

(11) *Número de Publicação:* **PT 856080 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
D21C009/10 A

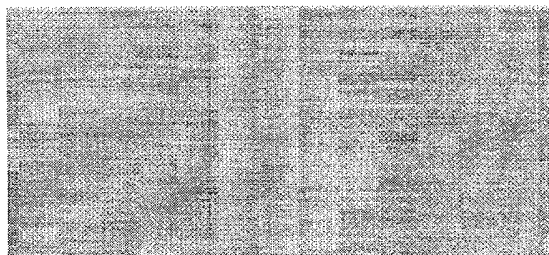
(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.10.18</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1995.10.20 FI 955007 1995.11.21 SE 9504147 1995.12.07 FI 955878</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1998.08.05</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.07.18</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> ANDRITZ-AHLSTROM OY LARS SONCKIN KAARI 12 02600 ESPOO FI</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> KAJ HENRICSON FI</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA RUA DO PATROCÍNIO, 94 1350 LISBOA PT</p>
---	--

(54) *Epígrafe:* TRATAMENTO ÁCIDO DA PASTA DE PAPEL A ALTA TEMPERATURA EM COMBINAÇÃO COM O BRANQUEAMENTO

(57) *Resumo:*

TRATAMENTO ÁCIDO DA PASTA DE PAPEL A ALTA TEMPERATURA EM
COMBINAÇÃO COM O BRANQUEAMENTO





DESCRIÇÃO

“TRATAMENTO ÁCIDO DA PASTA DE PAPEL A ALTA TEMPERATURA EM COMBINAÇÃO COM O BRANQUEAMENTO”

A presente invenção diz respeito a um método para tratar pasta de papel a um valor de pH entre 2 e 5 e a uma temperatura entre 75°C e 130°C em combinação com o branqueamento.

A pasta de papel obtida por via química tem sido produzida convenientemente fazendo digerir a pasta de papel em primeiro lugar, normalmente, com um licor de cozedura à base de sulfato ou sulfito, quer num processo de digestão contínuo quer descontínuo (por lotes), deslignificando e joeirando a pasta de papel antes de um processo de branqueamento. Na década de 80 o branqueamento ainda era feito vulgarmente utilizando o dióxido de cloro.

Na década de 90 foram desenvolvidos esforços para substituir o dióxido de cloro por oxigénio, ozono e/ou peróxido, porque factores de ordem ambiental obrigaram a indústria da pasta de papel a utilizar processos totalmente isentos de cloro ou pelo menos isentos do cloro elementar. No entanto, as operações em que se utiliza o dióxido de cloro continuam a ser vulgares em muitos países, possivelmente também tendo em conta o meio ambiente. Há inúmeras razões para isso. O preço do dióxido de cloro é bastante competitivo comparativamente com o preço de outros produtos químicos; por exemplo, presentemente o seu preço é apenas metade do preço do peróxido concorrente. Por outro lado, as propriedades de resistência e brilho da pasta de papel produzida pelo branqueamento com dióxido de cloro são boas; com efeito, são pelo menos da mesma



ordem de grandeza das conseguidas quando se utiliza peróxido para o mesmo consumo de produto químico (kg/adt).

Quando o branqueamento da pasta de papel se baseia na utilização de produtos químicos branqueadores, tais como o oxigênio, o peróxido ou o ozono, a remoção dos metais pesados constitui uma fase essencial do processo. Os metais nocivos são o manganês, o cobre e o ferro que catalisam reações que deterioram a qualidade da pasta de papel. Essas reações degradam os produtos químicos branqueadores, o que diminui a eficiência do branqueamento e aumenta o consumo de produtos químicos. Foi já sugerido que se fizesse a remoção dos metais mediante um tratamento prévio da pasta de papel, anterior ao passo crítico de branqueamento com um ácido, v.g. o ácido sulfúrico, o que faz com que os metais se separem das fibras e passem para a fase líquida da pasta de papel. Antes da própria fase de branqueamento, a pasta de papel é ainda lavada de modo a que o líquido da pasta de papel seja substituído por um líquido de limpeza.


O documento EP-A-511 695 descreve um processo para a deslignificação e para o branqueamento de pasta de papel que contém lignocelulose digerida quimicamente, em que a pasta de papel é tratada com um ácido, a valores de pH compreendidos entre cerca de 1 e cerca de 6, após o que se acrescenta um composto solúvel em água e um metal alcalino-terroso, a um valor de pH compreendido entre cerca de 1 e cerca de 7, antes de a pasta de papel ser tratada com um agente de branqueamento isento de cloro. Graças a este processo, os iões metálicos prejudiciais ao branqueamento subsequente são eficazmente removidos e o perfil dos metais alcalino-terrosos é reestabelecido antes de a pasta de papel ser branqueada num passo de branqueamento sem cloro. De acordo com este documento, executa-se preferencialmente um passo de lavagem entre o tratamento ácido e a adição de iões de metais alcalino-terrosos. Durante o tratamento ácido, a pasta de papel também pode ser submetida a um tratamento de branqueamento e/ou deslignificação. O



tratamento ácido deste processo é praticado a uma temperatura superior a cerca de 10°C e que vai até 95°C (mais preferencialmente entre 40°C e 80°C), durante um intervalo de tempo compreendido entre 1 minuto e 120 minutos (mais preferencialmente entre 10 minutos e 40 minutos). As temperaturas praticadas nos exemplos estão entre 50°C e 60°C.

O documento EP-A-622 491 diz respeito a um método para a preparação de pasta de papel que vai depois para um passo de branqueamento. Por uma ordem facultativa, submete-se a pasta de papel a um tratamento ácido a valores de pH inferiores a cerca de 5 (mais preferencialmente compreendidos entre 2 e 3) e trata-se com um agente complexante com a finalidade de libertar os iões dos metais de transição das suas posições na pasta de papel. A seguir ao tratamento ácido, acrescenta--se à pasta de papel um composto de magnésio e um composto de cálcio com o intuito de se reintroduzir uma quantidade óptima de iões magnésio e cálcio na pasta de papel. De acordo com o modo preferido, o tratamento ácido tem lugar na presença de um produto químico de deslignificação, por exemplo, ozono, um peróxido de um diácido, perácidos, dióxido de cloro e cloro. O tratamento ácido pode ser realizado a uma temperatura compreendida entre cerca de 10°C e cerca de 100°C (mais preferencialmente entre 40°C e 80°C, sendo de 50°C nos exemplos), durante um intervalo de tempo compreendido entre 1 minuto e 60 minutos (mais preferencialmente entre 10 minutos e 60 minutos). Nos exemplos, o passo de lavagem é praticado entre o tratamento ácido e o tratamento com o agente complexante.

O documento WO-A-94/12721 diz respeito a um processo para deslignificar e branquear pasta de papel que contém lignocelulose, sendo a pasta de papel deslignificada com um perácido ou com um seu sal, tratada com um agente complexante e subsequentemente branqueada com um agente branqueador isento de cloro. De forma



conveniente, a deslignificação com um perácido ou com os seus sais tem lugar a valores de pH superiores a cerca de 2,5 e que vão até 12, de preferência entre 3 e 10 e mais preferencialmente entre 5 e 7,5. A deslignificação deve ser praticada a uma temperatura compreendida entre cerca de 10°C e cerca de 140°C e mais preferencialmente entre 50°C e 80°C durante um intervalo de tempo compreendido entre cerca de 1 minuto e 90 minutos e mais preferencialmente entre 30 minutos e 150 minutos. Os exemplos deste documento explicitam que a seguir a cada fase de tratamento a pasta de papel foi lavada com água.

Nos tratamentos ácidos que são praticados para a remoção de metais, a temperatura não é normalmente de importância significativa. A particularidade mais essencial é o facto de o valor do pH da pasta de papel ser tão baixo (normalmente entre 1,5-2) que os metais se separam das fibras. Em laboratório, o tratamento é geralmente feito à temperatura ambiente. Na indústria da pasta de papel a remoção dos metais efectua-se tipicamente a uma temperatura compreendida entre 80°C e 65°C, que é a temperatura normalmente existente na fase de tratamento ácido, devido à água em circulação. Se por algum motivo for desejável, na indústria da pasta de papel, efectuar o tratamento ácido a uma temperatura mais elevada, então a fase acídica terá de ser aquecida separadamente por meio de vapor ou por um método correspondente. Como é natural, isto tem sido evitado por se presumir que poderiam ser prejudicadas as propriedades de resistência da pasta de papel. Com base no estado do conhecimento tecnológico, não há nenhum motivo para se trabalhar com fases ácidas quentes.

Recentemente descobriu-se que as pastas de papel do processo do sulfato contêm quantidades significativas de grupos ácido 4-desoxi- β -L-treo-hexa-4-eno-piranosil-urónico (grupos ácido hexenurónico) ligados ao xilano. Além disso, também se verificou (pedido de



patente de invenção WO-A-96/12063) que a remoção dos grupos ácido hexenurónico para fora da pasta de papel pode fazer baixar notavelmente o seu número K. Estes ácidos são removidos ajustando o valor do pH da pasta de papel para o intervalo entre 2 e 5 e de preferência entre 2,5 e 4 e ajustando a temperatura da pasta de papel de preferência para o intervalo entre 90°C e 110°C e permitindo que a pasta de papel fique sujeita a estas condições durante um determinado período, sendo a pasta de papel lavada subsequentemente de acordo com os pedidos de patentes de invenção referidos antes. Graças a este processo de remoção dos ácidos hexenurónicos, consegue-se uma redução significativa no consumo de produtos químicos branqueadores que reagem electrofilicamente, tais como ozono, perácidos e dióxido de cloro, uma vez que reagem com esses grupos ácidos.

Quando o tratamento ácido referido é utilizado em combinação com o branqueamento com peróxido, verifica-se que há uma diminuição da reversão do brilho da pasta de papel. Conforme se disse antes, até ao momento presente os tratamentos ácidos a temperaturas elevadas haviam sido deliberadamente evitados porque se presumia que tinham um efeito negativo sobre as propriedades de resistência da pasta de papel.

Constitui um objecto da presente invenção proporcionar um método para realizar o tratamento ácido a uma temperatura elevada e de tal modo as propriedades de resistência da pasta de papel não se deteriorem durante o tratamento.

As particularidades características do método da invenção estão descritas nas reivindicações anexas. A presente invenção proporciona um método para tratar pasta de papel em combinação com o branqueamento de pasta de papel, o qual compreende os seguintes passos (a) e (b):

- a) fazer digerir a pasta de papel em primeiro lugar e se necessário deslignificar com oxigénio a pasta de papel



digerida com a finalidade de se fazer baixar o seu número K para um valor inferior a 24 e de preferência inferior a 14, após o que se segue

b) uma combinação dos tratamentos seguintes:

b') tratar a pasta de papel com um ácido, pelo menos numa torre de ácido a um valor de pH entre 2 e 5 e a uma temperatura entre 75°C e 130°C para se fazer baixar em 2-9 unidades o número K,

b'') tratar a pasta de papel com um ou vários produtos químicos branqueadores, pelo menos numa torre de branqueamento,

após o que a ordem dos tratamentos (b') e (b'') pode ser invertida e não se efectua nenhuma lavagem intermédia entre o(s) referido(s) tratamento(s) ácido(s) e o(s) referido(s) tratamento(s) de branqueamento,

em que o tempo de retenção t (em minutos), para se evitar que as propriedades de resistência da pasta de papel sejam deterioradas no(s) tratamento(s) ácido(s) do passo (b'), está compreendido entre 30 e 300 minutos e em que a temperatura T (°C) do(s) tratamento(s) ácido(s) é tal que $T_{\min} < T < T_{\max}$, sendo

$$T_{\min} = \frac{10517}{24 + \ln(2t)} - 273$$

e

$$T_{\max} = T_{\min} + 23^{\circ}\text{C},$$

e em que o regime com que se alimenta a(s) torre(s) ácida(s) com pasta de papel e/ou com que a pasta de papel é descarregada dessa(s) torre(s) é regulado de modo a que sejam mantidas propriedades de escoamento homogéneo na(s) torre(s) para que se tenha um tempo de retenção praticamente constante nessa(s) torre(s).

De acordo com o método da presente invenção, o valor do pH da pasta de papel, que foi deslignificada durante a digestão e possivelmente depois disso deslignificada pelo oxigénio e que possui um



índice K inferior a 24 e de preferência inferior a 14, é ajustado para um intervalo ligeiramente ácido (2-5), de preferência entre 2,5 e 4. A temperatura da pasta de papel é elevada para um valor entre 75°C e 130°C e de preferência entre 90°C e 110°C. Depois, o índice K da pasta de papel é reduzido entre 2 e 9 unidades e de preferência entre 3 e 6 unidades. Para se conseguir isto é necessário um tempo de retenção entre 30 e 300 minutos e de preferência entre 45 e 150 minutos. O tratamento ácido pode ser efectuado à pressão atmosférica ou segundo um processo pressurizado, consoante as condições. Considera-se preferível uma pressão entre 0,1 e 1 MPa. Desta forma são degradados pelo menos 30% e de preferência 50% dos grupos ácido hexenurónico existentes na pasta de papel.

Uma das ideias centrais da presente invenção é que o tratamento ácido seja efectuado minimizando a temperatura de tratamento e/ou o período de tratamento da pasta de papel, com a finalidade de se otimizar as propriedades de resistência da pasta de papel. Descobriu-se que se obtém uma diminuição adequada do número K e uma remoção conveniente dos grupos ácido hexenurónico quando a temperatura de tratamento é pelo menos T_{\min} (°C).

$$T_{\min} = \frac{10517}{24 + \ln(2t)} - 273$$

t = tempo de retenção (minutos).

Esta equação está representada graficamente na figura 1.

A degradação dos grupos ácido hexenurónico obedece a uma cinética de reacção de primeira ordem. Sabe-se que a dependência entre a constante de afinidade k e a temperatura T (K) é dada por $k = A e^{-E/RT}$ (equação de Arrhenius) em que A é uma constante que depende da reacção, E traduz a energia de activação e R é a constante dos gases. Por outro lado, sabe-se que o tempo de reacção para a reacção de primeira ordem é dado por $t = (1/k) \ln(c_0/c)$, em que c indica o teor em grupos ácido hexenurónico e c_0 indica o teor



inicial. Utilizando a equação de Arrhenius e a equação $t = (1/k) \ln(c_0/c)$ e tendo em conta os resultados de experiências, obtém-se a expressão supra-mencionada para o valor de T_{\min} . Além disso, descobriu-se agora que para evitar a deterioração das propriedades de resistência da pasta de papel, a temperatura máxima aplicável no tratamento $T_{\max}^{\circ}\text{C}$ é dada por

$$T_{\max} = \frac{10517}{24 + \ln(2t)} - 250.$$

Por outro lado, pode-se afirmar que

$$T_{\max} = T_{\min} + 23^{\circ}\text{C}.$$

De acordo com a invenção, produz-se pasta de papel de elevada qualidade ajustando a temperatura do tratamento ácido para um valor no intervalo entre T_{\min} - T_{\max} , estando o tempo de retenção compreendido entre 30 e 300 minutos. Na figura 1 a curva inferior ilustra o andamento de T_{\min} e a superior o de T_{\max} . As condições favoráveis de tratamento ficam situadas na área entre as duas curvas. As condições típicas de exploração são as traduzidas pelos pontos A (90°C , 180 minutos), B (95°C , 120 minutos) e C (100°C , 70 minutos).

Com a finalidade de se conservar as propriedades de resistência da pasta de papel e de se obter uma pasta de papel homogénea por tratamento ácido, é essencial que o fluxo de pasta de papel através da torre ácida seja suave e que não fiquem parcelas relevantes de pasta de papel na torre, por exemplo, devido à formação de canais na pasta durante um período superior ou inferior ao tempo de retenção predeterminado. Isto pode ser evitado utilizando dispositivos de regulação da alimentação e da descarga da pasta de papel numa torre de fluxo ascendente e utilizando dispositivos para regular a altura da pasta de papel numa torre de fluxo descendente. Os alimentadores têm de ser capazes de distribuir a pasta de papel uniformemente por toda a área transversal da torre de pasta de papel. A optimização das condições de tratamento pode ser facilitada utilizando duas ou mais torres ácidas consecutivas, o que faz com que seja possível actuar sobre os parâmetros de tratamento, por exemplo, regulando a



temperatura ou o valor do pH ou acrescentado produtos químicos que sejam vantajosos para o tratamento, v.g., agentes quelantes para remoção dos metais para fora da pasta de papel, ou então simplesmente remexendo a pasta de papel.

Graças à presente invenção é possível produzir pasta de papel facilmente branqueável, sendo a pasta produzida pelo método do sulfato ou por um método alcalino equivalente que transporte grupos ácido hexenurónico para dentro da pasta de papel. Constitui uma característica da pasta de papel produzida de acordo com a invenção o facto de conter, quando muito, uma pequena quantidade de grupos ácido hexenurónico e o facto de os grupos ácido hexenurónico serem removidos de uma forma controlada, de tal modo que as propriedades de resistência da pasta de papel não são prejudicadas. A pasta de papel produzida pode ser facilmente branqueada sem cloro (ECF) ou sem derivados do cloro (TCF), ou mesmo utilizando apenas oxigénio gasoso e/ou peróxido. Uma vantagem conferida pela decomposição dos grupos ácido hexenurónico é o facto de o consumo de produtos químicos branqueadores ser bastante reduzido.

Outra ideia central da invenção é a combinação do tratamento descrito *supra* com uma fase de branqueamento ácida, por exemplo, uma fase com dióxido de cloro, uma fase com ozono, uma fase com cloro ou uma fase com um peróxido ácido (a qual tem lugar normalmente com um perácido). As experiências realizadas revelaram, surpreendentemente, que os produtos de decomposição dos ácidos hexenurónicos não têm de ser eliminados da pasta de papel antes do posterior tratamento de branqueamento, podendo o tratamento de branqueamento ser executado numa torre subsequente de tratamento, sem que tenha sido feita uma lavagem intermédia. Assim sendo, comparativamente com os processos descritos em anteriores pedidos de patentes de invenção, a indústria da pasta de papel pode laborar com investimentos notavelmente menores em maquinaria de lavagem,



uma vez que a maquinaria de lavagem a seguir ao tratamento ácido pode ser toda suprimida.

O método da presente invenção pode ser aplicado vantajosamente em combinação com as sequências de tratamento posteriores, totais ou parciais (dito por outras palavras, a sequência também pode compreender outras fases de tratamento para além das mencionadas nos exemplos seguintes):

uma fase ácida combinada em primeiro lugar com um branqueamento com dióxido de cloro:

digestão - O-AD-ZD

digestão - O-AD_N-D

digestão - O-AD-D

digestão - O-ADQ-O_p-D

digestão - O-ADQ-O_p-ZD

digestão - O-ADQ-P

digestão - O-AD-O_p-D

digestão - O-AD-O_p-ZD

digestão - O-AD-P, em que a fase AD pode ser executada pela ordem DA e a fase ADQ pela ordem AQD, DAQ, DQA, QDA ou QAD,

ou uma fase ácida combinada com um branqueamento com peróxido ácido:

digestão - O-AP_aQ-O_p-D

digestão - O-AP_aQ-O_p-ZD

digestão - O-AP_aQ-P

digestão - O-AP_aQ-O_p-ZD

digestão - O-P_aA-ZD

digestão - O-AP_a-D

digestão - O-P_aA-D

digestão - O-P_aAQ-P

digestão - O-AP_aQ-P

digestão - O-A-P_aQ-P



em que a fase AP_aQ pode ser executada pela ordem AQP_a, QAP_a, QP_aA, P_aAQ ou P_aQA.

Se a digestão tiver feito baixar o número K suficientemente, a fase O pode ser eliminada, obtendo-se a sequência:

digestão - AD-ZD
digestão - AD_N-D
digestão - AD-D
digestão - ADQ-O_p-D
digestão - ADQ-O_p-ZD
digestão - ADQ-P
digestão - AD-O_p-D
digestão - AD-O_p-ZD
digestão - AD-P
digestão - AP_aQ-O_p-D
digestão - AP_aQ-O_p-ZD
digestão - AP_aQ-P
digestão - AP_aQ-O_p-ZD
digestão - P_aA-ZD
digestão - AP_a-D
digestão - P_aA-D
digestão - P_aAQ-P
digestão - AP_aQ-P
digestão - A-P_aQ-P.

As mesmas alternativas, já anteriormente apresentadas, também são aplicáveis às sequências aqui indicadas, isto é, é possível executar por uma ordem diferente quer a fase ADQ quer a fase AP_aQ.

Uma fase ácida combinada com o branqueamento com peróxido:

digestão - O-Q-AP
digestão - O-Q-PA

ou uma fase ácida combinada com o branqueamento com um peróxido ácido:



digestão - O-Q-AP_a

digestão - O-Q-P_aA.

Se a digestão tiver feito baixar suficientemente o número K da pasta de papel, a fase O pode ser eliminada, daí resultando as sequências seguintes:

digestão - Q-AP

digestão - Q-PA

digestão - Q-AP_a

digestão - Q-P_aA.

Em todas as sequências anteriores foram utilizadas as abreviaturas seguintes:

A = um tratamento ácido a uma temperatura elevada de acordo com a presente invenção,

O = tratamento com oxigénio,

O_p = um tratamento com oxigénio, reforçado com peróxido,

D = um tratamento com dióxido de cloro em que DA significa duas torres D e A consecutivas, sem uma lavagem intermédia. Isto também podia ser indicado por D/A. De igual modo, as abreviaturas AD, AP, PA, AZ, ZA, AP_a, P_aA, ZQ e AQ indicam a situação correspondente,

D_N = tratamento com dióxido de cloro com neutralização,

P = tratamento com peróxido,

P_a = fase do peróxido ácido normalmente executada com um perácido,

P_n = diversas fases consecutivas de tratamento com peróxido,

E = fase alcalina,

Z = tratamento com ozono,

Q = tratamento com um agente quelante

“-” = lavagem entre fases.

Em todas as sequências anteriores se pode utilizar fases/passos de branqueamento sob pressão ou à pressão atmosférica. Além disso, as fases/passos de branqueamento podem ter lugar a uma temperatura superior ou inferior a 100°C, dependendo disso da fase/passo em



questão. As fases com oxigênio (O) e com peróxido (P) também podem ser executadas como processo de um só passo ou de vários passos, conforme já anteriormente descrito em pedidos de patentes de invenção anteriores. Dito de forma concisa, é possível afirmar que o método e o equipamento descritos nos nossos pedidos de patentes de invenção FI-A-892243, FI-A-924805, FI-A-925159, FI-A-925558, FI-A-930954, FI-A-934036, FI-A-934056, FI-A-935784, FI-A-941229, FI-A-942341, FI-A-943001, FI-A-944144, FI-A-944348, FI-A-945139, FI-A-950200, SE-A-9500573, FI-A-950749, FI-A-950785, FI-A-951196, SE-A-9502078, FI-A-953343, FI-A-953064, FI-A-953074 e FI-A-953305 e nas patentes de invenção já concedidas, com base nestes pedidos supramencionados, podem ser utilizados na prática da presente invenção.

É característica da presente invenção o facto de o tratamento ácido descrito *supra* ser executado preferencialmente após a deslignificação com oxigênio. No entanto, não é necessária uma fase de deslignificação com oxigênio se o número K da pasta de papel tiver sido suficientemente reduzido aquando da digestão, isto é, para um número inferior a 24 e de preferência inferior a 14. Em vez da fase de deslignificação com oxigênio ou em complemento dessa fase, o tratamento adicional da pasta de papel também pode ser uma outra fase de deslignificação ou de branqueamento pela qual sejam alcançados os números K supramencionados. Uma fase deste tipo pode ser, por exemplo, uma fase com cloro, uma fase com ozono ou uma segunda fase de tratamento com oxigênio.

A finalidade do agente quelante é a de separar da pasta de papel os metais prejudiciais, tais como o manganês. As fases AQ e ZQ são executadas preferencialmente num sistema de duas torres. No entanto, convém esclarecer que o tratamento ácido, de acordo com a invenção, também remove eficientemente os metais prejudiciais, pelo que não é normalmente necessária a utilização de um agente quelante. Assim, a fase Q pode ser omitida na combinação AQ, ZQ, etc., ou o método descrito no pedido de patente de invenção norte-



-americana nº 566 665, com o título "Alkaline treatment for metal ion removal during pulp bleaching", depositado a 4 de Dezembro de 1995, pode ser utilizado para substituir a fase Q ou pode ser utilizado como fase Q. Todavia, a utilização de um agente quelante, antes de uma fase de branqueamento combinada com uma fase ácida, é frequentemente vantajosa para se conseguir um perfil adequado de metais na pasta de papel antes do branqueamento.

Para o ajustamento do valor do pH da suspensão de pasta de papel é possível utilizar diversos ácidos inorgânicos, por exemplo, ácidos minerais, tais como o ácido sulfúrico, o ácido nítrico e o ácido clorídrico, e também ácidos orgânicos, tais como o ácido formílico e/ou o ácido etílico.

No caso de se combinar um tratamento ácido com o tratamento com peróxido (AP) na mesma fase de tratamento, a utilização do peróxido residual pode causar um problema. Esta fase de branqueamento é efectuada preferencialmente prevendo uma prensa no processo que antecede a torre de tratamento ácido, de preferência uma prensa de lavagem, onde o valor do pH da pasta de papel é reduzido para o intervalo entre 3 e 5 e a consistência da pasta do papel é aumentada para o intervalo entre 20% e 40%. Assim, o tratamento ácido é efectuado com uma pasta de papel de elevada consistência. Para o passo com peróxido, a seguir ao tratamento ácido, dilui-se a pasta de papel até a sua consistência ficar compreendida entre 10% e 20%, utilizando para tal o filtrado que contém peróxido que provém do filtro a seguir à torre do peróxido. Deste modo, pode ser utilizado o peróxido residual, apesar de não haver, de acordo com a invenção, nenhuma lavagem intermédia entre a torre ácida e a torre do peróxido.

O método e o equipamento da presente invenção são descritos mais minuciosamente por meio do exemplo subsequente, tomando como referência as figuras dos desenhos anexos em que:



a figura 1 ilustra graficamente as condições óptimas para levar à prática a invenção descrita *supra*;

a figura 2 ilustra uma variante preferencial do equipamento utilizado para a prática do método da invenção;

a figura 3 ilustra uma segunda variante preferida do equipamento utilizado para a prática do método da invenção;

a figura 4 ilustra uma terceira variante preferida do equipamento utilizado para a prática do método da invenção;

a figura 5 ilustra uma quarta variante preferida do equipamento utilizado para a prática do método da invenção;

a figura 6 ilustra uma quinta variante preferida do equipamento utilizado para a prática do método da invenção; e

a figura 7 ilustra uma sexta variante preferida do equipamento utilizado para a prática do método da invenção.

A figura 2 ilustra uma forma de execução de uma variante preferida do tratamento ácido. Transfere-se a pasta de papel por meio de uma bomba 12 de alta consistência, passando-a de uma fase de tratamento prévio 10 para uma torre ácida 18. A consistência da pasta de papel está entre 6% e 25% e de preferência entre 8% e 18%. A fase de tratamento prévio pode ser uma lavagem a seguir à digestão ou pode ser, o que é mais vulgar, uma fase de deslignificação com oxigénio ou uma fase de lavagem subsequente.

Antes da torre, acrescenta-se ácido à pasta de papel para se ajustar o pH da pasta de papel para um valor entre 2 e 5. O ácido e possivelmente outras substâncias químicas, pode ser acrescentado directamente à bomba 12, pode ser injectado numa conduta 16 entre a bomba 12 e a torre ou numa misturadora 14 prevista para esse fim.

Para se elevar a temperatura até ao valor desejado injecta-se vapor na pasta de papel. O vapor pode ser injectado numa misturadora de vapor (não ilustrada) antes da bomba 12 ou pode ser misturado na conduta 16 a seguir à bomba 12 ou na misturadora particular 14. Em alternativa, é possível aquecer a pasta de papel indirectamente na



conduta 16. A extremidade de carga da torre também pode ser equipada com superfícies 22 de transferência de calor para aquecer a pasta de papel à temperatura pretendida.

De acordo com a invenção, o caudal de pasta de papel para a torre deve ser tão uniforme quanto possível, utilizando-se para isso um distribuidor 20 ou uma espátula mecânica. Há um distribuidor deste tipo que foi descrito, por exemplo, no documento US-A-4 964 950 e o documento FI-A-924805 descreve a sua utilização para o fim citado. De forma correspondente, a parte de cima da torre foi equipada com um descarregador 24 ou com uma espátula mecânica de descarga. O descarregador de topo pode estar dotado de um dispositivo de separação de gases, conforme descrito nos pedidos de patentes de invenção WO-A-90/13344 e WO-A-93/01875 por A. AHLSTROM CORPORATION. A pasta de papel vai sair pela conduta 28 para tratamento subsequente.

Se a torre ácida estiver munida de um sistema para regular a alimentação e/ou a descarga de pasta de papel, o tempo de retenção do volume global de pasta de papel que sai da torre é constante e não há formação de canais dentro da torre. A formação de canais iria originar tempos de retenção diferentes para diferentes parcelas da pasta de papel e conseqüentemente haveria uma parte da pasta de papel que iria permanecer dentro da torre durante um período muito longo ou muito curto. Um período longo a alta temperatura iria deteriorar a qualidade da pasta de papel. Os efeitos favoráveis transmitidos à pasta de papel pelo tratamento ácido não são todos conseguidos na sua plenitude se o período de tratamento for inadequado. É possível produzir pasta de papel homogênea utilizando a configuração de acordo com a presente invenção.

A figura 3 ilustra outro equipamento para levar à prática o tratamento ácido. Segundo esta variante, a pasta de papel também é



bombeada de uma fase 110 de tratamento prévio por meio de uma bomba 112 de elevada consistência. O ácido é acrescentado pela mesma forma descrita a propósito da figura 1. A pasta de papel também é aquecida conforme se disse antes. Uma particularidade essencial desta variante é o facto de a pasta de papel ser bombeada pelo tubo 116 até à parte de cima de uma torre ácida 118 donde flui através de um distribuidor 120 para a torre e daí para baixo até ao fundo da torre. O distribuidor existente na parte de cima uniformiza as diferenças de temperatura na pasta de papel, no caso de se ter injectado vapor na pasta de papel.

Na torre há uma superfície de pasta de papel 126 cuja altura pode ser regulada. Desta forma, o tempo de retenção da pasta de papel dentro da torre pode ser regulado de modo a que seja praticamente constante para a pasta de papel que flui dentro da torre. A pasta de papel é descarregada da torre por meio de uma espátula mecânica 130 e por um tubo de descarga vertical 124 e é novamente bombeada por uma bomba 128 para tratamento subsequente.

A figura 4 ilustra uma variante que combina os tipos de torres ilustradas nas figuras 2 e 3. Assim, o tratamento ácido é feito em dois passos. A alimentação de pasta de papel faz-se a partir de uma fase 210 que antecede o tratamento ácido, por acção de uma bomba 212 de elevada consistência montada na conduta 216 e vai passar através de um distribuidor 20 até chegar a uma primeira torre ácida 218. É possível misturar o ácido com a pasta de papel, conforme descrito a propósito da figura 1. O aquecimento da pasta de papel também pode ser feito de uma forma idêntica à ilustrada na figura 1.

A pasta de papel é transferida por acção da pressão gerada pela primeira torre ácida 218, ou realmente pela bomba de carga 212, para um distribuidor 230 montado na parte de cima da segunda torre ácida 232. Assim, não é necessária a bombagem entre as torres. Na torre 232 a pasta de papel flui em sentido descendente, tal como sucede na variante de torre ilustrada na figura 3. A retenção da



pasta de papel na torre ácida 232 é controlada regulando a altura 234 da pasta de papel. A pasta de papel é descarregada da torre por meio de uma espátula mecânica 236 e por um tubo de descarga vertical 238 e é transferida por uma bomba 240 para um andar de tratamento subsequente.

Uma vantagem proporcionada por um tratamento ácido em dois passos é o facto de ainda haver entre as torres uma possibilidade para se realizar o ajustamento fino dos parâmetros de tratamento, tais como pH, temperatura ou outros factores, para os otimizar. Uma alternativa consiste em injectar na conduta 228 um agente formador de complexo que aglutine os metais nocivos e que simultaneamente faça aumentar o valor do pH. Por este motivo prevê-se a instalação de uma misturadora 222 na conduta. Em alternativa, o dispositivo 224 de descarga da pasta de papel pode ser concebido de modo a ser capaz de misturar produtos químicos e/ou poder aumentar a pressão.

Conforme se pode inferir daquilo que se disse antes, uma particularidade característica da presente invenção é o facto de o tratamento ácido poder ser realizado como um processo de dois passos ou de vários passos em torres sucessivas, permitindo assim otimizar os parâmetros do tratamento ácido. É possível realizar diversos ajustamentos entre passos, por exemplo, é possível manter o valor do pH dentro de um intervalo óptimo.

A figura 5 ilustra uma configuração do processo de acordo com uma variante preferida da invenção. A figura 5 ilustra uma forma de realização da sequência de branqueamento ADQ, embora se possa utilizar também uma configuração de torre de tipo semelhante na fase AD, caso em que o passo A é realizado numa variante de duas torres, conforme ilustrado na figura 4. No entanto, a figura 5 mostra que a bomba está montada a seguir a uma lavadora 310 que pode ser uma lavadora de armazenagem de tipo 'Brown', uma lavadora montada a seguir a um processo de deslignificação com oxigénio ou uma lavadora montada a seguir a qualquer outro andar de tratamento. É



conveniente ter presente que a fase de tratamento de acordo com a invenção não tem de ser precedida por uma lavadora, mas o dispositivo que a antecede pode ser, por exemplo, uma torre de armazenagem ou qualquer outro tipo de torre. No entanto, na variante ilustrada, a pasta de papel é bombeada por uma bomba 312 de alta consistência que a envia para uma misturadora 314 onde é misturado ácido dentro da bomba, com a finalidade de se ajustar o valor do pH para o intervalo solicitado pelo tratamento ácido anteriormente descrito. O ácido e muitos outros produtos químicos podem ser misturados directamente com uma bomba de tipo 'MC'. A pasta de papel é encaminhada desde a misturadora até um distribuidor 316 que garante que a pasta de papel é uniformemente distribuída por toda a área transversal da torre ácida 318 que por sua vez garante que a coluna de pasta de papel irá subir regularmente, minimizando o risco de formação de canais. Regula-se a temperatura da pasta de papel quer injectando-lhe vapor, quando necessário na misturadora 314, quer no tubo subsequente, ou então, aumentando a temperatura da pasta de papel indirectamente, aquando da sua passagem pelo tubo ou na própria torre 138. A torre 318 foi dimensionada de acordo com o tempo de retenção necessário para o tratamento ácido. A parte de cima da torre 318 está equipada com um descarregador de topo 320 pelo qual a pasta de papel é preferencialmente descarregada para uma misturadora 322 onde se mistura com essa pasta de papel o dióxido de cloro e outros produtos químicos necessários.

A função da misturadora também pode ser desempenhada pela descarregadora de topo 320 que elimina a necessidade de haver uma misturadora autónoma. A pasta de papel é transferida da misturadora para uma torre D com o número 324, quer através de um tubo de carga, tal como ilustrado, quer através de vários tubos de carga, mediante a aplicação do distribuidor 316 ilustrado a propósito da torre 318. Conforme se disse a propósito da torre 318, a pasta de papel é descarregada da torre 324 por meio de um descarregador de



topo 326 onde é possível misturar com a pasta de papel o agente quelante necessário para o passo subsequente ou onde é possível separar os gases da pasta de papel. Se for desejável utilizar uma misturadora autónoma 328, então esta pode ser instalada antes da torre Q com o número 330 e a sua descarga pode ser efectuada conforme já descrito.

A figura 6 ilustra uma configuração de processo de acordo com outra variante preferida da invenção. A figura ilustra um equipamento, de forma diagramática, por exemplo, para uma fase AP_aQ , na qual o passo do peróxido ácido, isto é, o passo P_a , é executado em duas torres. Conforme se disse antes, a pasta de papel é bombeada por meio de uma bomba 342 de alta consistência, passando de um equipamento anterior 340 para uma misturadora 344 onde é misturado com essa pasta de papel o ácido e também o vapor de água, se desejado. A pasta de papel prossegue preferencialmente através de um equipamento 346 de distribuição de carga e vai para uma torre A e a partir dessa torre a pasta de papel é removida através de um descarregador de topo 350, passando para uma misturadora 352 onde os produtos químicos necessários à fase do peróxido ácido são misturados com a pasta de papel, e se for desejável pressurizar este andar, mistura-se também oxigénio com a pasta de papel para se criar a pressão necessária no reactor 354. O gás residual é separado da pasta de papel no descarregador 356 montado na parte de cima do reactor 354 e depois disso a pasta de papel é transferida para uma misturadora 358 onde são misturados mais produtos químicos com a pasta de papel para se efectuar o segundo passo do peróxido ácido numa torre 360. A alimentação das torres 354 e 360 e também a alimentação de uma torre subsequente 366 podem ser realizadas preferencialmente e se desejado através de um equipamento de distribuição de carga que evitará que o fluxo de pasta de papel se faça com formação de canais na torre. A partir da segunda torre 360 de peróxido, a pasta de papel é descarregada através de um descarregador de topo 362, passando para uma misturadora 364 subsequente onde são misturados com a pasta



de papel os agentes quelantes e também outros produtos químicos, eventualmente necessários no andar Q.

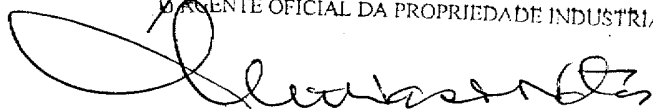
Faz-se observar que o passo com peróxido ácido também poderia ter lugar numa torre, por exemplo, pela forma descrita a propósito da figura 5, caso em que a torre D poderia ser utilizada como uma torre P_a. A dose de peróxido na fase ácida é da ordem de 1-30 kg/ADMT e de preferência é de 5-20 kg/ADMT.

A figura 7 ilustra uma variante preferida de uma configuração do processo de acordo com a invenção. A figura 7 ilustra uma forma preferida de se realizar uma fase de branqueamento AP, pelo que se utiliza o peróxido residual. A pasta de papel provém de uma torre 410 onde foi tratada com um agente formador de complexos para se lhe remover os metais nocivos e para se obter um perfil favorável de metais na pasta de papel. Junta-se o ácido à pasta de papel numa misturadora 412, numa lavadora 414 ou numa bomba 416, com a finalidade de se ajustar o valor do pH do tratamento ácido de acordo com a invenção. Na prensa 414, que é preferencialmente uma prensa de lavagem, a consistência da pasta de papel é aumentada para um valor entre 20% e 40%. A pasta de papel é encaminhada por uma bomba 416 para um distribuidor 418 que garante que a pasta de papel vai ser uniformemente distribuída por toda a área transversal 420 da torre ácida, pelo que a coluna de pasta de papel sobe regularmente, minimizando o risco de formação de canais. Ajusta-se a temperatura da pasta de papel para um valor adequado, quer por injeção de vapor de água na pasta de papel no tubo de transporte quer aumentando a temperatura indirectamente, aquando da passagem pelo tubo de transporte ou na própria torre 420. A torre foi dimensionada para o tempo de retenção necessário ao tratamento ácido. A parte de cima da torre 420 está equipada com um separador de topo 422 com o qual a pasta de papel é descarregada preferencialmente para uma misturadora 424 que serve para misturar peróxido e, se necessário, outros produtos químicos, tais como

compostos alcalinos, com a pasta de papel, para lhe aumentar o valor do pH para o passo do peróxido. O peróxido e outros produtos químicos possivelmente necessários também podem ser acrescentados no descarregador de topo 422, pelo que não é necessária uma misturadora autónoma para este fim.

A pasta de papel é encaminhada da misturadora 424 para uma torre P com o número 426, quer pelo processo descrito, através de um tubo de carga, quer através de vários tubos de carga, mediante a aplicação do distribuidor 418 descrito a propósito da torre 420. A pasta de papel é descarregada da torre 426 pela descarregadora de topo 428, indo passar por um filtro 430 de uma forma correspondente à descrita a propósito da torre 420. O filtrado que contém peróxido, obtido a partir deste filtro, é utilizado na diluição da pasta de papel, até esta ficar com uma consistência entre 10% e 20% na torre P com o número 426, sendo o filtrado adicionado à pasta de papel numa misturadora 424 do tubo de carga 434. Deste modo, é possível utilizar o peróxido residual, obtido a partir da torre P, embora não haja nenhuma prensa de lavagem entre a torre A e a torre P para onde poderia ser enviado o filtrado se o sistema dispusesse de uma lavagem intermédia entre as torres.

Lisboa, 13 de Agosto de 2001
AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL





REIVINDICAÇÕES

1. Método para tratar pasta de papel em combinação com o branqueamento da pasta de papel, o qual compreende os passos (a) e (b) seguintes:

a) fazer digerir a pasta de papel em primeiro lugar e se necessário deslignificar com oxigénio a pasta de papel digerida, com a finalidade de se fazer baixar o seu número Kappa para um valor inferior a 24 e de preferência inferior a 14, após o que se segue

b) uma combinação dos tratamentos seguintes:

b') tratar a pasta de papel com um ácido, pelo menos numa torre de ácido a um valor de pH entre 2 e 5 e a uma temperatura entre 75°C e 130°C para se fazer baixar em 2-9 unidades o número Kappa,

b'') tratar a pasta de papel com um ou vários produtos químicos branqueadores, pelo menos numa torre de branqueamento, após o que a ordem dos tratamentos (b') e (b'') pode ser invertida e não se efectua nenhuma lavagem intermédia entre o(s) referido(s) tratamento(s) ácido(s) e o(s) referido(s) tratamento(s) de branqueamento,

em que o tempo de retenção t (em minutos), para se evitar que as propriedades de resistência da pasta de papel sejam deterioradas no(s) tratamento(s) ácido(s) do passo (b'), está compreendido entre 30 e 300 minutos e em que a temperatura T (°C) do(s) tratamento(s) ácido(s) é tal que $T_{\min} < T < T_{\max}$, sendo

$$T_{\min} = \frac{10517}{24 + \ln(2t)} - 273$$

e

$$T_{\max} = T_{\min} + 23^{\circ}\text{C},$$

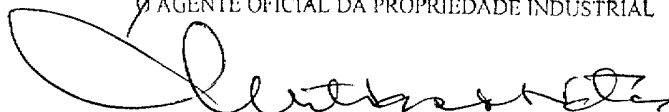


e em que o regime com que se alimenta a(s) torre(s) ácida(s) com pasta de papel e/ou com que a pasta de papel é descarregada dessa(s) torre(s) é regulado de modo a que sejam mantidas propriedades de escoamento homogêneo na(s) torre(s) para que se tenha um tempo de retenção praticamente constante nessa(s) torre(s).

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o tratamento ácido ter sido combinado, dentro do mesmo andar de tratamento, pelo menos com uma das substâncias seguintes: peróxido, dióxido de cloro, ozono, cloro ou peróxido ácido.
3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o tempo de retenção ser de 45-150 minutos.
4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o tratamento ácido ser realizado em duas torres que foram montadas de modo a que o fluxo possa passar de uma para a outra.
5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a pasta de papel ter uma consistência entre 8% e 18% no tratamento ácido.
6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os passos (b') e (b'') serem precedidos por um tratamento com um agente quelante.
7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se utilizar o agente quelante durante o tratamento ácido.
8. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a pasta de papel é tratada com um agente quelante entre os passos b' e b''.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os passos b' e b'' serem seguidos por um tratamento com um agente quelante.

Lisboa, 13 de Agosto de 2001
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL



Handwritten signature

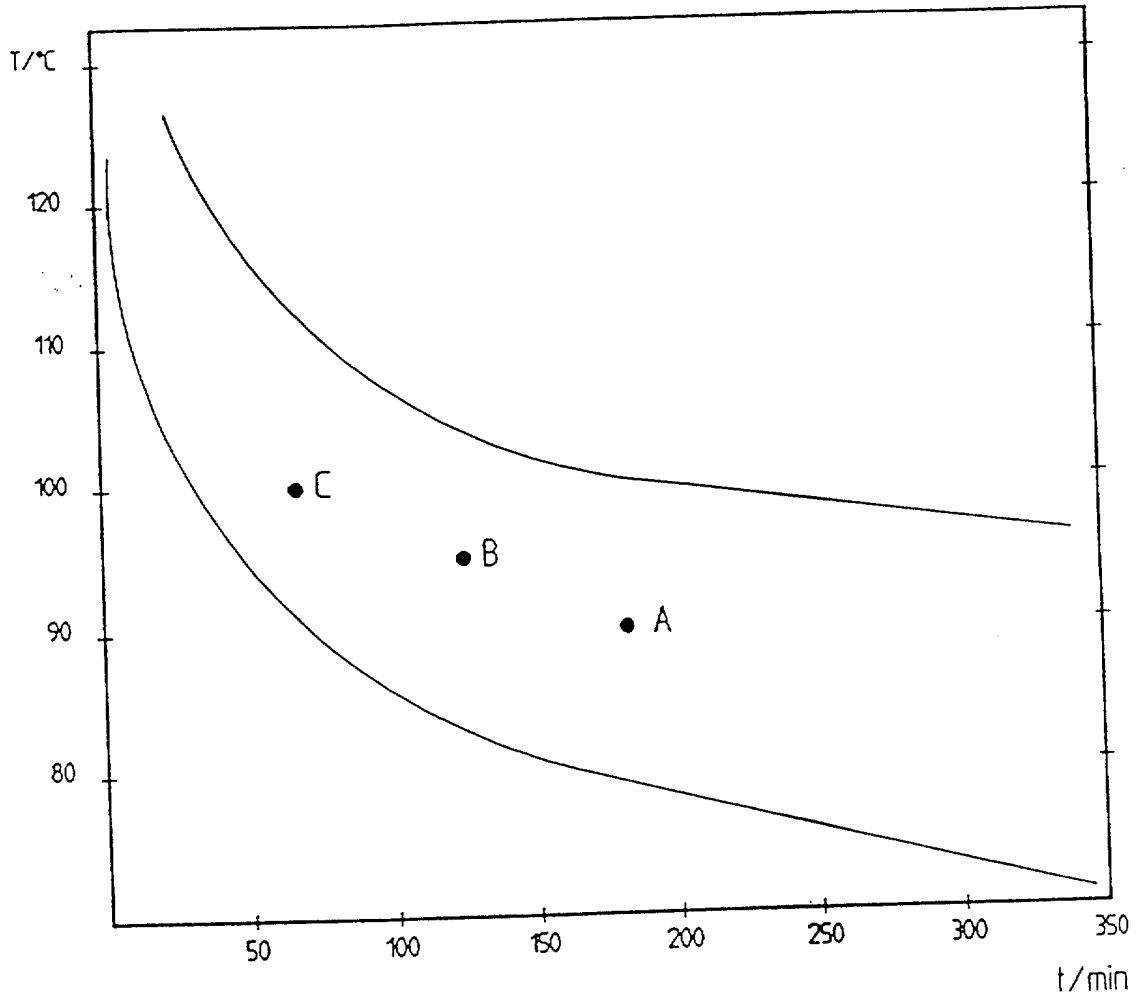


FIG. 1

Handwritten signature

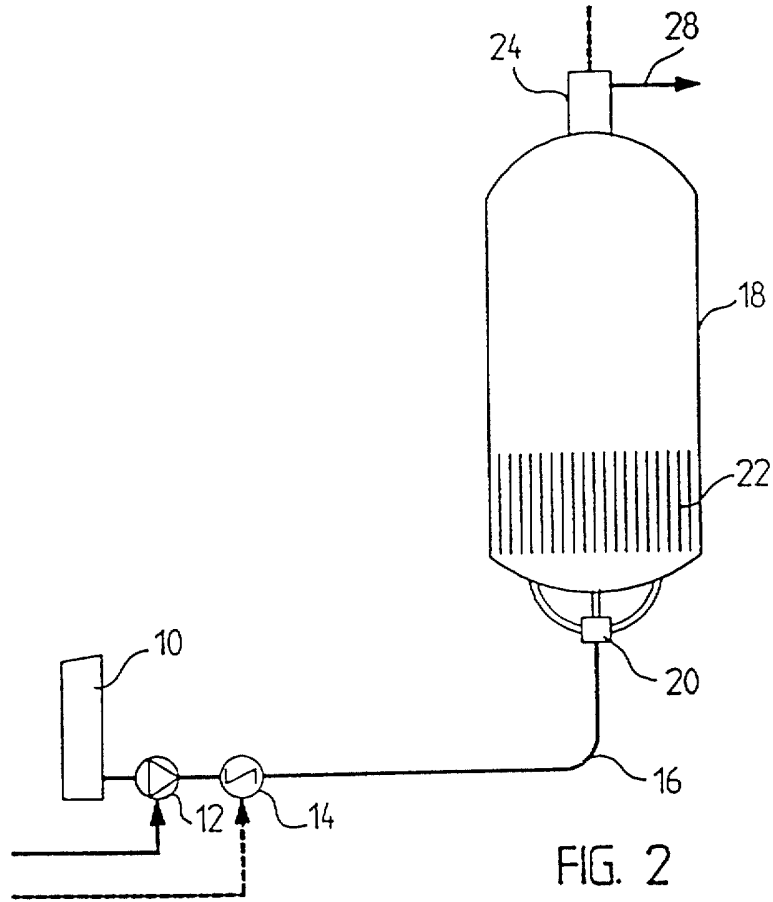


FIG. 2

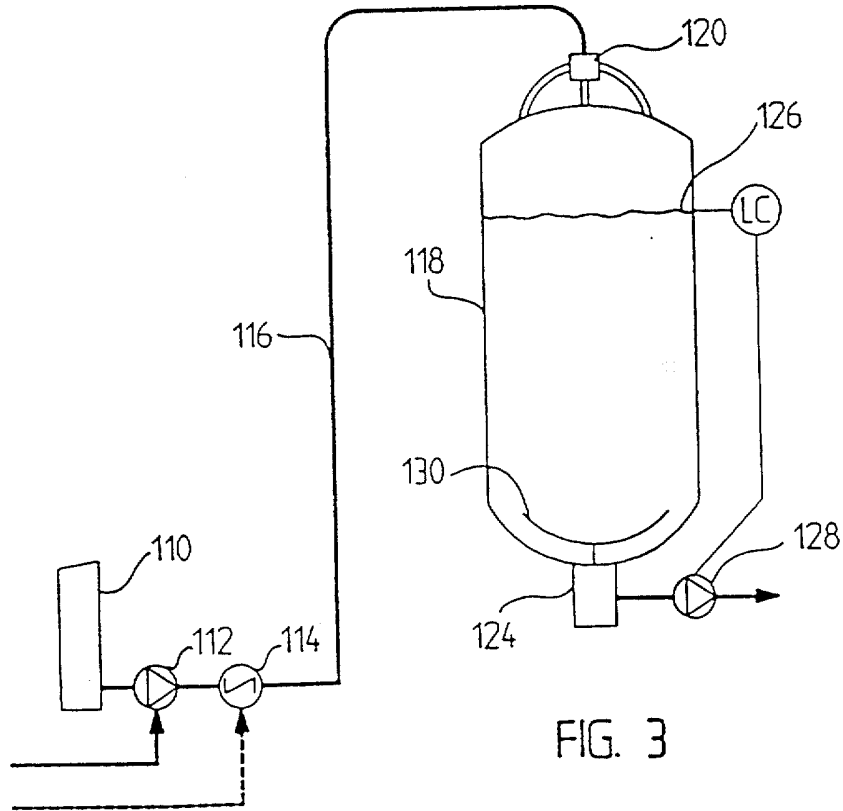


FIG. 3

Handwritten signature

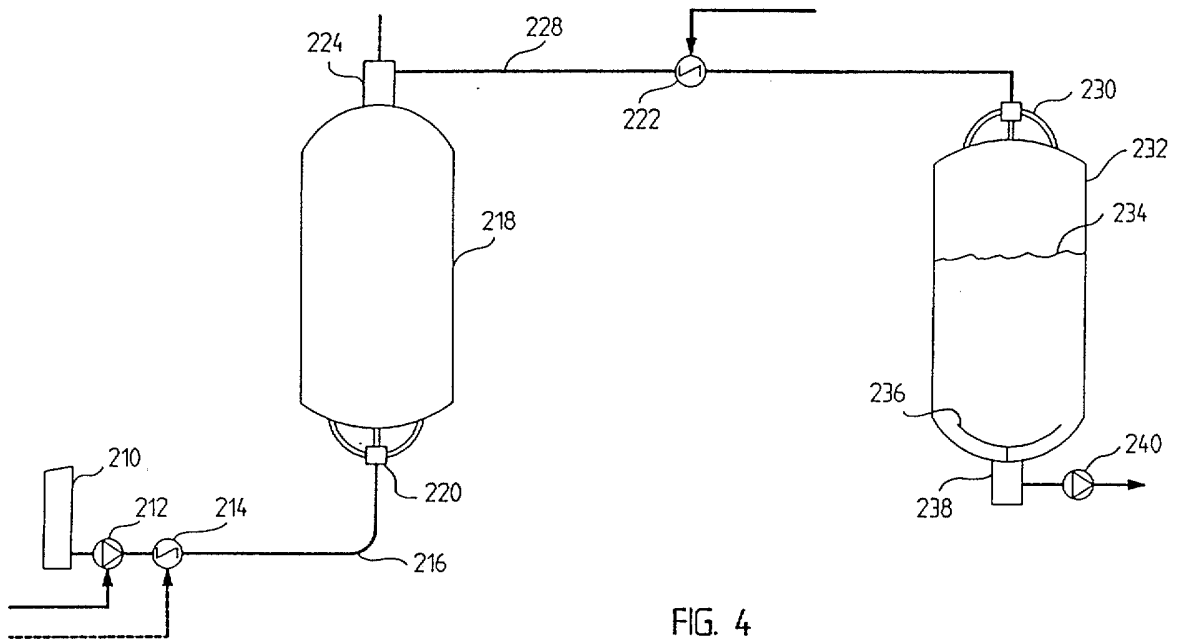


FIG. 4

Handwritten signature

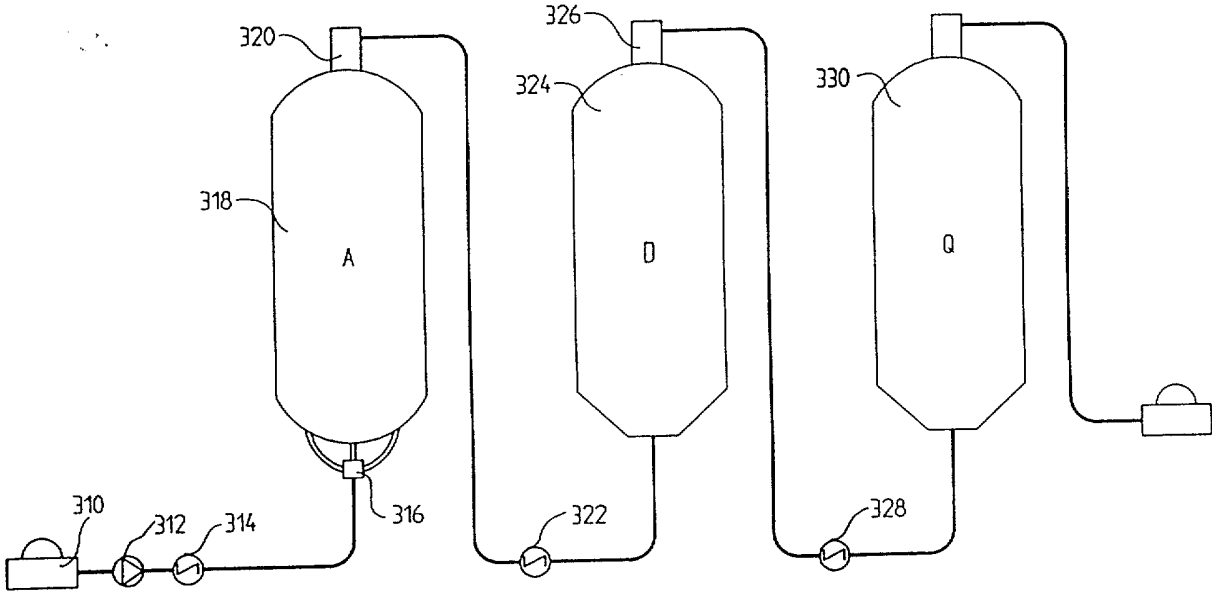


FIG. 5

Handwritten signature

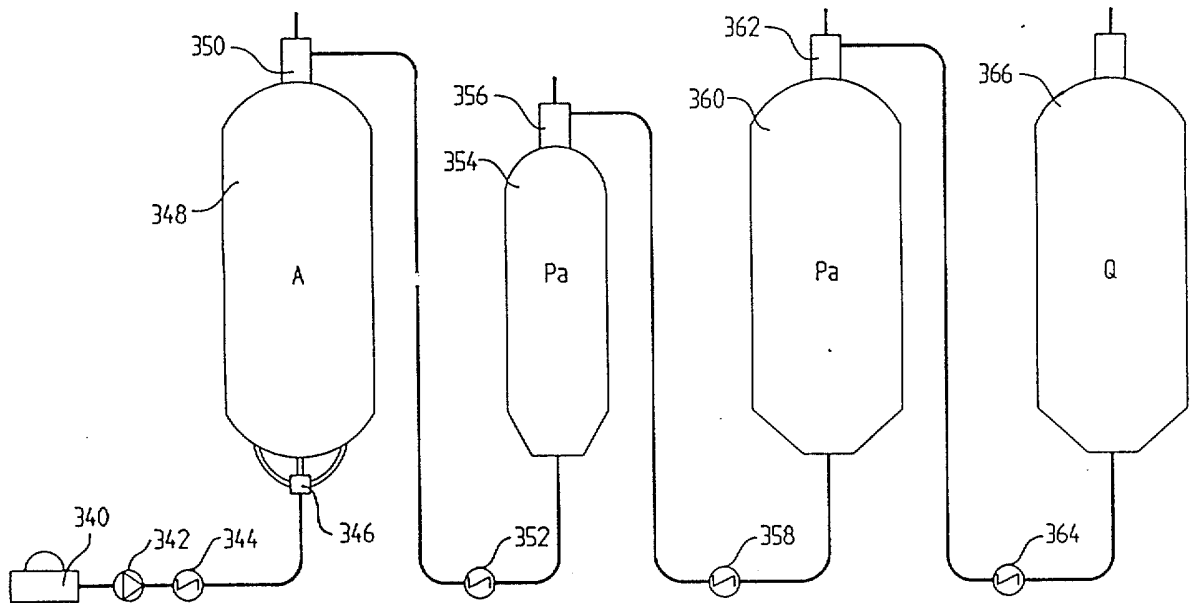


FIG. 6

Handwritten signature

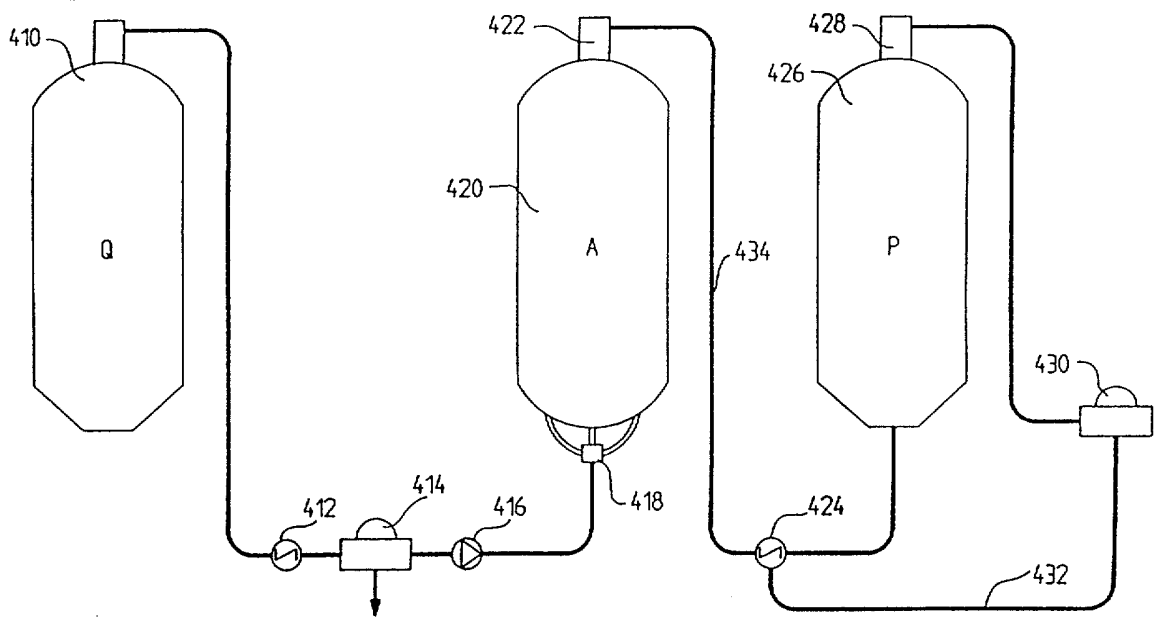


FIG. 7