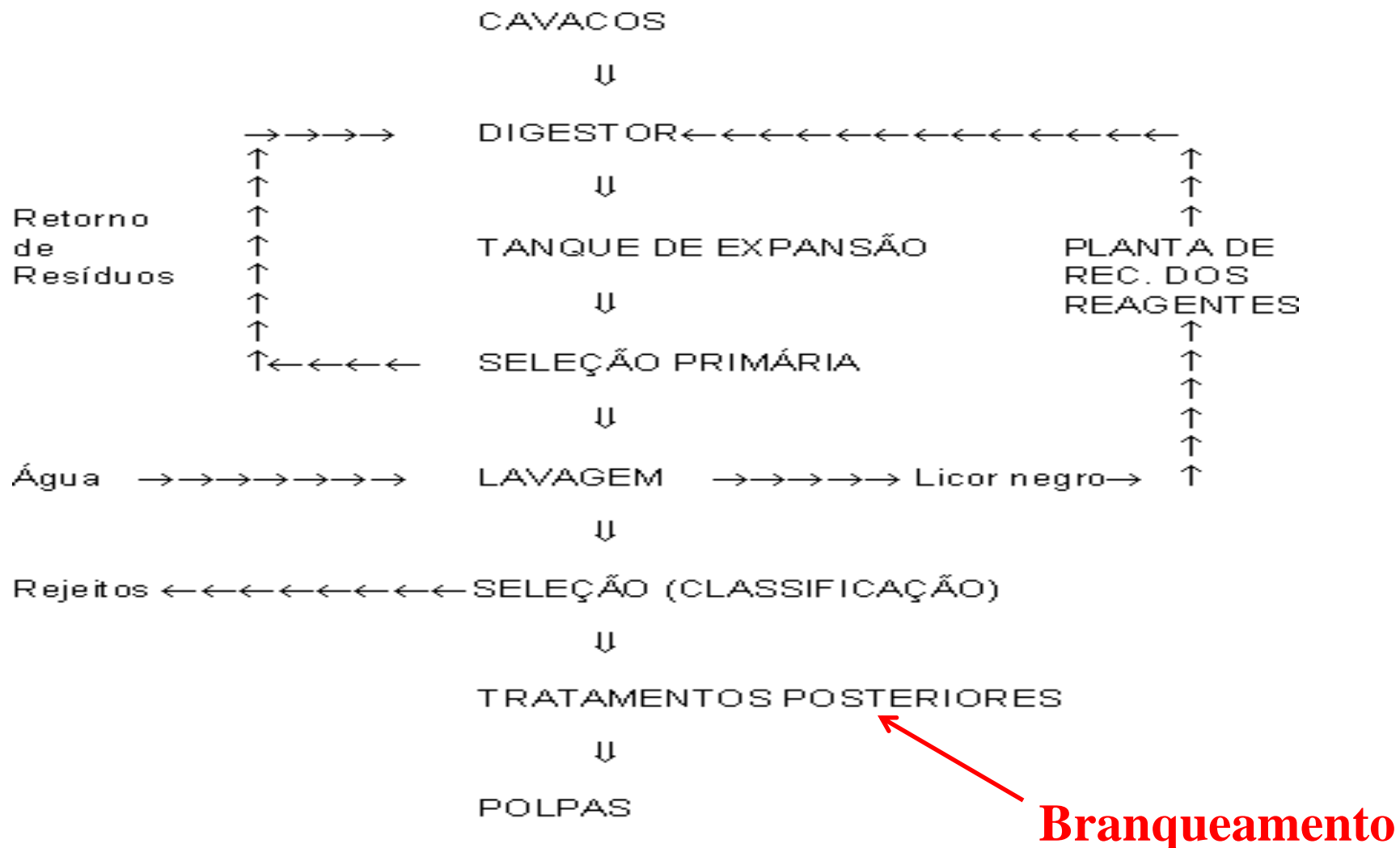
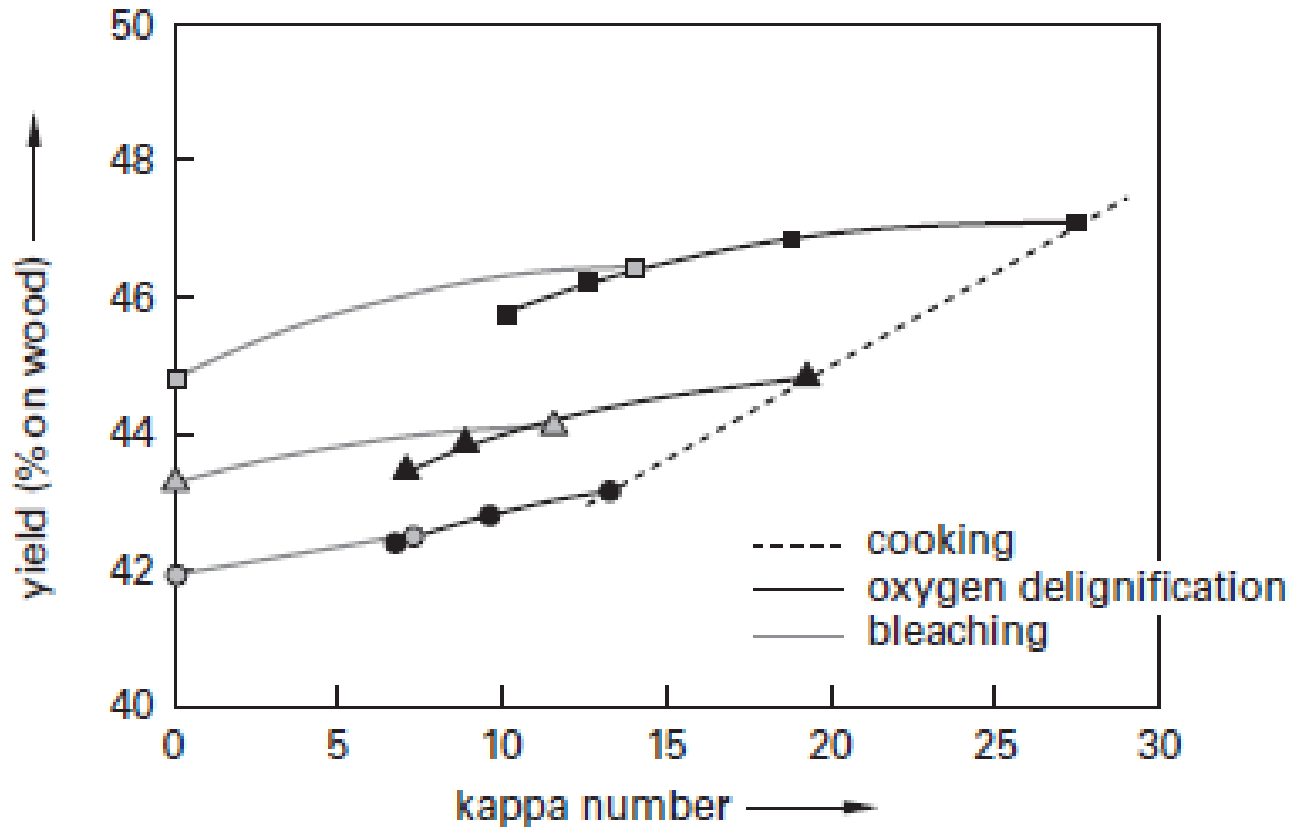


Diagrama simplificado do processo kraft



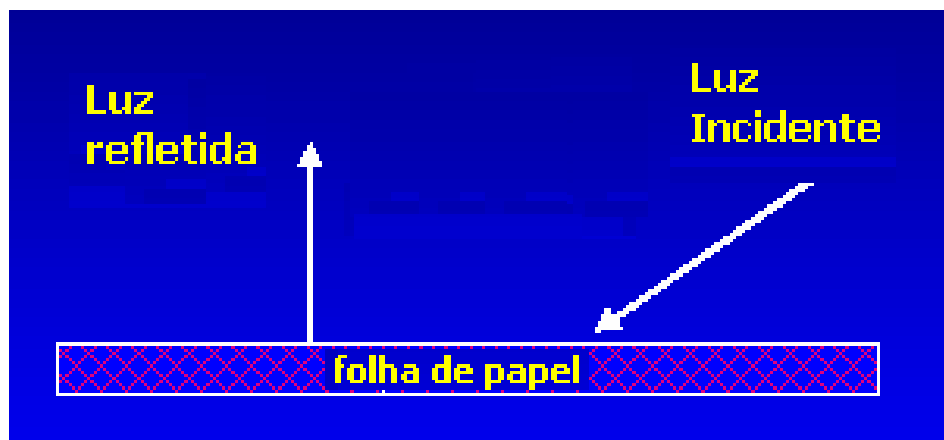
A figura abaixo mostra como o rendimento é afetado no final do processo de polpação kraft. Se você necessitasse preparar polpas com número kappa = 5, qual das situações experimentais usaria? Explique brevemente sua resposta.



Branqueamento de polpas celulósicas

Dois tipos básicos:

- a) eliminação de material responsável pela cor - usado em polpas químicas
- b) transformação do material responsável pela cor em substâncias mais claras - usado em polpas mecânicas

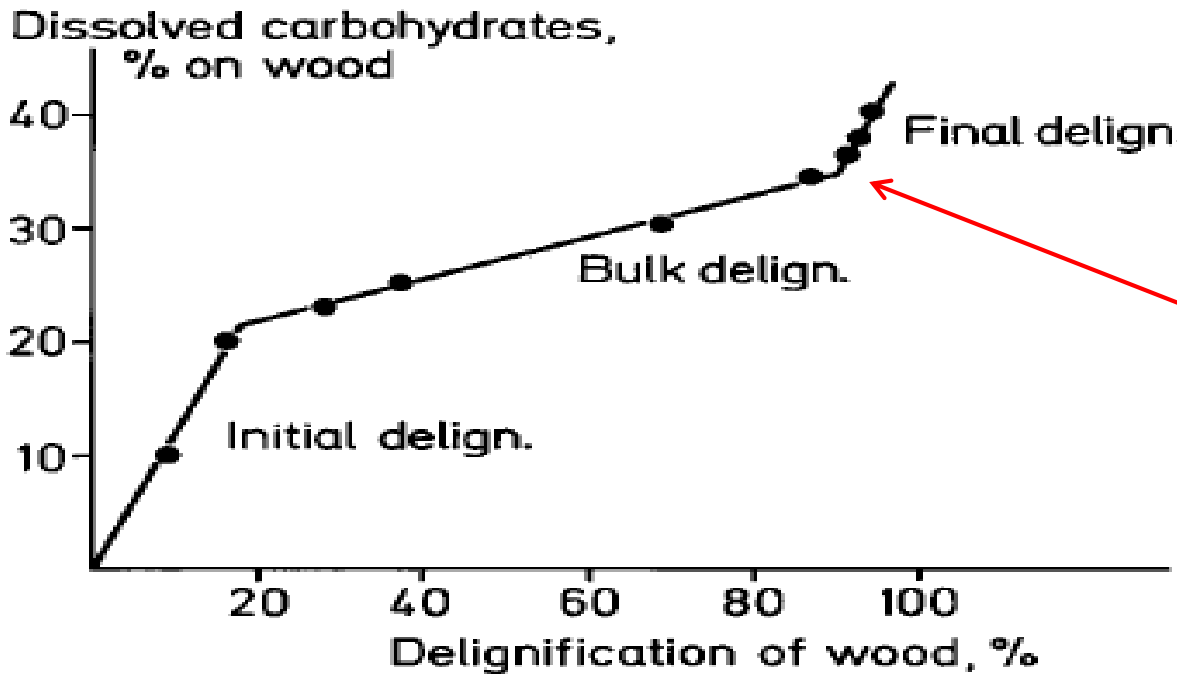


TIPO DE PAPEL	ALVURA %ISO
Impressão/cópia	80-90 ou maior que 90
Jornal	60-70
Embalagem (sacos)	25-30

Pense: Porque o branqueamento é necessário na polpação química???

Processo	Índice de resistência ao estouro (kPa.m ² /g)	Índice de resistência ao rasgo (mN.m ² /g)
NSSC, branqueada	1.32	10.7
NSSC, não branqueada	0.96	8.7
Kraft, branqueada	0.96	9.2
Kraft, não branqueada	1.08	7.6
Soda, branqueada	0.60	6.1
Soda, não branqueada	0.78	7.6

resistência não é grandemente melhorada



Remover lignina após este estágio no reator de polpação alcalina, representa perda expressiva de rendimento

Pense: O que será removido das polpas químicas com os agentes de branqueamento??

Table 9.1. Contributions to the kappa number from lignin, hexenuronic acid and "non-lignin" structures in various unbleached pulps (Li 1999).

Pulp type, Kappa number	Lignin ¹⁾	HexA ^{1, 2)}	Non-lignin ^{1, 3)}
Pine kraft, 18.6	14.3	1.9	2.4
Pine soda/AQ, 18.9	16.8	0.3	1.8
Birch kraft, 13.6	6.5	4.5	2.6
Eucalyptus kraft, 17.2	9.0	7.4	0.8

1) calculated in Kappa number units

2) HexA = Hexenuronic acid

3) Non-lignin = non-specified but oxidizable structures

Principais reagentes usados no branqueamento

Cloração	C	Cl_2
Extração	E	NaOH
Hipocloração	H	NaClO
Dióxido de Cloro	D	ClO_2
Oxigênio	O	O_2 e NaOH
Peróxido de Hidrogênio	P	H_2O_2
Ozônio	Z	O_3

Table 10.2. Active chlorine content in chlorine containing bleaching chemicals.

Chemical	kg active chlorine/kg
Chlorine (Cl_2)	1
Chlorine dioxide (ClO_2)	2.63
Sodium hypochlorite (NaClO)	0.95

Sequências típicas do branqueamento

Polpas Kraft

(CD)(EO)DED – comuns até 1995

D(EOP)DED – requeridas por legislação e/ou mercado



OD(EOP)D – requeridas por legislação e/ou mercado

Polpas mecânicas

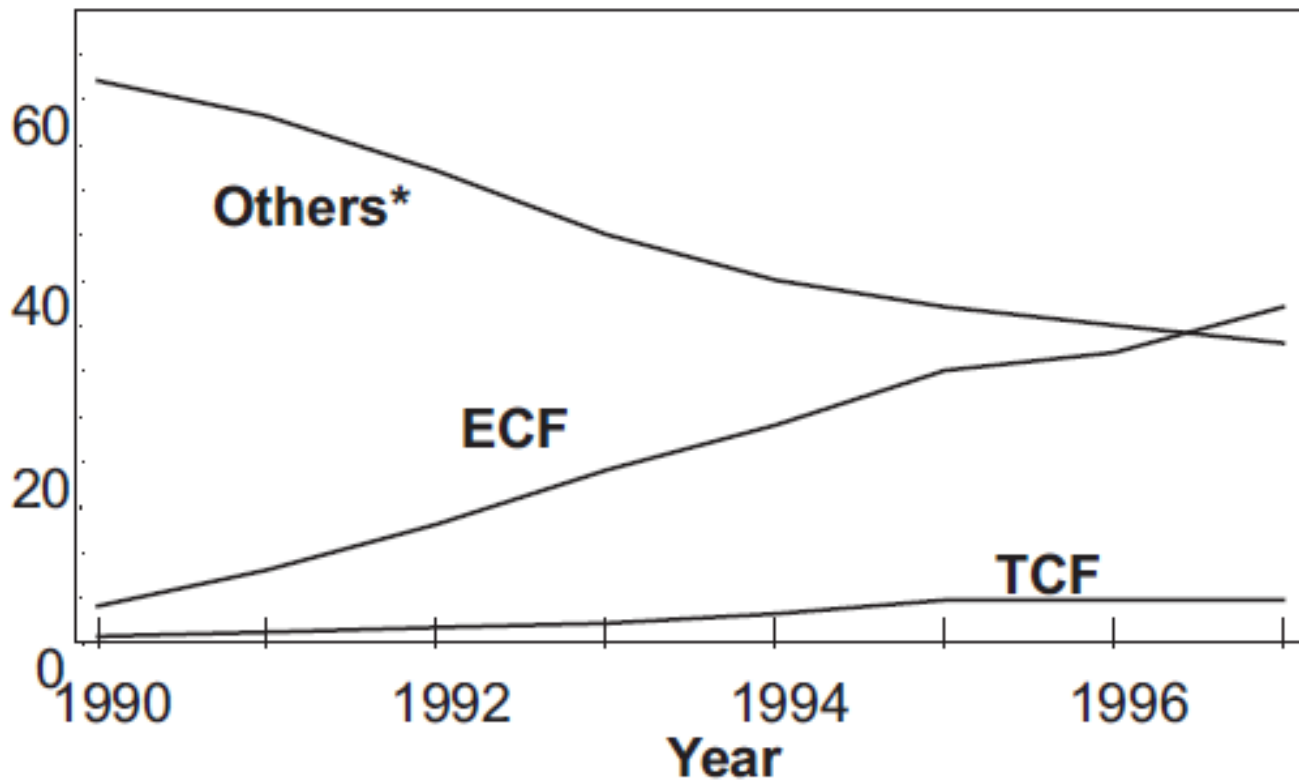
HP

P



World Production of Bleached Kraft Pulp

Mton/a



Source: AET

Alvura versus número Kappa durante o branqueamento de polpas Kraft em seqüências típicas de branqueamento

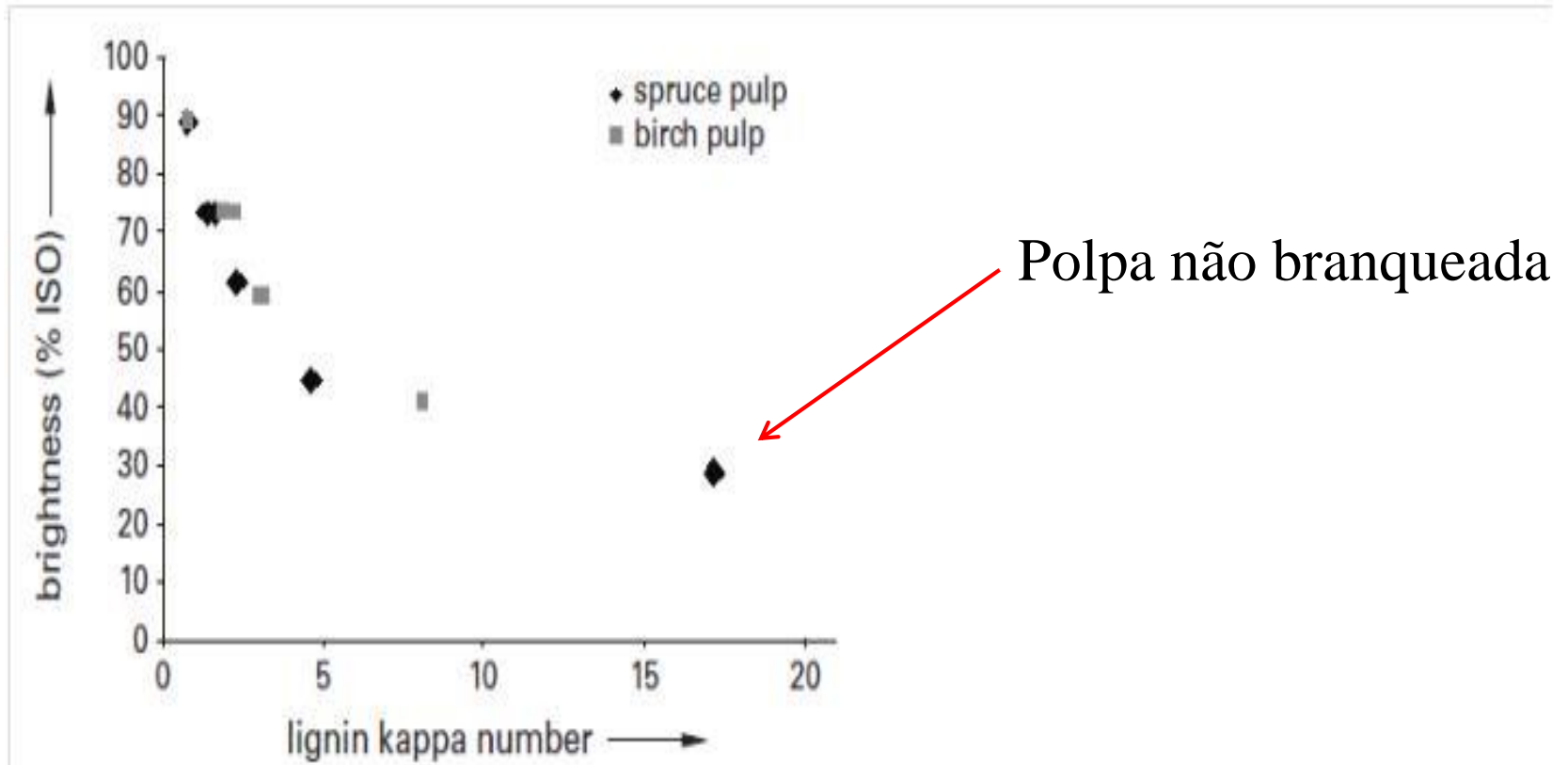
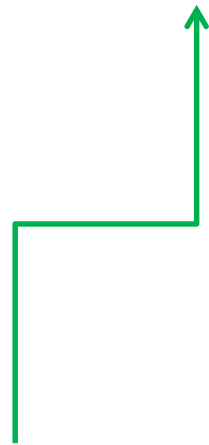
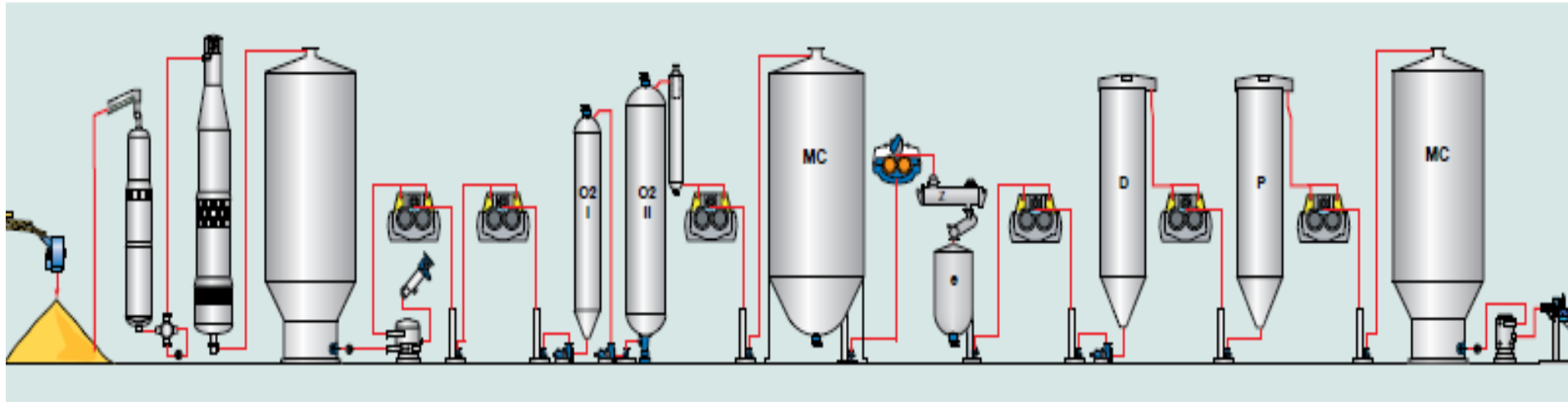


Figure 9.2. Brightness development for industrial kraft pulps as a function of the content of lignin, measured as lignin kappa number. Bleaching sequences: ODEQP (spruce) and OQ(OP)Q(PO) (birch).

↑
↑
Primeira etapa é com O₂

Sequências industriais de branqueamento



O₂ é considerado etapa de deslignificação ou pré-branqueamento

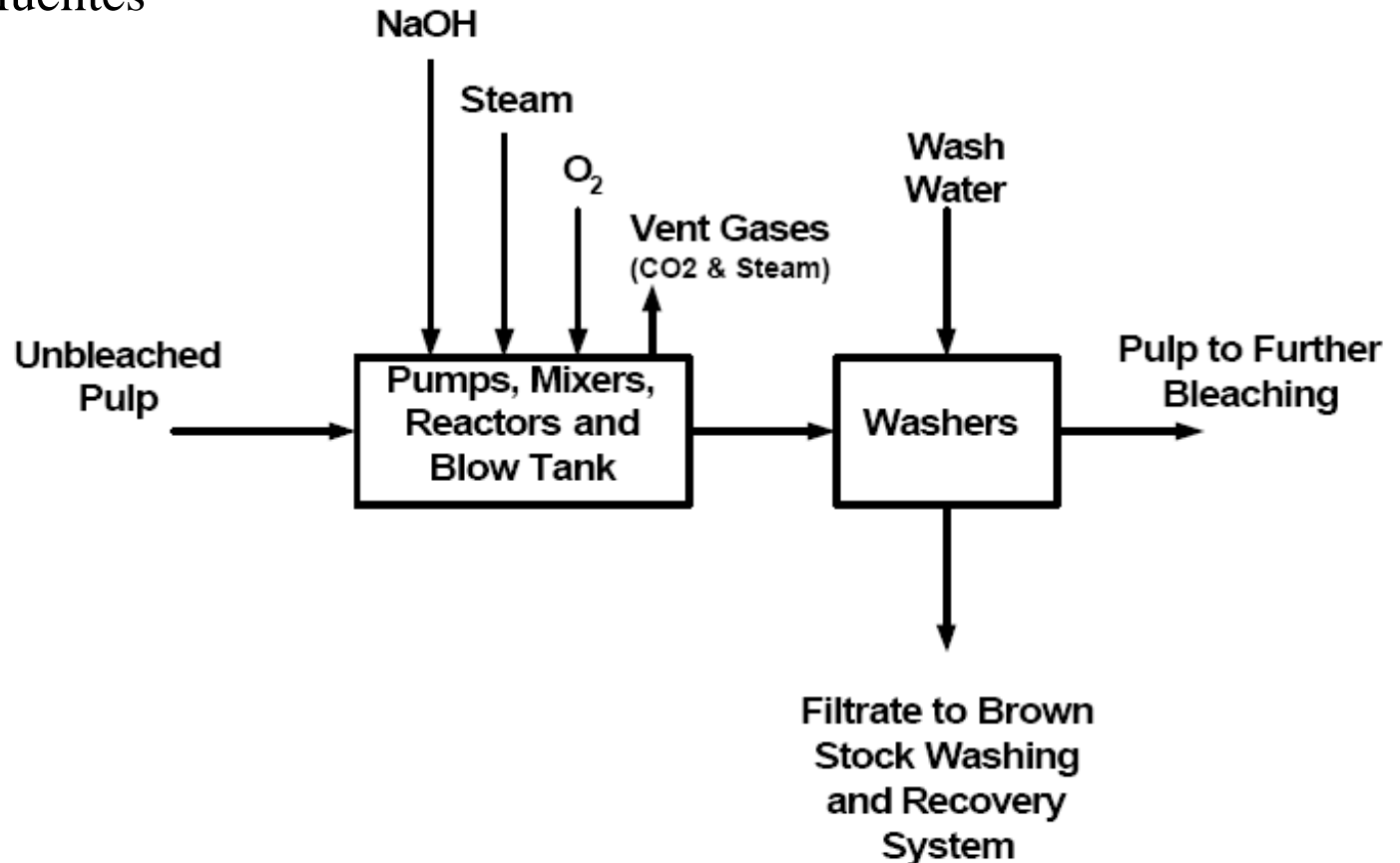


Aqui começa, efetivamente, o branqueamento

Deslignificação com O₂

Muitas vezes considerada como uma etapa de deslignificação adicional ao cozimento e não como etapa de branqueamento.

Efluente (água de lavagem gerado no processo) volta para o sistema de concentração e queima de licores de polpação e não se dirige ao sistema de tratamento de efluentes



Sistemas industriais para a etapa de deslignificação com O₂

Oxygen delignification Metso



Typical process conditions in the OxyTrac™ system for softwood pulp.

	1 st stage	2 nd stage
Residence time	30 min	60 min
Temperature	80-85 °C	90-105 °C
Consistency	≥ 11%	≥ 11%
Pressure (top)	8-10 bar	3-5 bar
Final pH value		10.5-11



O₂ diminui número Kappa por remoção de lignina residual (não é útil para remoção de ácidos hexenurônicos)

Table 9.3. Changes in the contribution to kappa number from lignin, HexA and other oxidizable structures after an industrial O-stage of spruce and birch kraft pulps respectively.

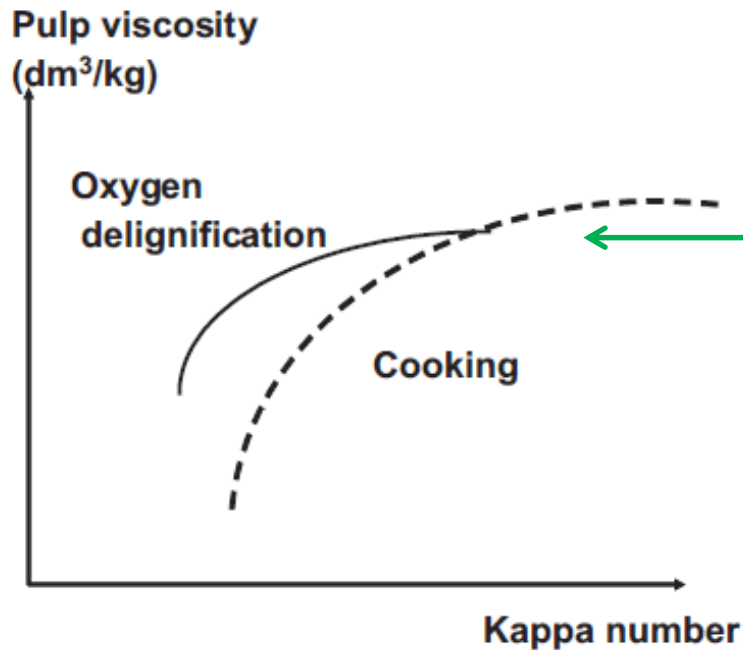
Pulp	Kappa No	Lignin ¹⁾	HexA ^{1,2)}	Non-lignin ^{1, 3)}
Spruce, unbleached	22.5	17.2	1.3	4.0
Spruce, after O-stage	10.7	4.6	1.2	4.9
Birch, unbleached	13.8	8.1	4.7	1.0
Birch, after O-stage	9.6	3.2	4.3	2.1

¹⁾ calculated in Kappa number units

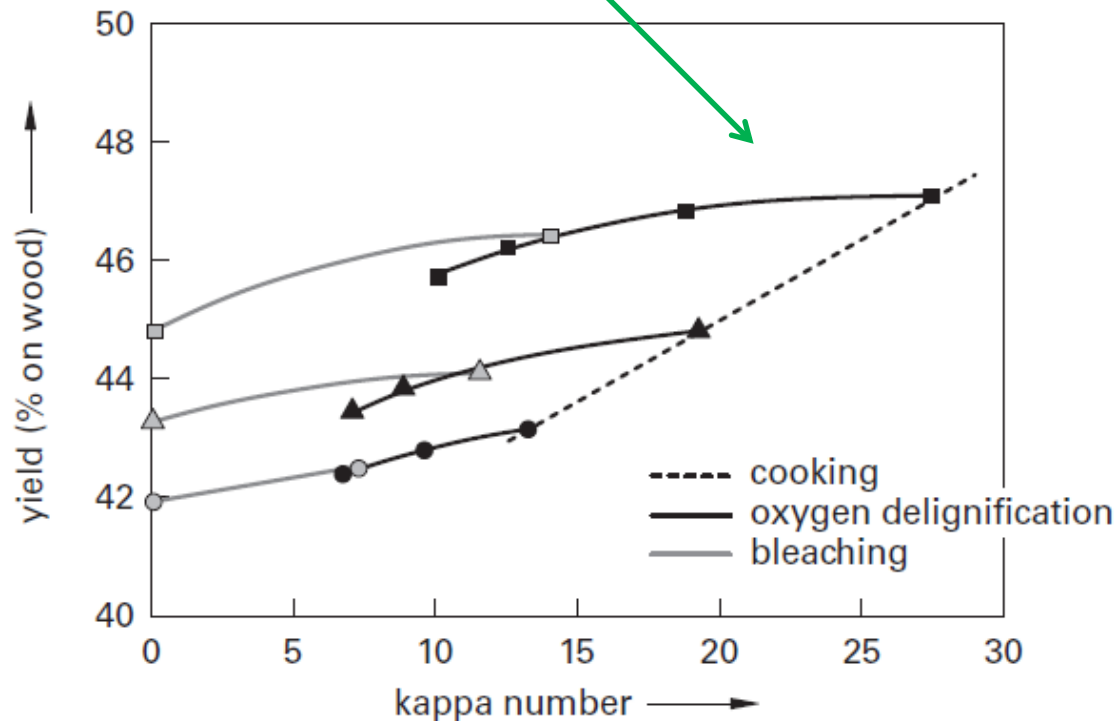
²⁾ HexA = hexenuronic acid

³⁾ Non-lignin = non-specified but oxidizable structures

Sequências industriais que incluem a etapa de pré-deslignificação com O₂ em meio alcalino



Interrupção prematura do cozimento é vantajoso



Sequências industriais que incluem a etapa de pré-deslignificação com O_2 em meio alcalino

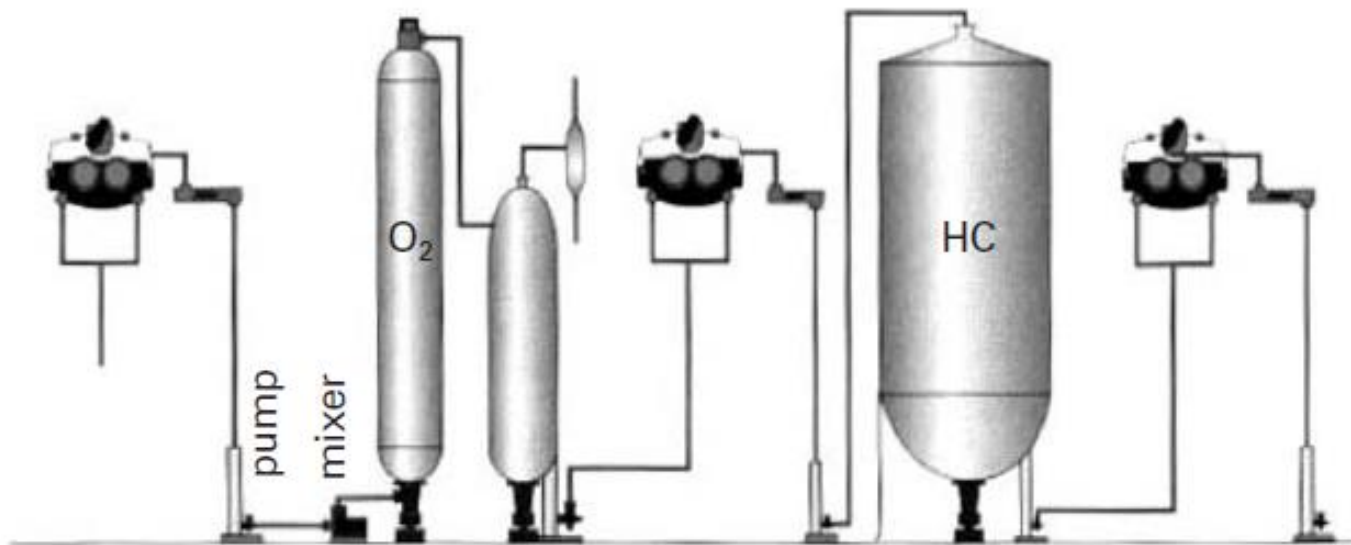


Figure 10.10. A medium consistency oxygen delignification stage consisting of a wash press, a transportation screw, a stand-pipe with a pump, a mixer and a reactor with a following blow tank, a wash press, a HC tower (buffer tank) and a final wash press. (Metso Paper).

Sequências industriais que incluem a etapa de pré-deslignificação com O_2 em meio alcalino

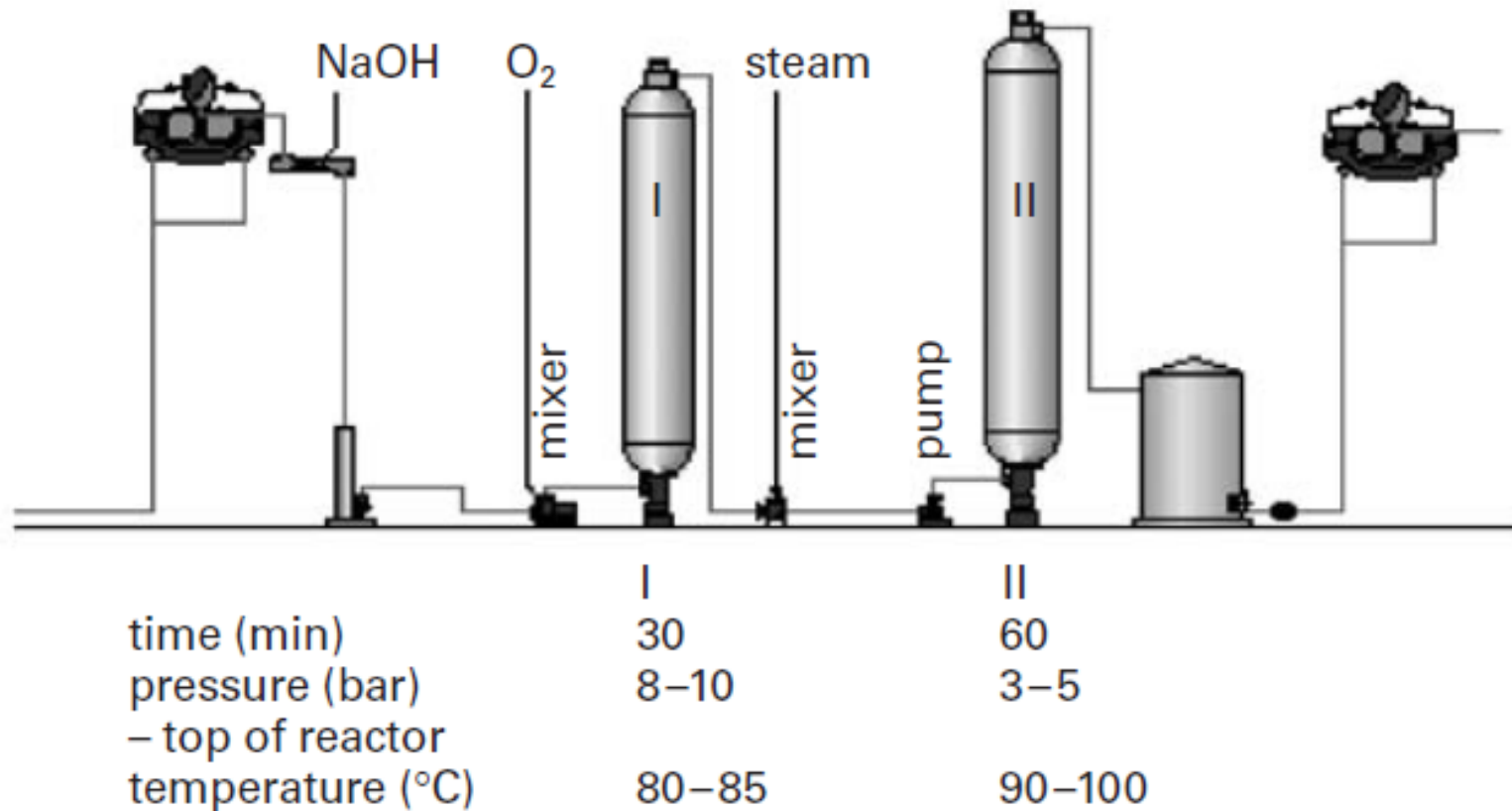


Figure 10.11. A medium consistency oxygen delignification stage with two reactors, 10.10. (Metso Paper).

Dois estágios O_2

Reações de O₂ e espécies reativas de oxigênio (ROS)

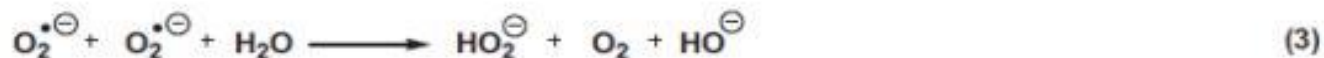
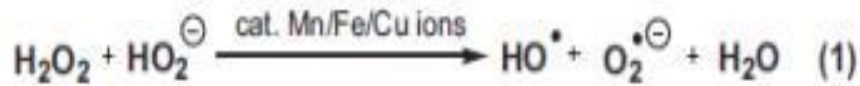


Figure 9.7. Initial reactions in the alkaline oxygen oxidation of lignin and polysaccharides (reaction 1 and 2) together with major decay reactions of the superoxide radical (reaction 3 and 4).

A reação com a lignina leva à redução do O₂ a radical superóxi ânion que pode desproporcionar em O₂ e H-O-OH





Formação indesejável de OH radical

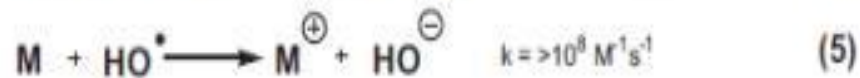
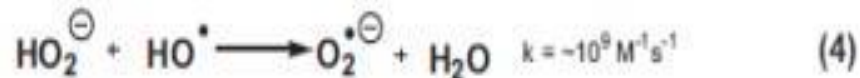
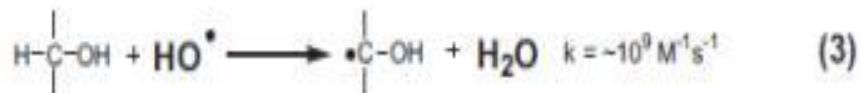
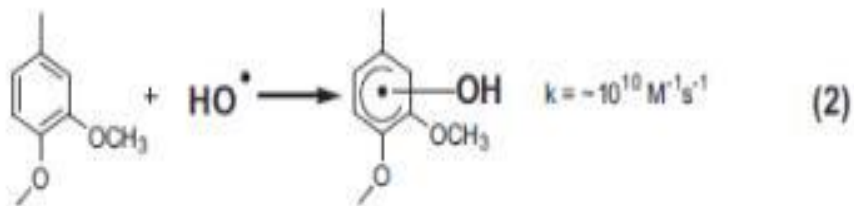


Figure 9.8. Formation of hydroxyl radicals by decomposition of hydrogen peroxide and various decay reactions of hydroxyl radicals (with approximate reaction rates).

Reações com lignina e polissacarídeos

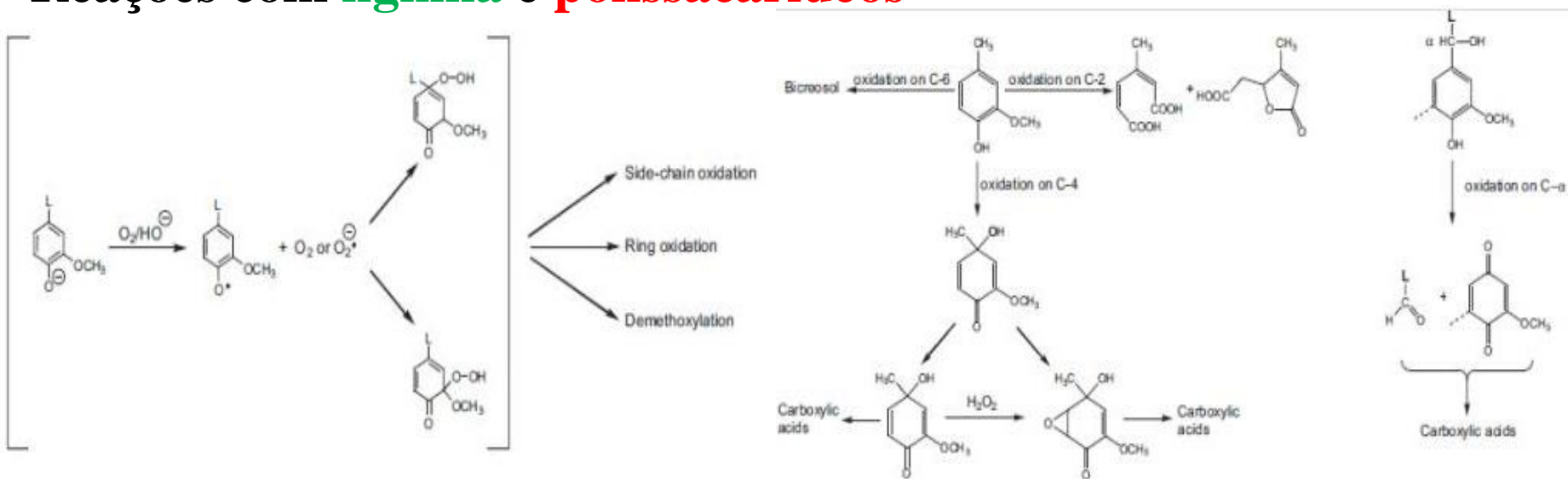


Figure 9.9. The initial reaction step in the oxidation of a phenol with oxygen in alkaline media.

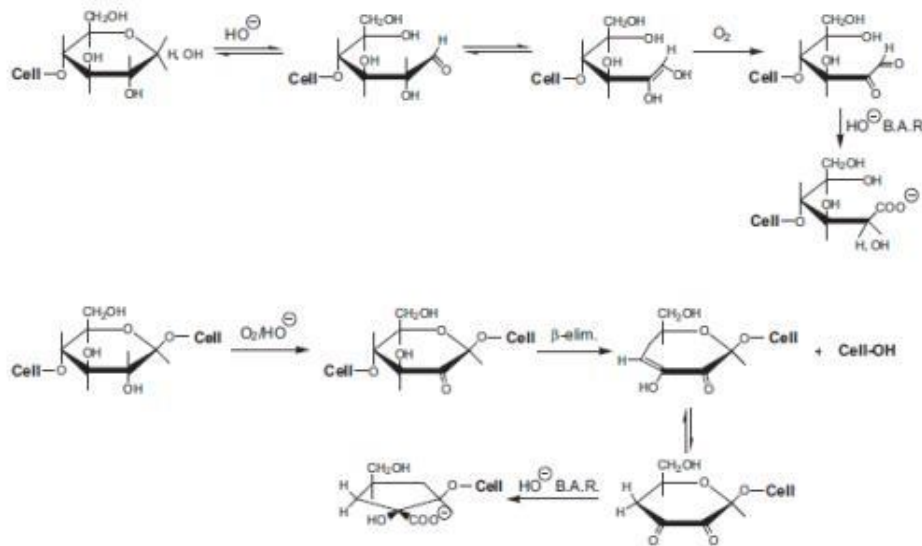


Figure 9.14. Major carbohydrate reactions in the O-stage. Oxidative stabilization of a reducing end group (upper reaction), oxidative cleavage of a polysaccharide chain (lower reaction). B.A.R. = benzoic acid rearrangement.

Reação com **lignina residual predomina**

Reação com **polissacarídeos pode ser evitada**

Composição química dos produtos detectados nos licores de reação de branqueamento de polpas com O₂ em meio alcalino

Table 9.2. Composition of the bleaching effluent obtained after oxygen delignification of a pine kraft pulp (Pfister and Sjöström 1979).

Compound	Amount, kg/tonne of pulp
Lignin	29
Low M _w lignin products	3.7
Polysaccharides ¹⁾	4.5
Methanol	1.5
Carbon dioxide	7.5
Formic acid	3.0
Oxalic acid	1.1
Acetic acid	1.0
Glycolic acid	1.0
3,4-Dihydroxybutanoic acid	0.9
Minor acids, total	2.5

para a estação de tratamento de efluentes

¹⁾ xylose as predominant sugar moiety

Branqueamento com **peróxido de hidrogênio** (aplicável em polpas químicas e também em polpas mecânicas)

Peroxide bleaching Metso



Typical process conditions in a (PO)- and P-stage

	(PO)	P
Final pH value	9.5-11	9.5-10.5
Temperature	80-100 °C	80-85 °C
Pulp consistency	≥ 11%	≥ 11%
Time	60-120 min	60-180 min
Pressure (top)	3-5 bar	atmospheric



Table 9.5. Changes in brightness, viscosity and kappa number for an industrial birch kraft pulp after an O-stage and subsequent bleaching in a peroxide-based sequence. Contributions to the kappa number from lignin, hexenuronic acid and other oxidizable structures are also shown.

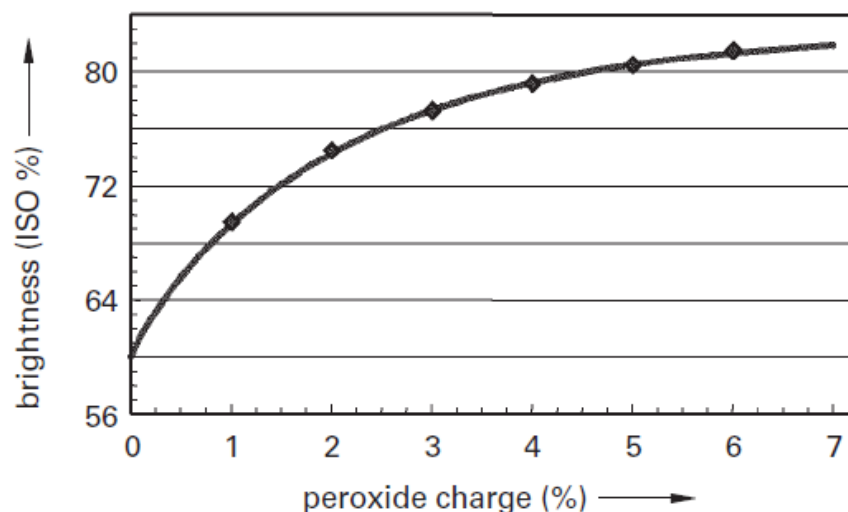
Pulp sample	Brightness, % ISO	Viscosity, dm ³ /kg	Kappa Number	Lignin ¹⁾	HexA ^{1, 2)}	Non-lignin ^{1, 3)}
after O-stage	59.1	920	9.6	3.2	4.3	2.1
after OQ(OP)	73.3	850	7.3	2.2	3.7	1.4
after OQ(OP)Q(PO)	89.0	710	4.6	0.8	3.0	0.8

¹⁾ calculated in Kappa number units

²⁾ HexA = hexenuronic acid

³⁾ Non-lignin = unspecified but oxidizable structures

Peróxido de hidrogênio sobre polpas químicas



Peróxido de hidrogênio sobre polpas mecânicas

Figure 10.32. The brightness of a TMP pulp versus the peroxide charge. Bleaching conditions used: 3 hours, 70 °C, 3 % silicate, 25% consistency, Spruce TMP, 60% ISO (Metso Paper).

Reações da lignina com **peróxido de hidrogênio** (aplicável em polpas químicas e também em polpas mecânicas)

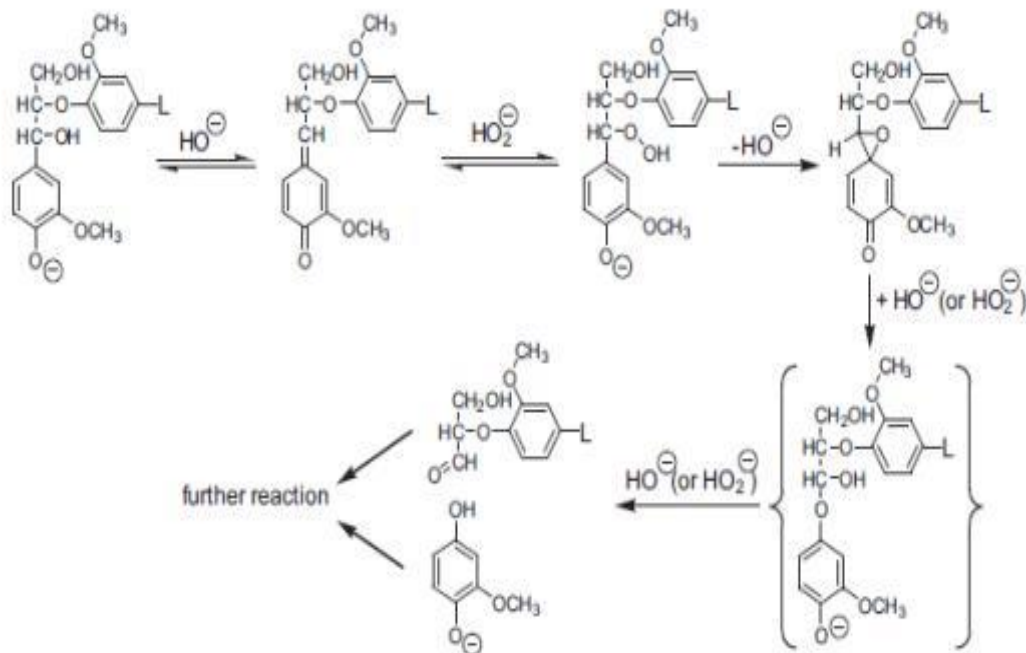


Figure 9.20. Side chain cleavage of a phenolic β -O-4 structure in lignin on oxidation with alkaline hydrogen peroxide. Reaction conditions for L (lignin)=H: 90 °C, 180 min (Heuts 1998).

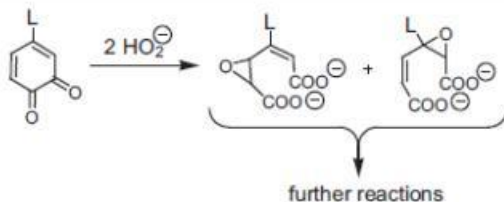


Figure 9.22. Oxidation of a quinone structure by alkaline hydrogen peroxide.

Branqueamento com dióxido de cloro

Chlorine dioxide bleaching



O ClO_2 é um gás produzido in situ devido a sua grande instabilidade.

Oxidação de clorato de sódio em meio ácido pela redução de metanol.

O gás ClO_2 é dissolvido em água acidificada e usado como agente de branqueamento

Conditions used in an industrial D0-stage

	D0	Dht
Final pH value	2-3	2.5-3.5
Pressure	atmospheric	atmospheric
Pulp consistency	$\geq 11\%$	$\geq 11\%$
Temperature	45-85 °C	85-95 °C
Time	45-60 min	90-180 min

Conditions in D1-stage and D2-stage:

	D1-stage	D2-stage
Final pH value	3.5-4.2	3.5-4.5
Temperature	65-75 °C	65-80 °C
Pulp consistency	$\geq 11\%$	$\geq 11\%$
Time	60-180 min	120-180 min
Pressure	atmospheric	atmospheric

Chemistry



Componentes passíveis de oxidação na polpa é que doam o elétron

Sequências **típicas** do branqueamento

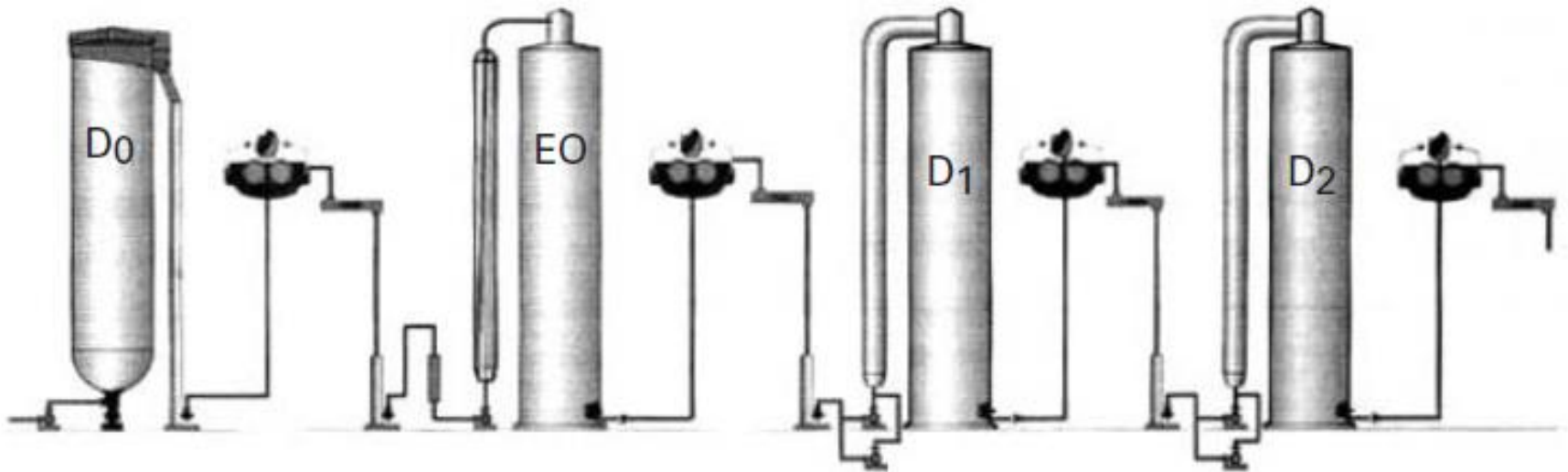


Figure 10.6. A bleaching sequence with four stages according to $D_0(EO)D_1D_2$. (Metso Paper).

Dióxido de cloro sobre polpas químicas

Table 9.6. Changes in brightness, viscosity and kappa number for an industrial softwood kraft pulp after an O-stage and subsequent ECF-bleaching. Contributions to the kappa number from lignin, hexenuronic acid and other oxidizable structures are also shown.

Pulp sample	Brightness, % ISO	Viscosity, dm ³ /kg	Kappa Number	Lignin ¹⁾	HexA ^{1, 2)}	Non-lignin ^{1, 3)}
after O-stage	44.7	910	10.7	4.6	1.2	4.9
after ODE	73.3	850	3.3	1.6	0.8	0.9
after ODEQP	88.8	800	1.6	0.8	0.7	0.1

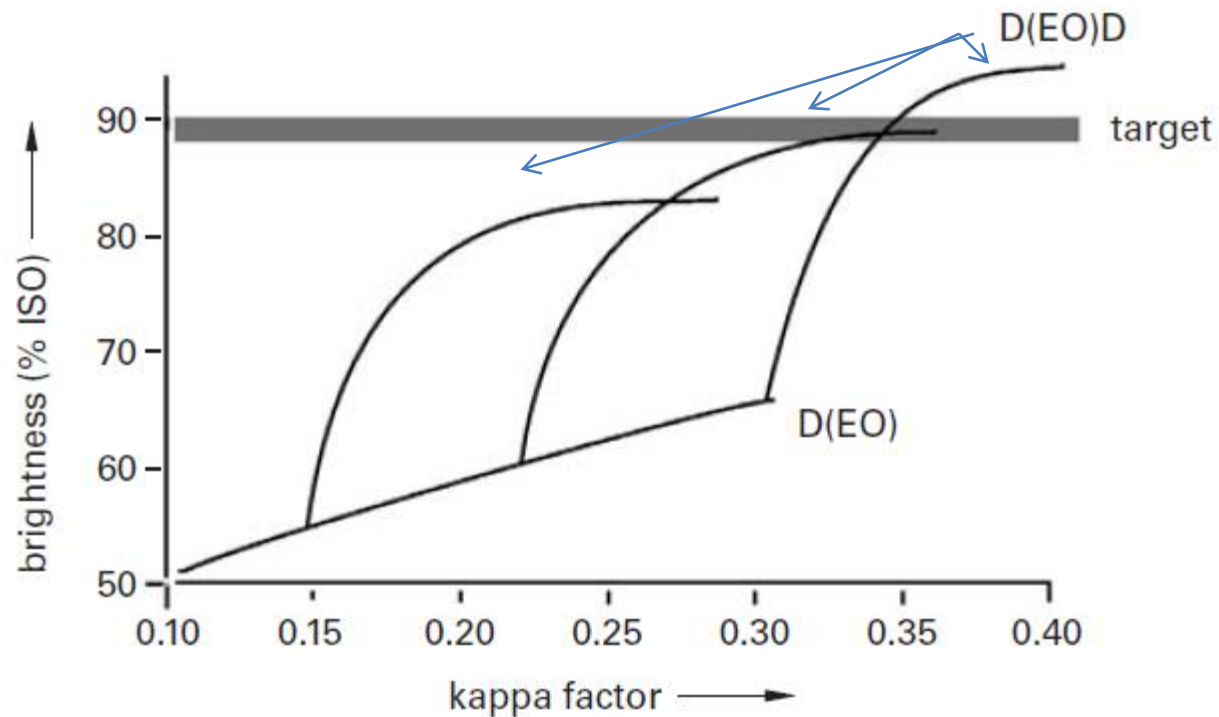
¹⁾ calculated in Kappa number units

²⁾ HexA = hexenuronic acid

³⁾ Non-lignin = unspecified but oxidizable structures

Adição do agente oxidante x eficiência

No caso da branqueamento com ClO_2 , é usual que 2 etapas proporcionem melhor efeito do que uma única carga



Proporcional a carga de ClO_2

Reações do dióxido de cloro com lignina

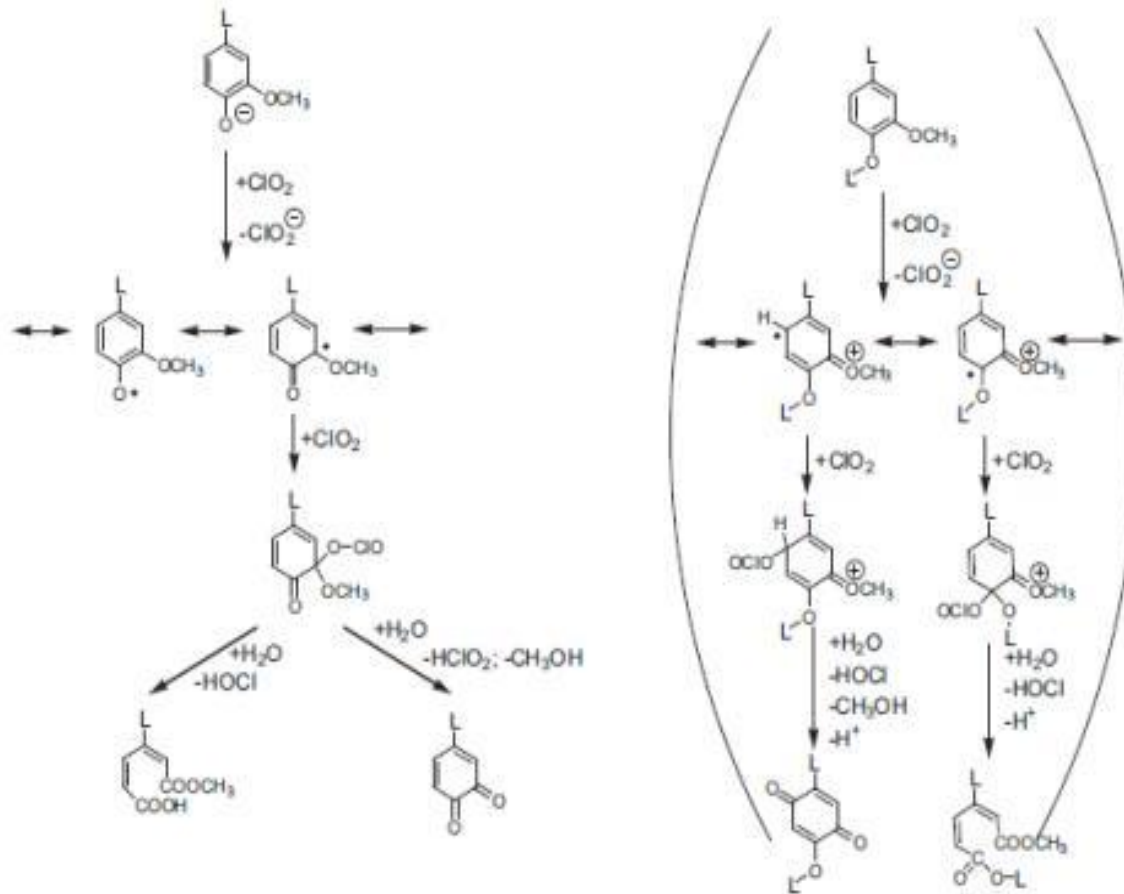


Figure 9.25. Reactions between a phenolic (left) and a non-phenolic (right) lignin structure respectively with chlorine dioxide under acidic conditions (Eriksson 1993). In benzylalcohol structures, a similar reaction will result in an oxidative elimination of the side chain. The reaction of non-phenolic lignin structures is less likely under technical pre-bleaching conditions.

Resumo com cargas e condições usuais em cada etapa de branqueamento

Conditions in the D_0 -stage

- pH 2–3
- 40–70 °C
- 3–4 % or 9–13 % pulp consistency
- 0.5–1.0 hours
- atmospheric pressure
- 1.0–2.0 x kappa number (aCl/t)

Conditions in the $D_{1,2}$ -stages

- pH 3.0–4.0 in D_1 and pH 3.5–4.5 in D_2
- 55–75 °C in D_1 and 60–85 °C in D_2
- 9–13% pulp consistency
- 1–3 h
- atmospheric pressure
- Σ 4–6 x kappa number (E_1) (a.Cl/t)
- D_1/D_2 -charge ratio usually 2/1–3/1

Conditions in the Q-stage

– metal ion remover prior to P-bleaching

- pH 4–7 (9–10 in alkaline Q)
- pH 5–7
- 50–80 °C
- 9–13%
- 5 min–2h
- atmospheric pressure
- 2–4 kg EDTA or DTPA/t

Conditions in the (PO)-stage

- pH 10.5–11.0
- 80–110 °C
- 9–13% pulp consistency
- 1–3 hours
- 3–8 bar
- 5–10 kg O_2 /t and 5–40 kg H_2O_2 /t

Duas linhas industriais de polpação Kraft



Evaporador de licor Kraft



Evaporador de licor Kraft



Torres de branqueamento



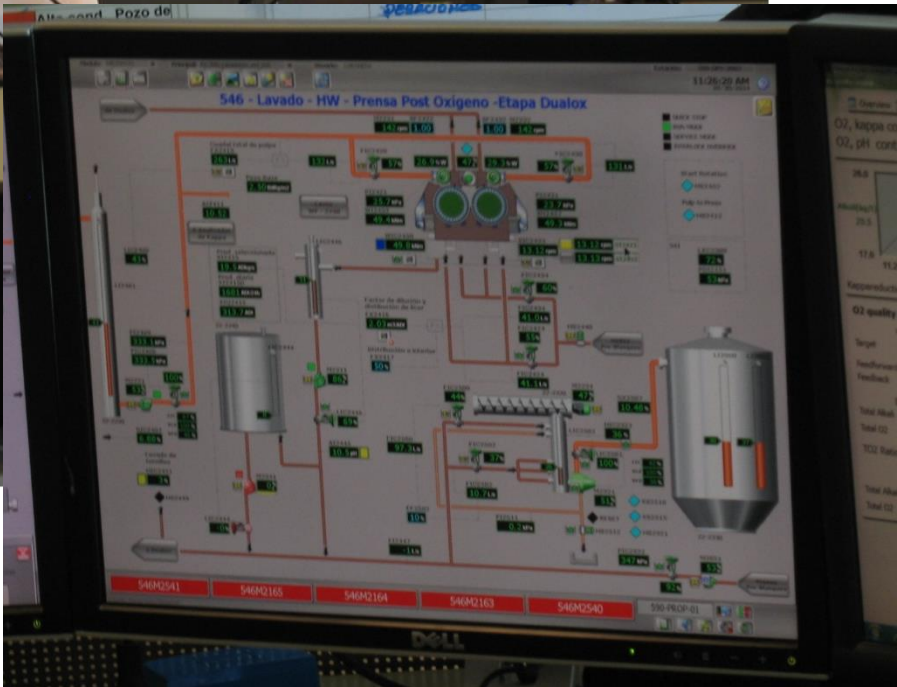
Tanques de reagentes de branqueamento



Visão geral da área de polpação e branqueamento (Kraft)



Controle operacional



Área de corte dos cartões de polpa e embalagem



Visão geral



Pátio de toras e cavacos

