Tração (IT) de 70 N.m/g.

Na Figura 11 estão mostrados os resultados do número de revoluções, consumo de energia e grau de drenabilidade, expresso como CSF (Canadian Standard Freeness), para um Índice de Tração (IT) de 70 N.m/g. Pode-se verificar que todas as seqüências submetidas a estágios de ozonólise precisaram de menos energia de refino do que as seqüências referência e $A_{hot}D(EOP)DP$. De todas as seqüências com estágio (Z) a tecnologia $A_{hot}Z_{hc}DP$ destacou-se com uma redução de energia de 41,4% em relação à seqüência referência $D_{hot}(EOP)DP$.

A propriedade de Freeness, que indica o grau de drenabilidade da polpa, mostrou que à seqüência $A_{hot}Z_{hc}DP$ apresentou um maior grau de drenabilidade, consumindo menos energia como esperado.

A seqüência que apresentou um menor Freeness, ou seja, menor grau de drenabilidade foi a seqüência $A_{hot}(EOP)(Z_{hc})DP$.

Na Figura 13 estão mostrados os resultados do IE e IR para as polpas obtidas pelas diferentes alternativas de branqueamento. O índice de estouro (IE), variou de 4,2 a 4,5 kPa.m²/g, uma variação mínima, sendo que esta variação pode estar relacionada a incerteza da análise. A seqüência $D_{hot}(EOP)D(PO)$ apresentou um IR de 11,9 mN.m²/g, 2 unidades superior à polpa referência. O aumento do IR está relacionado diretamente com a maior viscosidade da polpa, 13,3 cP. As seqüências com estágio de ozonólise apresentaram incremento no IR na faixa de 0,6 a 1,0 mN.m²/g em relação a polpa referência.

Na Figura 14 são mostrados os resultados do índice de opacidade da polpa obtida pelas diferentes alternativas de branqueamento. Este índice manteve-se inalterado para todas as seqüências testadas exceto a seqüência $A_{hot}(Z_{hc})Do(EOP)DP$, que apresentou um incremento de 3 unidades percentuais na opacidade, um aumento

de 3% em relação à seqüência referência $D_{hot}(EOP)DP$ e seqüências $D_{hot}(EOP)D(PO)$ e $A_{hot}D(EOP)DP$. From the sequences with the ozonolysis stage, sequence $A_{hot}(Z_{hc})Do(EOP)DP$ presented the lowest OX content (36 g/t), 75.2% lower than the reference pulp.

3.8. Physico-mechanical Properties of the Bleached Pulp.

Figures 12 to 14 show the results regarding refining and physico-mechanical pulp properties at 92% ISO brightness level. All results were interpolated for the same comparison index i.e. for a Tensile Index (IT) of 70 N.m/g.

Figure 11 shows the results of number of rotations, energy consumption and degree of drainability, expressed as CSF (Canadian Standard Freeness), for a Tensile Index (IT) of 70 N.m/g. It can be verified that all sequences submitted to ozonolysis stages required less refining energy than the reference sequence and $A_{hot}D(EOP)DP$.

From all sequences with stage (Z), $A_{hot}Z_{hc}DP$ technology distinguished itself with 41.4% energy reduction, compared to reference sequence $D_{hot}(EOP)DP$.

The Freeness property that indicates the degree of pulp drainability showed that sequence $A_{hot}Z_{hc}DP$ presented a higher degree of drainability, consuming less energy, as expected. The sequence that presented the lowest Freeness i.e. the lowest degree of drainability was sequence $A_{hot}(EOP)(Z_{hc})DP$.

Figure 13 shows IE and IR results for the pulps obtained by the different bleaching alternatives. The burst index (IE) ranged from 4.2 to 4.5 kPa.m²/g, a minimum variation, which may be related to an uncertainty of analysis. Sequence $D_{hot}(EOP)D(PO)$ presented an IR of 11.9 mN.m²/g, 2 units higher than the reference pulp. The increase in IR is directly related to the higher pulp viscosity of 13.3 cP. The sequences with ozonolysis stage presented an increment in IR ran-

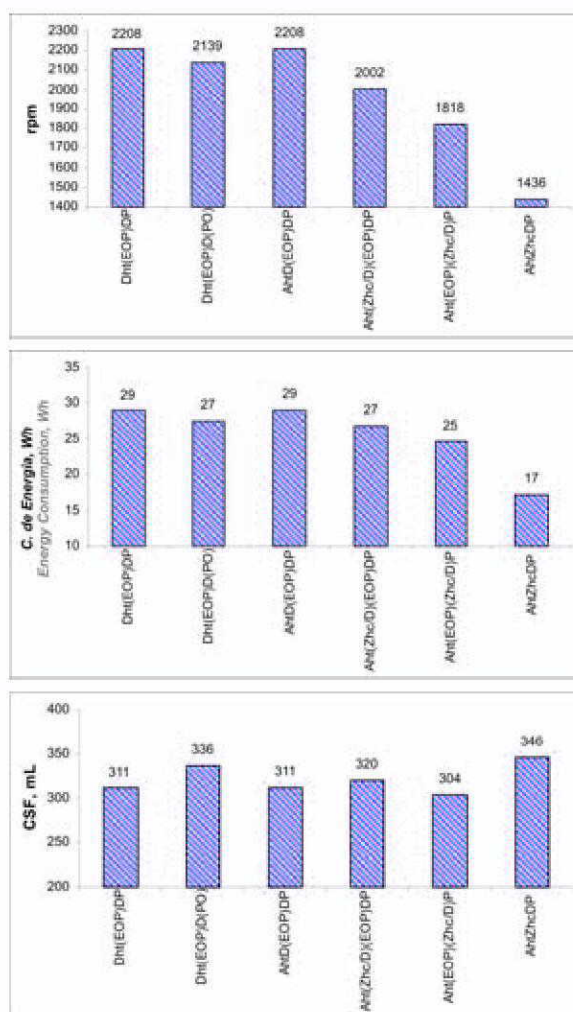


Figura 12. Resultados do Consumo de Energia e do grau Freeness da polpa branqueada a 92% ISO de alvura, utilizando-se diferentes alternativas de branqueamento. / Figure 12. Energy Consumption and Freeness results of the pulp bleached to 92% ISO brightness, using different bleaching alternatives

de 4% em relação à polpa referência.

CONCLUSÕES

Todas as seqüências avaliadas têm potencial para serem utilizadas como tecnologias para a produção de celulose branqueada de 92% ISO de alvura, exceto a seqüência $A_{hot}(EOP)DP$, que atingiu somente 89,4 % ISO de alvura.

Dentre as seqüências avaliadas a de melhor performance em termos de dosagem de reagentes químicos e respectivo custo operacional foi a seqüência $A_{hot}Do(EOP)D(PO)$.

A seqüência $D_{hot}(EOP)D(PO)$, comparada com a referência $D_{hot}(EOP)DP$, indica que a adição do estágio pressurizado com peróxido (PO) permitiu uma redução adicional de somente 3,6%. Quando maiores alvuras são consideradas, o efeito deste estágio (PO) torna-se significativo.

Das seqüências com ozônio avaliadas permitiram elevar significativamente o teto de alvura, no caso da alternativa $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$, com um custo operacional de 16,1%, mais elevado a seqüência referência $D_{hot}(EOP)DP$. Porém, estas seqüências podem ser interessantes quando altas alvuras forem necessárias.

Uma seqüência com ozônio que destaca-se é a $A_{hot}Z_{hc}DP$, que apresentou menor custo operacional que as demais e com uma redução do custo em 7% em relação à seqüência referência. Esta seqüência pode ser interessante quando o fechamento parcial de circuito de efluentes é desejável, mas deverá requerer investimentos mais elevados para o estágio com ozônio em alta consistência, cabendo considerar o uso de ozonólise em média consistência.

Embora a seqüência $D_{hot}(EOP)D(PO)$ apresente menor custo operacional do que a seqüência referência $D_{hot}(EOP)DP$, não permitiria fechamento de circuito de efluentes, mesmo que fosse parcial. Caso seja este o objetivo e ao

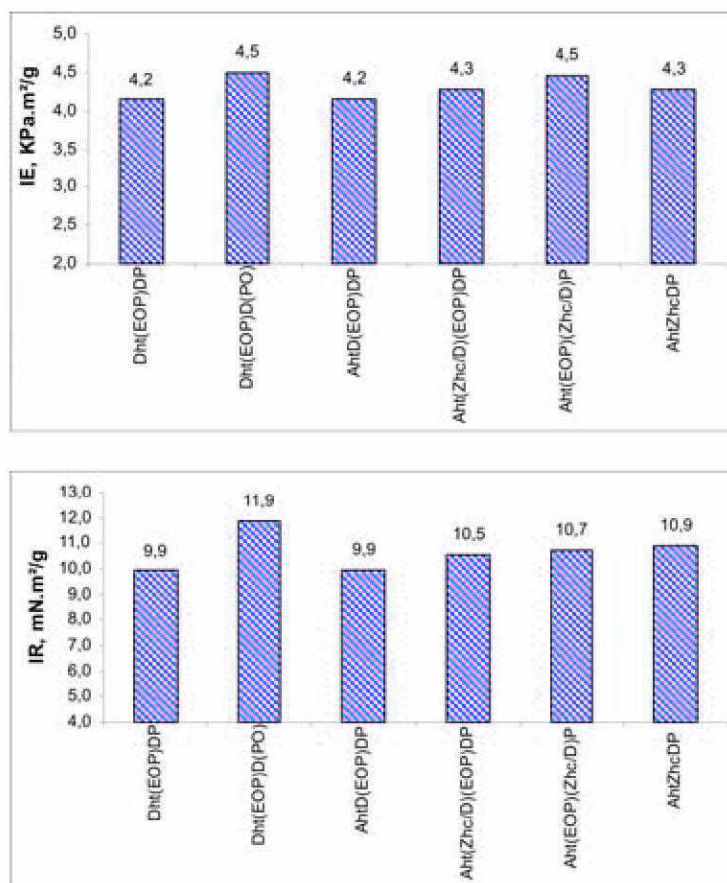


Figura 13. Resultados do Índice de Rasgo e Estouro da polpa branqueada a 92% ISO de alvura, utilizando-se diferentes alternativas de branqueamento. | Figure 13. Tear and Burst Index results of the pulp bleached to 92% ISO brightness, using different bleaching alternatives.

going from 0.6 to 1.0 $mN \cdot m^2/g$ with regard to the reference pulp.

Figure 14 shows the opacity index results of the pulp obtained by the different bleaching alternatives. This index remained unchanged for all tested sequences, except for sequence $A_{hot}(Z_{hc}Do)(EOP)DP$, which presented an increment of 3% in opacity, a 4% increase with regard to the reference pulp.

CONCLUSIONS

All evaluated sequences have a potential to be used as technologies to produce bleached pulp of 92% ISO brightness, except for sequence $A_{hot}(EOP)DP$, which reached just 89.4 % ISO brightness.

Among the evaluated sequences, the one presenting the best performance in terms of chemical reagent dosage and respective operational cost was

sequence $A_{hot}Do(EOP)D(PO)$.

Sequence $D_{hot}(EOP)D(PO)$, compared to the reference $D_{hot}(EOP)DP$, indicates that the addition of the pressurized stage with peroxide (PO) resulted in an additional reduction of just 3.6%. When higher brightness levels are considered, the effect of this stage (PO) becomes significant.

From all sequences with ozone, sequence $A_{hot}(EOP)(Z_{hc}D)P$ permitted to raise significantly the brightness ceiling; however, for 92% ISO brightness the cost was 16.1% higher than the reference sequence $D_{hot}(EOP)DP$. Nevertheless, these sequences may be interesting when high brightness is required.

An outstanding sequence with ozone is $A_{hot}Z_{hc}DP$, which presented a lower operational cost than the remaining ones and 7% cost reduction with regard to the reference sequence. This sequence may be interesting when the partial closure of the effluent circuit is desirable, but should require higher investments for the stage with high-consistency ozone, and it would be convenient to consider using medium-consistency ozonolysis.

mesmo tempo atingir alvuras elevadas.

Todas as seqüências testadas, exceto a referência, contribuem para a obtenção de uma polpa com baixo teor de OX, podendo-se destacar as seqüências com estágio de ozonólise, principalmente a seqüência $A_{hot}(Z_{hc}Do)(EOP)DP$.

A seqüência $A_{hot}Z_{hc}DP$ demandou menos energia de refino e maior grau de drenabilidade do que as demais seqüências testadas, esta seqüência refletiu numa economia de 41,4% em relação à polpa referência.

As mudanças de tecnologia de branqueamento não afetaram significativamente as propriedades de resistência da polpa, destacando-se a seqüência $D_{hot}(EOP)D(PO)$, que apresentou um melhor índice de resistência ao rasgo.

De todas as seqüências testadas, a tecnologia $A_{hot}(Z_{hc}Do)(EOP)DP$ apresentou um índice de opacidade de 3 unidades percentuais superior à polpa referência.

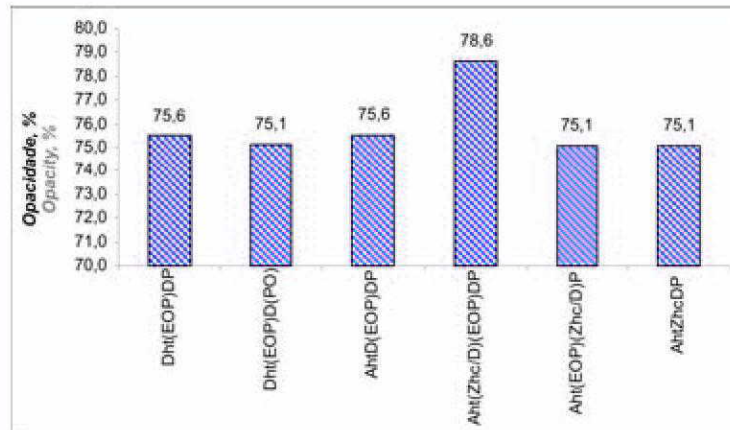


Figura 14. Resultados do Índice de Opacidade da polpa branqueada a 92% ISO de alvura, utilizando-se diferentes alternativas de branqueamento. | Figure 14. Opacity Index results of the pulp bleached to 92% ISO brightness, using different bleaching alternatives.

Although sequence $D_{hot}(EOP)D(PO)$ presents a lower operational cost than reference sequence $D_{hot}(EOP)DP$, it would not permit an effluent circuit closure, even a partial one, in case this is the purpose, and at the same time to achieve high brightness levels.

All tested sequences, except for the reference sequence, contribute to achieve a pulp with low OX content, wherefrom the sequences with ozonolysis stage may be highlighted, especially sequence $A_{hot}(Z_{hc}Do)(EOP)DP$.

Sequence $A_{hot}Z_{hc}DP$ required less refining energy and a higher degree of drainability than the remaining sequences tested, resulting in savings of 41.4% with regard to the reference pulp.

The bleaching technology changes did not significantly affect the pulp strength properties, and in this respect sequence $D_{hot}(EOP)D(PO)$ had an outstanding performance, presenting a better tear strength index.

From all tested sequences, technology $A_{hot}(Z_{hc}Do)(EOP)DP$ presented an opacity index 3% higher than the reference pulp.

A ATB agradece a todos os clientes que visitaram nosso estande durante a EXPOCELPASUL, realizada entre os dias 20 e 22 de Junho de 2006 em Curitiba, PR.



RODRIGO HELT do depto. comercial da Astra JB de Joinville - SC ganhador do sorteio de um aparelho de TV/DVD, realizado durante o evento juntamente com o diretor comercial da ATB - Sérgio Pinto Oliveira

ATB S/A
 Artefatos Técnicos de Borracha
 www.atb.com.br • atb@atb.com.br
 Fone/Fax: (0055) (011) 4039.1521

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. SUESS, H.U., FILHO, C.L. e SCHMIDT, K., Bleaching Eucalyptus Kraft Pulp to Very High Brightness. 33º Congresso Anual de Celulose e Papel, ABTCP, São Paulo, 23-26/10/2000.
2. COLODETTE, J. L., Anais 26º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. Novembro 22-26, 1993, São Paulo. Pp. 71-90.
3. DILINER, B e TIBBLING, P., Proc. Intl. Pulp Bleaching Conf., June 11-14, 1991, Stockholm Sweden, Vol. 2, pp. 59-74.
4. LACHENAL, D et alii, Proc. Intl. Pulp Bleaching Conf., June 11-14, 1991, Stockholm Sweden, Vol. 2, pp. 33-43.
5. BRIAN P. Roy et alii, Proc. Of TAPPI Pulping Conference, October 1-5, 1995, Chicago, USA.
6. COLODETTE J. L. et alii, Anais 26 o Congresso Brasileiro de Celulose e Papel, Novembro 22-26, 1993, São Paulo, Brasil.
7. COLODETTE J. L. et alii, Proc. Of TAPPI Pulping Conference, October 1-5, 1995, Chicago, USA.
8. COLODETTE J. L. Proc. of International Non – Chlorine Bleaching Conference, March, 6-10, 1994, Amélia Island, USA.
9. HILL R. T. et alii, Proceedings of TAPPI Pulping Conference, October 1-5, 1995, Chicago, USA.
10. LEITE M.M. e DAHLLOOF H., Anais 27 o Congresso Brasileiro de Celulose e Papel, Novembro 7-11, 1994, São Paulo, Brasil.
11. PEREIRA E.R., COLODETTE J.L. e BARNA J., Anais 27º Congresso Brasileiro de Celulose e Papel, Novembro 7-11, 1994, São Paulo, Brasil.
12. STRONBERG B. e Szopinski R., Proc. of International pulp Bleaching Conference, June 13-16, 1994, Vancouver, Canadá.
13. TIBBLING, P. e DILLNER, B., Proc. of International Pulp Bleaching Conference, June 13-16, 1994, Vancouver, Canada.
14. SANTOS C. A. et alii Anais 28º Congresso Brasileiro de Celulose e Papel, Novembro 6-10, 1995, São Paulo, Brasil.
15. VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTROM, P., BUCHERT, J., and TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., Tappi Press 1:43-51 (1996).
16. KRAFT, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725
17. RATNIEKS, E. et alii. Improved pulp bleachability via high temperature acid extraction. In: International Emerging Technologies Conference and Exhibition, 1997, Orlando, USA. Proceedings..., Orlando, March 9-13, 1997, session 5.3.
18. DANIEL, A.I.D., PASCOAL NETO, C., EVTU-GUIN, D.V. and SILVESTRE, A. J. D. Hexenuronic acid contents of Eucalyptus globulus kraft pulps: Variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. Tappi Journal, v. 2, n. 5, p. 3-8, 2003.
19. LACHENAL, D. and CHIRAT, C. High temperature ClO₂ bleaching of kraft pulp. In: International Pulp Bleaching Conference, 1998, Finland. Proceedings..., Helsinki, Finland, 1998, p 95-98.
20. SANTOS, C.A., SHACKFORD, L.D., COLODETTE, J.L. and VENTURIM, G., Métodos para remoção de ácido hexenurônico em polpas kraft de eucalipto. In: Congresso Anual de Celulose e Papel - ABTCP, 33., 2000, São Paulo. Proceedings..., São Paulo, Brasil, outubro 23-27, 2000.
21. SANTOS, C.A., SHACKFORD, L.D, MILLER, B. Desenvolvimento de Sequência ECF utilizando estágios em alta temperatura para dióxido de Cloro (D_{HT}) e para peróxido de Hidrogênio (P_{HT}). In: Congresso Anual de Celulose e Papel - ABTCP, 34., 2001, São Paulo. Proceedings..., São Paulo, Brasil, outubro 22-25, 2001.
22. COSTA, M.M et alii. Minimizando Investimentos na Otimização de Sequências ECF Para Aumento de Capacidade de Produção na Cenibra. In: Congresso Anual de Celulose e Papel - ABTCP, 35., 2002, São Paulo. Proceedings..., São Paulo, Brasil, outubro 14-17, 2002.
23. Leitura direta em equipamento, detecção por infravermelho - Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 2000.
24. TAPPI, CPPA, Standard Methods for the examination of Water and Wastewater e SCAN.