

~~SECRETARIA  
NACIONAL  
DE INVENTOS  
E MARCAS~~

**DESCRIÇÃO  
DA  
PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º 98 487**

**REQUERENTE:** UNION CAMP PATENT HOLDING, INC., norte-americana (Estado de Delaware), com sede em 1600 Valley Road, Wayne, NJ 07470, Estados Unidos da América

**EPÍGRAFE:** "Processo de produção de uma pasta branqueada e de deslenhificação e branqueamento de materiais lenhocelulósicos"

**INVENTORES:** Bruce F. Griggs, Thomas P. Gandek, Michael A. Pikulin e Allen Rosen

**Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.**

~~CONFIDENCIAL~~

PATENTE N°. 98 487

**"Processo de produção de uma pasta branqueada e de deslenhificação e branqueamento de materiais lenhocelulósicos"**

R E S U M O

O presente invento refere-se a um processo de deslenhificação e branqueamento de uma pasta lenhocelulósica sem uso de cloro elementar por deslenhificação parcial da pasta até um valor de K de cerca de 10 ou inferior e uma viscosidade superior a cerca de 0,013 Pas; e deslenhificação adicional da pasta parcialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de ozono durante um período de tempo suficiente, para obter uma pasta substancialmente deslenhificada, possuindo um número K de cerca de 5 ou inferior, uma viscosidade de cerca de 0,01 e um brilho GE de pelo menos cerca de 50%. A pasta substancialmente deslenhificada pode ser branqueada pela adição de um agente de branqueamento, tal como dióxido de cloro ou um peróxido, para se obter um produto final possuindo um brilho GE de pelo menos cerca de 65%, preferivelmente acima de 70%, até tão elevado quanto 90%. Em virtude da ausência do cloro elementar nesta sequência, o filtrado proveniente de todas as etapas, com exceção da etapa com dióxido de cloro (se for usada), pode ser recuperado sem que haja descarga para os esgotos. Conseguem-se assim importantes melhoramentos do ponto de vista ambiental.

D E S C R I Ç Ã O



Campo do Invento

O presente invento refere-se a um novo processo, aceitável do ponto de vista ambiental, de deslenhificação e branqueamento de pastas lenhocelulósicas, o qual não necessita da utilização de cloro elementar e o qual produz uma pasta de resistência aceitável. A utilização deste processo reduz também a quantidade de poluentes ambientais.

Antecedentes do Invento

A madeira é composta por dois componentes principais - um hidrato de carbono fibroso, i.e., porção celulósica, e um componente não fibroso. As cadeias poliméricas que formam a porção celulósica fibrosa da madeira estão alinhadas umas com as outras e formam ligações associadas fortes com as cadeias adjacentes. A porção não fibrosa da madeira compreende um material polimérico tri-dimensional formado principalmente por unidades de fenilpropano, conhecido como lenhina. Parte da lenhina está entre as fibras celulósicas, ligando-as numa massa sólida, embora uma porção substancial da lenhina esteja também distribuída dentro das próprias fibras.

Para se utilizar em processos de produção de papel, a madeira tem de ser primeiro reduzida a pasta. A pasta pode ser definida como fibras de madeira capazes de serem transformadas numa lama ou suspensas e depois depositadas sobre uma tela, para formar uma folha, i.e., de papel. Os processos empregues para realizar o passo de redução a pasta envolvem normalmente tratamentos físicos ou químicos da madeira, ou uma combinação destes dois tratamentos, para alterar a forma química da madeira e para conferir as propriedades desejadas ao produto resultante. Há portanto dois tipos principais de técnicas de redução a pasta, i.e., redução mecânica a pasta e redução química a pasta. Na redução mecânica a pasta, separa-se a madeira, fisicamente, em fibras individuais. Na redução química a pasta, digerem-se as aparas de madeira com soluções químicas para solubilizar uma porção da lenhina e assim, permitir a sua remoção. Os processos

de redução química a pasta comumente utilizados classificam-se de um modo geral como: (1) processo da soda, (2) processo do sulfito, e (3) processo Kraft, sendo o último processo o mais comumente utilizado e aceitando várias modificações bem conhecidas, como se descreve seguidamente.

O processo da soda é bem conhecido na arte. Emprega hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) como reagente activo para quebrar a lenhina e ajudar na sua remoção. O processo do sulfito é também bem conhecido na arte (ver, p. ex., Handbook for Pulp & Paper Technologists - Chapter 6: Sulfite Pulping (TAPPI, U.S.A.)).

O processo Kraft, conjuntamente com as suas numerosas variações, é o processo químico principal utilizado na produção de papel. O processo Kraft básico, como se descreve em Handbook For Pulp and Paper Technologists - Chapter 7: Kraft Pulping (TAPPI, U.S.A.), envolve a digestão das aparas de madeira numa solução aquosa de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Este processo é altamente eficaz na redução a pasta, mesmo de madeiras difíceis tais como as madeiras macias do sul, assim como de outras espécies de madeiras mais facilmente redutíveis a pasta, tais como as madeiras duras e as madeiras macias do norte. O processo Kraft, geralmente, também produz uma pasta de resistência relativamente elevada uma vez que a sua utilização resulta num ataque diminuído aos componentes celulósicos da madeira.

As técnicas Kraft modificadas podem resultar em ainda menor degradação da estrutura polimérica das fibras celulósicas durante a redução a pasta e portanto a perda de resistência no produto de papel resultante é diminuída, quando comparada com a que ocorre no processo Kraft comum. Um processo Kraft de redução a pasta modificado é conhecido por "deslenhificação extensiva", que é um termo lato utilizado na arte para abranger uma variedade de técnicas Kraft modificadas, tais como a adição de compostos químicos para redução a pasta numa sequência específica definida, ou em diferentes localizações dentro do dispositivo de digestão, ou em diferentes períodos de tempo, ou com uma remoção e re-injeção de

  
licores de arrefecimento numa sequência determinada, de modo a remover mais eficazmente uma maior quantidade de lenhina enquanto se reduz a gravidade do ataque químico pelos licores de redução a pasta nas fibras celulósicas. Outra modificação do processo Kraft é o processo Kraft-AQ, no qual se adiciona uma pequena quantidade de antraquinona ao licor de redução a pasta Kraft para acelerar a deslenhificação enquanto se limita o ataque nas fibras celulósicas que constituem a madeira.

São conhecidas na arte várias técnicas de deslenhificação prolongada adicionais e incluem Cozimento contínuo modificado de Kamyr (MCC) descrito por V.A. Kortelainen e E.A. Backlund em TAPPI, vol. 68 (11), 70 (1985); Aquecimento de deslocamento rápido de Beloit (RDH) descrito por R. S. Grant em TAPPI, vol. 66 (3), 120 (1983); e Cozimento com insuflação fria de Sunds descrito por B. Pettersson e B. Ernerfeldt em Pulp and Paper, vol. 59 (11), 90 (1985).

A digestão da madeira por um processo Kraft ou Kraft modificado resulta na formação de uma pasta escura das fibras de celulose, conhecida como "pasta química" ("brownstock"). A côr escura da pasta química é atribuída ao facto de que nem toda a lenhina ter sido removida durante a digestão e ter sido quimicamente modificada na redução a pasta para formar grupos cromofóricos. Assim, para tornar mais clara a côr da pasta química, i.e., para a tornar adequada para a utilização em aplicações como papel de impressão e de escrita e outros papéis brancos, é necessário continuar a remoção da lenhina restante por adição de materiais de deslenhificação e convertendo quimicamente qualquer lenhina residual em compostos incolores por um processo conhecido por "branqueamento" ou "abrilhantamento".

No entanto, antes do branqueamento da pasta, transfere-se convencionalmente o material digerido para um tanque com insuflação separado após os tratamentos químicos envolvidos no processo de redução a pasta estarem completos. Dentro do tanque com insuflação, liberta-se a pressão desenvolvida durante o tratamento químico inicial do material lenhocelulósico e



separa-se o material da pasta numa massa fibrosa. Submete-se então a massa fibrosa resultante a uma série de passos de lavagem para remover a combinação de quaisquer produtos químicos residuais e os materiais solúveis (tais como a lenhina) que se separaram dos materiais fibrosos no processo de redução a pasta. Frequentemente, a pasta sofre também um ou mais passos de peneiração concebidos para retirar as porções maiores de madeira não desfibrada para processamento especial (re-cozimento, Trituração mecânica, etc.).

O resíduo obtido do processo de lavagem, comumente referido como licor negro, recolhe-se, concentra-se, e depois incinera-se de uma maneira ambientalmente segura numa caldeira de recuperação. A técnica para a recolha, concentração e queima do licor negro é convencional e é bem conhecida na arte.

Os processos de deslenhificação e branqueamento conduzem-se na massa fibrosa lavada, numa série de passos, utilizando combinações seleccionadas de reagentes químicos. Na arte anterior, foram sugeridas várias combinações de tratamentos químicos. Adicionalmente, redispuseram-se os passos individuais de tratamento num número praticamente ilimitado de combinações e permutações. Assim, para simplificar a explicação dos vários processos e sistemas de branqueamento, empregam-se convencionalmente códigos de letras em combinações para descrever os reagentes químicos particulares empregues e a sequência de passos do processo.

Os códigos de letras, que se utilizarão no presente invento onde for apropriado, são os seguintes:

C = Cloração - Reacção com cloro elementar em meio ácido

E = Extracção - Dissolução de produtos da reacção  
Alcalina com NaOH

$E_O$  = Extracção - Dissolução de produtos da reacção  
Alcalina com NaOH e oxigénio.  
Oxidativa

- H*
- D = Dióxido de Cloro - Reacção com  $\text{ClO}_2$  em meio ácido.
- P = Peróxido - Reacção com peróxidos em meio alcalino.
- O = Oxigénio - Reacção com oxigénio elementar em meio alcalino.
- $O_m$  = Oxigénio modificado - Tratamento alcalino uniforme de pastas de consistência baixa a média seguido da reacção da pasta de consistência elevada com oxigénio.
- Z = Ozono - Reacção com ozono.
- $Z_m$  = Ozono modificado - Reacção uniforme com ozono.
- C/D - Misturas de cloro e de óxido de cloro
- H = Hipoclorito - Reacção com hipoclorito numa solução alcalina.

Os processos  $O_m$  e  $Z_m$  são processos modificados de acordo com o presente invento e estão descritos adicionalmente na Descrição detalhada do invento.

Tem sido convencionado, desde há muitos anos, deslenhificar e branquear a pasta de madeira utilizando cloro elementar. Os processos descritos em, por exemplo, Pat. E.U.A. Nº 1 957 935 de Campbell et al., 2 975 169 de Cranford et al. e 3 462 344 de Kindron et al.; e Handbook For Pulp and Paper Technologists - Cap. 11: Bleaching (§11.3) (TAPPI, USA) exemplificam o branqueamento de pastas lenhocelulósicas.

No entanto, embora se tenha provado que o cloro elementar é um agente de branqueamento eficaz, é difícil de manipular e po-



tencialmente perigoso para o pessoal e para o equipamento da instalação. Por exemplo, os efluentes dos processos de branqueamento com cloro contêm grandes quantidades de cloretos produzidos como produto secundário destes processos. Estes cloretos corroem prontamente o equipamento de processamento, requerendo portanto o uso de materiais mais caros na construção destas instalações. Adicionalmente, a formação destes cloretos dentro da instalação impossibilita a reciclagem do filtrado da lavagem após uma etapa de cloração numa operação em sistema fechado, sem empregar sistemas de recuperação requerendo modificações extensas e, portanto, caras. Em adição, a preocupação com os efeitos ambientais potenciais de produtos orgânicos clorados nos efluentes, que a U.S. Environmental Protection Agency crê serem tóxicos para o Homem e para animais, provocou mudanças significativas nas exigências governamentais e nas licenças para instalações de branqueamento, que incluem padrões que podem ser impossíveis de conseguir com a tecnologia de branqueamento ou controlo de poluição convencional.

Para evitar estas desvantagens, a indústria do papel tentou reduzir ou eliminar a utilização de cloro elementar e de compostos contendo cloro dos processos de branqueamento em multi-etapas para pastas lenhocelulósicas. Complicando estes esforços está a exigência de se requererem níveis elevados no branqueamento da pasta para muitas das aplicações para as quais se vai utilizar aquela pasta.

Em relação a isto, têm-se feito esforços para desenvolver um processo de branqueamento no qual se substituem agentes contendo cloro, por exemplo, por oxigénio, para o fim do branqueamento da pasta. A utilização de oxigénio permite a reciclagem do efluente desta etapa para recuperação e permite uma redução substancial na quantidade de cloro elementar utilizada. Foram propostos vários processos de branqueamento e deslenhificação da pasta com oxigénio, tais como Richter Pat. E.U.A. 1 860 432, Grangaard et al. Pats. E.U.A. 2 926 114 e 3 024 158, Gaschke et al. Pats. E.U.A. 3 274 049, Meylan et al. Pat. E.U.A. 3 384 533, Watanabe Pat. E.U.A. 3 251 730, Rerolle et al. Pat. E.U.A. 3 423 282,

  
Farley Pat. E.U.A. 3 661 699, Kooi Pat E.U.A. 4 619 733 e P. Christensen em "Bleaching of Sulphate Pulps with Hydrogen Peroxide", Norsk Skogindustri, 268-271 (1973). São sugeridos pré-tratamentos alcalinos da pasta antes da deslenhificação com oxigénio pela Pat. E.U.A. Nº. 4 806 203 de Elton.

No entanto, a utilização de oxigénio não é uma solução completamente satisfatória para os problemas encontrados com o cloro elementar. O oxigénio não é tão selectivo como agente de deslenhificação como o cloro elementar, e o nº K da pasta, utilizando processos de deslenhificação com oxigénio convencionais, apenas se pode reduzir numa quantidade limitada, até se dar um ataque desproporcionado, i.e., não aceitável, nas fibras celulósicas. Também, após a deslenhificação com oxigénio, tem-se removido até agora a lenhina restante, tipicamente, por processos de branqueamento com cloro para obter uma pasta completamente branqueada, mas utilizando quantidades muito reduzidas de cloro. No entanto, mesmo com estas concentrações reduzidas de cloro, os cloretos corrosivos depressa atingirão níveis de concentração inaceitáveis numa operação em ciclo fechado.

Para evitar a utilização de agentes de branqueamento com cloro, tentou-se anteriormente a remoção desta lenhina restante com utilização de ozono no branqueamento da pasta química. Embora inicialmente o ozono pudesse parecer um material ideal para o branqueamento de materiais lenhocelulósicos, as propriedades oxidativas excepcionais do ozono e seu relativo alto custo limitaram até agora o desenvolvimento de processos de branqueamento com ozono, satisfatórios para materiais lenhocelulósicos, especialmente para madeiras macias do sul. O ozono reagirá prontamente com a lenhina para reduzir eficazmente o nº K, mas irá também, sob a maioria das condições, atacar agressivamente o hidrato de carbono que compreende as fibras celulósicas, e reduzir substancialmente a resistência da pasta resultante. O ozono é, também, extremamente sensível às condições do processo, tais como o pH, em relação à sua estabilidade oxidativa e química, e estas variações podem alterar significativamente a



reactividade do ozono em relação aos materiais lenhocelulósicos.

Desde a passagem do século, quando se reconheceram pela primeira vez as capacidades de deslenhificação do ozono, tem havido trabalho substancial e contínuo por numerosas pessoas no campo do desenvolvimento de um processo comercialmente adequado utilizando ozono para a deslenhificação de materiais lenhocelulósicos. Adicionalmente, têm sido produzidos numerosos artigos e patentes nesta área e tem havido registos de tentativas de conduzir o branqueamento com ozono numa base de escala piloto não comercial. Por exemplo, a Pat. E.U.A. Nº 2 466 633 de Brabender et al., descreve um processo de branqueamento no qual se faz passar ozono através de uma pasta possuindo um teor em humidade (ajustado a uma consistência de secagem em forno) de entre 25 e 55 por cento e um pH ajustado na gama de 4 a 7.

Outras consequências do branqueamento sem cloro estão descritas por S. Rothenberg, D. Robinson & D. Johnsonbaugh, "Bleaching of Oxygen Pulps with Ozone", Tappi, 182-185 (1975) - Z, ZEZ, ZP e ZPa (Pa-ácido peroxiacético); e N. Soteland, "Bleaching of Chemical Pulps With Oxygen and Ozone", Pulp and Paper Magazine of Canada; T153-58 (1974) - OZEP, OP e ZP.

A Pat. E.U.A. Nº 4 196 043 de Singh, também descreve um processo de branqueamento multi-etapas que também tenta eliminar a utilização de compostos de cloro, e inclui exemplos especificamente dirigidos para madeiras duras. É bem conhecido pelos peritos na arte que as madeiras duras são mais fáceis de branquear do que a maioria das madeiras macias. Este processo caracteriza-se por possuir de uma a três etapas de branqueamento com ozono e um tratamento final com peróxido de hidrogénio alcalino, sendo cada etapa separada por uma extracção alcalina. Uma sequência deste tipo pode ser descrita, na nomenclatura abreviada comum na indústria de papel, como ZEZEP. De acordo com este processo, o efluente de cada etapa de tratamento pode ser recolhido e reciclado para ser utilizado nas operações de branqueamento, preferivelmente numa etapa anterior àquela em que é obtido. Esta patente proporciona também o chamado escoamento do efluente em



contracorrente.

Apesar de toda a pesquisa conduzida nesta área, não se descreveu até agora nenhum processo comercialmente praticável para a produção de pastas lenhocelulósicas branqueadas com ozono, especialmente de madeiras macias do sul, e têm sido descritos numerosos insucessos.

O presente invento proporciona novas combinações de passos de redução a pasta e de branqueamento que superam os problemas encontrados na arte anterior tal como aqui discutidos e que eliminam essencialmente a descarga de compostos orgânicos clorados e minimizam libertações de côn de BOD para produzir uma pasta branqueada em alto grau de uma maneira comercialmente praticável.

#### Sumário do Invenção

Consequentemente, é um objectivo do presente invento proporcionar um processo multi-etapas para a deslenhificação e branqueamento de uma pasta lenhocelulósica sem a utilização de agentes de branqueamento de cloro elementar para reduzir substancialmente ou eluminar a poluição do ambiente, ao mesmo tempo que se optimizam as propriedades físicas da pasta num processo eficiente em energia e eficaz em termos custos. O presente invento pode resultar virtualmente com todas as espécies de madeira incluindo as madeiras macias do sul dos E.U.A. difíceis de branquear.

O processo do presente invento é composto por três ou mais passos com várias variações possíveis dentro ou entre os passos. Podem-se descrever estes passos como se segue:

Um primeiro passo envolve a deslenhificação de aparas de madeira numa pasta lenhocelulósica, utilizando qualquer um dos vários processos químicos de redução a pasta, seguido por uma remoção por lavagem da maioria dos compostos orgânicos dissolvidos e dos produtos químicos do cozimento para reciclagem e recuperação. Usualmente inclui-se uma peneiração da pasta para remover agregados de fibras que não tenham sido separadas na

*[Handwritten signature]*

redução a pasta. Este passo de deslenhificação conduz-se de modo a que, por exemplo para uma madeira macia do sul dos E.U.A., se obtenha tipicamente, uma pasta com um nº K na gama entre cerca de 20-24 (objectivo de 21), uma viscosidade em cuprietilenodiamina ("CED") na gama entre cerca de 0,021-0,028, e um brilho GE na gama entre cerca de 15-25. Para uma madeira dura do sul dos E.U.A. obtém-se tipicamente uma pasta com um nº K na gama de cerca de 10-14 (objectivo de 12,5) e uma viscosidade CED de cerca de 0,021-0,028.

Entre as concretizações eficazes deste primeiro passo, mas não limitadas a elas, estão:

- a. Redução a pasta Kraft utilizando uma etapa de digestão contínua ou descontínua;
- b. Redução a pasta Kraft com digestão contínua com uma deslenhificação extensiva utilizando etapas de adição alcalina e cozimento final em contracorrente;
- c. Redução a pasta Kraft com digestão descontínua, com uma deslenhificação extensiva utilizando técnicas de deslocamento rápido de licor e de carga fria: ou
- d. Redução a pasta Kraft-AQ para conseguir uma deslenhificação extensiva utilizando uma etapa de digestão contínua ou descontínua.

As técnicas de deslenhificação extensiva descritas em (b) e (c), acima, podem incluir, por exemplo, as técnicas Kamyr MCC, Beloit RDH e cozimento com insuflação fria de Sunds, descritas na parte dos antecedentes desta descrição. Podem-se utilizar os processos da soda ou do sulfito, mencionados anteriormente, dependendo do tipo de material lenhocelulósico utilizado.

Um segundo passo do processo inclui um tratamento de deslenhificação com oxigénio para remover adicionalmente a lenhina sem o acompanhamento de uma perda significativa da resistência da fibra celulósica. Isto poderá incluir uma lavagem para remoção dos



compostos orgânicos e alcalinos dissolvidos para reciclagem e recuperação. Realiza-se também, por vezes, a peneiração da pasta após a deslenhificação com oxigénio.

Durante o passo de deslenhificação com oxigénio, diminui-se o nº K da pasta de consistência aumentada em, pelo menos, de cerca de 45% (para 0) até pelo menos cerca de 60% (para  $O_m$ ), sem danificar significativamente o componente de celulose da pasta. Também se diminui a razão de nº K para viscosidade da pasta, tipicamente, em pelo menos 25%. Para a pasta e madeira macia descrita anteriormente utilizando  $O_m$ , consegue-se atingir facilmente um nº K de cerca de 7 a 10 e uma viscosidade superior a cerca de 0,013. Para pasta de madeira dura, atinge-se um nº K de cerca de 5 a 8 e uma viscosidade superior a cerca de 0,013, após o passo de deslenhificação com oxigénio.

Entre as possíveis concretizações deste passo, mas não limitadas a elas, estão:

- a. Deslenhificação com oxigénio convencional compreendida por um tratamento alcalino da pasta com oxigénio a consistência da pasta, baixa, média ou elevada (0); ou
- b. A concretização preferida de um tratamento alcalino a uma consistência da pasta de baixa a média, i.e., inferior a cerca de 10% em peso, seguida por um tratamento com oxigénio, da pasta, a consistência elevada, i.e., superior a cerca de 20% em peso ( $O_m$ ).

Para utilizações finais da pasta que não necessitem de um brilho superior a 35% GEB (normalmente referida como pasta semi-branqueada), é possível utilizar pasta que tenha sido processada apenas pelo passo 2, directamente no processo de produção de papel.

Um terceiro passo do processo inclui um tratamento de branqueamento ácido, com ozono gasoso (Z ou  $Z_m$ ) com parâmetros de processos definidos para proporcionarem uma remoção de lenhina e

*H. Faria*

um branqueamento altamente selectivos, com uma degradação mínima da celulose. Entre os parâmetros do processo estão os agentes quelantes para controlo dos iões metálicos, controlo do pH, controlo do tamanho das partículas da pasta, da consistência da pasta, da concentração de ozono e do controlo do contacto gás/pasta. Antes do tratamento com ozono, pode-se adicionar à pasta o agente quelante, por exemplo ácido oxálico, ácido dietilenotriaminapentaacético ("DTPA") ou ácido etileno-diaminotetraacético ("EDTA") para se ligarem substancialmente com iões metálicos nela contidos. Adicionalmente, ajusta-se o pH da pasta preferivelmente a uma gama entre cerca de 1-4 antes do terceiro passo. Isto pode realizar-se adicionando à pasta uma quantidade suficiente de um material ácido. Vantajosamente, aumenta-se a consistência da pasta para entre cerca de 35-45% em peso e cominuem-se as partículas dos flocos de fibras num tamanho de cerca de 5 mm ou inferior, antes do passo de deslenhificação com ozono. Está incluída uma etapa de lavagem dos compostos orgânicos dissolvidos para reciclagem e recuperação.

Durante o passo com ozono, mantém-se preferivelmente a pasta à temperatura ambiente ou, pelo menos, a uma temperatura da pasta inferior a cerca de 48,9°C. O ozono pode ser fornecido através de um gás contendo ozono, por exemplo, oxigénio ou ar. Quando se utiliza uma mistura ozono/oxigénio, a concentração de ozono está preferivelmente entre cerca de 1 e 8 por cento em volume, enquanto que para misturas de ozono/ar, é aceitável uma concentração entre cerca de 1 e 4 por cento em volume. Dentro do vaso de reacção com ozono, faz-se avançar a pasta substancialmente deslenhificada de maneira que se submetam substancialmente todas as partículas da pasta ao ozono de um modo uniforme.

Verificou-se que as pastas com nº K superiores a cerca de 10, após o segundo passo, não são adequadas para este terceiro passo, devido às quantidades substanciais de ozono necessárias para reduzir o nº K ao nível desejado, o que tipicamente resulta no facto de as propriedades da pasta serem adversa e prejudicialmente afectadas pela degradação excessiva das fibras celulósicas da pasta pelo ozono. Quando se faz a ozonação da

pasta possuindo um nº K inferior a 10, utiliza-se uma concentração inferior de ozono, ocorrendo apenas uma quantidade mínima de degradação da celulose. O produto deste passo de ozonação tanto para pastas macias como para pastas duras do sul dos E.U.A., iniciais, descritas anteriormente, é uma pasta possuindo um nº K inferior a cerca de 5 e geralmente na gama entre cerca de 3 e 4 (objectivo de 3,5), uma viscosidade superior a cerca de 0,01, e um brilho GE de pelo menos de 50% (tipicamente cerca de 54% ou superior para madeira macia e 63% ou superior para madeira dura).

Entre as concretizações eficazes para este passo, mas não limitadas a estas, estão:

- a. Tratamento da pasta acidificada por contacto em contra-corrente com ozono num gás transportador, oxigénio ou ar;  
ou
- b. Tratamento da pasta acidificada por contacto em cocorrente com ozono num gás transportador, oxigénio ou ar.

Pode-se então utilizar um passo de branqueamento adicional para levar a pasta a um estado completamente branqueado, desejado, i.e., um estado possuindo níveis de brilho GE de cerca de 70 a 95%, utilizando qualquer número de processos de branqueamento e extracção possíveis e bem reconhecidos. Entre as concretizações eficazes, mas não limitadas a estas, estão:

- a. Uma etapa de extracção convencional com lavagem seguida por uma etapa com peróxido com lavagem; (i.e., EP);
- b. Etapas de extracção alcalina convencional e lavagem, seguidas por uma etapa convencional com dióxido de cloro com lavagem (i.e., ED);
- c. Etapas de extracção alcalina convencional e lavagem, seguidas por uma etapa convencional com dióxido de cloro com lavagem, seguida por uma repetição das etapas de ex-



tracção e com dióxido de cloro (i.e., EDED); ou

- d. Uma etapa de extracção, aumentada com oxigénio ou com oxigénio e peróxido, seguida por uma etapa convencional com dióxido de cloro; i.e.,  $(E_O)D$  ou  $(E_{Op})D$ .

O passo de extracção pode compreender, numa concretização adicional, a combinação da pasta substancialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de um material alcalino numa solução aquosa alcalina, durante um período de tempo predeterminado, e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para solubilizar uma porção substancial de qualquer lenhina que permaneça na pasta. Depois, pode-se extratar uma porção da solução aquosa alcalina para remover substancialmente toda a lenhina nela solubilizada.

Depois da etapa de extracção, pode-se tratar a pasta substancialmente deslenhificada no passo de branqueamento adicional para aumentar o brilho GE da pasta resultante para, pelo menos, cerca de 70%. Os agentes de branqueamento preferidos incluem dióxido de cloro ou um peróxido.

As concretizações  $(E_O)D$ ,  $(E_{Op})D$  ou EDED irão conseguir os níveis de branqueamento mais elevados. Para a concretização ED, o filtrado da etapa com dióxido de cloro não pode, sem tratamento, ser reciclado para recuperação química devido à presença dos cloretos inorgânicos. Uma vez que este é o único filtrado que é necessário descarregar do processo para os esgotos, conseguem-se reduções dramáticas no volume, cor, COD, BOD e compostos orgânicos clorados no efluente. Pode-se atingir uma cor inferior a 907 g por ton, um  $BOD_5$  inferior a 907 g por ton e um cloreto orgânico total (TOCl) inferior a 2 e preferivelmente inferior a 0,8. Também é possível tratar o filtrado da etapa com dióxido de cloro com um processo de filtração com membranas que permitirá, essencialmente, completar a reciclagem. Na concretização EP, não se formam materiais clorados no processo de branqueamento e podem-se reciclar e recuperar virtualmente todos os filtrados líquidos, produzindo um processo quase isento de efluentes.



#### Breve descrição das figuras

A fig. 1 é um diagrama de fluxos e blocos, dos processos preferidos deste invento, no qual uma linha contínua representa o movimento da pasta e uma linha a tracejado representa o movimento de efluentes;

A fig. 2 é uma representação esquemática de um processo preferido do presente invento;

A fig. 3 é um esquema do corte transversal de uma porção de um dispositivo de ozonação mostrado na fig. 2, tomado ao longo da linha 3-3;

A fig. 3A é um esquema de corte transversal de uma porção de um dispositivo de ozonação preferido mostrado na fig. 2, tomado ao longo da linha 3-3; e

A fig. 4 é uma comparação entre as correntes de reciclado e desperdício para uma variedade de processos de tratamento da pasta.

#### Descrição detalhada do Invenio

O presente invento refere-se a novos processos de deslenhificação e branqueamento de uma pasta, ao mesmo tempo que se minimiza o grau do ataque na porção celulósica da madeira, formando-se assim um produto possuindo propriedades de resistência aceitáveis para a produção de papel e de vários produtos de papel. Para um conveniente entendimento dos melhoramentos relativamente à arte anterior oferecidos com a utilização do processo de deslenhificação e branqueamento presentemente descritos, proporcionam-se seguidamente as definições de vários parâmetros envolvidos nas várias etapas de qualquer processo de deslenhificação/branqueamento.

##### A. Definições gerais

Usar-se-ão as seguintes definições em toda esta descrição:

"Consistência" define-se como a quantidade de fibra da pasta

numa lama, expressa como uma percentagem do peso total da fibra seca em forno e água. Refere-se também, por vezes, como concentração da pasta. A consistência de uma pasta dependerá da operação e do tipo de equipamento de desaguamento utilizados. As definições seguintes baseiam-se nas encontradas em Rydholm, Pulping Processes, Interscience Publishers, 1965, pag. 862-863 e TAPPI Monograph N° 27, The Bleaching of Pulp, Rapson, Ed., The Technical Association of Pulp and Paper Industry, 1963, pags. 186-187.

"Consistência baixa" inclui gamas até 6%, usualmente entre 3 e 5%. É uma suspensão possível de bombeiar por uma bomba centrífuga ordinária e é obtenível utilizando prensas em húmido e filtros sem cilindros de prensagem.

"Consistência média" está entre cerca de 6 e 20%. O valor de quinze por cento é um ponto de divisão dentro da gama de consistência média. Abaixo de 15% a consistência pode-se obter com filtros. Esta é a consistência da esteira de pasta que abandona um filtro de tambor, de vácuo, no sistema de lavagem da pasta química e no sistema de branqueamento. A consistência de uma lama de um aparelho de lavagem, um aparelho de lavagem de pasta química ou de um aparelho de lavagem da etapa de branqueamento, é 9-15%. Acima de cerca de 15%, são necessários cilindros de prensagem para a desaguagem. Rydholm afirma que a gama usual para a consistência média é 10-18%, ao passo que Rapson afirma que é 9-15%. A lama é possível de bombeiar por aparelhagem especial ainda quando continua a ser uma fase líquida coerente a temperaturas mais altas e sob alguma compressão.

"Consistência elevada" está acima de cerca de 20% até cerca de 50%. Rydholm afirma que a gama usual é 25-35% e Rapson afirma que a gama é entre 20-35%. Estas consistências são obteníveis apenas por utilização de prensas. A fase líquida está completamente absorvida pelas fibras e pode-se bombeiar a pasta apenas a distâncias muito curtas.

**Adicionalmente, nesta descrição utiliza-se "redução a pasta"**

no seu sentido convencional para referir uma digestão de material lenhocelulósico para formar uma pasta química. Redução a pasta poderá incluir, por exemplo, processo Kraft ou Kraft-AQ e formas de deslenhificação extensiva.

O termo "processo Kraft modificado" utiliza-se no presente invento para incluir deslenhificação prolongada e todos os outros processos Kraft modificados com a excepção do processo Kraft-AQ, uma vez que este processo adquiriu um estatuto e aceitação especiais na arte e é conhecido separadamente por esse nome. Também o passo de deslenhificação com oxigénio seguido da conclusão da redução a pasta, não será considerado como uma deslenhificação extensiva; ao contrário, escolhemos chamar-lhe um primeiro passo de um processo de deslenhificação para o branqueamento ou clarificação da pasta.

Adicionalmente, há dois tipos principais de medidas para determinar o grau de conclusão do processo de redução a pasta ou de branqueamento, i.e., o "grau de deslenhificação" e o "grau de branqueamento" da pasta. O grau de deslenhificação utiliza-se normalmente em ligação com o processo de redução a pasta e com as primeiras etapas de branqueamento. Tende a ser menos preciso quando estão presentes na pasta apenas pequenas quantidades de lenhina, i.e., nas últimas etapas de branqueamento. O factor de branqueamento utiliza-se normalmente em relação ao processo de branqueamento porque tende a ser mais preciso quando a pasta está ligeiramente corada e a sua reflectividade é elevada.

Há muitos processos de medição do grau de deslenhificação, mas na sua maioria são variações do teste do permanganato. O teste do permanganato normal proporciona um permanganato ou "Nº K" que é o número de centímetros cúbicos de solução de permanganato de potássio dez normal consumidos por uma grama de pasta seca em forno sob condições especificadas. Determina-se pelo teste padrão TAPPI T-214.

Há também vários processos de medição do brilho da pasta. Este parâmetro é usualmente uma medida de reflectividade e o seu



valor expressa-se como uma percentagem de uma escala. Um processo comum é o brilho GE, o qual é expresso como uma percentagem de um brilho GE máximo determinado pelo método padrão TAPPI TPD-103.

Além disto, quando for apropriado, serão utilizados os códigos de letras descritos na secção de antecedentes na arte, para designar as várias etapas do tratamento da pasta em toda a descrição detalhada do presente invento.

B. Os passos de processo do invento

Os valores (i.e., N° K, viscosidade e brilho GE) obtidos por utilização do presente processo de redução a pasta, deslenhificação e branqueamento, como se descreve seguidamente, põem em evidência a capacidade deste processo para aumentar o grau da remoção de lenhina da pasta, ao mesmo tempo que minimiza a degradação resultante da celulose. Após o passo de deslenhificação com oxigénio, e antes do branqueamento, a pasta é parcialmente deslenhificada até um N° K de cerca de 5 a 10, preferivelmente entre cerca de 7 a 10 para madeiras macias dos E.U.A. e de cerca de 5 a 7 para madeiras duras dos E.U.A.. Esta pasta parcialmente deslenhificada possui uma viscosidade superior a cerca de 0,01, geralmente superior a 0,013 e, preferivelmente, pelo menos 0,014 (para pasta de madeira macia) ou 0,015 (para pasta de madeira dura). Este material parcialmente deslenhificado possui portanto boa resistência e viscosidade adequada, de modo que pode suportar os efeitos do ozono. Submete-se a pasta parcialmente deslenhificada a ozono para deslenhificar adicionalmente a pasta, reduzindo assim o N° K da pasta para de cerca de 3 a 4 para madeira macia como para madeira dura, ao mesmo tempo aumentando o brilho GE da pasta para, pelo menos, cerca de 50-70%. Para pasta de madeira macia, consegue-se tipicamente um brilho GE de cerca de 54% ou superior, enquanto para pasta de madeira dura, atingem-se valores de cerca de 63% ou superiores. Depois, aumenta-se ainda o brilho da pasta por meio de uma extracção alcalina e de um passo de branqueamento adicional utilizando dióxido de cloro ou um peróxido.

Para um conveniente entendimento do presente invento, a fig.

*[Handwritten signature]*

1 apresenta, na forma esquemática, as várias etapas utilizadas na redução a pasta, deslenhificação e branqueamento de uma pasta de acordo com o presente invento. Como ilustrado na figura 1, o invento compreende um processo multi-etapas, incluindo os passos de:

- (a) redução a pasta do material lenhocelulósico na qual se podem recuperar e voltar a utilizar os compostos químicos de redução a pasta, de uma maneira bem conhecida na arte;
- (b) lavagem da pasta para remover os resíduos químicos dos líquidos da redução a pasta conjuntamente com a lenhina residual e incluindo, usualmente, uma peneiração da pasta para remover aglomerados de fibras que não tenham sido separados durante a redução a pasta;
- (c) deslenhificação alcalina com oxigénio (i.e., O ou O<sub>M</sub>) da pasta;
- (d) lavagem da pasta parcialmente deslenhificada obtida no passo (c), anterior, para remover compostos orgânicos dissolvidos do tratamento com oxigénio; opcionalmente, pode-se fazer a peneiração neste ponto, ao mesmo tempo que a reciclagem de pelo menos uma porção do efluente deste passo para um passo anterior;
- (e) quelação e acidificação da pasta para ligar iões metálicos e para ajustar o pH a um nível preferido;
- (f) fazer contactar a pasta com ozono (i.e. Z ou Z<sub>M</sub>) para deslenhificar adicionalmente e para branquear parcialmente este material;
- (g) lavagem da pasta ozonada reciclando ao mesmo tempo pelo menos uma porção do efluente deste passo para um passo anterior;

*[Handwritten signature]*

- (h) extracção cáustica para remover lenhina residual;
- (i) lavagem da pasta extractada, reciclando ao mesmo tempo pelo menos uma porção do efluente para um passo anterior;
- (j) adição de um segundo agente de branqueamento (i.e., D ou P para branquear e clarear a pasta);
- (k) lavagem da pasta branqueada para obter um produto branqueado possuindo um brilho GE de cerca de 70-90%; e
- (l) reciclagem de pelo menos um porção do efluente da etapa de branqueamento P para um passo anterior; ou descarga para os esgotos do efluente da etapa de branqueamento D, ou após tratamento apropriado, reciclagem deste efluente para um passo anterior.

#### 1. Redução a pasta

A primeira etapa no processo do presente invento, na qual se podem utilizar procedimentos que aumentam a quantidade de lenhina removida do material lenhocelulósico, minimizando ao mesmo tempo a quantidade de degradação da celulose, é o passo de redução a pasta. O processo particular de redução a pasta utilizado no processo do invento está dependente, em larga escala, do tipo de materiais lenhocelulósicos e, mais particularmente, do tipo de madeira, que se usa como material de partida. Além disto, como se ilustra na fig. 1, o licor de redução a pasta utilizado em técnicas de redução a pasta química, pode ser recuperado e reutilizado de uma maneira bem conhecida na arte. Este passo é seguido, tipicamente, por uma lavagem, para remover a maioria dos compostos orgânicos dissolvidos e dos compostos químicos do cozimento, para reciclagem e recuperação, assim como por uma etapa de peneiração, na qual se faz passar a pasta através de um dispositivo de peneiração para remover aglomerados de fibras que não tenham sido separados na redução a pasta.

O processo Kraft é geralmente aceitável para se utilizar com



todas as madeiras, quando comparado com os outros processos referidos, uma vez que as pastas finais obtidas no processo Kraft possuem propriedades físicas aceitáveis, embora a pasta química seja também de cor mais escura.

Dependendo do material lenhocelulósico de partida, podem-se melhorar os resultados obtidos com os processos Kraft convencionais, utilizando técnicas de deslenhificação extensiva ou o processo Kraft-AQ. Além disto, estas técnicas são preferidas para a obtenção do maior grau de redução no N° K da pasta sem afectar de forma prejudicial as propriedades de resistência e de viscosidade da pasta.

Quando se utiliza a técnica Kraft-AQ, a quantidade de antraquinona no licor de cozimento deve ser uma quantidade de pelo menos cerca de 0,01% em peso, baseada no peso seco em forno, de madeira a reduzir a pasta, sendo geralmente preferidas quantidades entre cerca de 0,02 e cerca de 0,1%. A inclusão de antraquinona no processo Kraft de redução a pasta contribui significativamente para a remoção da lenhina sem afectar adversamente as características de resistência desejadas da celulose restante. O custo adicional de antraquinona é também parcialmente compensado pelas economias no custo de produtos químicos nos subsequentes passos Z<sub>m</sub>, E e D ou P.

Alternativamente, ou talvez mesmo adicionalmente ao Kraft-AQ, utilizam-se técnicas para a deslenhificação extensiva tais como Kamyr MCC, Beloit RDH e processos com insuflação fria de Sunds, para digestores em descontínuo. Estas técnicas oferecem também a capacidade de remover mais lenhina durante a redução a pasta sem afectar adversamente as características de resistência desejadas da celulose restante.

## 2. Deslenhificação com oxigénio

O passo seguinte no processo do presente invento refere-se à porção do processo de branqueamento que envolve primariamente a remoção da lenhina residual da pasta química em processamento. No processo deste invento, esta etapa compreende um passo de desle-



nhificação com oxigénio. Os materiais sólidos removidos nesta etapa são materiais oxigenados que, como o licor negro, podem ser recolhidos, concentrados e depois incinerados de uma maneira segura do ponto de vista ambiental, numa caldeira de recuperação convencional. Recicla-se pelo menos uma porção da fase líquida, como se ilustra na fig. 1.

Verificou-se que se pode conduzir o passo de deslenhificação com oxigénio de uma maneira que permite a remoção de percentagens aumentadas da lenhina restante na pasta química sem causar uma diminuição inaceitável correspondente na viscosidade da pasta. Dum modo geral, o processo que se tem identificado põe-se em prática tratando a pasta química do processo de redução a pasta, com consistência de baixa a média, como se descreve em seguida, com a quantidade de material alcalino necessária para o passo de deslenhificação com oxigénio de modo a assegurar uma aplicação uniforme do material alcalino, e depois aumentando a consistência e fazendo a deslenhificação a consistências elevadas. Embora seja preferida a deslenhificação a consistência elevada, podem-se utilizar técnicas de deslenhificação com oxigénio a consistência baixa ou média, em vez da deslenhificação a consistência elevada.

O passo de deslenhificação com oxigénio, a consistência elevada, realiza-se preferivelmente na presença de uma solução aquosa alcalina a uma consistência da pasta de entre cerca de 25% e cerca de 35%, e ainda mais preferivelmente, a cerca de 27%. Este processo melhorado ( $O_m$ ) permite a remoção de pelo menos 60% da lenhina residual da pasta química, comparada com os 45-50% removíveis com os passos de deslenhificação com oxigénio convencionais, sem a diminuição, até agora esperada e indesejável, na viscosidade relativa. Em virtude das capacidades de processo, únicas, deste processo modificado, ele constitui claramente o processo com oxigénio preferido para se utilizar no processo deste invento.

O passo de tratamento com oxigénio modificado do processo, ( $O_m$ ) compreende combinar, de modo substancialmente uniforme, pasta de madeira, preferivelmente pasta química Kraft, com uma

solução aquosa alcalina, mantendo ao mesmo tempo a consistência da pasta a menos de cerca de 10%, e preferivelmente a menos de cerca de 5% em peso. A solução aquosa alcalina está presente, preferivelmente, numa quantidade suficiente para proporcionar entre cerca de 0,5% e cerca de 4% em peso de material alcalino activo, após o espessamento, com base no peso de pasta seca em forno, da pasta química, e ainda mais preferivelmente, cerca de 2,5% de material alcalino activo, em peso, após o espessamento, com base no peso seco em forno da pasta química.

Este passo distribui uniformemente a solução aquosa alcalina por toda a pasta química de consistência baixa e assegura que substancialmente todas as fibras da pasta química sejam expostas a uma aplicação uniforme da solução alcalina. Surpreendentemente, a pasta química tratada desta maneira não é substancialmente deslenhificada no passo de tratamento, mas é mais eficazmente deslenhificada no subsequente passo de deslenhificação com oxigénio, a consistência elevada, do que a pasta química que é tratada com soluções alcalinas, a consistência elevada, de acordo com os processos convencionalmente empregues. Evitam-se as heterogeneidades localizadas na distribuição do material alcalino na pasta de consistência elevada convencional, eliminando assim a resultante deslenhificação com oxigénio, não uniforme.

Este passo de distribuição homogénea compreende portanto, preferivelmente, a combinação da pasta com uma solução alcalina durante pelo menos cerca de 1 minuto, e preferivelmente, não mais do que cerca de 15 minutos. Crê-se que tempos de tratamento inferiores a cerca de 1 minuto não proporcionarão, geralmente, tempo suficiente para atingir a distribuição substancialmente uniforme, ao passo que não se espera que tempos de tratamento superiores a cerca de 15 minutos, produzam benefícios adicionais substanciais.

Além disto, o tratamento alcalino da pasta preferido de acordo com o presente invento, pode ser realizado numa vasta gama de condições de temperatura. De acordo com a prática preferida, o passo de tratamento realiza-se a uma temperatura de entre cerca



da temperatura ambiente e cerca de 65,6°C, sendo ainda mais preferidas temperaturas variando entre cerca de 32,2°C e cerca de 65,6°C. Pode-se empregar a pressão atmosférica ou uma pressão elevada. O passo de tratamento está completo quando a solução aquosa alcalina está distribuída, de modo substancialmente uniforme, por toda a pasta de consistência baixa. A quantidade de solução aquosa alcalina presente no passo de tratamento pode variar grandemente de acordo com os parâmetros do processo particular da reacção de deslenhificação. A quantidade de solução alcalina eficaz para o propósito do presente invento dependerá primariamente da extensão da deslenhificação desejada no passo de branqueamento com oxigénio e da força da solução particular que se usa. As soluções aquosas alcalinas preferivelmente utilizadas compreendem uma solução de hidróxido de sódio possuindo uma concentração de entre cerca de 20 a cerca de 120 g/l. Mistura-se esta solução com a pasta de consistência baixa, de modo que a mistura total possua uma concentração de material alcalino entre cerca de 6,5 e 13,5 g/l, e preferivelmente cerca de 9 g/l. Assim, para um tratamento de 5 a 15 minutos de uma pasta de consistência de 3 a 5 por cento, a temperaturas entre 48,9 e 65,6°C, a estas concentrações de material alcalino, obtém-se uma distribuição uniforme deste material alcalino por toda a pasta.

De acordo com uma concretização preferida do presente invento, adiciona-se uma solução de hidróxido de sódio à pasta de baixa consistência, numa quantidade suficiente para proporcionar de cerca de 15% a cerca de 30% em peso de hidróxido de sódio, com base no peso de pasta seca. Podem-se também empregar outras fontes de material alcalino possuindo um teor equivalente em hidróxido de sódio, tais como o licor branco oxidado do ciclo de recuperação e regeneração do processo Kraft convencional.

A seguir ao passo de tratamento cáustico, de baixa consistência, descrito anteriormente, aumenta-se a consistência da pasta tratada para um valor superior a cerca de 20%, preferivelmente de cerca de 25% a cerca de 35%. Estão disponíveis vários processos bem conhecidos na arte para aumentar a consistência da pasta, tais como a prensagem da pasta de madeira para remover de-



la o líquido.

Seguidamente, conduz-se a deslenhificação com oxigénio na pasta de consistência elevada. Estão disponíveis, e são bem conhecidos na arte, processos para dissolver oxigénio gasoso na fase líquida da pasta de consistência elevada para influenciar a sua deslenhificação. Está contemplado que qualquer um destes processos bem conhecidos é adaptável para utilização de acordo com o presente invento. Prefere-se, no entanto, que a deslenhificação com oxigénio de acordo com o presente invento compreenda introduzir oxigénio gasoso a de cerca de 552 kPa a cerca de 689 kPa (80 - 100 psig) na fase líquida da pasta de consistência elevada, mantendo ao mesmo tempo a temperatura da pasta entre cerca de 90°C e 130°C. O tempo médio de contacto entre a pasta de consistência elevada e o oxigénio gasoso é preferivelmente de cerca de 20 minutos a cerca de 60 minutos.

Seguindo o processo preferido de acordo com o presente invento, é possível obter uma redução no nº K da pasta, após o passo de deslenhificação com oxigénio de pelo menos cerca de 60% sem essencialmente nenhum dano para a porção de celulose da pasta. Por comparação, a deslenhificação com oxigénio convencional pode apenas atingir reduções no nº K de cerca de 50% antes de ocorrer a degradação da celulose. Assim, o presente processo preferido proporciona inesperadamente um aumento de pelo menos 20% na deslenhificação quando comparado com processos de deslenhificação da arte anterior: i.e., de 50% até pelo menos cerca de 60% de redução do nº K para a pasta que entra. Podem-se mesmo conseguir reduções de 70% e superiores com uma degradação mínima da celulose. O impedimento da deterioração do componente de celulose da pasta é evidente através da variação mínima na viscosidade da pasta que é tratada de acordo com o presente invento.

Quando entra no passo de deslenhificação com oxigénio, os nºs K da pasta para a pasta particular variam entre cerca de 10-26, dependendo do tipo de madeira (p.ex., para redução a pasta Kraft, cerca de 10-14, objectivo de 12,5 para madeira dura e cerca de 20-24, objectivo de 21, para madeira macia), enquanto que



após o passo de deslenhificação com oxigénio, o nº K está geralmente na gama entre cerca de 5-10.

Apresenta-se um esquema de processamento para realizar o processo do presente invento, na forma esquemática, na fig. 2. Os passos nele apresentados representam um sistema de operações preferido que tende a maximizar certos benefícios do presente invento. Introduzem-se aparas de madeira, 2, num digestor, 4, onde são cozidas num licor tal como um licor de hidróxido de sódio e sulfito de sódio. A unidade de cozimento, 4, produz uma pasta química Kraft, 8, e um líquido negro, 6, contendo os produtos da reacção da solubilização da lenhina. Trata-se a pasta química em unidades de lavagem compreendendo, preferivelmente, um tanque de carga, 10, e um tanque de lavagem, 12, onde se removem os licores residuais contidos na pasta. Estão disponíveis vários processos e são bem conhecidos na arte para a lavagem da pasta química, tais como lavagem com difusão, lavagem rotativa de pressão, filtração em banda horizontal e diluição/extracção. Todos estes processos estão dentro do âmbito do presente invento. Também se faz frequentemente peneiração da pasta química, antes ou depois dos passos de lavagem, de modo a remover as porções maiores de madeira não desfibrada para processamento especial.

Introduz-se a pasta química lavada numa unidade de tratamento, 14, onde é tratada com uma solução alcalina e é mantida a uma consistência inferior a cerca de 10%, e preferivelmente inferior a cerca de 5%. O processo do presente invento inclui preferivelmente meios para introdução de compensação de solução cáustica, 16, para a etapa de tratamento, para manter o nível de aplicação cáustica desejado. Transporta-se a pasta tratada 18, para uma unidade de espessamento, 20, onde se aumenta a consistência da pasta, por exemplo por prensagem, até pelo menos cerca de 20% em peso e preferivelmente até de cerca de 25% a cerca de 35%. Preferivelmente, faz-se retornar o líquido 22 removido da unidade de espessamento para a unidade de lavagem 12 para utilização adicional. A pasta química 24, "prensada", de consistência elevada, produzida na unidade de espessamento faz-se avançar para o vaso reaccional 26 de deslenhificação com oxigénio, onde é posta em



contacto com oxigénio gasoso 28. Faz-se avançar a pasta química deslenhificada 30, preferivelmente através do tanque com insuflação 32, e depois para uma segunda unidade de lavagem, 34, na qual se lava a pasta com água para remover quaisquer compostos orgânicos dissolvidos e produzir a pasta de alta qualidade, de baixa cor, 36. Pelo menos uma porção do efluente 38 deste passo de lavagem faz-se retornar, preferivelmente, à unidade de lavagem 12 para aí se utilizar. O efluente 13 da unidade de lavagem 12 pode ser reciclado sózinho ou, opcionalmente, com todo ou uma porção do efluente 38, ou para o tanque com insuflação 10 ou finalmente, para a linha de líquido negro 6. Adicionalmente, pode-se peneirar a pasta parcialmente deslenhificada obtida após a deslenhificação com oxigénio, para remover aglomerados de fibras da pasta, que não tenham sido separados, para tratamento adicional tal como trituração mecânica. Dali, pode-se enviar a pasta 36 para etapas de branqueamento subsequentes para produzir um produto completamente branqueado.

Num processo particularmente preferido do presente invento, como se mostra na fig. 2, de modo a utilizar com sucesso o branqueamento com ozono, pode-se realizar a redução a pasta Kraft da madeira, seguida pelo procedimento de tratamento alcalino de baixa consistência/deslenhificação com oxigénio, de consistência elevada, modificado, ( $O_m$ ), descrito anteriormente. Para madeiras macias, como se notou anteriormente, esta combinação resulta numa pasta com um nº K de cerca de 8 a 10, preferivelmente 9, e uma viscosidade superior a de cerca de 13 a 14. Alternativamente, é possível submeter a madeira a redução a pasta Kraft-AQ seguida por um passo de deslenhificação com oxigénio convencional (i.e., O, tratamento alcalino, de consistência elevada, seguido por deslenhificação com oxigénio, de consistência elevada) para conseguir uma pasta possuindo características semelhantes. Em vez de redução a pasta Kraft AQ, também é possível utilizar processos de deslenhificação extensiva, seguidos por um passo de deslenhificação com oxigénio, comum para conseguir uma pasta com as propriedades desejadas. Também útil, embora menos preferida devido a aumento nos custos ou em passos de processo, é a combinação de redução a pasta Kraft com técnicas de



deslenhificação extensiva tais como Kamyr MCC, Beloit RDH, ou o processo de cozimento com insuflação fria Sunds, como se descreveu na secção de antecedentes da arte nesta descrição, seguida por deslenhificação com oxigénio convencional.

Pode-se utilizar qualquer um de uma vasta variedade de passos de redução a pasta e deslenhificação com oxigénio, em combinação, desde que eles atinjam os valores de nº K e viscosidade anteriores, antes do passo com ozono.

A redução a pasta Kraft, convencional, seguida por deslenhificação com oxigénio convencional não é geralmente aceitável neste invento, excepto para certas madeiras duras, tais como o choupo, que são relativamente fáceis de deslenhificar e branquear, uma vez que para uma dada espécie de madeira, a combinação destas técnicas convencionais requer normalmente a utilização da maior quantidade de ozono no passo de ozonização com uma concomitante maior degradação da celulose.

Utilizando o presente invento, o consumo de ozono pode ser reduzido usando várias vias alternadas, tais como cozimento Kraft comum seguido por um passo de deslenhificação com oxigénio, modificado ( $O_m$ ), ou redução a pasta Kraft, modificada, com deslenhificação extensiva (tal como Kamyr MCC, Beloit RDH ou insuflação fria Sunds) seguida por um passo de deslenhificação com oxigénio, convencional ( $O$ ), ou por cozimento Kraft AQ seguido por um passo de deslenhificação com oxigénio, convencional ( $O$ ), como se discutiu anteriormente. Conseguir-se-á uma redução ainda maior no consumo de ozono tanto com utilização de redução a pasta Kraft, modificada, com deslenhificação extensiva (Kamyr MCC, Beloit RDH ou insuflação fria de Sunds) seguido por um passo de deslenhificação com oxigénio, modificada ( $O_m$ ), ou, alternativamente, quando um processo de cozimento Kraft AQ com deslenhificação extensiva (Kamyr MCC, Beloit RDH ou insuflação fria Sunds) é seguido por um passo de deslenhificação com oxigénio, convencional ( $O$ ). Utilizando todas estas técnicas conjuntamente num processo, i.e. cozimento Kraft AQ modificado por deslenhificação extensiva (Kamyr MCC, Beloit RDH ou

~~SECRET~~

insuflação fria Sunds), seguido por um passo de deslenhificação com oxigénio, modificada ( $O_m$ ), reduz-se ainda mais a quantidade de ozono consumido. A redução na quantidade de ozono consumido permite geralmente que se mantenha a viscosidade da pasta em níveis aceitáveis.

As vantagens da utilização do passo de branqueamento de deslenhificação com oxigénio, de consistência elevada, modificada, ( $O_m$ ) descrito anteriormente, estão claramente ilustradas por comparação dos n° K e viscosidades obtidos utilizando madeiras macias do sul com processos relacionados sob condições de processo de outro modo substancialmente idênticas. Utilizando um procedimento de redução a pasta Kraft convencional e um branqueamento de deslenhificação com oxigénio, de consistência elevada, convencional, as pastas resultantes obtidas possuirão tipicamente um n° K de cerca de 12 a 14 e uma viscosidade de cerca de 0,015. Este n° K é demasiado grande para permitir a deslenhificação posterior utilizando a etapa com ozono do presente invento. No entanto, o uso da redução a pasta Kraft, convencional, com o branqueamento com oxigénio, de consistência elevada, modificado, resulta surpreendentemente numa pasta possuindo um n° K inferior a cerca de 9, ao passo que a viscosidade da pasta é superior a de cerca de 0,012 a 0,014. Este n° K da pasta preferido permite a utilização da etapa de branqueamento de deslenhificação com ozono do invento.

### 3. O Passo com Ozono

O passo seguinte no processo deste invento é a deslenhificação e branqueamento com ozono da pasta química deslenhificada com oxigénio. Esta ozonação toma lugar num reactor com ozono que se descreve seguidamente em detalhe e se ilustra nas figs. 2, 3 e 3A. Antes do tratamento da pasta com o ozono, condiciona-se a pasta de modo a assegurar a deslenhificação selectiva mais eficaz da pasta e para minimizar o ataque químico do ozono à celulose. A pasta que entra, 36, é dirigida para uma câmara de mistura 40, onde é diluída até obter uma consistência baixa. Adiciona-se um ácido, 42, tal como ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido acético ou similares, à pasta de consistência baixa para baixar o pH da



pasta na câmara de mistura 40 para um valor na gama entre cerca de 1 e 4, e preferivelmente entre 2 e 3. Ajusta-se o pH como se descreve anteriormente, uma vez que se sabe que a eficácia relativa do branqueamento com ozono das pastas depende do pH da mistura da pasta. Valores de pH inferiores não parecem ter qualquer efeito benéfico no processamento adicional da pasta, ao passo que aumentando o pH para um valor superior a de cerca de 4 a 5 provoca uma diminuição da viscosidade e um aumento no consumo de ozono.

Trata-se a pasta acidificada com o agente quelante 44 para complexar quaisquer metais ou sais metálicos que possam estar presentes na pasta. Este passo quelante utiliza-se para tornar estes metais não reactivos ou inofensivos no reactor com ozono, de modo a que eles não provoquem decomposição do ozono, diminuindo assim a eficiência da remoção de lenhina e reduzindo também a viscosidade da celulose.

Os agentes quelantes são conhecidos per se e incluem, por exemplo, policarboxilato e derivados de policarboxilato tais como di-, tri-, e tetra-carboxilatos, amidas e semelhantes. Os agentes quelantes para este tratamento com ozono preferidos, por razões de custos e eficiência, incluem DTPA, EDTA e ácido oxálico. Quantidades destes agentes quelantes variando entre cerca de 0,1% e cerca de 0,2% em peso de pasta seca em forno, são geralmente eficazes, embora possam ser necessárias quantidades adicionais quando estão presentes altas concentrações de iões metálicos.

A eficácia do processo de branqueamento com ozono é controlada por vários parâmetros de processo inter-relacionados, incluindo o nível do pH e a quantidade de sais metálicos na pasta como se discutiu anteriormente. Outro parâmetro muito importante é a consistência da pasta durante o processo de branqueamento com ozono. A pasta que se vai branquear deve conter água suficiente de modo a que a água exista como uma fase contínua através das fibras individuais, ou seja, a fibra deve estar suficientemente saturada com água. A água na fibra permite a transferência do ozono da atmosfera de ozono gasoso tanto para tratar a superfície

exterior das fibras, como, e possivelmente mais importante, para que o ozono seja transferido, por meio da fase da água, para a porção interior, menos acessível, das fibras individuais e proporcionando, portanto, uma remoção mais completa da lenhina das fibras. A consistência, por outro lado, não deve ser demasiado baixa de modo que o ozono seja diluído e tenda a decompor-se quimicamente em vez de branquear a pasta.

Verificou-se que a gama preferida de consistências, especialmente para madeira macia do sul dos E.U.A., está entre cerca de 28% e cerca de 50%, obtendo-se os resultados óptimos entre cerca de 38% e cerca de 45%. Obtém-se resultados preferidos dentro das gamas anteriores, como é indicado pelas quantidades relativas de deslenhificação, pela quantidade relativamente baixa de degradação da celulose, e pelo aumento perceptível do brilho das pastas tratadas.

A temperatura da reacção, à qual se conduz o branqueamento com ozono, é também um importante factor de controlo no processo do presente invento. Pode-se conduzir eficazmente o passo com ozono a temperaturas até uma certa temperatura crítica, à qual a reacção começa a provocar uma degradação excessiva da celulose. Esta temperatura crítica variará significativamente dependendo do tipo particular da madeira empregue para formar a pasta e da história do tratamento anterior da pasta. A temperatura máxima da fibra da pasta à qual se deve conduzir a reacção não deve exceder a temperatura à qual ocorre a degradação excessiva da celulose, que para a madeira macia do sul dos E.U.A. tem um máximo de cerca de 48,9°C-65,6°C.

O ozono gasoso que se utiliza no processo de branqueamento pode ser empregue na forma de uma mistura de ozono com oxigénio e/ou um gás inerte, ou pode ser empregue na forma de uma mistura de ozono com ar. A quantidade de ozono que pode ser incorporada satisfatoriamente nos gases de tratamento está limitada pela estabilidade do ozono na mistura gasosa. As misturas gasosas com ozono que contêm, tipicamente, cerca de 1-8% em peso de ozono numa mistura de ozono/oxigénio, ou cerca de 1-4% de ozono numa mis-



tura de ozono/ar, são adequadas para se utilizar no presente invento. A maior concentração de ozono na mistura gasosa com ozono, permite utilizar reactores de tamanhos relativamente mais pequenos e tempos de reacção mais curtos para tratar quantidades equivalentes de pasta, baixando portanto o custo do capital para o equipamento. No entanto, misturas gasosas com ozono contendo menores quantidades de ozono tendem a ser menos dispendiosas de produzir e podem reduzir os custos de operação.

Um factor de controlo adicional é o peso relativo de ozono utilizado para branquear um dado peso de pasta. Esta quantidade é determinada, pelo menos em parte, pela quantidade de lenhina que se pretende remover durante o processo de branqueamento com ozono, equilibrada contra a quantidade relativa de degradação da celulose que se pode tolerar durante o branqueamento com ozono. De acordo com o processo preferido deste invento, utiliza-se uma quantidade de ozono que irá reagir com cerca de 50% a 70% da lenhina presente na pasta. Não é removida a quantidade total de lenhina da pasta no passo de branqueamento com ozono, como é evidenciado pelo nº K de cerca de 3 a 4, obtido após este passo, pois a ausência de toda a lenhina na zona reaccional pode resultar na reacção excessiva do ozono com a celulose para diminuir substancialmente o grau de polimerização da celulose. No processo preferido do presente invento, a quantidade de ozono adicionada, baseada no peso seco em forno da pasta, é, tipicamente, de cerca de 0,2% a cerca de 1% para atingir os níveis de lenhina de um nº K de 3-4. Podem ser necessárias quantidades superiores se estiverem presentes quantidades significativas de sólidos dissolvidos no sistema.

O tempo de reacção utilizado para o passo de branqueamento com ozono é determinado pelo grau desejado de conclusão da reacção de branqueamento com ozono, como é indicado pelo consumo completo ou substancialmente completo do ozono utilizado. Este tempo variará dependendo da concentração do ozono na mistura gasosa com ozono, com as misturas com ozono relativamente mais concentradas reagindo mais rapidamente e da quantidade relativa de lenhina que se deseja remover. O tempo necessário é preferi-



velmente inferior a dois minutos, mas o procedimento pode levar substancialmente mais tempo, dependendo de outros parâmetros reaccionais.

Uma importante característica do presente invento reside no facto de a pasta ser branqueada uniformemente. Este aspecto obtém-se, em parte, cominuindo a pasta em partículas de flóculos discretas com um tamanho que tenham um diâmetro suficientemente pequeno e uma densidade aparente suficientemente baixa, de modo a que a mistura gasosa com ozono penetre completamente na maioria dos flóculos de fibras, i. e., que compreenda aglomerações de fibras. Durante a cominuição não é possível separar completamente as fibras da pasta em fibras distintas. Em geral, as partículas dos flóculos resultantes da cominuição possuem um núcleo central relativamente compacto rodeado por uma pluralidade de fibras que se estendem para o exterior. Para os propósitos do presente invento, o tamanho das partículas dos flóculos é determinado por medições do que se determinou ser o menor diâmetro deste núcleo central relativamente rígido.

A uniformidade do branqueamento depende também, em grande escala, de alguns dos outros parâmetros do processo, mas verificou-se que se o tamanho das partículas dos flóculos for limitado a um máximo de 5 mm, e preferivelmente, mesmo inferior a, por exemplo, 3 mm, pode-se conseguir prontamente esse tratamento uniforme de uma maioria substancial destas partículas, como é evidenciado por observação de um nº insignificante de centros de flóculos sub-branqueados mais negros. Quando o tamanho das partículas dos flóculos era superior a cerca de 5 mm, o branqueamento não foi uniforme, como é evidenciado por uma maioria de centros de flóculos sub-branqueados mais negros. Portanto, é importante conseguir uma cominuição suficiente, de modo que a maioria dos flocos tenha um tamanho inferior a uma média de cerca de 5 mm para o seu tratamento uniforme com ozono.

Um outro parâmetro de processo ainda importante consiste em durante o processo de branqueamento com ozono, as partículas que se pretendem branquear deverem ser expostas à

mistura de branqueamento com ozono, por mistura, de modo a permitir o acesso da mistura gasosa com ozono a todas as superfícies dos flóculos e igual acesso da mistura gasosa com ozono a todos flóculos. A mistura da pasta na mistura gasosa com ozono dá resultados superiores em relação à uniformidade comparados com os resultados obtidos com um leito estático de flóculos no qual alguns dos flóculos estão isolados do ozono gasoso relativamente a outros flóculos, e portanto menos branqueados que outros flóculos.

O movimento dos flóculos de modo a expô-los à mistura gasosa com ozono provoca um tratamento uniforme dos flóculos, relativamente uns aos outros. Este tratamento resulta na remoção uniforme da quantidade desejada de lenhina da pasta sem deterioração excessiva da celulose nas fibras que compreendem os flóculos. Verificou-se que o controlo do tratamento com ozono de acordo com este invento por utilização de um tamanho de partículas controlado e pelo movimento turbulento durante o tratamento com ozono, resulta numa pasta final possuindo tipicamente uma variação inferior a cerca de 5%, no brilho GE, no nº K e na viscosidade. Em comparação, se o tratamento não for uniforme, como ocorre tipicamente em reactores de leito estático (isto é, reactores nos quais as partículas não são agitadas durante o tratamento com ozono), algumas porções do leito são substancialmente sobre-branqueadas enquanto outras porções permanecem relativamente não reagidas porque o escoamento da mistura gasosa com ozono através do reactor de leito estático não é uniforme.

Tratando a pasta, a consistências elevadas, com ozono sem prestar particular importância à cominuição das fibras da pasta ou ao próprio contacto entre as fibras individuais e a corrente gasosa reagente, resulta invariavelmente num branqueamento com ozono não uniforme das fibras. O presente pedido de patente designa este tratamento com ozono, não uniforme, com a letra "Z". A utilização de uma técnica com ozono, modificada, de acordo com o presente invento, como se discutiu anteriormente, na qual se cominuem as fibras até um tamanho de cerca de 5 mm ou inferior e se podem em contacto, de um modo apropriado e uniforme, com a cor-

  
rente gasosa com ozono, designou-se no presente invento por "Z<sub>m</sub>".

A pasta que existe no reactor do ozono possui um brilho GE de cerca de, pelo menos, 50 por cento e geralmente por volta de 50 a 70 por cento, sendo usualmente superior a cerca de 55 por cento com madeiras duras. A pasta (para madeiras duras ou madeiras macias) possui também um n° K entre cerca de 3 e 4 (objectivo de 3,5), que é inteiramente satisfatório para uma pasta nesta etapa do processo.

Está ilustrado nas figs. 2, 3 e 3A um dispositivo que é especialmente adequado para o branqueamento com ozono de acordo com o presente invento. Como se descreveu anteriormente, dirige-se a pasta lavada 36 para a câmara de mistura 40 onde é tratada com um ácido 42 e um agente quelante 44. Introduz-se a pasta 46, acidificada, quelada e de baixa consistência, numa unidade de espessamento 48 para remoção do excesso de líquido, 50, da pasta, tal como uma prensa de rolo duplo, na qual se aumenta a consistência da pasta para o nível desejado. Pode-se reciclar pelo menos uma porção deste líquido em excesso, 50, para a câmara de mistura 40, sendo dirigida a porção restante para o tanque de carga 32. Faz-se então passar a pasta de alta consistência resultante, 52, através de um alimentador em espiral que actua como um vedante de gás para o ozono gasoso e depois através de uma unidade de cominuição, 56, tal como um amaciador onde se cominui a pasta em flóculos das fibras da pasta, 60, com um tamanho predeterminado que, como se notou anteriormente, devem ter cerca de 5 mm ou menos em tamanho. Introduzem-se, então, as partículas cominuidas para uma câmara reacional dinâmica com ozono, 58, a qual, como se ilustra, é um transportador accionado por um motor, 64. O transportador é especificamente concebido para misturar e transportar as partículas da pasta, 60, de modo a permitir que toda a superfície das partículas fique exposta à mistura gasosa com ozono, 66, durante o movimento da pasta. Como ainda se mostra na fig. 2, permite-se que os flóculos de fibras, 60, após o tratamento, caiam para um tanque de diluição, 68.

A fig. 3 é uma vista da secção transversal através do reac-



tor com ozono, 58, ilustrando o arranjo das partículas da pasta, 60, à medida que são transportadas através do reactor pelo transportador 62. A fig. 3A é uma vista da secção transversal de um transportador preferido utilizando uma disposição do tipo pá para mover as partículas cominuidas através da câmara reaccional 58.

O processo na fig. 2 mostra a pasta em tratamento com ozono, em co-corrente, com a mistura gasosa com ozono. Alternativamente, no entanto, a porção da pasta que foi branqueada até ao maior grau pode inicialmente ser feita contactar com a mistura de ozono, acabada de introduzir, contendo a qualidade máxima de ozono passando o gás contendo ozono numa direcção em contracorrente com o escoamento da pasta 60. A pasta que entra no reactor possui o maior teor em lenhina e contacta inicialmente com a mistura de ozono que está a sair, praticamente exausta, proporcionando portanto a possibilidade óptima para consumir virtualmente todo o ozono. Este é um processo eficaz para retirar o ozono da mistura ozono/oxigénio ou ozono/ar.

Quando se faz contactar o ozono 66 com a pasta em co-corrente, como se mostra na fig. 2, o gás com ozono restante 70 pode ser recuperado no tanque de diluição 68. No tanque 68, adiciona-se água de diluição, 72, que serve também como vedante para o gás com ozono, para reduzir a consistência da pasta para um nível baixo para facilitar o movimento da pasta branqueada, 74, através dos subsequentes passos do processo.

O gás com ozono, esgotado 70, do tanque de diluição 68 dirige-se para uma etapa de pré-tratamento, 76, de gás transportador, onde se adiciona um gás transportador oxigénio ou ar, 78. Dirige-se a mistura 80 para o gerador de ozono, 82, onde se gera a quantidade de ozono apropriada para obter a concentração desejada. Dirige-se então a mistura de ozono/ar adequada, 66, para o reactor do ozono, 58, para deslenhificação e branqueamento da pasta.

Após a conclusão do passo de branqueamento com ozono, lava-se de novo e completamente, a pasta substancialmente

  
deslenhificada, 74, no tanque de lavagem 84, como se mostra na fig. 2 e, pelo menos uma porção da água 86 que se recupera é reciclada para a unidade de lavagem 34 do processo, produzindo assim maiores benefícios do ponto de vista ambiental, da eliminação de líquido descarregado para o esgoto.

A pasta de baixa consistência branqueada, 74, após a ozonação, possuirá uma quantidade reduzida de lenhina, e portanto, um menor  $n^o$  K e uma viscosidade aceitável. Os valores exactos que se obtêm para o  $n^o$  K e para a viscosidade dependem do processamento particular ao qual se submeteu a pasta. Por exemplo, uma pasta de madeira macia do sul dos E.U.A. que é reduzida a pasta com um processo Kraft convencional, inicialmente deslenhificada por deslenhificação com oxigénio a alta consistência, modificada, ( $O_m$ ), e subsequentemente ainda deslenhificada com ozono, preferivelmente por um tratamento uniforme com ozono, modificado, ( $Z_m$ ), possuirá tipicamente um  $n^o$  K de cerca de 3-4 e uma viscosidade de cerca de 0,01. Uma pasta de madeira macia do sul dos E.U.A. que se submeta a redução a pasta Kraft AQ e depois a branqueamento com oxigénio a consistência elevada, modificada, ( $O_m$ ) e a tratamento uniforme com ozono, modificado, ( $Z_m$ ) possuirá tipicamente um  $n^o$  K de cerca de 2 e uma viscosidade superior a cerca de 0,012.

A pasta resultante, 74, estará perceptivelmente mais branqueada do que a pasta inicial. Por exemplo, a madeira macia ao sul, após o processo de redução a pasta, possui um brilho GE de cerca de 15% a 25%; após o processo de branqueamento com oxigénio, um brilho GE de cerca de 25% a 45%; e após o processo de branqueamento com ozono, um brilho GE de cerca de 50% a 70%.

#### 4. Extracção Alcalina

Combina-se depois a pasta lavada, 88, da etapa do ozono, com uma quantidade suficiente de material alcalino, 90, no vaso de extracção, 92, para efectuar a extracção. Assim, submete-se a pasta 88 a uma solução aquosa alcalina durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para solubilizar

ta, no vaso 92. Este processo de extracção aumenta também o brilho da pasta, tipicamente em cerca de 2 pontos de brilho GE. Depois dirige-se a pasta tratada com material alcalino, 94, para a unidade de lavagem 96, lava-se a solução aquosa alcalina da pasta de modo a remover substancialmente toda a lenhina solubilizada da pasta, formando assim uma pasta substancialmente isenta de lenhina. Este passo é bem conhecido pelos peritos na arte e não se considera necessário aqui nenhum comentário adicional. Os exemplos ilustram os parâmetros de extracção preferidos para este passo do processo. Pelo menos uma porção da solução alcalina 98 que se recupera é reciclada para a unidade de lavagem 84. Nova-mente, conseguem-se benefícios importantes do ponto de vista ambiental, pela eliminação da descarga para o esgoto desta solução.

Em alguns casos, particularmente onde se pretendam brilhos finais mais elevados, pode-se aumentar o passo de extracção incorporando um tratamento com oxigénio no passo de extracção caústica ( $E_O$ ). Esta alternativa, também bem conhecida pelos peritos na arte, não requer qualquer comentário adicional.

##### 5. Etapas de Branqueamento Adicionais

Para a maioria dos fins da produção de papel, um brilho final na gama entre 50 e 65 não é satisfatório. Consequentemente, para aumentar adicionalmente o brilho GE até à gama mais desejável de entre cerca de 70 a 95%, submete-se a pasta a branqueamento de abrillantamento, que se pretende primariamente para converter os grupos cromofóricos na lenhina restante na pasta para um estado incolor.

Após a extracção e a nova lavagem da pasta, pode-se realizar o branqueamento de abrillantamento da pasta branqueada com ozono e extractada, utilizando vários materiais. Como se ilustra na fig. 2, combina-se a pasta lavada 100 com o agente de branqueamento escolhido, 102, no vaso de branqueamento 104. O agente de branqueamento preferido é dióxido de cloro ou peróxido. Após o branqueamento, lava-se a pasta 106 com água, 114, na unidade de lavagem 108 e recicla-se o efluente 110, ou descarrega-se para o



esgoto, 112. Quando reciclada, pelo menos uma porção da corrente da água de lavagem é dirigida para a unidade de lavagem 96. Recolhe-se então a pasta branqueada resultante, 116, e usa-se em várias aplicações.

Um dos principais materiais que se têm até agora utilizado, e que é geralmente muito eficaz, é o dióxido de cloro (D) (ver a fig. 1). De acordo com o invento, uma quantidade apropriada de dióxido de cloro permite obter pastas de alta resistência possuindo um valor de brilho GE superior a cerca de 80%. Como as pastas que entram na etapa do dióxido de cloro possuem relativamente pouca lenhina, o branqueamento de abrillantamento com dióxido de cloro pode ser realizado na presença de apenas de cerca de 0,25% a cerca de 1% de dióxido de cloro como base no peso seco em forno da pasta.

O dióxido de cloro que se utiliza no processo de branqueamento deve ser preparado, preferivelmente, por um processo que está isento de cloro elementar. Alternativamente, no entanto, e menos preferivelmente, pode-se utilizar dióxido de cloro que contenha uma quantidade mínima de cloro elementar sem qualquer aumento substancial na quantidade relativa de poluentes indesejáveis devido à quantidade relativamente baixa de lenhina presente na pasta branqueada com ozono. O efluente do passo de branqueamento final deste invento quando se utiliza dióxido de cloro é excepcionalmente baixo e pode-se descarregar com segurança, como se mostra na fig. 2.

Se a descarga para os esgotos do efluente do passo de branqueamento final com dióxido de cloro for inaceitável, pode-se no entanto purificar adicionalmente a corrente, tratando-a por um processo de filtração em membrana tal como a osmose inversa. Esta técnica proporciona um filtrado limpo que se pode reciclar para etapas de branqueamento anteriores para utilização posterior. Isto possui o benefício de reduzir a utilização de água fresca. Além disto, as correntes de cloro concentrado que resultam da filtração em membrana têm um volume relativamente pequeno.

~~SECRET~~

Pode haver alguns casos, quando forem desejados brilhos da pasta extremamente elevados, por exemplo, GEB de 92-95%, onde são necessárias etapas adicionais de branqueamento. Uma extracção e um tratamento com dióxido de cloro adicionais seriam uma escolha comum, criando assim uma sequência de branqueamento  $O_m Z_m EDED$ .

Em vez de se utilizar dióxido de cloro para o branqueamento final, pode-se conduzir o branqueamento de abrillantamento com peróxido de hidrogénio, como também se mostra na fig.1. Esta técnica proporciona um ciclo de branqueamento completamente isento de cloro (tal como uma sequência  $O_m Z_m EP$ ), no qual não se formam materiais clorados no processo de branqueamento e o produto de extracção líquido pode ser reciclado prontamente sem necessidade de técnicas de filtração incómodas. No entanto, quando se utilizam peróxidos como agente de branqueamento, o nº K da pasta, tanto de madeira macia como de madeira dura, deve ser reduzido a um nível de cerca de 6 antes do passo de ozonação para se obter, como produto final, após a etapa de branqueamento com peróxido, uma pasta de brilho aceitável, i.e., com um brilho GE superior a cerca de 80%, uma vez que o peróxido não é tão eficaz no branqueamento como o dióxido de cloro. No entanto, quando se pretende um processo completamente isento de cloro/dióxido de cloro, o peróxido proporciona resultados aceitáveis.

Os agentes de branqueamento peróxido típicos e a sua utilização neste passo são convencionais, e os peritos na arte conhecerão as concentrações, tipos e utilizações apropriados destes agentes peróxido. O peróxido de hidrogénio é preferido.

A pasta lavada, adicionalmente branqueada, possui um brilho GE entre cerca de 70 e 95%, e preferivelmente entre cerca de 80 e 95%. Também as propriedades físicas desta pasta são comensuráveis com as obtiveis em pastas produzidas por processos CEDED ou OC/DED convencionais.

#### 6. Reciclagem dos Efluentes das Lavagens

Em qualquer processo de produção de pasta, o tratamento dos filtrados é um factor importante na economia global ou custos de

operação do processo. A água que é utilizada no processo requer o acesso a uma fonte adequada como tratamento do efluente antes da descarga.

Num esforço para reduzir as exigências de água do processo, é desejável reciclar tanto efluente quanto for possível. Esta prática não pode ser utilizada com processos que utilizam cloro ou passos múltiplos com dióxido de cloro, uma vez que os efluentes produzidos por estes processos contêm grandes quantidades de cloretos produzidos pelos sub-produtos destes compostos químicos. Assim, a reciclagem destes efluentes provoca uma acumulação de cloretos que, por sua vez, provocam ou corrosão do equipamento do processo ou utilização de materiais de construção caros. Em adição, estes efluentes reciclados requerem um tratamento substancial antes de se poderem descarregar da fábrica, requerendo assim despesas adicionais em equipamento e produtos químicos para o tratamento.

Como se ilustra na fig. 4, a utilização do processo CEDED ou da técnica OC/DED convencionais resulta num problema significativo de descarte em relação aos efluentes produzidos nos passos de lavagem devido aos níveis elevados de compostos contendo cloro ali encontrados. Como se notou anteriormente, não se podem reciclar estas correntes e tratam-se preferivelmente antes da descarga para o ambiente. A reciclagem de efluentes pode ser utilizada para diminuir a quantidade de água utilizada, mas então o equipamento do processo pode estar sujeito a taxas de corrosão aumentadas devido ao nível de cloro aumentado no efluente reciclado.

Em contraste, no entanto, a utilização do processo  $O_mZ_mED$  do presente invento resulta na formação apenas de quantidades mínimas de materiais clorados na água de lavagem, água esta que pode ser descarregada com segurança, i.e., descarregar para os esgotos, dentro dos maiores padrões de proteção do ambiente. Alternativamente, pode-se tratar este efluente por osmose inversa para se obter um filtrado ainda mais limpo que se pode reciclar para etapas de branqueamento anteriores, como se mostra, para

utilização adicional sem a produção de cloretos. Quando se pretende uma etapa de branqueamento D podem-se tomar passos para reduzir as exigências de dióxido de cloro. Um passo E<sub>0</sub> pode permitir que a pasta atinja níveis superiores de brilho embora se incorra em despesas adicionais pela utilização de hidróxido de sódio e oxigénio adicionais neste passo. Existem também procedimentos industriais conhecidos para a preparação de dióxido de cloro com os quais se minimizam os níveis de cloro residual (p.ex., o processo R8 vs. o processo R3). Estes produtos químicos com níveis de cloro reduzidos são preferidos para se utilizarem na etapa D para reduzir os níveis de cloro do efluente da água de lavagem.

Em vez do processo O<sub>m</sub>Z<sub>m</sub>ED pode-se utilizar o processo O<sub>m</sub>Z<sub>m</sub>EP do presente invento para se obter vantagens adicionais substanciais sobre a arte anterior em que não se produzem quaisquer compostos clorados. Isto permite que se reciclem todos os efluentes sem experimentar os problemas da acumulação de cloretos nas correntes da água de lavagem do processo.

Consequentemente, o processo do presente invento consegue vantagens substanciais em relação a reduções no volume de efluentes, na cor, no COD, no BOD e nos compostos orgânicos clorados. Além disto, como o efluente utilizado nos passos de lavagem contém níveis de cloretos significativamente reduzidos comparados com os processos da arte anterior que utilizam cloro, as saídas da unidade de lavagem, não possuirão compostos orgânicos clorados ou gases que requeiram tratamento antes da descarga.

#### EXEMPLOS

O âmbito do presente invento é adicionalmente descrito juntamente com os exemplos seguintes que se apresentam apenas para fins de ilustração e que não são construídos para limitarem de modo algum o âmbito do invento. A menos que indicado o contrário, todas as percentagens químicas são calculadas com base no peso das fibras secas em forno (OD). Também, um perito na arte poderá entender que os objectivos para os valores de brilho não precisam de ser precisamente atingidos, como valores de GEB de

*[Handwritten signature]*

mais ou menos 2% em relação ao valor apontado são aceitáveis. Em todos os exemplos possuindo uma etapa D, excepto o exemplo 11, utilizou-se uma solução de dióxido de cloro do tipo R-3, que se sabia conter uma razão 6:1 de dióxido para cloro elementar.

EXEMPLO 1 (Comparativo)

Cozeram-se em descontínuo no laboratório aparas de madeira de pinheiro teda, de acordo com as condições da Tabela I para produzir uma pasta Kraft convencional. A pasta resultante possuía um n<sup>o</sup> K de 22,6 e uma viscosidade de 0,0271. Submeteu-se então a pasta Kraft a tratamento convencional com oxigénio (Tabelas II e V) seguido por branqueamento até um objectivo de brilho final de 83 de GEB, utilizando uma sequência OC/DEB convencional (Tabela III) e uma sequência de branqueamento OZ<sub>m</sub>ED (Tabelas IV e V). Realizou-se a etapa do branqueamento com ozono a uma consistência de 35% com uma aplicação de ozono de 0,61%.

TABELA I

CONDIÇÕES DE REDUÇÃO A PASTA KRAFT DE PINHEIRO TEDA

CONDIÇÃO/PASSO	PARÂMETRO
TEMPO DE PRÉ-VAPOR (min.)	2,5
TEMPO ATÉ À TEMPERATURA - 175°C	1 hora
TEMPO À TEMPERATURA - 175°C	1 hora
RAZÃO LÍQUIDO:MADEIRA	4:1
GRAU DE SULFITO (%)	25,8
MATERIAL ALCALINO ACTIVO (%)	17,4
% AA DA CARGA DE LICOR NEGRO	0,43
N <sup>o</sup> K	22,6
VISCOSIDADE (Pas)	0,0271

TABELA II

CONDIÇÕES TÍPICAS DE BRANQUEAMENTO DE PINHO NA ETAPA O CONVENCIONAL

PRESSÃO	CONSISTÊNCIA				
	kPa (PSIG)	% COMPOSTOS QUÍMICOS	pH	TEMP (°C)	%
552 (80)	2,5 NaOH 0,1 MgSO <sub>4</sub>		10,2	110	27*

\* para a adição de material alcalino e para a deslenhificação com o oxigénio

TABELA III

CONDIÇÕES TÍPICAS DE BRANQUEAMENTO DE PINHO C/DED

PASSO	COMPOSTOS QUÍMICOS	pH	TEMP. (°C)	CONSISTÊNCIA DA PASTA (%)
C/D	3,6 Cl <sub>2</sub> 0,6 Clo <sub>2</sub>	1,8	50	3,15
E	1,5 NaOH	11,6	70	12
D	0,3 Clo <sub>2</sub>	4,2	60	12

TABELA IV

CONDIÇÕES DE ACIDIFICAÇÃO TÍPICAS PARA PINHO

PASSO	% COMPOSTOS QUÍMICOS	pH	TEMP (°C)	CONSISTÊNCIA DA PASTA (%)
Acidificação (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	até pH 2	2	22	3-4
Quelação (ácido oxálico)	0,11	2	22	3-4

TABELA V

CONDICÕES TÍPICAS DE BRANQUEAMENTO  $OZ_mED$  DE PINHO

COMPOSTOS

PASSO	QUÍMICOS	ph	TEMP.	CONSISTÊNCIA DA PASTA (%)
	(%)		(°C)	
Z (Ozono)	0,2 a 1	2 a 4	22	35-45
E	1,5 NaOH	11,5	70	12
D	1,0 ClO <sub>2</sub>	4,2	60	12

Como se mostra nas Tabelas VI e VII que se seguem, o branqueamento  $OZ_mED$  sob estas condições produziu uma pasta possuindo propriedades de resistência aceitáveis comparadas com um objectivo de brilho de 83% de GE de uma pasta OC/DED de base. Sob estas condições, a pasta do  $OZ_mED$  possuia viscosidade marginal de 0,0097 Pas. As propriedades de resistência foram medidas numa pasta de  $OZ_mED$  onde a aplicação da etapa D final foi 2,5%. O objectivo de brilho foi atingido apenas com uma carga excessiva de dióxido de cloro. A resposta das pastas  $OZ_mE$  ao tratamento com dióxido de ozono mostra que apenas se pode atingir um brilho mais elevado aumentando significativamente a aplicação de ozono, o que causa então perdas significativas na viscosidade e na resistência da pasta.

TABELA VI

COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES DE KRAFT OC/DED E KRAFT  $OZ_mED$  DE PINHO

OC/DED			$OZ_mED$		
CSF*	FACTOR DE RUPTURA	COMPRIMENTO DE QUEBRA	CSF*	FACTOR DE RUPTURA	COMPRIMENTO DE QUEBRA
646	205	6,54	659	228	5,85
508	142	8,46	492	147	8,49
351	145	8,81	334	126	8,50
178	129	8,43	197	121	8,54

\* Canadian Standard Freeness

TABELA VII

RESPOSTA DO BRILHO DE KRAFT OZ<sub>m</sub> ED DE PINHO

CLO <sub>2</sub> (%)	0	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,5	2,8
Brilho (GEB %)	48,0	61,3	76,1	79,4	81,0	81,8	83,9	83,9

EXEMPLO 2

Preparou-se uma pasta química Kraft/AQ num digestor descontínuo de laboratório a partir de aparas de madeira de pinheiro teda, como se descreve na Tabela VIII. O n° K da pasta química resultante era 18,3 e a viscosidade era 0,0206 Pas. As condições de redução a pasta Kraft/AQ produziram uma pasta possuindo um teor em de lenhina significativamente inferior ao do exemplo 1, como está evidenciado pelo n° K., sem deterioração inaceitável da resistência da pasta, como está evidenciado pela viscosidade.

TABELA VIII

CONDIÇÕES DE REDUÇÃO A PASTA KRAFT/AQ DE PINHEIRO TEDA

CONDIÇÃO/PASSO	PARÂMETRO
----------------	-----------

TEMPO DE PRÉ-VAPOR (min.)	2,5
TEMPO ATÉ À TEMPERATURA - 175 °C	1 hora
TEMPO À TEMPERATURA - 175 °C	1 hora
RAZÃO LÍQUIDO:MADEIRA	4:1
GRAU DE SULFITO (%)	25,3
MATERIAL ALCALINO ACTIVO (%)	18,0
% AA DA CARGA DE LICOR NEGRO	0,43
AQ - % NA MADEIRA	0,025
N° K	18,3
VISCOSIDADE	0,0206

Submeteu-se, depois, a pasta química Kraft/AQ a branqueamento adicional utilizando a sequência OC/DED convencional e a

*H. Faria*

sequência OZ<sub>m</sub>ED, como se mostra nas Tabelas II, III, IV e V, até um objectivo de brilho de 83% de GEB. A utilização de tecnologia de redução a pasta Kraft AQ atingiu o objectivo de produção de uma pasta inicial com um n° K baixo, possuindo propriedades de viscosidade aceitáveis, para a sequência de branqueamento com ozono. Realizou-se a etapa de branqueamento com ozono de consistência 35% com uma aplicação de ozono de 0,35% e utilizou-se 1,6% de ClO<sub>2</sub> na etapa D final para atingir o objectivo de brilho.

Como se mostra nas Tabelas IX e X que se seguem, melhoraram-se as propriedades ópticas medidas pela resposta de brilho na etapa final com dióxido de cloro e as propriedades de resistência foram aceitáveis comparadas com base de OC/DED.

TABELA IX

COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES DE KRAFT/AQ OC/DED e OZ<sub>m</sub>ED DE PINHO

OC/DED			OZ <sub>m</sub> ED		
CSF	FACTOR DE RUPTURA	COMPRIMENTO DE QUEBRA	CSF	FACTOR DE RUPTURA	COMPRIMENTO DE QUEBRA
658	194	6,02	650	1,94	6,29
524	139	8,14	497	159	7,83
352	128	8,92	334	130	8,34
190	119	8,74	211	121	8,59

TABELA X

RESPOSTA DE BRILHO DE KRAFT/AQ OZ<sub>m</sub>ED DE PINHO

CLO <sub>2</sub> (%)	0	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Brilho (GEB%)	52,9	76,8	80,7	83,2	83,4	83,8

EXEMPLOS 3 (Comparativo)

Prensou-se uma pasta química Kraft de pinho possuindo um n° K de cerca de 24, até uma consistência de cerca de 30-36% em peso para produzir uma esteira de consistência elevada. Pulverizou-se

a esteira de pasta química com uma solução de hidróxido de sódio a 10% numa quantidade suficiente para produzir aproximadamente 2,5 por cento em peso de hidrogénio de sódio baseado no peso seco da pasta. Adicionou-se água de diluição numa quantidade suficiente para ajustar a esteira da pasta química a cerca de 27% de consistência. A esteira de pasta química de consistência elevada submeteu-se, então, a deslenhificação com oxigénio utilizando as condições seguintes: 110°C, 30 minutos, 552 kPa (80 psig) O<sub>2</sub>.

EXEMPLO 4

Introduziu-se a pasta química Kraft de pinho do exemplo 3 num vaso de tratamento juntamente com um volume suficiente de solução de NaOH a 10% para efectuar uma adição de 30% de NaOH com base na pasta seca em forno. Adicionou-se água de diluição suficiente para se obter uma consistência da pasta química de cerca de 3% em peso no vaso de tratamento. Misturaram-se uniformemente a pasta química e a solução aquosa de hidróxido de sódio, à temperatura ambiente, com um misturador de fita durante cerca de 15 minutos. Prensou-se então a pasta química tratada até uma consistência de cerca de 27% em peso. Após a prensagem, o hidróxido de sódio na fibra igualou-se a cerca de 2,5% como no exemplo 3. Deslenhificou-se então a pasta química tratada de acordo com o procedimento de deslenhificação com oxigénio descrito no Exemplo 3. Mostra-se uma comparação na Tabela XI.

TABELA XI

COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA ETAPA DE BRANQUEAMENTO COM OXIGÉNIO  
EM PASTAS PRODUZIDAS PELOS EXEMPLOS 3 E 4

	<u>EXEMPLO 3(O)</u>	<u>EXEMPLO 4(O<sub>m</sub>)</u>
Nº K	13	9
Viscosidade (Pas)	0,0148	0,0140

Como se pode ver por uma comparação dos Exemplos 3 e 4, um processo preferido do presente invento utilizando uma adição alcalina a consistência baixa seguida por um tratamento com oxigénio a consistência elevada (O<sub>m</sub>) produziu uma pasta química branqueada possuindo uma deslenhificação superior (nº K inferior)



à dos processos da arte anterior, sem qualquer variação substancial nas propriedades de resistência.

Como resultado da pasta com nº K inferior produzida por este processo, podem-se ajustar os passos de branqueamento subsequentes para acomodar a pasta de brilho superior contendo menos lenhina. Assim, as etapas de branqueamento para esta pasta requerem menos agentes de branqueamento ou tempos de branqueamento mais curtos do que a pasta que não é tratada de acordo com o presente invento.

EXEMPLOS 5:

Compara-se a pasta produzida a partir de pinho de acordo com o processo  $O_m$  do exemplo 4 do presente invento com a pasta produzida convencionalmente (0) (i.e., sem o passo de tratamento alcalino de consistência baixa). Verificou-se que a dosagem caustica média para a deslenhificação com oxigénio, a consistência elevada, da pasta química era 20,4 quilogramas por tonelada seca em forno (Kg/ton) ou 2,3%. Neste nível, a redução média no nº K através do reactor de deslenhificação com oxigénio foi de 10 unidades. Para o mesmo nível de material caustico aplicado à pasta de acordo com um passo de tratamento preferido, verificou-se uma queda média no nº K durante a deslenhificação de 13 unidades: um melhoramento de 30% comparado com o processo convencional.

Esta vantagem em selectividade da deslenhificação pode ser também mostrada através de uma comparação da viscosidade da pasta. O nº K e a viscosidade médias para a pasta convencional foram de 0,0121 e 0,0144 Pas, respectivamente. Para o processo de tratamento preferido do invento, o nº K médio foi 8,3, essencialmente para a mesma viscosidade (0,014 Pas).

A selectividade da deslenhificação pode também ser expressa como a variação da viscosidade versus a variação do nº K entre a pasta química e as pastas tratadas correspondentes. A selectividade da deslenhificação com oxigénio diminui de forma relativamente rápida quando a variação do nº K começa a exceder

*J. F. J. T. M.*

10 unidades no nº K. A diminuição na selectividade observa-se na forma de um aumento rápido na variação da viscosidade para uma dada variação no nº K. Por exemplo, para uma variação de 12 unidades no nº K, espera-se que a correspondente variação na viscosidade seja 0,012 a 0,01313 Pas. Em contraste, para a mesma variação no nº K (12) obtida em pastas deslenhificadas que foram tratadas utilizando o processo preferido, verificou-se que a variação da viscosidade foi cerca de 0,006 Pas. A variação de viscosidade por variação do nº K parece ser constante até uma variação de 16 a 17 unidades no nº K para pastas obtidas utilizando o processo de tratamento preferido do invento. Mostram-se os resultados na Tabela XII.

TABELA XII

COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE PASTAS KRAFT DE PINHO

	Tratamento Convencional <u>com Oxigénio (O)</u>	Tratamento Modificado <u>com Oxigénio (O<sub>m</sub>)</u>
<u>Pasta Não Branqueada</u>		
No. K	21,9	20,5
Viscosidade (Pas)	0,0215	0,0205
Razão de nº K/ Viscosidade	1020	1000

Pasta Na Etapa De Deslenhificação Com Oxigénio

No. K	12,1	8,3
Viscosidade (Pas)	0,0144	0,0140
Razão de nº K/ Viscosidade	840	590
Material Caústico, kg/t	17,9	20,9
Deslenhificação (%)	44,7	59,5

EXEMPLO 6

Produziu-se uma pasta de pinheiro do sul numa operação num moinho de papel fino 600 TPD utilizando o processo de deslenhificação com oxigénio modificado (O<sub>m</sub>) possuindo as condições da Tabela II em combinação com o tratamento alcalino uniforme

*[Handwritten signature]*

descrito nos Exemplos 4 e 5 e as condições mostradas na Tabela XIII que se segue. A pasta da etapa com oxigénio produzida por este novo processo possuia as propriedades necessárias para completar com sucesso o processo de branqueamento com ozono, como descrito na concretização deste invento. A pasta da etapa com oxigénio possuia um n° K de 7,9 (comparado com um n° K típico da etapa com O convencional de cerca de 12). A viscosidade da pasta deslenhificada era de 0,015 Pas e não foi significativamente reduzida pelo elevado grau de deslenhificação obtido pela utilização do processo com oxigénio modificado. Podia-se então branquear adicionalmente esta pasta com ozono, utilizando qualquer uma das numerosas concretizações do processo descritas no presente invento para produzir uma pasta possuindo propriedades finais de resistência e ópticas aceitáveis.

Completoou-se o branqueamento C/DED desta pasta no laboratório, como se descreve na Tabela XIV, para proporcionar uma de base para a comparação de propriedades.

TABELA XIIICONDIÇÕES TÍPICAS DA ETAPA COM OXIGÉNIO MODIFICADA ( $O_2$ )

PASSO	% COMP. QUÍMICOS USADOS EM FIBRAS OD	pH	TEMP. (°C)	CONSISTÊNCIA DA PASTA (%)
Tratamento (NaOH)	30%	--	22	3-4
Oxigénio ( $O_2$ ) (80 psig)	552 kPa	10,2	110	27
$(MgSO_4)$	0,1			

(Segue Tabela XIV)

*[Handwritten signature]*

reactor de instalação piloto. A pasta da etapa com oxigénio possuia um nº K de 5,7 e uma viscosidade de 0,0141.

Branqueou-se finalmente uma porção da pasta da etapa com O pela sequência C/DED convencional, no laboratório, para proporcionar uma base para a comparação. As condições da C/DED estão mostradas na Tabela XVIII.

TABELA XVIII

CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO TÍPICAS NA C/DED DE MADEIRA DURA

PASSO	COMPOSTOS QUÍMICOS (%)	pH	TEMP. (°C)	CONSISTÊNCIA DA PASTA (%)
C/D	1,61 de Cl <sub>2</sub> 0,26 de ClO <sub>2</sub>	1,8	50	3,15
E	1,0 de NaOH	11,9	70	12
D	0,35 de ClO <sub>2</sub>	4,2	60	12

As condições de tratamento no reactor do ozono estão mostradas na Tabela XIX. Fez-se então um branqueamento final da pasta da etapa Z<sub>m</sub> da instalação piloto por etapas E e D convencionais, como se mostra na Tabela XX até ao objectivo de brilho. Utilizou-se uma carga de ClO<sub>2</sub> na etapa D de apenas 0,35% sobre a fibra OD. As propriedades de resistência e branqueamento foram aceitáveis comparadas com as da base, como se mostra nas Tabelas XXI e XXII.

(Segue Tabela XIX)



TABELA XIX

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REACTOR DE INSTALAÇÃO PILOTO

<u>PARÂMETRO DE OPERAÇÃO</u>	<u>VALOR OU CONDIÇÃO</u>
Movimento do gás e da pasta	Co-corrente
Caudal de operação	9 OD TPD
Caudal de gás	1,70 m <sup>3</sup> nas cond. padrão/min.
Consistência da pasta	36%
Aplicação de ozono (Nota: usou-se uma quantidade de ozono aumentada devido à pasta conter sólidos dissol- vidos que consomem ozono)	0,86%
Tempo de residência da pasta	1 minuto
Nº K na etapa Z <sub>m</sub>	2,5
Viscosidade na etapa Z <sub>m</sub>	0,0119
Brilho na etapa Z <sub>m</sub>	63% GEB

TABELA XX

CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO TÍPICAS DA ED USADAS EM PASTA DE

MADEIRA DURA OZ<sub>m</sub>

PASSO	COMPOSTOS QUÍMICOS (%)	pH	TEMP. ( °C )	CONSISTÊNCIA DA PASTA
E	1,0 de NaOH	12,0	70	12
D	0,35 de ClO <sub>2</sub>	4,36	60	12

(Segue Tabela XXI)

TABELA XXICOMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE OC/DED E OZ<sub>m</sub>ED DE MADEIRA DURA

OC/DED			OZ <sub>m</sub> ED		
CSF	FACTOR DE RUPTURA	COMPRIMENTO DE QUEBRA	CSF	FACTOR DE RUPTURA	COMPRIMENTO DE QUEBRA
526	89,9	4,41	515	88,3	4,52
399	87,2	5,71	419	82,0	5,65
262	79,5	6,26	293	70,5	6,56
208	72,0	6,46	187	64,3	6,87

TABELA XXIIRESPOSTA DE BRILHO AO OZ<sub>m</sub>ED DE MADEIRA DURA

ClO <sub>2</sub> (%)	0	0,35
Brilho (GEB%)	64,0	84,4

EXEMPLO 8

Realizaram-se testes de comparação semelhantes Exemplo 5 para a pasta de madeira dura Kraft produzida em laboratório, de madeira dura mista compreendendo predominantemente resina e carvalho. Novamente se verificou que se consegue uma queda no n° K significativamente superior usando o reactor de deslenhificação com oxigénio utilizando o processo com oxigénio, modificado, (O<sub>m</sub>) comparada com a do processamento com oxigénio convencional (O). A dosagem de material caustico média para a madeira dura foi 12 Kg/t, ou 1,4%. Isto produziu uma queda no n° K de cerca de 5 unidades durante o passo com oxigénio. Para o mesmo nível de material caustico utilizado de acordo com o processo com oxigénio modificado do presente invento, obteve-se uma queda média no n° K de cerca de 7,3 unidades, um aumento de quase 50%.

Esta vantagem na selectividade da deslenhificação pode

também ser mostrada comparando a viscosidade da pasta. Verificou-se que o n° K e a viscosidade médios da madeira dura eram 7,6 e 0,016 Pas, respectivamente. Para o invento, obteve-se um n° K de 6 e uma viscosidade de 0,0177. Verificou-se também que o n° K, para a mesma viscosidade que a pasta não tratada (0,016 Pas) era 5,8.

A selectividade da deslenhificação pode também ser expressa em termos da variação de viscosidade versus a variação do n° K entre a pasta química e as correspondentes pastas tratadas com oxigénio modificado. Comparando as pastas que se trataram com oxigénio, convencionalmente, com as do invento, verifica-se uma diminuição maior na selectividade da deslenhificação para graus maiores de deslenhificação. Para uma variação no n° K de 4 unidades, a variação média na viscosidade foi 0,004 Pas para pastas produzidas pelo processo convencional. Em contraste, a variação no n° K para a mesma variação na viscosidade para pastas produzidas pelo processo com oxigénio modificado foi de 7 unidades. Expressa em termos de uma razão de selectividades da deslenhificação, a selectividade para o processo modificado foi 1800 n° K/Pas e para o processo convencional foi 1000 n° K/Pas, um aumento de 80%. Os resultados mostram-se na Tabela XXIII.

TABELA XXIII  
COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA PASTA  
(MADEIRA DURA)

	Tratamento com Oxigénio Conven- cional (O)	Tratamento com Oxigénio Modifi- cado (O <sub>m</sub> )
<u>Pasta não Branqueada</u>		
N° K	12,3	13,0
Viscosidade (Pas)	0,0216	0,0234
Razão de N° K/	570	560
Viscosidade		
<u>Pasta da Etapa de Deslenhificação com Oxigénio</u>		
N° K	7,6	6,0
Viscosidade (Pas)	0,0160	0,077
Razão de n° K/	470	330
Viscosidade		
Material Caústico, kg/t	12,5	12,0
Deslenhificação (%)	38,0	54,0

EXEMPLO 9

Realizaram-se uma série de experiências no reactor de instalação piloto utilizando pasta de um moíinho de papel fino 600 TPD com uma etapa de deslenhificação com oxigénio convencional (O). Realizaram-se estas experiências para ilustrar o efeito do pH no processo de branqueamento com ozono utilizando madeiras duras do sul. As condições de operação do reactor mantiveram-se constantes nas condições mostradas na Tabela XXIV sendo o pH da etapa com ozono a única variável.

TABELA XXIV
CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO TÍPICAS DO REACTOR DE APARELHO  
PILOTO PARA MADEIRA DURA

<u>PARÂMETRO DE OPERAÇÃO</u>	<u>VALOR OU CONDIÇÃO</u>
Movimento do gás e da pasta	Co-corrente
Caudal de operação	9 OD TPD
Caudal do gás	0,39 m <sup>3</sup> nas condições padrão/min.
Consistência da pasta	40%
Aplicação de ozono (Nota: usou-se uma quantidade aumentada de ozono devido à pasta conter sólidos dissol- vidos que consomem ozono)	1%
Tempo de residência da pasta	1 minuto

Como se pode ver na Tabela XXV que se segue, o efeito do pH no processo de branqueamento com ozono é significativo, com pH mais baixo melhorando benificamente a selectividade do processo de branqueamento.

(Segue Tabela XXV)

*J. F. Tavares*

TABELA XXV  
EFEITO DO pH EM MADEIRAS DURAS

<u>PARÂMETRO</u>	<u>pH 5</u>	<u>pH 4</u>	<u>pH 3</u>	<u>pH 2</u>
VARIAÇÃO NO N° K ATRAVÉS DA ETAPA $Z_m$	-2,79	-3,17	-3,16	-3,67
VARIAÇÃO NO BRILHO ATRAVÉS DA ETAPA $Z_m$ (GEB)	+12,1	+15,0	+11,7	+17,4
VARIAÇÃO NA VISCOSIDADE ATRAVÉS DA ETAPA $Z_m$ (Pas)	-0,006	-0,0071	-0,0049	-0,0044

EXEMPLO 10

Várias propriedades comparativas são de interesse para ilustrar os efeitos benéficos da produção de pastas completamente branqueadas utilizando o processo OZ<sub>m</sub>ED. Os dados típicos de operação e as medições dos efluentes recolheram-se de moinhos de operação utilizando sequências de branqueamento CEDED e OC/DED em pinho do Sul. Compararam-se estas propriedades com as dos efluentes produzidos pela sequência OZ<sub>m</sub>ED, utilizando a pasta OZ<sub>m</sub>ED e o efluente preparados no Exemplo 1. Para a sequência CEDED convencional ver a Tabela XXVI, para a sequência OC/DED convencional ver as Tabelas II e III anteriores e para a sequência OZ<sub>m</sub>DED ver as Tabelas IV e V anteriores. Deve-se notar que o efluente na sequência CEDED é o efluente combinado C, E<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>. O efluente em OC/DED é o efluente combinado C/D, E e D e o efluente em OZ<sub>m</sub>ED é o efluente da etapa D, cada um representando as várias propriedades de efluentes. Como se mostra na Tabela XXVII seguinte, a sequência de branqueamento com ozono reduz substancialmente o impacto ambiental do efluente do processo de branqueamento. Para determinar a cor utilizou-se o processo EPA 110,2. Destes dados pode-se ver que o presente invento proporciona uma descarga de efluente possuindo uma cor não superior a cerca 907 g por ton, um valor de BOD<sub>5</sub> não superior a cerca de 907 g por ton e uma quantidade total de cloreto orgânico não superior a cerca de 2 e preferivelmente inferior a cerca de 0,8.

TABELA XXVI

PASSO	COMPOSTOS QUÍMICOS	pH	TEMP. ( °C )	CONSISTÊNCIA DA PASTA
		( % )	( % )	
C	5,3 Cl <sub>2</sub>	4,10	40	3,15
E	3,25 NaOH	11,3	70	12
D	1 ClO <sub>2</sub>	3	60	12
E	0,6 NaOH	11,6	70	12
D	0,12 ClO <sub>2</sub>	3	60	12

TABELA XXVII

<u>PARÂMETRO</u>	<u>CEDED</u>	<u>OC/DED</u>	<u>OZ<sub>m</sub>ED</u>
BOD <sub>5</sub> (kg/ton)	15	10	0,5
Cor (kg/ton)	166	38	inferior a 0,5
TOCl (kg/ton)	3	2	0,4

EXEMPLO 11

Branqueou-se uma pasta kraft de pinho utilizando três modificações da sequência básica OZED. Na primeira sequência (OZ<sub>m</sub>ED), branqueou-se a pasta como nas Tabelas IV e V, com os passos de, oxigénio convencional, ozono modificado, extracção caustica e dióxido de cloro, como produzido na sequência R-3 com uma razão de ClO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> de 6:1. Na segunda sequência, utilizou-se o processo com oxigénio modificado (O<sub>m</sub>) e novamente na etapa final usou-se dióxido de cloro do tipo R-3. Na terceira sequência, usou-se novamente o processo com oxigénio modificado (O<sub>m</sub>), e empregou-se uma solução de dióxido de cloro R-8 com razão de 95:1 na etapa final. A Tabela XXVIII demonstra o impacto ambiental positivo oferecido com a utilização do processo com oxigénio modificado (O<sub>m</sub>). O licor de branqueamento R-8 também teve um efeito positivo.

(Segue Tabela XXVIII)



TABELA XXVIII  
EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO DE PASTAS

KRAFT DE PINHO

<u>Sequência</u>	<u>OZ<sub>M</sub>ED</u>	<u>O<sub>M</sub>Z<sub>M</sub>ED</u>	<u>O<sub>M</sub>Z<sub>M</sub>ED</u>
Razão ClO <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub> na última etapa	6:1	6:1	95:1
TOCl, kg/ton	0,4	0,14	0,09

EXEMPLO 12

Prepararam-se pastas de pinho teda do sul pelos processos de redução a pasta kraft e kraft/AQ como se descreveu nas Tabelas I e VIII anteriores. Submeteram-se adicionalmente estas pastas a deslenhificação com oxigénio convencional e modificada, como se descreveu nos Exemplos 4 e 5 para mostrar o efeito da combinação destes processos (para deslenhificação prolongada com impacto mínimo sobre a resistência da pasta) na sequência de branqueamento com ozono. Como se pode ver rapidamente da Tabela XXIX, estes processos produzem um efeito aditivo. Podem-se atingir n°s K na O<sub>m</sub>Z<sub>m</sub>E extremamente baixos com pouco impacto sobre a viscosidade final. Inversamente, a quantidade de ozono necessária para atingir um objectivo de n° K na O<sub>m</sub>Z<sub>m</sub>E de cerca de 3,5 para o processo de branqueamento com ozono previamente descrito, pode uma pasta de pinheiro do sul que se pode branquear completamente baixo para uma etapa com peróxido funcional.

(Segue Tabela XXIX)

TABELA XXIXEFEITOS ADITIVOS DE PASTAS KRAFT DE PINHO AO E OXIGÉNIOMODIFICADO ( $O_m$ )

PARÂMETRO	KRAFT + O (Arte Anterior)	KRAFT/AQ + O	KRAFT/AQ + $O_m$
<b>APLICAÇÃO DE OZONO DE</b>			
<b>0,5% PARA CADA CASO</b>			
Nº K	6,2	3,4	1,8
VISCOSIDADE (Pas)	0,0121	0,011	0,0101
<b>PROPRIEDADES E APLICA-</b>			
<b>ÇÃO DE OZONO PARA O</b>			
<b>OBJECTIVO DE Nº K DE</b>			
3,5			
OZONO (%)	1,0	0,5	0,29
VISCOSIDADE (Pas)	0,0089	0,011	0,0118

EXEMPLO 13

Branqueou-se madeira macia do Sul, i.e., pinheiro teda, até um objectivo de brilho de 83 GEB utilizando a sequência CEDED convencional como se mostra na Tabela XXVI, utilizando a sequência OC/DED convencional como se mostra nas Tabelas II e III anteriores, e utilizando a sequência  $OZ_m$ ED como se mostra nas Tabelas IV e V anteriores. Refinou-se o lixo à base de madeira e adicionou-se à pasta química inicial  $OZ_m$ ED a um nível de 0,75% em peso para examinar a capacidade desta sequência para remover o lixo comparada com os branqueamentos CEDED e OC/DED. As propriedades do lixo das três sequências, medidas como Área Negra Efectiva, casca e fragemtos foram equivalentes.

EXEMPLO 14

Este exemplo ilustra a gama de aplicabilidade do processo de branqueamento com ozono deste invento. Podem-se produzir pastas branqueadas sobre uma vasta gama de brilhos do produto, utilizando combinações apropriadas de cargas de ozono e dióxidos de cloro para minimizar os impactos ambientais e os custos de operação.

*[Handwritten signature]*

Como se mostra na Tabela XXX seguinte, podem-se produzir produtos possuindo brilhos superiores a 65% GEB, por várias combinações de ozono e dióxido de cloro ao mesmo tempo que retendo razoavelmente as propriedades de resistência.

TABELA XXX  
CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO OZMED

PASSO	COMPOSTOS QUÍMICOS	pH (%)	TEMP. (°C)	TEMPO (min.)	CON. PASTA (%)	GEB (%)	NºK (40ml)	VISCOSIDADE* (Pas)
O <sub>m</sub>	[Condições dadas na Tabela XIII]					40	8,5	0,0129
Z <sub>m</sub>	0,43	2	22	1,5	43	50	--	0,01
E	1,5	11,5	70	60	12	--	--	0,0098
D	0,5	4 a 5	70	180	12	65	--	0,0096
	0,7					70		0,0096

\* Os valores da viscosidade após a etapa O<sub>m</sub> são valores interpolados com base em dados estabelecidos

Sendo evidente que o invento aqui descrito é bem calculado para preencher os objectivos anteriormente apresentados, será apreciado que se podem conceber numerosas modificações e concretizações pelos peritos na arte, e pretende-se que as reivindicações anexas cubram todas as modificações e concretizações como estando dentro dos verdadeiros espírito e âmbito do presente invento.

REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de produção de uma pasta branqueada com um determinado brilho GE e uma determinada resistência, indicada por uma certa viscosidade, caracterizado por compreender:

digerir quimicamente um material lenhocelulósico de modo a obter-se uma pasta;

deslenhificar a pasta com oxigénio, para remover uma porção substancial da lenhina;

sendo a combinação dos passos de digestão química e deslenhificação com oxigénio seleccionada de modo a proporcionar uma pasta intermediária contendo uma quantidade especificada de lenhina e possuindo uma viscosidade especificada; e

deslenhificar a pasta intermediária com ozono, ajustando a consistência e o pH da pasta intermediária a valores predeterminados, cominuindo a pasta intermediária em partículas discretas, com um tamanho possuindo um diâmetro suficientemente pequeno e uma densidade suficientemente baixa para facilitar a penetração substancialmente completa do ozono na maior parte das partículas, e branqueando as partículas com ozono numa quantidade suficiente para remover uma porção substancial da lenhina, mas não a sua totalidade, contactando intimamente e misturando as partículas discretas com o ozono durante um período de tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para obter uma deslenhificação e branqueamento substancialmente uniformes da maioria das partículas, para formar uma pasta branqueada;

onde a quantidade especificada de lenhina da pasta intermediária é tal que, após a deslenhificação com ozono, a pasta branqueada obtém o determinado brilho GE e onde a viscosidade especificada da pasta intermediária é suficientemente elevada para compensar a diminuição da viscosidade durante a deslenhificação com ozono, permitindo assim que a pasta branqueada obtenha a determinada resistência.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as partículas da pasta possuírem um tamanho inferior a cerca de 5 mm.

~~SECRET~~

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por compreender digerir quimicamente o material lenhocelulósico por redução a pasta Kraft, redução a pasta Kraft AQ ou deslenhificação prolongada.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o passo de deslenhificação com oxigénio compreender a formação de uma pasta com consistência de baixa a média; o tratamento da pasta com consistência de baixa a média com uma solução aquosa de um material alcalino durante um período de tempo preeterminado e a uma temperatura predeterminada, em relação à quantidade do material alcalino, de modo a distribuir substancialmente de modo uniforme, o material alcalino, por toda a pasta de consistência de baixa a média, o aumento da consistência da pasta até uma consistência elevada; e a submissão da resultante pasta de consistência elevada a deslenhificação com oxigénio de elevada consistência, de modo a obter-se pasta intermediária.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o determinado brilho GE ser de pelo menos cerca de 50%, a determinada viscosidade à determinada resistência ser superior a cerca de 0,01 Pas, e por a quantidade especificada de lenhina ser indicada por um nº K da pasta intermediária de cerca de 10 ou inferior e a viscosidade especificada ser superior a cerca de 0,013 Pas.

6 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material lenhocelulósico ser uma madeira macia, o determinado brilho GE ser de pelo menos cerca de 50%, a determinada viscosidade à determinada resistência ser superior a cerca de 0,01 Pas, e por a quantidade especificada de lenhina ser indicada por um nº K da pasta intermediária de cerca de 7-10 e a viscosidade especificada ser superior a cerca de 0,013 Pas.

7 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material lenhocelulósico ser uma madeira dura, o determinado brilho GE ser de pelo menos cerca de 55%, a determinada viscosidade à determinada resistência ser superior a cerca de 0,01



Pas, e por a quantidade especificada de lenhina ser indicada por um nº K da pasta intermediária de cerca de 5-8 e a viscosidade especificada ser superior a cerca de 0,013 Pas.

8 - Processo de acordo com as reivindicações 5, 6 ou 7, caracterizado por a quantidade de lenhina contida na pasta após a deslenhificação com ozono, ser indicada por um nº K da pasta branqueada de cerca de 3 a 4.

9 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender ainda o branqueamento da pasta após a deslenhificação com azono, com um agente de branqueamento, para aumentar o brilho GE da pasta branqueada.

10 - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por compreender ainda a combinação da pasta branqueada com uma quantidade eficaz de material alcalino numa solução aquosa alcalina a uma temperatura predeterminada, correlacionada com a quantidade de material alcalino combinado, para solubilizar uma porção substancial de qualquer lenhina que permaneça na pasta branqueada; e em seguida a extracção de uma porção da solução aquosa alcalina de modo a remover dela substancialmente toda a lenhina solubilizada e formar uma pasta extractada antes do branqueamento com o agente de branqueamento.

11 - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o agente de branqueamento ser dióxido de cloro ou um peróxido.

12 - Processo de deslenhificação e branqueamento de um material lenhocelulósico para obter uma pasta com um determinado brilho GE e uma determinada resistência, indicada por uma certa viscosidade, caracterizado por compreender:

digerir um material lenhocelulósico de modo a formar uma pasta com um primeiro número K e um primeiro valor de viscosidade;

deslenhificar a referida pasta com oxigénio, para formar uma pasta parcialmente deslenhificada possuindo um segundo número K

inferior ao primeiro número K e que é suficiente para permitir que a pasta parcialmente deslenhificada seja ainda deslenhificada com ozono, mantendo, no entanto, a viscosidade a um nível tal que os componentes celulósicos da referida pasta parcialmente deslenhificada não sejam degradados quimicamente de modo significativo pela deslenhificação com oxigénio; e

deslenhificar ainda a pasta parcialmente deslenhificada aplicando uma quantidade suficiente de ozono durante um período de tempo suficiente, correlacionado com a quantidade de ozono aplicada à referida pasta parcialmente deslenhificada, obtendo-se uma pasta substancialmente deslenhificada, possuindo um terceiro número K significativamente reduzido, abaixo do referido segundo número K da referida pasta parcialmente deslenhificada, e um valor de brilho GE substancialmente acima do da pasta parcialmente deslenhificada, mantendo simultaneamente a viscosidade e não atacando quimicamente, de modo agressivo, os componentes celulósicos da pasta, para evitar a redução substancial da resistência da pasta.

13 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por a pasta parcialmente deslenhificada conter uma quantidade de lenhina que, após a deslenhificação com ozono, permite que a pasta atinja o determinado brilho GE, e também possuir uma viscosidade que é suficientemente elevada para compensar a diminuição de viscosidade durante a deslenhificação com ozono, permitindo assim que a pasta substancialmente deslenhificada atinja a determinada resistência.

14 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por compreender ainda a combinação da pasta substancialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de material alcalino numa solução aquosa alcalina a uma temperatura predeterminada, correlacionada com a quantidade de material alcalino combinada, de modo a solubilizar uma porção substancial de qualquer lenhina que permaneça na pasta substancialmente deslenhificada; e em seguida a extração de uma porção da solução aquosa alcalina, de modo a remover dela substancialmente toda a lenhina solubilizada e a formar uma pasta substancialmente isenta de lenhina.



15 - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por compreender ainda o branqueamento da pasta substancialmente isenta de lenhina até se obter um valor de brilho que seja substancialmente superior ao da pasta substancialmente deslenhificada.

16 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por se manter a viscosidade da referida pasta parcialmente deslenhificada a um valor superior a cerca de 0,013 Pas.

17 - Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por a referida pasta parcialmente deslenhificada ser mantida a uma diminuição de viscosidade de cerca de 30%, ou inferior, do referido primeiro valor.

18 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o referido material lenhocelulósico ser uma madeira dura.

19 - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o referido primeiro nº K estar entre cerca de 10-14.

20 - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o referido primeiro valor de viscosidade estar entre cerca de 0,021-0,028 Pas.

21 - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o referido segundo nº K estar entre cerca de 5-8.

22 - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por o referido terceiro nº K ser inferior a cerca de 5.

23 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o referido material lenhocelulósico ser uma madeira macia.

24 - Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado por o referido primeiro nº K estar entre cerca de 20-24.

25 - Processo de acordo com a reivindicação 23, caracteriza-

*[Handwritten signature]*

do por o referido segundo nº K estar entre cerca de 7-10.

26 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o tratamento de deslenhificação com oxigénio ser realizado numa pasta de consistência média.

27 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o passo de deslenhificação parcial compreender ainda:

tratar a referida pasta com uma quantidade de material alcalino, numa solução aquosa alcalina, durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para completar substancialmente uma distribuição substancialmente uniforme, do material alcalino por toda a pasta;

aumentar a consistência da pasta após se completar o passo de tratamento; e

submeter a pasta de consistência aumentada, contendo o material alcalino, a deslenhificação com oxigénio de elevada consistência, para se obter uma pasta parcialmente deslenhificada.

28 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por se manter a viscosidade da referida pasta substancialmente deslenhificada num valor superior a cerca de 0,01 Pas.

29 - Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por a referida pasta substancialmente deslenhificada ser mantida a uma diminuição de viscosidade de cerca de 30%, ou inferior, da viscosidade da referida pasta parcialmente deslenhificada.

30 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o passo de deslenhificação ainda compreender adicionalmente:

aumentar a consistência da referida pasta parcialmente deslenhificada;

cominuir a referida pasta com a consistência aumentada a um tamanho de partícula predeterminado; e

fazer contactar uniformemente a referida pasta cominuída com a referida quantidade eficaz de ozono, à medida que se faz avan-

çar a pasta no processo.

31 - Processo de acordo com a reivindicação 30, caracterizado por o tamanho de partícula da referida pasta de consistência aumentada ser cominuído até um tamanho que facilite o contacto uniforme com ozono, sem causar degradação significativa dos componentes celulósicos da pasta.

32 - Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado por a pasta ser cominuída até cerca de 5 mm e avançar através do processo de maneira a evitar uma aplicação não uniforme do ozono à pasta.

33 - Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por a pasta cominuída avançar concorrentemente com o ozono.

34 - Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por a pasta cominuída avançar em contra-corrente com o ozono.

35 - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por se branquear a pasta substancialmente isenta de lenhina com dióxido de cloro.

36 - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por se branquear a pasta substancialmente isenta de lenhina com um peróxido.

37 - Processo de acordo com a reivindicação 35 ou 36, caracterizado por o passo de branqueamento aumentar o brilho GE da referida pasta substancialmente isenta de lenhina até, pelo menos, cerca de 70%.

38 - Processo de acordo com a reivindicação 35 ou 36, caracterizado por o passo de branqueamento aumentar o brilho GE da referida pasta substancialmente isenta de lenhina até, pelo menos, cerca de 80%.

39 - Processo de acordo com a reivindicação 35 ou 36, carac-

terizado por o passo de branqueamento aumentar o brilho GE da referida pasta substancialmente isenta de lenhina até, pelo menos, cerca de 90%.

40 - Processo de deslenhificação e branqueamento de um material lenhocelulósico caracterizado por compreender:

deslenhificar parcialmente material lenhocelulósico de modo a formar uma pasta possuindo um nº K de cerca de 10 ou inferior e uma viscosidade superior a cerca de 0,013 Pas; e

deslenhificar adicionalmente a referida pasta com uma quantidade eficaz de ozono, durante um período de tempo suficiente para se obter uma pasta substancialmente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 5 ou inferior, uma viscosidade superior a cerca de 0,01 e um brilho GE de pelo menos cerca de 50%.

41 - Processo de acordo com a reivindicação 40, caracterizado por o material lenhocelulósico ser uma madeira macia e ser parcialmente deslenhificado até uma pasta possuindo um nº K de cerca de 7 a 10 e uma viscosidade superior a cerca de 0,013 Pas antes da deslenhificação adicional com ozono.

42 - Processo de acordo com a reivindicação 41, caracterizado por a pasta de madeira macia possuir um nº K de cerca de 3 a 4, uma viscosidade superior a cerca de 0,01 Pas e um brilho GE de pelo menos cerca de 50%, após a referida deslenhificação adicional com ozono.

43 - Processo de acordo com a reivindicação 40, caracterizado por o material lenhocelulósico ser uma madeira dura e ser parcialmente deslenhificado até uma pasta possuindo um nº K de cerca de 5 a 8 e uma viscosidade superior a cerca de 0,013 Pas, antes da deslenhificação adicional com ozono.

44 - Processo de acordo com a reivindicação 43, caracterizado por a pasta de madeira dura possuir um nº K de cerca de 3 a 4, uma viscosidade superior a cerca de 0,01 Pas e um brilho GE de pelo menos cerca de 55%, após a deslenhificação adicional com ozono.

45 - Processo de acordo com a reivindicação 40, caracterizado por compreender ainda:

combinar a pasta substancialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de material alcalino numa solução aquosa alcalina, durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para solubilizar uma porção substancial de qualquer lenhina que permaneça na pasta, e

extractar, depois, uma porção da solução aquosa alcalina de modo a remover dela substancialmente toda a lenhina solubilizada e formar uma pasta substancialmente livre de lenhina.

46 - Processo de acordo com a reivindicação 45, caracterizado por o referido passo de extracção aumentar o brilho da pasta em cerca de 2%.

47 - Processo de acordo com a reivindicação 45, caracterizado por compreender ainda o branqueamento da pasta substancialmente isenta de lenhina com um de dióxido de cloro ou um peróxido, para aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 70%.

48 - Processo de acordo com a reivindicação 47, caracterizado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 80%.

49 - Processo de acordo com a reivindicação 47, caracterizado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 90%.

50 - Processo de acordo com a reivindicação 45, caracterizado por o material lenhocelulósico ser parcialmente deslenhificado por um tratamento de deslenhificação com oxigénio.

51 - Processo de acordo com a reivindicação 50, caracterizado por se realizar o tratamento de deslenhificação com oxigénio numa pasta de consistência média.

52 - Processo de acordo com a reivindicação 45, caracterizado por o material lenhocelulósico ser parcialmente deslenhificado por:



formar uma pasta possuindo uma consistência relativamente baixa, inferior a 10% em peso;

tratar uma pasta de baixa consistência com uma quantidade de material alcalino numa solução aquosa alcalina durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para completar substancialmente uma distribuição substancialmente uniforme do material alcalino em toda a pasta;

aumentar a consistência da pasta até, pelo menos, cerca de 20% em peso após se completar o passo de tratamento; e

submeter a pasta de consistência aumentada contendo o material alcalino a deslenhificação com oxigénio de elevada consistência para se obter uma pasta parcialmente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 9 ou inferior e uma viscosidade de cerca de 0,013 Pas ou superior.

53 - Processo de deslenhificação e branqueamento de material lenhocelulósico caracterizado por compreender:

deslenhificar parcialmente um material lenhocelulósico de modo a formar uma pasta;

reduzir a consistência da pasta para uma baixa consistência inferior a 10% em peso;

tratar a pasta de baixa consistência com uma quantidade de material alcalino numa solução aquosa alcalina durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino para completar substancialmente uma distribuição substancialmente uniforme do material alcalino por toda a pasta;

aumentar a consistência da pasta até, pelo menos, cerca de 20% em peso, após se completar o passo de tratamento;

submeter a pasta de consistência aumentada contendo o material alcalino, a deslenhificação com oxigénio, de alta consistência, para se obter uma pasta parcialmente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 9 ou inferior e uma viscosidade superior a cerca de 0,013 Pas;

deslenhificar adicionalmente a referida pasta parcialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de ozono durante um período de tempo suficiente para se obter uma pasta substancial-

mente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 5 ou inferior, uma viscosidade superior a cerca de 0,01 e um brilho GE de pelo menos cerca de 50%;

combinar a pasta substancialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de material alcalino numa solução aquosa alcalina durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para solubilizar uma porção substancial de qualquer lenhina que permaneça na pasta;

extractar uma porção da solução aquosa alcalina de modo a remover dela, substancialmente, toda a lenhina solubilizada e formar uma pasta substancialmente isenta de lenhina; e

) branquear a pasta substancialmente isenta de lenhina de modo a aumentar o seu brilho GE até, pelo menos, cerca de 70%.

54 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por se aumentar o brilho GE até pelo menos cerca de 80%.

55 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por se aumentar o brilho GE até pelo menos cerca de 90%.

56 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por o material lenhocelulósico ser uma madeira macia e estar parcialmente deslenhificado até um nº K de cerca de 8 a 9 e uma viscosidade superior a cerca de 0,014, antes da deslenhificação adicional com ozono.

57 - Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado por a pasta de madeira macia possuir um nº K entre cerca de 3 e 4, uma viscosidade superior a cerca de 0,01 e um brilho GE de pelo menos cerca de 54%, após a referida deslenhificação adicional com ozono.

58 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por o material lenhocelulósico ser uma madeira dura e ser parcialmente deslenhificado até um nº K de cerca de 6 a 7 e uma viscosidade superior a cerca de 0,015, antes da referida deslenhificação adicional com ozono.

59 - Processo de acordo com a reivindicação 58, caracterizado por a pasta de madeira dura possuir um nº K entre cerca de 3 e 4, uma viscosidade superior a cerca de 0,01 e um brilho GE de pelo menos cerca de 63% após a referida deslenhificação adicional com ozono.

60 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por se obter o material lenhocelulósico parcialmente deslenhificado por redução a pasta Kraft, redução a pasta Kraft-AQ ou deslenhificação prolongada de um material lenhocelulósico.

61 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por compreender a diminuição do nº K da pasta de consistência aumentada em, pelo menos, cerca de 60%, durante o passo de deslenhificação com oxigénio sem danificar significativamente os componentes celulósicos da pasta.

62 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por se submeter a pasta à deslenhificação com oxigénio de elevada consistência sem alterar significativamente a viscosidade da pasta.

63 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por compreender a diminuição da razão entre o nº K e a viscosidade da pasta, durante o passo de deslenhificação com oxigénio, em pelo menos 25%.

64 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por a consistência da pasta que é tratada com a solução aquosa alcalina antes da deslenhificação com oxigénio, variar entre cerca de 1 e 4,5% em peso.

65 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por se aumentar a consistência da pasta até um valor entre cerca de 25 e 35% em peso antes do passo de deslenhificação com oxigénio.

66 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracteriza-

do por a quantidade de material alcalino distribuído por toda a pasta de baixa consistência, antes da deslenhificação com oxigénio, variar entre cerca de 15 e 30% em peso com base no peso seco de pasta.

67 - Processo de acordo com a reivindicação 66, caracterizado por a solução aquosa alcalina ter uma concentração de material alcalino entre cerca de 20 e 120 g/l, de modo que a concentração de material alcalino na pasta de baixa consistência varie entre cerca de 6,5 e 13 g/l.

68 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por se conduzir o passo de tratamento alcalino durante um período de tempo entre cerca de 1 e 15 minutos a uma temperatura de entre cerca de 32,2 ( $90^{\circ}\text{F}$ ) e 65,6°C ( $150^{\circ}\text{F}$ ).

69 - Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado por a pasta inicialmente formada ser uma pasta cozida não branqueada e ainda por se reciclar pelo menos uma porção do líquido obtido a partir da solução alcalina durante o passo de aumento da consistência da pasta, para o passo de tratamento alcalino.

70 - Processo de deslenhificação e branqueamento de um material lenhocelulósico caracterizado por compreender:

formar uma pasta cozida não branqueada possuindo um nº K de entre cerca de 10-24 por redução a pasta Kraft, redução a pasta Kraft-AQ ou deslenhificação prolongada, de um material lenhocelulósico;

diminuir a consistência da referida pasta até cerca de 1 a 4,5% em peso;

tratar a pasta de consistência diminuída com uma quantidade de material alcalino numa solução aquosa alcalina possuindo uma concentração de material alcalino entre cerca de 20 e 120 g/l, durante um período de tempo entre cerca de 1 e 15 minutos e a uma temperatura entre cerca de 32,2 e 65,6°C, de modo que a concentração de material alcalino na pasta de consistência diminuída durante este passo de tratamento varie entre cerca de 6,5 e 13



g/l, de modo a completar substancialmente uma distribuição substancialmente uniforme do material alcalino por toda a pasta;

aumentar a consistência da pasta tratada com material alcalino até entre cerca de 25 e 35% em peso; e

submeter a pasta de consistência aumentada a deslenhificação com oxigénio de elevada consistência, sem alterar substancialmente a viscosidade da pasta, para formar uma pasta parcialmente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 10 ou inferior e uma viscosidade superior a cerca de 0,013, em que se diminui a razão entre o nº K e a viscosidade da referida pasta, em pelo menos cerca de 25%, durante a deslenhificação com oxigénio;

deslenhificar adicionalmente a referida pasta deslenhificada com oxigénio, com uma quantidade eficaz de ozono, durante um período de tempo suficiente para se obter uma pasta substancialmente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 5 ou inferior, uma viscosidade superior a cerca de 0,01 e um brilho GE de pelo menos cerca de 50%;

combinar a pasta substancialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de material alcalino numa solução aquosa alcalina, durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para solubilizar uma porção substancial de qualquer lenhina que permaneça na pasta;

extractar uma porção de solução aquosa alcalina de modo a remover dela substancialmente toda a lenhina solubilizada e formar uma pasta substancialmente isenta de lenhina; e

branquear a pasta substancialmente isenta de lenhina para aumentar o seu brilho GE até pelo menos cerca de 70%.

71 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 80%.

72 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 90%.

73 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por compreender a diminuição do nº K da pasta de consistência aumentada em pelo menos 60%, durante o passo de deslenhificação



com oxigénio, sem danificar significativamente os componentes celulósicos da pasta.

74 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por se branquear a pasta substancialmente isenta de lenhina com dióxido de cloro ou um peróxido.

75 - Processo de acordo com a reivindicação 74, caracterizado por o peróxido ser peróxido de hidrogénio.

76 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por compreender ainda a adição de um agente quelante à referida pasta, antes da deslenhificação com ozono, para tornar os iões metálicos substancialmente não reactivos ao ozono.

77 - Processo de acordo com a reivindicação 76, caracterizado por o agente quelante ser DTPA, EDTA ou ácido oxálico.

78 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por compreender ainda o ajustamento do pH da pasta a um valor na gama de cerca de 1 a 4, por adição, à pasta, de uma quantidade suficiente de um material ácido, antes da deslenhificação com ozono.

79 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por compreender ainda o aumento da consistência da pasta até entre cerca de 25-50% em peso, antes da deslenhificação com ozono.

80 - Processo de acordo com a reivindicação 79, caracterizado por se aumentar a consistência da pasta até entre cerca de 35-45% em peso, antes da deslenhificação com ozono.

81 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por se cominuir a referida pasta até um diâmetro inferior a cerca de 5 mm, após a deslenhificação com oxigénio e antes da deslenhificação com ozono.

82 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por compreender ainda a manutenção da pasta a uma temperatura inferior a cerca de 48,9°C (120°F) durante a deslenhificação com ozono.

83 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por se obter o ozono de uma mistura compreendendo ozono e oxigénio.

84 - Processo de acordo com a reivindicação 83, caracterizado por a concentração de ozono na mistura estar entre cerca de 1 e 8 por cento em volume.

85 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por se obter o ozono de uma mistura de ozono e ar.

86 - Processo de acordo com a reivindicação 85, caracterizado por a concentração de ozono estar entre cerca de 1 e 4 por cento em volume.

87 - Processo de acordo com a reivindicação 70, caracterizado por compreender o avanço da pasta parcialmente deslenhificada durante o passo de deslenhificação com ozono, de maneira que submeta substancialmente toda a pasta ao ozono.

88 - Processo de acordo com a reivindicação 87, caracterizado por compreender a introdução do ozono em contra-corrente com o avanço da pasta.

89 - Processo de acordo com a reivindicação 87, caracterizado por compreender a introdução do ozono em co-corrente com o avanço da pasta.

90 - Processo de deslenhificação e branqueamento de um material lenhocelulósico caracterizado por compreender:

deslenhificar parcialmente um material lenhocelulósico reduzindo-o a pasta, de modo a formar uma pasta e deslenhificando a referida pasta com oxigénio de modo a formar uma pasta parcial-



mente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 10 ou inferior e uma viscosidade superior a cerca de 0,013 Pas;

adicionar um agente quelante à referida pasta para tornar os iões metálicos substancialmente não reactivos ao ozono;

ajustar o pH da referida pasta a um valor na gama de cerca de 1 a 4, adicionando-lhe uma quantidade suficiente de um material ácido;

aumentar a consistência da referida pasta até um valor entre cerca de 25 e 50%;

cominuir a referida pasta de consistência aumentada até um diâmetro inferior a cerca de 5 mm;

deslenhificar ainda a referida pasta de consistência aumentada com uma quantidade eficaz de ozono durante um período de tempo suficiente, fazendo avançar a pasta cominuída de uma maneira que submeta substancialmente toda a pasta ao ozono, de modo a obter-se uma pasta substancialmente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 5 ou inferior, uma viscosidade superior a cerca de 10 e um brilho GE de pelo menos cerca de 50%;

combinar a pasta substancialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de material alcalino numa solução aquosa alcalina durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para solubilizar uma porção substancial de qualquer lenhina que permaneça na pasta;

extractar uma porção de solução aquosa alcalina de modo a remover dela substancialmente toda a lenhina solubilizada e formar uma pasta substancialmente isenta de lenhina; e

branquear a pasta substancialmente isenta de lenhina com dióxido de cloro, de modo a aumentar o seu brilho GE até, pelo menos, cerca de 70%.

91 - Processo de acordo com a reivindicação 90, caracterizado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 80%.

92 - Processo de acordo com a reivindicação 90, caracterizado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 90%.

93 - Processo de acordo com a reivindicação 90, caracteriza-



do por o passo de redução a pasta compreender a redução a pasta Kraft e o passo de deslenhificação com oxigénio diminuir o nº K da pasta em pelo menos cerca de 60% sem danificar significativamente os componentes celulósicos da pasta ou sem alterar substancialmente a viscosidade da pasta.

94 - Processo de acordo com a reivindicação 93, caracterizado por o passo de redução a pasta compreender redução a pasta Kraft-AQ.

95 - Processo de acordo com a reivindicação 94, caracterizado por o passo de deslenhificação com oxigénio diminuir o nº K da pasta em, pelo menos, cerca de 60% sem danificar significativamente os componentes celulósicos da pasta ou sem alterar substancialmente a viscosidade da pasta.

96 - Processo de acordo com a reivindicação 90, caracterizado por o passo de redução a pasta compreender a combinação de redução a pasta Kraft-AQ e deslenhificação prolongada, e o passo de deslenhificação com oxigénio diminuir o nº K da pasta em, pelo menos, cerca de 60% sem danificar significativamente os componentes celulósicos da pasta ou sem alterar substancialmente a viscosidade da pasta.

97 - Processo de acordo com a reivindicação 90, caracterizado por, durante a deslenhificação com ozono, se fazer avançar a pasta de maneira que se mantenha a pasta a uma temperatura inferior a cerca de 48,9°C.

98 - Processo de acordo com a reivindicação 90, caracterizado por o agente quelante e o ácido se adicionarem à referida pasta numa câmara de mistura.

99 - Processo de acordo com a reivindicação 98, caracterizado por se reciclar pelo menos uma porção do líquido separado da pasta durante o passo de aumento de consistência, para a câmara de mistura.

100 - Processo de acordo com a reivindicação 98, caracterizado por a pasta avançar em co-corrente com o ozono.

101 - Processo de acordo com a reivindicação 98, caracterizado por a pasta avançar em contra-corrente com o ozono.

102 - Processo de deslenhificação e branqueamento de um material lenhocelulósico, caracterizado por compreender:

deslenhificar parcialmente um material lenhocelulósico por redução a pasta, para formar uma pasta e deslenhificar a referida pasta com oxigénio de modo a formar uma pasta parcialmente deslenhificada possuindo um n° K de cerca de 10 ou inferior e uma viscosidade superior a cerca de 0,013 Pas;

adicionar um agente quelante à referida pasta para tornar os iões metálicos substancialmente não reactivos ao ozono;

ajustar o pH da referida pasta a um valor na gama de cerca de 1 a 4, por adição de uma quantidade suficiente de um material ácido;

aumentar a consistência da referida pasta até um valor entre cerca de 25 e 50%;

cominuir a referida pasta de consistência aumentada até um diâmetro inferior a cerca de 5 mm;

deslenhificar adicionalmente a referida pasta de consistência aumentada com uma quantidade eficaz de ozono durante um período de tempo suficiente para se obter uma pasta substancialmente deslenhificada possuindo um n° K de cerca de 5 ou inferior, uma viscosidade superior a cerca de 0,01 e um brilho GE de pelo menos cerca de 50%;

combinar a pasta substancialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de material alcalino numa solução aquosa alcalina, durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para solubilizar uma porção substancial de qualquer lenhina que permaneça na pasta;

extractar uma porção de solução aquosa alcalina de modo a remover dela substancialmente toda a lenhina solubilizada e formar uma pasta substancialmente isenta de lenhina; e

branquear a pasta substancialmente isenta de lenhina com um

peróxido, de modo a aumentar o seu brilho GE até, pelo menos, cerca de 70%.

103 - Processo de acordo com a reivindicação 102, caracterizado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 80%.

104 - Processo de acordo com a reivindicação 102, caracterizado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 90%.

105 - Processo de acordo com a reivindicação 102, caracterizado por o passo de redução a pasta compreender a redução a pasta Kraft e o passo de deslenhificação com oxigénio diminuir o nº K da pasta em pelo menos cerca de 60% sem danificar significativamente os componentes celulósicos da pasta ou sem alterar substancialmente a viscosidade da pasta.

106 - Processo de acordo com a reivindicação 102, caracterizado por o passo de redução a pasta compreender a redução a pasta Kraft-AQ.

107 - Processo de acordo com a reivindicação 106, caracterizado por o passo de deslenhificação com oxigénio diminuir o nº K da pasta em, pelo menos, cerca de 60% sem danificar significativamente os componentes celulósicos da pasta ou sem alterar substancialmente a viscosidade da pasta.

108 - Processo de acordo com a reivindicação 102, caracterizado por o passo de redução a pasta compreender a combinação de redução a pasta Kraft-AQ e deslenhificação prolongada, e o passo de deslenhificação com oxigénio diminuir o nº K da pasta em, pelo menos, cerca de 60%, sem danificar significativamente os componentes celulósicos da pasta ou sem alterar substancialmente a viscosidade da pasta.

109 - Processo de acordo com a reivindicação 90 ou 102, caracterizado por a deslenhificação com ozono reduzir o nº K da pasta em, pelo menos, 50%.



110 - Processo de acordo com a reivindicação 90 ou 102, caracterizado por o passo de branqueamento aumentar o brilho GE da pasta em, pelo menos, 50%.

111 - Processo de acordo com a reivindicação 110, caracterizado por se aumentar o brilho GE da pasta até, pelo menos, 83%.

112 - Processo de deslenhificação e branqueamento de um material lenhocelulósico, caracterizado por compreender:

deslenhificar parcialmente um material lenhocelulósico por redução a pasta, para formar uma pasta, lavagem da referida pasta e deslenhificação da referida pasta com oxigénio, para formar uma pasta parcialmente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 10 ou inferior e uma viscosidade superior a cerca de 0,013 Pas;

lavar a pasta parcialmente deslenhificada;

deslenhificar adicionalmente a referida pasta parcialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de ozono durante um período de tempo suficiente para se obter uma pasta substancialmente deslenhificada possuindo um nº K de cerca de 5 ou inferior, uma viscosidade superior a cerca de 0,01 e um brilho GE de, pelo menos, cerca de 50%;

lavar a pasta substancialmente deslenhificada;

combinar a pasta substancialmente deslenhificada com uma quantidade eficaz de material alcalino numa solução aquosa alcalina durante um período de tempo predeterminado e a uma temperatura predeterminada, correlacionados com a quantidade de material alcalino, para solubilizar uma porção substancial de qualquer lenhina que permaneça na pasta;

extractar uma porção da solução aquosa alcalina de modo a remover dela substancialmente toda a lenhina solubilizada e formar uma pasta substancialmente isenta de lenhina;

lavar a pasta substancialmente isenta de lenhina;

branquear a pasta substancialmente isenta de lenhina com um de dióxido de cloro ou um peróxido, para aumentar o seu brilho GE até, pelo menos, cerca de 70%; e

lavar a pasta branqueada.

113 - Processo de acordo com a reivindicação 112, caracteri-

zado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 80%.

114 - Processo de acordo com a reivindicação 112, caracterizado por se aumentar o brilho GE até, pelo menos, cerca de 90%.

115 - Processo de acordo com a reivindicação 112, caracterizado por o passo de lavagem da pasta branqueada compreender a lavagem da referida pasta com água fresca e a separação da pasta do efluente de água de lavagem resultante.

116 - Processo de acordo com a reivindicação 112, caracterizado por o passo de branqueamento utilizar dióxido de cloro e se descarregar o efluente de água da lavagem da pasta branqueada.

117 - Processo de acordo com a reivindicação 112, caracterizado por o passo de branqueamento utilizar dióxido de cloro e se tratar o efluente de água de lavagem da pasta branqueada por osmose inversa, para formar um filtrado tratado e então se dirigir pelo menos uma porção do referido filtrado tratado, para o passo de lavagem da pasta substancialmente isenta de lenhina.

118 - Processo de acordo com a reivindicação 112, caracterizado por o passo de branqueamento utilizar um peróxido e se reciclar pelo menos uma porção da pasta branqueada, para o passo em que se lava a pasta substancialmente isenta de lenhina.

119 - Processo de acordo com a reivindicação 117 ou 118, caracterizado por o passo de lavagem da pasta substancialmente isenta de lenhina compreender a lavagem da referida pasta com água da lavagem da pasta branqueada, a separação da pasta da água de lavagem resultante e dirigir pelo menos uma porção da referida água de lavagem para o passo de lavagem da pasta substancialmente deslenhificada.

120 - Processo de acordo com a reivindicação 119, caracterizado por o passo de lavagem da pasta substancialmente deslenhificada compreender a lavagem da referida pasta com a água de lavagem da pasta substancialmente isenta de lenhina, a separação da

pasta da água de lavagem resultante, e dirigir pelo menos uma porção da referida água de lavagem para o passo de lavagem da pasta parcialmente deslenhificada.

121 - Processo de acordo com a reivindicação 120, caracterizado por o passo de lavagem da pasta parcialmente deslenhificada compreender a lavagem da referida pasta com água de lavagem da pasta substancialmente deslenhificada, a separação da pasta da água de lavagem resultante e dirigir pelo menos uma porção da referida água de lavagem para o passo de lavagem da pasta.

122 - Processo de acordo com a reivindicação 121, caracterizado por o passo de lavagem da pasta compreender a lavagem da referida pasta com água de lavagem da pasta parcialmente deslenhificada, a separação da pasta da água de lavagem resultante e a recolha e concentração da referida água de lavagem antes da incineração numa caldeira de recuperação.

123 - Processo de acordo com a reivindicação 112 ou 122, caracterizado por o passo de branqueamento utilizar dióxido de cloro possuindo um teor mínimo em cloro.

124 - Processo de acordo com a reivindicação 112 ou 122, caracterizado por a necessidade de água para os passos de lavagem ser substancialmente reduzida quando comparada com os processos CEDED ou OC/DED, convencionais.

125 - Processo de acordo com a reivindicação 116, caracterizado por o efluente de descarga possuir uma cõr não superior a cerca de 907 gramas por 1000Kg (2 lb/ton), um valor  $BOD_5$  não superior a cerca de 907 gramas por 1000Kg (2 lb/ton) e uma quantidade total de cloretos orgânicos não superior a cerca de 2.

Lisboa, 29 JUL 1991

Por UNION CAMP PATENT HOLDING, INC.

- O AGENTE OFICIAL -



*H. Faria*

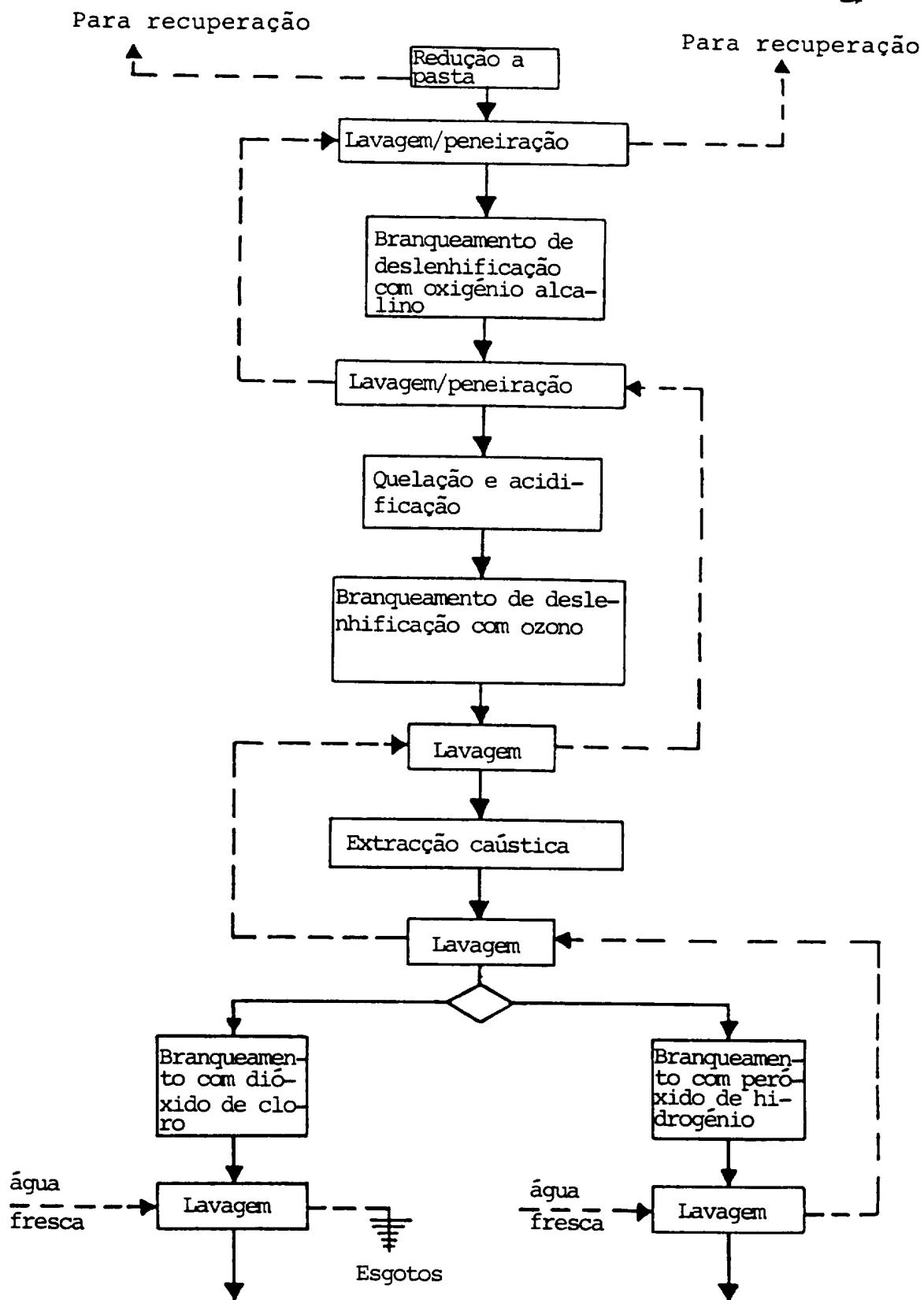


FIG. I

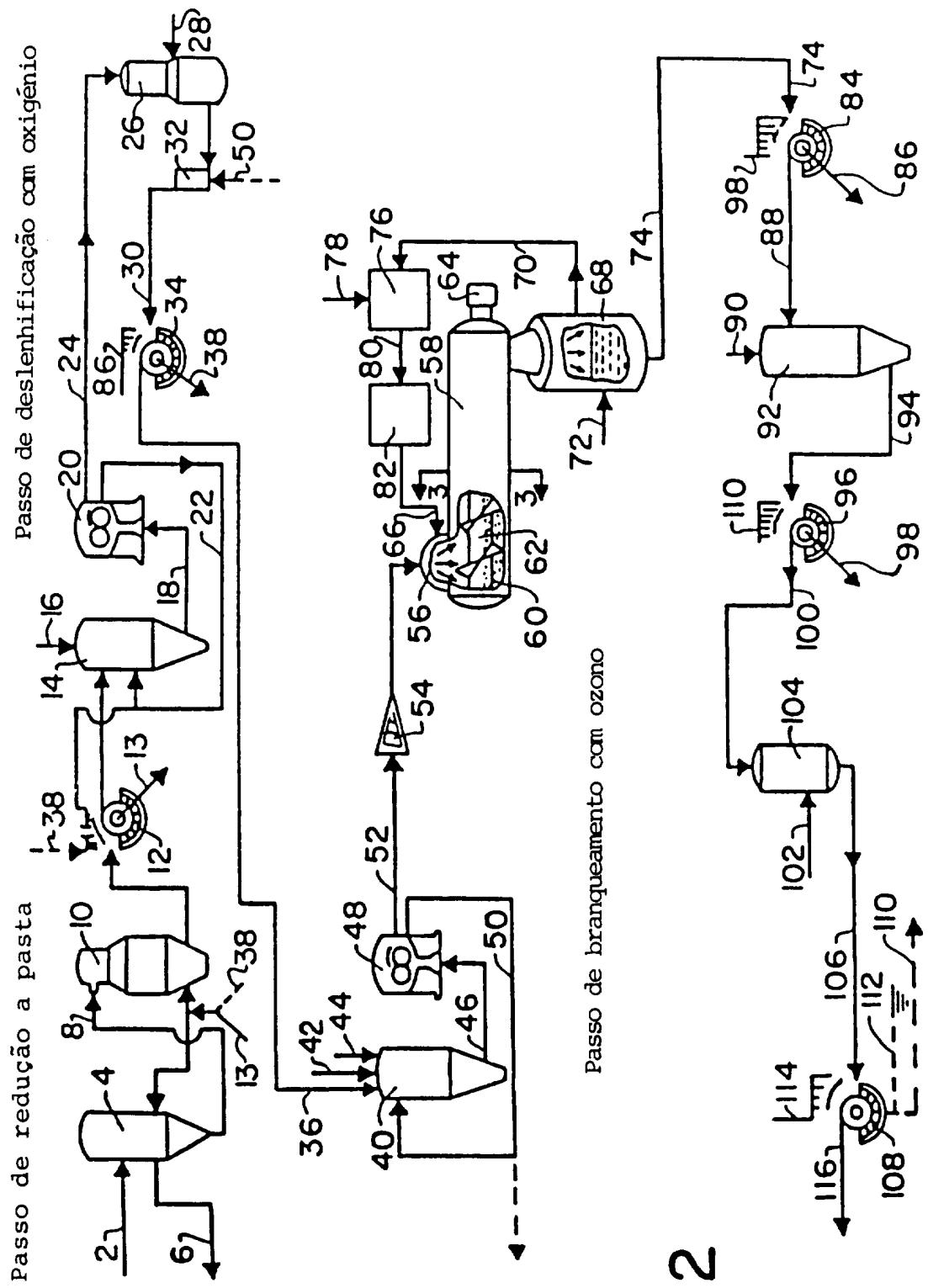


FIG. 2

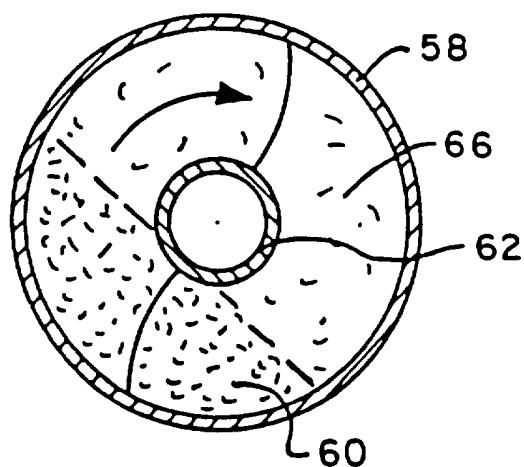


FIG. 3

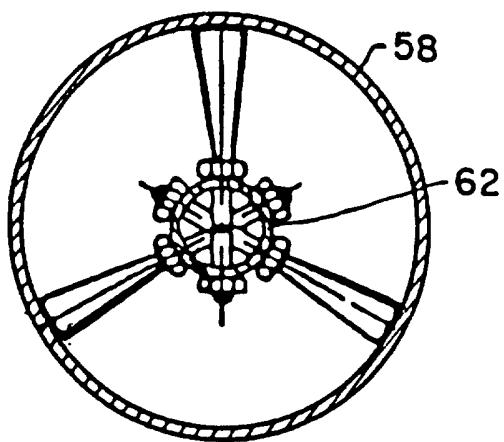


FIG. 3A

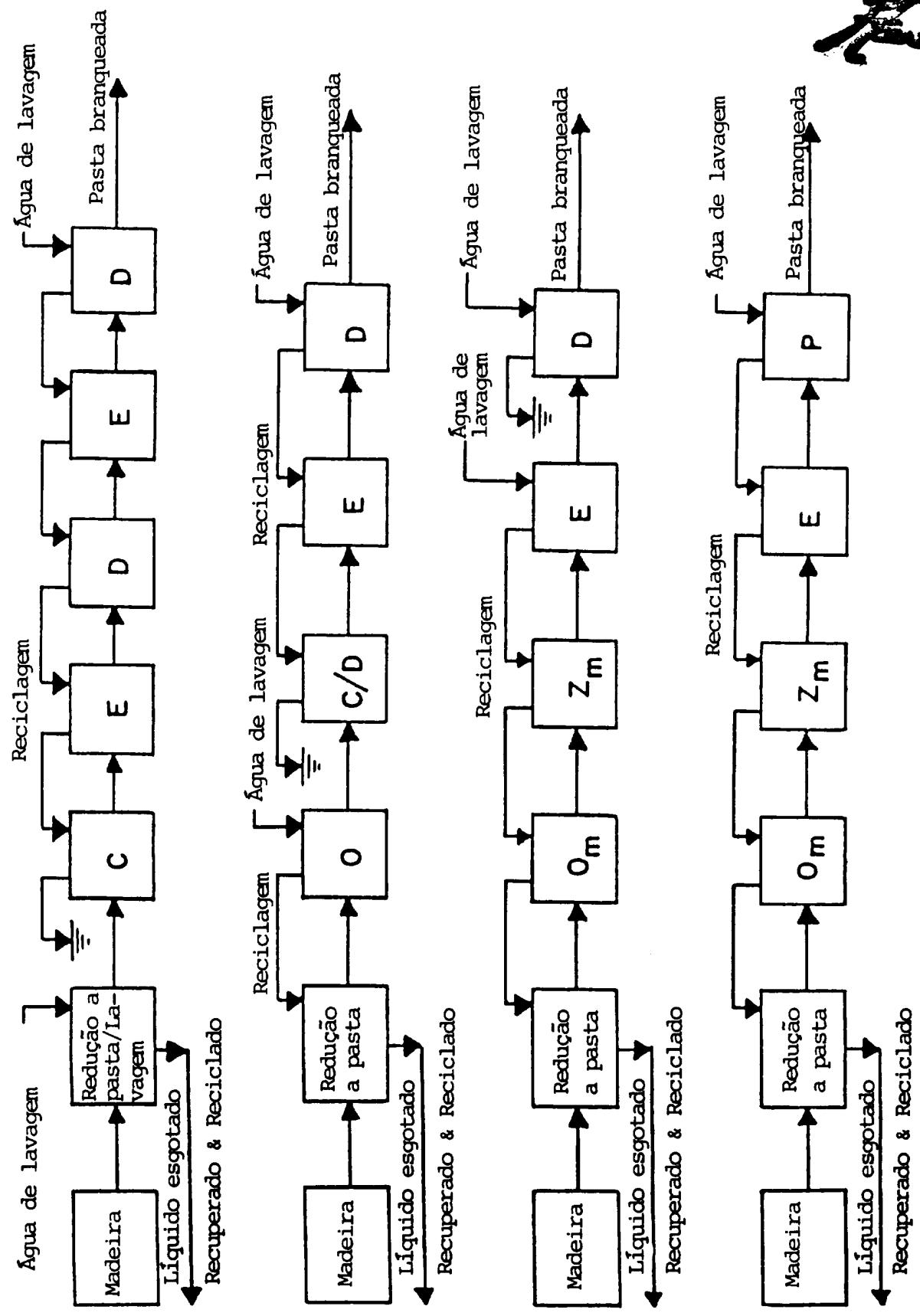


FIG. 4