



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0708794-2 B1

(22) Data do Depósito: 12/02/2007

(45) Data de Concessão: 11/10/2016



(54) Título: PROCESSO PARA DESLIGNIFICAÇÃO DE UMA POLPA LIGNOCELULÓSICA EM UMA SUSPENSÃO AQUOSA

(51) Int.Cl.: D21C 9/14; D21H 21/30; D21H 21/32

(30) Prioridade Unionista: 13/03/2006 US 60/781385

(73) Titular(es): FP INNOVATIONS

(72) Inventor(es): ZHI-HUA JIANG, Cientista, RICHARD MCKINNON BERRY, Cientista

“PROCESSO PARA DESLIGNIFICAÇÃO DE UMA POLPA LIGNOCELULÓSICA EM UMA SUSPENSÃO AQUOSA”

CAMPO TÉCNICO

Esta invenção diz respeito a um método para branquear um material lignocelulósico e, mais particularmente, a um método para melhorar o desempenho do dióxido de cloro no processo de alveamento de polpa lignocelulósica.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A remoção da lignina em materiais lignocelulósicos, tal como polpa química, é obtida por uma aplicação de múltiplos estágios de produtos químicos de alveamento. Dióxido de cloro é o produto químico de escolha em virtude de reagir pronta e seletivamente com lignina e não reagir até certo ponto com carboidrato. Uma seqüência de alveamento típica usa um estágio de deslignificação de dióxido de cloro (notado como D_0), um estágio de extração alcalina no qual gás oxigênio e peróxido são comumente adicionados (notados como Eop), e o procedimento de abrillantamento final que pode compreender um estágio de dióxido de cloro (notado como D) ou dois estágios de dióxido de cloro (notados como D_1 e D_2 , respectivamente) com ou sem um estágio de extração intermediário.

Um estágio de alveamento final com dióxido de cloro, tal como D ou D_2 , é tipicamente corrido a uma temperatura entre 55 a 85 °C com um tempo de retenção entre 2 a 4 horas e uma consistência entre 8 a 15 %. O pH é ajustado tipicamente com hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico antes do dióxido de cloro para fornecer um pH final entre 3,5 e 4,0.

A tecnologia anterior mostra que o máximo desenvolvimento da brilho é alcançado pela manutenção do pH durante o estágio de alveamento final muito próximo do neutro (5,0 a 7,0). Foi demonstrado em laboratório que, usando tampões solúveis, tal como diidrogeno fosfato de potássio, a brilho máxima é alcançada a um pH entre 5,0 e 6,5 [1]. Patente

canadense 756.967 revela um processo para alvejamento com dióxido de cloro neutro em que condições neutras são mantidas pela adição de carbonatos, óxidos de materiais alcalinos terrosos ou bicarbonatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos que têm solubilidade suficientemente limitada [2]. Nenhum desses processos é praticado comercialmente. Os tampões solúveis, tal como diidrogeno fosfato de potássio, são muito caros para aplicação industrial, embora o manuseio de tampões fracamente solúveis, tal como bicarbonato de sódio, seja difícil. Por estas razões, a prática industrial presente é de ajustar o pH no início do estágio tanto com um álcali quanto ácido solúvel para fornecer um pH final entre 3,5 e 4,0, que foi relatado como o pH final ideal sob condições não tamponadas [3,4].

REVELAÇÃO DA INVENÇÃO:

É um objetivo desta invenção fornecer um processo melhorado para deslignificação de uma polpa lignocelulósica.

É um objetivo adicional desta invenção fornecer um processo para deslignificação de uma polpa lignocelulósica.

É um objetivo específico da presente invenção fornecer uma melhoria para o estágio de alvejamento final por dióxido de cloro, tal como D ou D₂, na deslignificação de uma polpa lignocelulósica, aumentando a brilho antes e/ou depois da aplicação de agente de branqueamento fluorescente (FWA) ou agente de abrilhantamento óptico (OPA) com a mesma carga de dióxido de cloro e FWA ou OPA.

É um outro objetivo específico desta invenção fornecer uma melhoria para um estágio de alvejamento final por dióxido de cloro, tal como D ou D₂, na deslignificação de uma polpa lignocelulósica, mantendo a brilho antes e/ou depois da aplicação de agente de branqueamento fluorescente (FWA) ou agente de abrilhantamento óptico (OPA) com uma carga de dióxido de cloro menor no estágio final ou em estágios anteriores e/ou uma carga menor de FWA ou OPA.

Em um aspecto da invenção, é fornecido um processo para deslignificação de uma polpa lignocelulósica em uma suspensão aquosa, em que a deslignificação é realizada com dióxido de cloro pelo menos em um estágio de alveamento final, a melhoria sendo em que o dito estágio de alveamento final é realizado a um pH tamponado em uma região neutra, o pH tamponado sendo estabelecido por geração de bicarbonato in situ na dita suspensão da polpa a partir de um agente alcalino e dióxido de carbono na suspensão.

Em um outro aspecto da invenção, é fornecido um processo para deslignificação de uma polpa lignocelulósica em uma suspensão aquosa compreendendo as etapas de:

a) alveamento da polpa na dita suspensão, na qual um alveamento final é realizado com dióxido de cloro em um pH tamponado em uma região neutra, em que o pH tamponado é estabelecido pela geração de bicarbonato in situ na dita suspensão da polpa, a partir de um agente alcalino e dióxido de carbono na suspensão, e

b) abrillantamento da polpa branqueada da etapa a) com um agente de branqueamento fluorescente ou agente de abrillantamento óptico.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO:

O processo da invenção melhora a efetividade do alveamento por dióxido de cloro de material lignocelulósico e é um processo em que o estágio de alveamento final por dióxido de cloro é mantido em um pH quase neutro pela formação in situ de um tampão fracamente solúvel pela aplicação de um agente alcalino e dióxido de carbono.

A invenção diz respeito à formação in situ de um tampão fracamente solúvel e ao ajuste do pH para quase neutro. O tampão pode ser formado pela aplicação de uma solução alcalina seguida pela aplicação de dióxido de carbono que, em contato com a solução alcalina, forma um tampão bicarbonato e leva o pH para quase neutro; ou a aplicação, a uma polpa já

alcalina, de dióxido de carbono que, em contato com a polpa alcalina, forma um tampão bicarbonato e leva o pH para quase neutro.

Na presente invenção, a condição de pH quase neutro é mantida pela adição de dióxido de carbono a uma lama alcalina da polpa para ser branqueada em um estágio de dióxido de cloro final. Em algumas condições operacionais industriais, a lama da polpa pode já estar em uma forma alcalina, por exemplo, após um estágio de extração alcalina. Em outras condições, a polpa pode precisar primeiro ser ajustada a um pH alcalino. A quantidade de alcalinidade presente na polpa deve ser adequada para produzir bicarbonato suficiente quando o dióxido de carbono é adicionado, para manter o pH quase neutro durante a adição de dióxido de cloro ácido e o estágio de alveijamento que gera ácido. Pontos de adição de álcali podem ser as duchas de lavagem, o repolpador de lavagem, o misturador de vapor e o misturador de produto químico. Pontos de adição de dióxido de carbono podem ser os misturadores de vapor e de produto químico.

O método preferido da adição é injeção de gás dióxido de carbono na lama da polpa. O dióxido de carbono pode, entretanto, ser também adicionado na forma líquida ou sólida. O pH inicial, após adição de dióxido de carbono e antes da adição de dióxido de cloro, é em geral na faixa de 7 e 10 e o pH final é adequadamente 4,5 a 7 e preferivelmente na faixa entre 5 e 6.

Os materiais lignocelulósicos usados no método da presente invenção podem ser um material lignocelulósico derivado de madeira e/ou não madeira e podem ser introduzidos como cavacos, maravalhas, lascas ou polpas que são tratados com outros agentes de alveijamento conhecidos antes de ser submetidos ao alveijamento por dióxido de cloro final. Por exemplo, estágios de alveijamento típicos aplicados em uma polpa antes do estágio de alveijamento por dióxido de cloro podem ser um outro estágio de dióxido de cloro, uma extração, deslignificação de oxigênio, tratamento por ozônio, peróxido, ácido peracético, quelação, hidrólise ácida ou enzima, aplicados

como um estágio único ou múltiplos estágios, com ou sem lavagem entre os estágios.

Tipicamente o processo de deslignificação é um alveamento em múltiplos estágios, e o dióxido de carbono é adicionado na suspensão da polpa imediatamente antes do estágio de alveamento final por dióxido de cloro.

Tipicamente o alveamento em múltiplos estágios tem a sequência selecionada de:

D_0E_xD , $D_0E_xD_1D_2$, $D_0E_xD_1nD_2$ e $D_0E_xD_1ED_2$, em que E_x é E , E_0 , E_p ou E_{op} , onde n indica adição de álcali no final do estágio D_1 .

O agente alcalino que reage com dióxido de carbono para gerar bicarbonato in situ na suspensão da polpa é adequadamente um hidróxido de um metal alcalino ou um metal alcalino terroso. Hidróxidos adequados incluem hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de bário, hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio.

O agente de branqueamento fluorescente ou o agente de abrilhantamento óptico adicionados na polpa recuperada de processos da invenção pode ser adicionado diretamente à polpa ou a um papel formado a partir da polpa. Uma descrição completa destes tipos de agentes é dada na referência 5, os preceitos dos quais estão aqui incorporados pela referência, mas tipicamente os agentes usados nas aplicações de polpa e papel são baseados nas estruturas estilbeno triazina ou bifenila. Agentes adequados são derivados de bistriazinila de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico; 2-(estilbeno-4-il)naftotriazóis; 2-(4-fenilestilbeno-4-il) benzoazóis; bis(azol-2-il)estilbenos; bis(estiril)benzenos, bis(estiril) bifenilas); bis(benzimidazol-2-il)s; 2-(benzofuran-2-il)benzimidazóis; cumarinas, carboestirilas; e alcóxi-naftalimidas.

O processo da invenção melhora a brilho da polpa e também fornece uma melhoria na resposta da polpa branqueada ao agente de branqueamento fluorescente ou agente de abrilhantamento óptico subseqüentemente aplicados.

Assim, em uma modalidade vantajosa, o alveijamento na etapa a) é realizado com uma carga reduzida de dióxido de cloro, atingindo ainda assim um abrillantamento na polpa recuperada da etapa b) comparável àquela quando a deslignificação é realizada com uma carga completa de dióxido de cloro, na ausência de geração de bicarbonato in situ.

Em uma outra modalidade vantajosa, o abrillantamento na etapa b) é realizado com uma carga reduzida de agente de branqueamento ou agente de abrillantamento, atingindo ainda assim um brilho na polpa recuperada da etapa b) comparável àquela quando a deslignificação é realizada com uma carga completa do agente de branqueamento ou agente de abrillantamento.

Ainda em uma outra modalidade vantajosa, o processo da invenção inclui uma etapa de recuperar uma polpa da etapa b) com um brilho maior que aquela para um processo comparável na ausência de geração de bicarbonato in situ.

A solução de dióxido de cloro usada no método da presente invenção pode ser gerada usando processos conhecidos e pode ou não conter cloro ou outras espécies de cloro. O material lignocelulósico é colocado em um vaso ou recipiente, ao qual é adicionada uma solução contendo dióxido de cloro. A reação de alveijamento é conduzida a uma temperatura na faixa de cerca de 40 °C a cerca de 95 °C, a uma consistência de 2 a 20 %. A quantidade de dióxido de cloro adicionado ao estágio, baseado no material lignocelulósico seco em forno, pode variar de 0,5 a 20 kg/ton.

Em uma modalidade preferida da invenção, as condições no estágio de dióxido de cloro final são uma temperatura de 70 °C, uma consistência de 10 % e uma carga de dióxido de cloro entre 1 e 2 kg/ton baseada no material lignocelulósico seco em forno.

Nesta especificação, um pH em uma região neutra significa um pH neutro ou quase neutro, mais especificamente 4,5 a 7 e

preferivelmente 5 a 6.

EXEMPLOS

De maneira a revelar mais claramente a natureza da presente invenção, os exemplos seguintes ilustram a invenção.

5 EXEMPLO 1

Uma polpa kraft de madeira dura deslignificada com oxigênio e parcialmente branqueada em uma fábrica com uma seqüência D₀Eop foi lavada completamente no laboratório e branqueada com um estágio de dióxido de cloro final. D₀ representa um estágio de deslignificação de dióxido de cloro, enquanto Eop representa um estágio de extração alcalina fortificado com oxigênio ou peróxido. O número kapa da polpa D₀Eop foi 2.0.

O estágio de alveijamento final com dióxido de cloro (D) foi realizado colocando a polpa em um vaso e misturando água apropriadamente aquecida na polpa e ajustando o pH para um valor predeterminado usando hidróxido de sódio (NaOH) ou dióxido de carbono, se necessário, seguido imediatamente por uma adição rápida de solução de dióxido de cloro. A carga de dióxido de cloro adicionado a lama da polpa foi ajustada a 1,70 kg por tonelada da polpa seca em forno. A consistência da polpa foi 12,0 %, a temperatura de reação foi 70°C e o tempo de reação foi 97 minutos. Após a reação, a polpa foi lavada completamente.

Tabela I

Número do Experimento	1	2	3	4
NaOH adicionado Kg/ton com base na polpa seca em forno	-	0,5	0,14	0,28
CO ₂ adicionado Kg/ton (0,907 t) com base na polpa seca em forno	-	-	0,14	0,28
H ₂ SO ₄ adicionado Kg/ton (0,907 t) com base na polpa seca em forno	2,5	-	-	-
pH logo antes da adição de ClO ₂	3,5	11,1	7,9	9,4
pH final	3,4	6,0	5,3	6,0
Brilho ISSO, %	91,4	91,6	91,9	91,9

É prontamente evidente a partir dos resultados na tabela I que existe uma vantagem de brilho sobre operação convencional (experimento 1)

que é obtido usando a aplicação de um álcali e um dióxido de carbono (experimentos 3 e 4) para tamponar o estágio de abrillhantamento final. É também evidente a partir da tabela I, que a obtenção de um pH final na faixa visada sem tamponamento (experimento 2) não dá o aumento na brilho que é possível a partir do processo descrito nesta pedido de patente. A efetividade melhorada de alveijamento com dióxido de cloro através da obtenção e manutenção de um pH quase neutro é mostrada por um brilho ISO obtida (91,9 %, experimento números 3 e 4) maior que a obtida no experimento controle (91,4 %, experimento número 1).

EXEMPLO 2

Uma polpa kraft de madeira dura deslignificada com oxigênio com um número kapa 7,6 foi branqueada usando uma seqüência D₀EopD.

Os estágios D₀ e D usaram os procedimentos empregados no exemplo 1, mas as cargas de dióxido de cloro no estágio D₀ foram substancialmente diminuídas quando condições quase neutras foram usadas. As cargas de dióxido de cloro na seqüência D₀EopD foram como a seguir: 0,62 % ou 0,85 % no estágio D₀ para alveijamento quase neutro ou convencional respectivamente, e 0,17 % no estágio D. Outras condições de reação para o estágio D₀ foram: 10 % em consistência, tempo de reação de 54 minutos, temperatura de reação de 60 °C. Outras condições de reação para o estágio D foram: 12 % em consistência, tempo de reação de 97 minutos, temperatura de reação de 70 °C. O estágio D foi realizado com e sem adição usando dióxido de carbono.

O estágio de extração (Eop) foi realizado a 10 % em consistência em um misturador de pino pressurizado em laboratório mantido a 0,14 MPa de pressão de oxigênio pelos primeiros 10 minutos da reação, e a pressão atmosférica por 50 minutos. A temperatura de reação foi mantida a 75 °C e a carga de NaOH e peróxido foi 0,64 % e 0,33 % baseada no peso da polpa seca em forno, respectivamente.

A polpa foi lavada completamente após cada estágio de alveamento.

Amostras de folha de papel de polpas branqueadas de D₀EopD são preparadas também para avaliar suas respostas para os agentes de branqueamento fluorescentes (FWA) ou agentes de abrilhantamento óptico (OPA). Um volume de solução de Tinopah HW (0,5 % de água deionizada) foi aplicado na amostra de folha de papel com uma seringa e a amostra foi então seca e medida pela brilho.

É prontamente evidente a partir de uma análise dos resultados na tabela II que, comparado com o estágio D convencional (experimento 6), a presente invenção de manter um pH quase neutro no estágio D usando dióxido de carbono e uma base (experimento 5) ainda dá um brilho final maior (91,7 em função de 91,4) mesmo quando a quantidade de dióxido de cloro usado no estágio D₀ diminuiu em 27 %. É também prontamente evidente a partir dos dados nas 2 últimas linhas da tabela II que também é fornecida uma melhoria para a resposta das polpas branqueadas finais para a aplicação de um agente de branqueamento fluorescente.

TABELA II

Número do experimento (seqüência de D ₀ EopD)	5	6
Dióxido de cloro adicionado em D ₀ Kg/ton com base na polpa seca em forno	6,2	8,5
Número kapa após D ₀ Eop	3,0	2,2
Dióxido de cloro adicionado em D Kg/ton (0,907 t) com base na polpa seca em forno	1,7	1,7
H ₂ SO ₄ adicionado em D Kg/ton (0,907 t) com base na polpa seca em forno	-	0,5
NaOH adicionado em D Kg/ton (0,907 t) com base na polpa seca em forno	0,28	-
CO ₂ adicionado em D Kg/ton (0,907 t) com base na polpa seca em forno	0,38	-
pH final em D	5,5	3,2
% de brilho ISO após D ₀ EopD	91,7	91,4
Unidade de ganho de brilho (ISO, %) após aplicação de FWA com uma carga de Tinopah HW de 0,2 % w/w (em base seca em forno)	5,6	4,2
Unidade de ganho de brilho (ISO, %) após aplicação de FWA com uma carga de Tinopah HW de 1,0 % w/w (um base seca em forno)	6,6	5,9

REFERÊNCIAS

1) Rapson, W.H., Tappi J., 39(5): 284, 1956.

2) Sepall, O., Canadian Patent No. 756.967, 1967.

3) Rapson, W.H. and Anderson, C.B., CPPA Trans. Tech Sect, 3(2): TR52, 1977.

5 4) Reeve, D.W., in Pulp Bleaching – Principle and Practice, (C.W. Dence and D.W. Reeve, Eds), TAPPI Press, Atlanta, 1996, porcento em peso 379-394.

5) Kirk-Othmer 4th Edition, “Fluorescent Whitening Agents” Vol. 11, p. 227.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para deslignificação de uma polpa lignocelulósica em uma suspensão aquosa em que a deslignificação é realizada com dióxido de cloro pelo menos em um estágio de alveamento final, caracterizado pelo fato de que dito estágio de alveamento final é realizada em um pH tamponado em uma região neutra, o pH tamponado sendo estabelecido pela geração de bicarbonato in situ na dita suspensão da polpa a partir de um agente alcalino e dióxido de carbono na suspensão.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita deslignificação é realizada com um alveamento de múltiplos estágios, e o dióxido de carbono é adicionado na suspensão da polpa imediatamente antes do estágio de alveamento final com dióxido de cloro.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o alveamento de múltiplos estágios tem uma seqüência selecionada de:

D_0E_xD , $D_0E_xD_1D_2$, $D_0E_xD_1nD_2$ e $D_0E_xD_1ED_2$, em que E_x é E, E_0 , E_p ou E_{op} e n é a adição de álcali no final do estágio D_1 .

4. Processo, de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o agente alcalino e dióxido de carbono são adicionados na suspensão da polpa imediatamente antes do estágio de alveamento final com dióxido de cloro.

5. Processo, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que o dito agente alcalino é selecionado de hidróxidos de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos.

6. Processo para deslignificação de uma polpa lignocelulósica em uma suspensão aquosa, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

a) alveamento da polpa na dita suspensão, em que o

alveijamento final é realizado com dióxido de cloro a um pH tamponado em uma região neutra, em que o pH tamponado é estabelecido pela geração de bicarbonato in situ na dita suspensão da polpa, a partir de um agente alcalino e dióxido de carbono na suspensão, e

5 b) abrillantamento da polpa branqueada da etapa a) com um agente de branqueamento fluorescente ou um agente de abrillantamento.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o dito abrillantamento na etapa b) é com um agente de branqueamento fluorescente.

10 8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o dito abrillantamento na etapa b) é com um agente de abrillantamento óptico.

9. Processo, de acordo com as reivindicações 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o dito alveijamento na etapa a) é realizado com
15 uma carga reduzida de dióxido de cloro obtendo ao mesmo tempo um brilho na polpa recuperada da etapa b) equiparada àquela que se obtém quando a deslignificação é realizada com uma carga completa de dióxido de cloro, na ausência de geração de bicarbonato in situ.

10. Processo, de acordo com as reivindicações 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o dito abrillantamento na etapa b) é realizado
20 com uma carga reduzida de agente de branqueamento ou agente de abrillantamento, obtendo ao mesmo tempo um brilho na polpa recuperada da etapa b) equiparada àquela que se obtém quando a deslignificação é realizada com uma carga completa de agente de branqueamento ou agente de
25 abrillantamento.

11. Processo, de acordo com as reivindicações 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que inclui uma etapa de recuperar uma polpa da etapa b) com um brilho maior que aquela para um processo comparável na ausência de geração de bicarbonato in situ.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 11, caracterizado pelo fato de que a etapa a) compreende um múltiplo estágio.

5 13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o alveijamento de múltiplos estágios tem uma sequência selecionada de:

D_0E_xD , $D_0E_xD_1D_2$, $D_0E_xD_1nD_2$ e $D_0E_xD_1ED_2$, em que E_x é E, E_0 , E_p ou E_{op} e n é a adição de álcali no final do estágio D_1 .

10 14. Processo, de acordo com as reivindicações 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que o agente alcalino e o dióxido de carbono são adicionados na suspensão da polpa imediatamente antes do estágio de alveijamento final com dióxido de cloro.

15 15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que o dito agente alcalino é selecionado de hidróxidos de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos.