

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE**  
**PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**

**Autora:** Roberta Maria Salvador Navarro  
**Orientador:** Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Março de 2004  
Campinas – SP







## **Agradecimentos**

Agradeço:

A Deus por sua benevolência, saúde e paz.

Ao meu orientador Doutor Elias Basile Tambourgi pela orientação e paciência.

Aos professores do Departamento de Processos Químicos e Informática (DESQ).

Aos membros da banca.

Aos amigos que já tinha e aos que ganhei neste caminho, em especial para Isabel, Priscila, Adriana, Michele, Juliana, Valéria.

Aos meus pais Rodolfo e Elenice, à minhas irmãs Fernanda e Fabiana, ao meu amigo Rogério, e a todas as pessoas queridas que me cercam.

Já percorri esse longo caminho da liberdade. Procurei não vacilar e dei muitos passos em falso no percurso. No entanto, descobri que depois de subir um monte bem alto a gente apenas verifica que há muitos outros montes a escalar. Tirei um instante para descansar, para dar uma olhadela no panorama glorioso que me cerca, para olhar para trás e ver a distancia que percorri. Porém só posso descansar um instante, pois com a liberdade vêm as responsabilidades e eu não ousou demorar-me, minha longa caminhada ainda não terminou.

Nelson Mandela

## Resumo

A indústria de celulose, dentro de um enfoque ambiental, tem buscado o desenvolvimento de processos que permitam a fabricação de um produto de alta alvura, boas propriedades de resistência, alto grau de limpeza e de custos competitivos, sem gerar a degradação do meio ambiente.

Uma das etapas mais poluidoras da produção de celulose é a operação de branqueamento de celulose, em que grande parte das indústrias utilizam o cloro elementar como agente de branqueamento. Visando a redução de compostos organo-clorados nos seus produtos e efluentes, as indústrias vêm desenvolvendo novos processos que reduzam a carga de poluente do branqueamento. Este trabalho tem como finalidade estudar um tipo de branqueamento que vise atender as novas exigências ambientais e que tenha viabilidade financeira para a fabricação da celulose.

Alguns exemplos dentre os novos processos são os enzimáticos que utilizam enzimas biodegradáveis; os processos de branqueamento com hipoclorito, onde ocorre uma oxidação que descolore e solubiliza a lignina residual; os processos de branqueamento com dióxido de cloro que é um agente oxidante de alta seletividade da lignina e resina presentes nas pastas celulósicas. Tem-se também processos onde são utilizados os peróxidos que removem pouca lignina em comparação aos outros processos, porém visam apenas a modificação da estrutura das substâncias que estão presentes na massa.

Dentre todos estes processos está o branqueamento com oxigênio que, além de substituir dois estágios de uma seqüência convencional de branqueamento, apresenta a grande vantagem de ser compatível com outros processos de branqueamento livres de cloro, levando-se em consideração que o oxigênio é um reagente mais barato do que os compostos clorados aos quais substitui.

Palavras chaves: Branqueamento de celulose, lignina, cloração e ozônio.

## Resumen

La industria de celulosa dentro de un enfoque ambiental tiene buscado o desarrollo de procesos que permiten la fabricación de un producto de gran alvura, buena propiedad de resistencia, gran grado de limpieza y de costos competitivos, sin generar la degradación del medio ambiente.

Una de las etapas más contaminantes de la producción de la celulosa es la operación de blanqueamiento de la celulosa, en que gran parte de las industrias utilizan el cloro elemental como agente de blanqueamiento. Mirando la reducción de compuestos organo-clorados en sus productos y efluentes, las industrias están desarrollando nuevos procesos que reducen la carga de los contaminantes del blanqueamiento. Este trabajo tiene como finalidad estudiar un tipo de blanqueamiento que mira atender las nuevas exigencias ambientales y que tenga viabilidad financiera para la fabricación de la celulosa.

Algunos ejemplos entre los nuevos procesos son los enzimáticos que utilizan enzimas biodegradables; los procesos de blanqueamiento con hipoclorito donde ocurre una oxidación que blanquea y disuelve la lignina residual; los procesos de blanqueamiento con dióxido de cloro que es un agente oxidante de gran selectividad de la lignina y resina presentes en las pastas de celulosa. Hay también procesos donde son utilizados los peróxidos que remueven poca lignina si comparados a los otros procesos, pero miran solo la modificación de la estructura de las sustancias que están presentes en la masa.

Entre todos esos procesos esta el blanqueamiento con oxígeno que además de sustituir dos etapas de una secuencia convencional de blanqueamiento, muestra la grande ventaja de ser compatible con otros procesos de blanqueamiento libres de cloro, si llevando en consideración que el oxígeno es un reactivo mas barato que los compuestos con cloro los cuales sustituye.

Palabras llaves: Blanqueamiento de celulosa, lignina, coloración y ozono.

## **Abstract**

The cellulose industry inside an environmental focus has been seeking the development of processes that allow the production of a high whiteness product, good properties of resistance, high degree of cleaning and competitive costs, without generating the environment degradation.

One of the most polluters stages of cellulose production is the bleaching operation, where the majority of industries use the elementary chlorine as bleaching agent. Aiming the reduction of organ-chlorinated composed in their products and effluent, the industries are developing new processes that reduce bleaching pollution load. This work has as purpose to study a new kind of bleaching that aims to consider the new environmental exigencies and have financial viability for the cellulose production.

Some examples among the new processes are the enzymatic that use biodegradable enzymes; bleaching processes with hypochlorite where occurs an oxidation that bleach and dissolve the residual lignin; the bleaching processes with chlorine dioxide that is a high selectivity lignin oxidizer agent and present resin in the pulp. There are also processes where are used the peroxides that remove few lignin in comparison to other processes, however they aim just the modification of the substances structure that are present in the pulp.

Among all these processes is the bleaching with oxygen that besides replacing two stages of a conventional bleaching sequence, it shows the great advantage of being compatible with other bleaching processes chlorine free, considering that the oxygen is a cheaper agent than the composed chlorinated to which ones replaces.

**Keywords:** pulp bleaching, lignin, chlorination and ozone.

# Sumário

Introdução	1
Histórico do Papel no Mundo	1
Revisão Bibliográfica	
1 - Obtenção da Celulose	4
1.1. Fontes de Celulose - Tipos de Fibra	4
1.2. Processos de Preparação da Pasta Celulósica	6
2 - Branqueamento de Celulose	9
2.1. Introdução	9
2.2. Objetivos do Branqueamento	9
2.3. Aspectos Gerais do Branqueamento	10
2.4. Propriedades Ópticas da Pasta Celulósica	13
2.5. Evolução do Branqueamento	16
2.6. Mecanismos do Branqueamento	16
2.7. Notação dos Estágios de Branqueamento	19
3 - Cloração	20
3.1. Introdução	20
3.2. Sistema Cloro-Água	21
3.3. Reações na Cloração	22
3.4. Descrição Geral do Estágio de Cloração	24
3.5. Variáveis do Processo	27
3.5.1. Conteúdo de Lignina da Polpa Não-Branqueada	27
3.5.2. Quantidade de Cloro Aplicada	28
3.5.3. pH	29
3.5.4. Mistura de Cloro com a Polpa	30
3.5.5. Temperatura	31
3.5.6. Tempo de Retenção	31

3.5.7. Consistência	32
3.6. Aditivos na Cloração	33
3.7. Substituição do Cloro por Dióxido de Cloro	33
3.8. Substituição do Cloro por Oxigênio	36
3.9. Cloração na Fase Gasosa	36
4 - Extração Alcalina	37
4.1. Introdução	37
4.2. Variáveis do Processo	38
4.2.1. Quantidade de Soda	38
4.2.2. pH	38
4.2.3. Consistência	38
4.2.4. Temperatura e Tempo de Retenção	39
4.3. Extração Alcalina Oxidativa	40
4.3.1. Extração Alcalina em Presença de Oxigênio	41
4.3.2. Extração Alcalina em Presença de Peróxido de Hidrogênio	41
4.3.3. Extração Alcalina em Presença de Hipoclorito	42
5 - Branqueamento com Hipoclorito	43
5.1. Introdução	43
5.2. Reações das Soluções de Hipoclorito	44
5.2.1. Efeito do Hipoclorito sobre a Lignina	45
5.2.2. Efeito do Hipoclorito na Celulose	45
5.3. Variações do Processo	45
5.3.1. Quantidade de Reagente	45
5.3.2 pH	48
5.3.3. Temperatura	49
5.3.4. Tempo de Retenção	50
5.3.5. Consistência	52

6 - Branqueamento com Dióxido de Cloro	53
6.1. Introdução	53
6.2. Propriedades e Reações do Dióxido de Cloro	53
6.3. Reações Gerais do Dióxido de Cloro com a Polpa	54
6.4. Variáveis do Processo	55
6.4.1. Temperatura	55
6.4.2. Consistência	56
6.4.3. Tempo de Retenção	56
6.4.4. pH	57
6.4.5. Quantidade de Dióxido de Cloro	58
7 - Branqueamento Com Peróxido	59
7.1. Introdução	59
7.2. Variáveis do Processo	61
7.2.1. Quantidade de Peróxido Aplicada	61
7.2.2. pH	62
7.2.3. Consistência	62
7.2.4. Tempo de Retenção	62
7.2.5. Temperatura	63
8 - Branqueamento Com Enzimas	64
8.1. Introdução	64
8.2. Mecanismo da Ação das Enzimas	65
8.3. Degradação das Hemiceluloses com Enzimas	66
8.4. Tipos de Enzimas	66
8.5. Tratamento com Enzimas	66
8.6. Tratamento com Enzima na Planta de Branqueamento	67
8.7. Efeito das Condições Externas para a Planta de Branqueamento	69
8.7.1. Cavacos	69
8.7.2. Operação do Digestor	69
8.7.3. Lavagem da Polpa Kraft Não-Branqueada	70

9 - Branqueamento com oxigênio	71
9.1. Introdução	71
9.2. Qualidade da Polpa Branqueada com Oxigênio	72
9.3. Impacto do Branqueamento com Oxigênio na Recuperação	72
9.4. Efeito Consistência	73
9.5. Seletividade do Branqueamento com Oxigênio	75
9.6. Química das Soluções de Oxigênio	76
9.7. Processo de Transferência de Massa	76
9.8. Variáveis do Processo	78
9.8.1. Quantidade de Álcali	78
9.8.2. Consistência	78
9.8.3. Temperatura e Tempo de Retenção	78
9.8.4. Pressão de Oxigênio	79
10 - Branqueamento com Ozônio	81
10.1. Introdução	81
10.2. Comparação entre Deslignificação com Oxigênio e Ozônio	81
10.3. Variáveis do Processo	82
10.3.1. Transferência de Massa do Ozônio para a Fibra	82
10.3.2. Consistência	83
10.3.3. pH	84
10.3.4. Temperatura	85
Comentários	88
Conclusão	90
Bibliografia	92

## **Introdução**

### **Histórico do Papel no Mundo**

Antes da criação do papel, o material mais utilizado para escrita, foi o pergaminho, feito com peles de animais. O papel oficialmente foi fabricado pela primeira vez na China, no ano de 105 (d.C.), por Ts' Ai Lun que fragmentou com água, redes de pescar, roupas usadas, fibras vegetais e cal para ajudar no desfibramento. Este processo consistia em um cozimento forte das fibras, após isso, as fibras eram batidas e esmagadas. A pasta obtida pela dispersão das fibras era depurada e uma folha era formada sobre uma peneira. Só então, as folhas eram prensadas para perder mais água e posteriormente colocadas uma a uma, em muros aquecidos para a secagem.

A idéia de Ts' Ai Lun, "A desintegração de fibras vegetais por fracionamento, a formação da folha com o auxílio de uma peneira, procedendo-se ao deságüe e posterior aquecimento para secagem", continua válida até hoje (CHERKASSKY, H. H., 1987).

No século VIII (ano 751), alguns chineses convencidos pelos árabes instalados em Samarkanda, a mais velha cidade da Ásia, transmitiram seus conhecimentos sobre a fabricação de papel. Então, a técnica de fabricar papel evoluiu em curto espaço de tempo com o uso de amido derivado da farinha de trigo, para a colagem das fibras no papel e o uso de sobras de linho, cânhamo e outras fibras encontradas com facilidade, para a preparação da pasta.

A entrada na Europa foi feita pelas "caravanas" que transportavam a seda. No século X surgiram alguns melhoramentos, como por exemplo: o uso de moinhos de martelos movidos à força hidráulica; o emprego de cola animal para colagem e o emprego de filigrana (marca d' água). A França estabelece seu primeiro moinho de papel em 1338, na localidade de La Pielle. Assim, da Espanha e Itália, a fabricação de papel se espalhou por toda a Europa (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE PAPEL E CELULOSE, 1987).

Antes da invenção da imprensa por Gutemberg, em 1440, os livros que eram escritos à mão, tornaram-se acessíveis ao grande público, exigindo quantidades maiores de

## *Introdução*

papel. Em meados do século XVII, os holandeses haviam conseguido na Europa o progresso mais importante na tecnologia da fabricação de papel. Diante da falta de força hidráulica na Holanda, os moinhos de papel passaram a ser acionados pela força dos ventos. Desde 1670, no lugar dos Moinhos de Martelos, passaram a ser utilizadas as Máquinas Refinadoras de Cilindros (Holandesa). Lentamente a Holandesa foi se impondo, complementando os Moinhos de Martelo, que preparava a semipasta para obtenção da pasta refinada e mais tarde como Pila Holandesa Desfibradora que foi utilizada na Alemanha por volta de 1710 – 1720.

No ano de 1774, o químico alemão Scheele descobriu o efeito branqueador do cloro, conseguindo com isso, não só aumentar a brancura dos papéis como também, empregar como matéria-prima, trapos mais grossos e coloridos.

Em 1780 teve êxito a invenção, segundo a qual foi possível fabricar papel em máquina de folha contínua. Inventada pelo francês Nicolas Louis Robert que por dificuldades financeiras e técnicas não conseguiu desenvolvê-la e cedeu sua patente aos irmãos Fourdrinier, que a obtiveram juntamente com a Maquinaria Hall, de Dartford (Inglaterra) e posteriormente com o Engenheiro Bryan Donkin. Assim, a Máquina de Papel Fourdrinier (Máquinas de Tela Plana) foi a primeira máquina de folha contínua que se tem notícia.

Depois da Máquina Fourdrinier se lançaram no mercado outros tipos de máquinas, como a máquina cilíndrica e a máquina de partida automática. Em 1806, Moritz Jllig substituiu a cola animal pela resina e alumínio.

Quando a fabricação de papel ganhou corpo, o uso de matéria-prima começou a ser um sério problema: os trapos velhos passaram a ser a solução, mas com a pequena quantidade de roupa usada e com o crescente aumento do consumo de papel, os soberanos proibiram as exportações.

Em face disto, os papeleiros tiveram que dedicar suas atenções aos estudos do naturalista Jakob C. Schaeffer que pretendia fazer papel usando os mais variados materiais, tais como: musgo, urtigas, pinho, tábuas de ripa, etc. Em seis volumes Schaeffer editou "Ensaio e Demonstrações para se fazer papel sem trapos ou uma pequena adição dos mesmos". Infelizmente, os papeleiros da época rechaçaram os ensaios, ao invés de propagá-los. Na busca para substituir os trapos, Mathias Koops edita um livro em 1800, impresso

### *Introdução*

em papel de palha. Em 1844, Friedrich G. Keller fabrica pasta de fibras, utilizando madeira pelo processo de desfibramento, mas ainda junta trapos à mistura. Mais tarde, percebeu que a pasta assim obtida era formada por fibras de celulose impregnadas por outras substâncias da madeira (lignina).

No meio do século XIX, iniciaram-se estudos e desenvolvimento de processos químicos de polpação, começando pelo uso da soda cáustica e logo depois pelo processo ácido (bissulfito) (PULP and PAPER INTERNATIONAL, 1987).

## Revisão Bibliográfica

### 1. Obtenção da Celulose

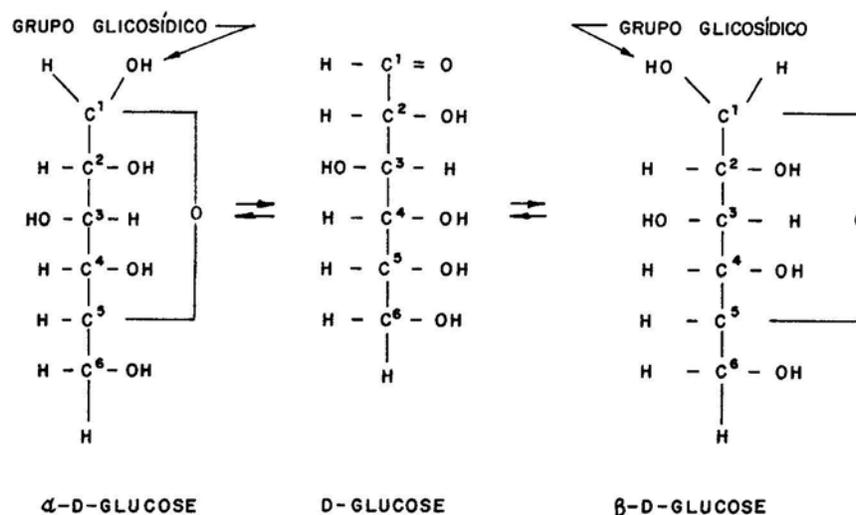
#### 1.1. Fontes de Celulose - Tipos de Fibra

A celulose é um composto natural existente nos vegetais, de onde é extraída, podendo ser encontrada nas raízes, tronco, folhas, frutos e sementes. A celulose é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, e é formada por unidades de monossacarídeos  $\beta$  - D glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, originando um polímero linear. A Figura 1.1 mostra uma descrição melhor (MACDONALD, R.D. e FRANKLIN, J.N., 1969, Vol. I).

Outros componentes encontrados são: a hemicelulose, que também é um polissacarídeo, porém, difere da celulose por ser constituída por vários tipos diferentes de açúcar, além de ser um polímero ramificado e de cadeia curta; e a lignina, que é um polímero amorfo, de composição química complexa e que confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. Os demais constituintes são denominados extrativos (NIKITIN, N.I., 1966).

A denominação  $\beta$ , no nome  $\beta$  - D - Glucose, refere-se a formação de outro carbono quiral na molécula de glucose. Nos casos de monossacarídeos aldeídicos com 5 e 6 átomos de carbono, como a glucose, o grupo aldeídico do carbono 1 pode reagir com o grupo alcoólico do carbono 5, formando um semi-acetal interno, ou seja, um anel estável de seis átomos. O grupo hidroxila que se forma pelo fechamento do anel é denominado grupo glicosídico; o carbono 1 fica quiral e forma dois isômeros.

A forma que contém o grupo glicosídico do mesmo lado do plano do anel que o grupo alcoólico do carbono 2 é denominada  $\alpha$ . A que tem o grupo glicosídico do lado oposto do grupo alcoólico do carbono 2 é chamada forma  $\beta$ . A Figura 1.1 exemplifica esse fato para o caso da glucose (BROWING, B.L., 1963).



**Figura 1.1** – Formas  $\alpha$  e  $\beta$  da D – Glucose (BROWING, B.L., 1963).

A preparação da pasta celulósica para papéis ou outros fins (pasta solúvel para a produção de celofane, *rayon* etc.) consiste na separação das fibras celulósicas dos demais componentes constituintes do organismo vegetal, em particular a lignina que atua como um cimento, ligando as células entre si. A quase totalidade das pastas de celulose é obtida a partir da madeira, sendo uma pequena parte derivada de outras fontes como sisal, linho, algodão, bambu, bagaço da cana etc. No algodão, a celulose está na forma praticamente pura (99%) (CARPENTER, C. H. et al, 1963).

Este grupo de celulose cujas fibras não são obtidas da madeira é denominado têxtil, como no caso do: algodão (semente); ou linho, juta, *kenaf*, cânhamo, rami, crotalária, etc, (caule); ou ainda, sisal, fórmio, pita, etc. (folhas).

As fibras extraídas desses vegetais são muito longas e por isso mesmo denominadas "fibras têxteis", amplamente utilizadas na indústria de tecelagem. Ainda dentro deste grupo, porém com fibras de menor comprimento, temos o bambu e o bagaço de cana. Portanto, é possível encontrar muitas fontes diferentes e processos distintos de preparação de pastas celulósicas produzindo, conseqüentemente, pastas com características diversas (CERUBIN, M., 1980).

**Tabela 1.1** -Tipos de Fibras (CERUBIN, M., 1980).

<i>Fibras Longas Softwood<sup>1</sup> Coníferas - 3 – 5 mm</i>	<i>Fibras Curtas Hardwood<sup>2</sup> Folhosas - 0,8 – 1,2 mm</i>	<i>Fibras Têxteis Muito Longas</i>
Pinho, Araucária, Abeto, Cipreste e <i>Spruce</i>	Eucalipto, Álamo, Carvalho, Gmelina, e Bétula	Algodão, Linho, Juta, Kenaf, Cânhamo, Rami, Sisal, e Fórmio

<sup>1</sup> É denominada madeira macia

<sup>2</sup> É denominada madeira dura

## 1.2. Processos de Preparação da Pasta Celulósica

Existem muitos métodos diferentes para a preparação de pasta celulósica, desde os puramente mecânicos até os químicos, nos quais a madeira é tratada com produtos químicos, sob pressão e ação de calor (temperaturas maiores que 150°C), para dissolver a lignina, havendo inúmeras variações entre os dois extremos (ABTCP, 2002).

No *Processo Mecânico - MP* - toras de madeira, neste caso preferencialmente coníferas, são prensadas a úmido contra um rolo giratório cuja superfície é coberta por um material abrasivo, reduzindo-as a uma pasta fibrosa denominada "pasta mecânica" (*groundwood*), alcançando um rendimento que varia de 93 a 98%. Neste processo não ocorre uma separação completa das fibras dos demais constituintes do vegetal, obtendo-se então uma pasta barata cuja aplicação é limitada, pois o papel produzido com ela tende a escurecer com certa rapidez, mesmo depois de passar pela etapa de branqueamento, devido à oxidação da lignina residual. A pasta mecânica pura ou em composição com outra, é muito usada para a fabricação de papel para jornal, revistas, embrulhos, toalete, etc.

Nos *Processos Termomecânicos - TMP* - a madeira, sob forma de cavacos, sofre um aquecimento com vapor (em tomo de 140°C) provocando na madeira e na lignina uma transição do estado rígido para um estado plástico, seguindo para o processo de desfibramento em refinador a disco. A pasta obtida desta forma tem um rendimento um pouco menor do que no processo mecânico (92 a 95%), mas resulta em celulose para a produção de papéis de melhor qualidade, pois proporciona maior resistência mecânica e melhor imprimabilidade, entre outras coisas.

Em *Processos Semiquímicos* são acrescentados produtos químicos em baixas porcentagens, para facilitar ainda mais a desfibragem, sem, contudo, reduzir demasiadamente o rendimento (60 a 90%). Vem ganhando muito interesse um tipo de pasta derivado da TMP, onde um pré-tratamento com sulfito de sódio ou álcali é feito antes da desfibragem, no refinador a disco. Esta pasta é denominada *pasta quimiotermomecânica – CTMP*.

Nos *Processos Químicos Kraft*, a madeira sob forma de cavacos, é tratada em vasos de pressão, denominados digestores, com soda cáustica e sulfeto de sódio. Este processo químico visa dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras, obtendo-se dessa maneira uma pasta forte (*kraft* significa forte em alemão), com rendimento entre 50 a 60%. É muito empregado para a produção de papéis cuja resistência seja o principal fator, como para as sacolas de supermercados, sacos para cimento, etc.

Em contrapartida os *Processos Químicos* que utilizam *Sulfito* são processos onde os cavacos são cozidos em digestores com um licor ácido, preparado com compostos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e uma base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , etc. A pasta obtida desta maneira tem um rendimento entre 40 e 60% e é de branqueamento muito fácil, apresentando uma coloração clara que permite o seu uso mesmo sem ser branqueada. Este processo, que era muito utilizado para a confecção de papéis para imprimir e escrever, tem sido substituído pelo processo sulfato, devido a dificuldade de regeneração dos produtos químicos e os conseqüentes problemas com a poluição das águas.

Já em *Processos Químicos* a base *Sulfato* utilizam-se os mesmos produtos químicos do processo *kraft*, mas as condições são mais fortes, isto é, emprega-se maior quantidade de sulfeto e de soda, além do cozimento ser feito por mais tempo e com temperaturas mais elevadas. É o processo mais usado no Brasil e se presta muito bem para a obtenção de pastas químicas com eucalipto, ou outras *hardwood*. Isso porque é preservada a resistência das fibras e dissolve bem a lignina, formando uma pasta branqueável e forte. As celulose (ou pastas de celulose) obtidas por esse processo não apresentam nenhuma restrição ao uso.

Após os processos de deslignificação a pasta segue para o branqueamento, que pode ser considerado como sendo uma continuação da deslignificação iniciada no cozimento, utilizando-se para isso, o cloro e seus compostos (hipoclorito e dióxido de

*Revisão Bibliográfica*

cloro) e, ainda, a soda cáustica. Normalmente, o branqueamento começa com um tratamento da pasta com cloro, seguido por uma extração alcalina com soda cáustica, sendo aplicado, depois disso, uma série de combinações ou seqüências em que se alternam o dióxido de cloro, o hipoclorito e a soda cáustica. Já se encontra bem desenvolvida uma técnica de branqueamento em que se emprega oxigênio. Mas, nesse caso, visa-se também o combate à poluição causada pelos produtos derivados do cloro (CERUBIN, M., 1980).

## **2. Branqueamento de Celulose**

### **2.1. Introdução**

Branqueamento é o tratamento químico das fibras celulósicas para aumentar a alvura por descoloração ou dissolução de componentes coloridos na polpa, principalmente lignina. Aumentando a alvura aumenta a qualidade visual e assim, o valor dos papéis para impressão e escrita e dos materiais para embalagem. Também aumenta a aceitação do mercado por produtos absorventes, como toalhas de papel, lenços de papel e fraldas. O branqueamento pode eliminar partículas coloridas aumentando o valor do produto. Branqueia-se para obter uma celulose mais estável (que não se altere com o tempo), que permita um tingimento controlado, mas principalmente para se obter um papel branco com as vantagens que ele traz para a impressão (RYDLHOLM, S. A., 1965).

### **2.2. Objetivos do Branqueamento**

Os principais objetivos do branqueamento são aumentar a alvura da polpa e fazer com que ela seja adequada para a fabricação de papel pela remoção ou modificação de alguns constituintes da polpa não branqueada, inclusive a lignina e seus produtos de degradação, extrativos, íons metálicos, carboidratos não-celulósicos e impurezas de vários tipos. Além de branquear, reduz simultaneamente a viscosidade da polpa até um nível pré-estabelecido, tornando-a estável para que não fique amarela ou perca resistência ou alvura após o envelhecimento.

O branqueamento reduz a quantidade de certas impurezas na polpa, tais como feixes de fibras contendo um teor de lignina mais alto do que a média da polpa (shives) e fragmentos de casca (flecks). O valor comercial de certos tipos de polpa é altamente dependente da qualidade dessas impurezas.

A moagem da polpa durante o branqueamento diminui sua alvura e sua absorvência sendo necessário branquear com o mínimo de ação mecânica sobre a polpa.

O branqueamento também ajuda a reduzir o conteúdo de extrativos resinosos ou "pitch" na polpa, que pode gerar pintas e depósitos de resina durante o processo de

fabricação de papel, e o conteúdo de "pitch" influencia as propriedades de envelhecimento do papel.

Essas são as mudanças das características da polpa mais importantes que ocorrem durante o branqueamento. Outras incluem um aumento da capacidade de absorção de água, redução do grau de polimerização, retenção de corante e resinas e a alteração da composição dos carboidratos (SINGH, R. P., 1979).

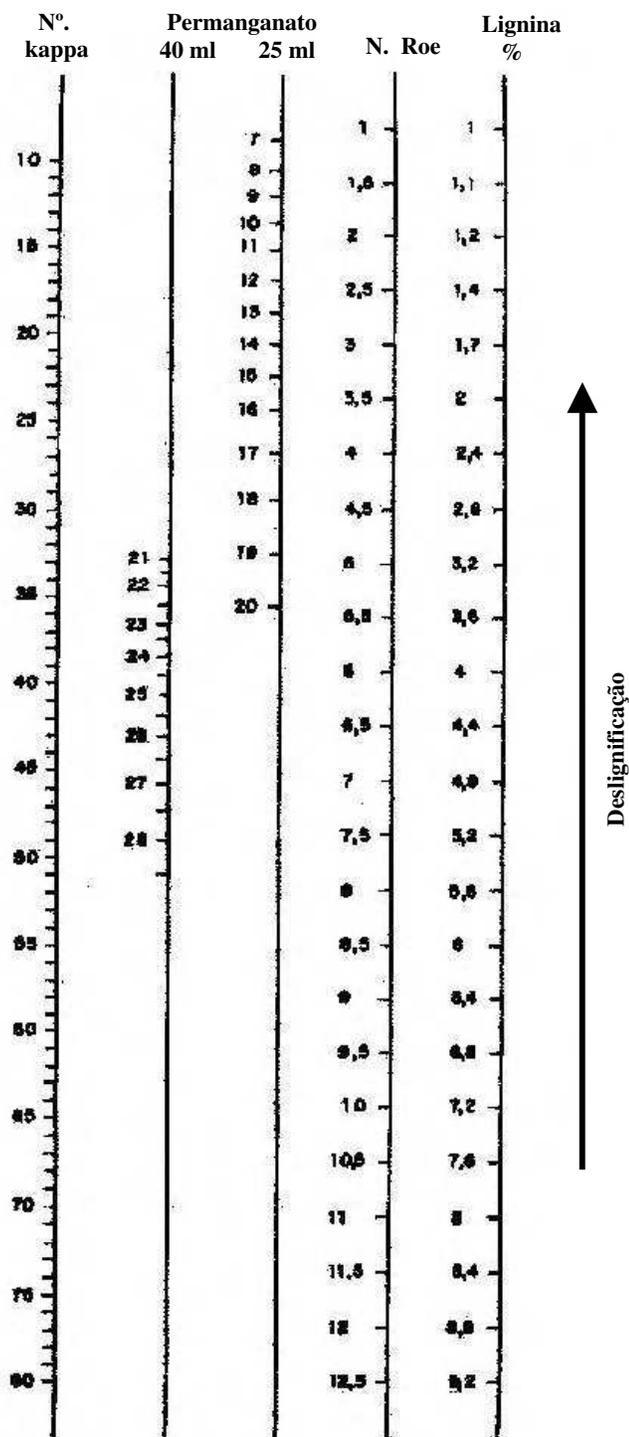
Para obter uma polpa com elevada alvura e estabilidade de alvura, a lignina tem que ser removida. Isto não pode ser feito no digestor porque se o cozimento for muito prolongado ocorrerá degradação e dissolução dos carboidratos. A deslignificação final é, portanto, efetuada no branqueamento com agentes oxidantes e as condições dos tratamentos ajustados para proteger os carboidratos (SANTOS, I, 1984).

Outro objetivo importante do branqueamento é manter o custo mais baixo possível. No entanto, a filosofia dos processos tradicionais de branqueamento está sendo mudada devido às medidas de controle de poluição e conservação de energia. Estas medidas indicam que o branqueamento deve ser realizado com novos reagentes, tais como o oxigênio, o ozônio e o peróxido. Novas maneiras de utilizar o cloro, hipoclorito e dióxido de cloro estão sendo desenvolvidas. Além disso, entre dois processos de branqueamento, que produzem o mesmo produto final, pelos mesmos custos operacionais e de reagentes, o processo que gera um efluente sem compostos clorados, provavelmente será escolhido no futuro devido a considerações ambientais (REEVE, D. W., 1985).

### **2.3. Aspectos Gerais do Branqueamento**

Segundo o IPT (1988), o branqueamento também pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica a ele submetida como a alvura, limpeza e pureza química.

No branqueamento das pastas químicas, em que a maior parte da lignina foi removida previamente pelo processo de polpação, devem ser removidos derivados de lignina ainda remanescentes na pasta. Após isto são aplicados reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, descolorando-as (IPT, 1988).



**Figura 2.1** – Relação entre a lignina e índices para a sua medida (pasta sulfato) (IPT, 1988).

Já as pastas de alto rendimento são ricas em lignina e no seu branqueamento deve ser obtida apenas uma melhora no aspecto visual, sem implicar em alteração de outras

características. Neste caso, também são usados reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, tornando as pastas mais claras.

Os parâmetros usuais que medem a eficiência do branqueamento são as propriedades ópticas da pasta (alvura, opacidade e estabilidade de alvura), relacionadas com a absorção ou reflexão da luz (SILVA, O. F., 1986).

O teor de lignina residual é usado para avaliar a intensidade da deslignificação nos estágios de pré-branqueamento e indicar a quantidade de reagentes de branqueamento que será necessária nos estágios posteriores. O número Kappa, número de permanganato e número Roe são índices relacionados com esta lignina como indica a Figura 2.1 para pasta sulfato.

A viscosidade se relaciona com o grau de polimerização da celulose, e indiretamente, com a resistência do papel. Durante o branqueamento, geralmente ocorre uma degradação dos carboidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis de controle do branqueamento, conforme é possível observar na Figura 2.2 (IPT, 1988).

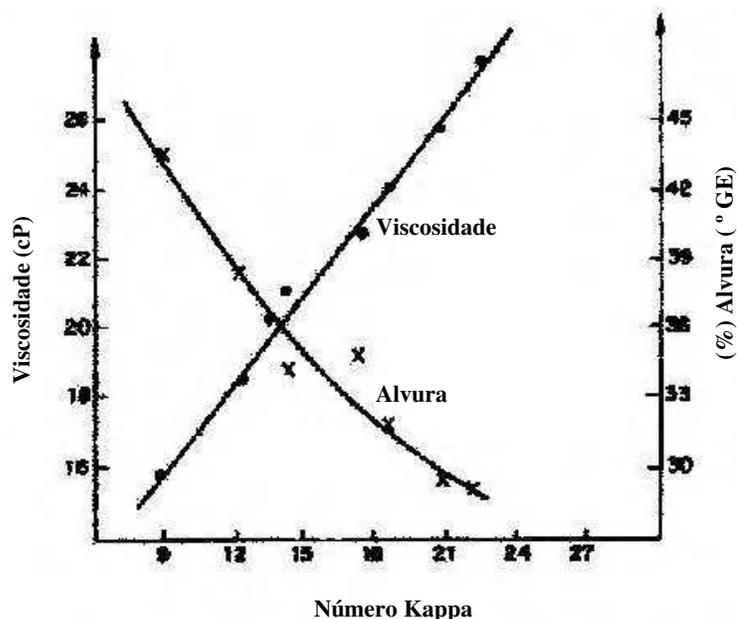


Figura 2.2 - Relação entre variáveis de controle do branqueamento (IPT, 1988).

## 2.4. Propriedades Ópticas da Pasta Celulósica

As propriedades ópticas de maior interesse para pastas celulósicas são: cor, alvura (fator de refletância no azul), opacidade e reversão (estabilidade da alvura).

Considera-se a *cor* como uma característica de uma radiação eletromagnética, de comprimento de onda situado no espectro visível e que provoca, no observador, uma sensação subjetiva.

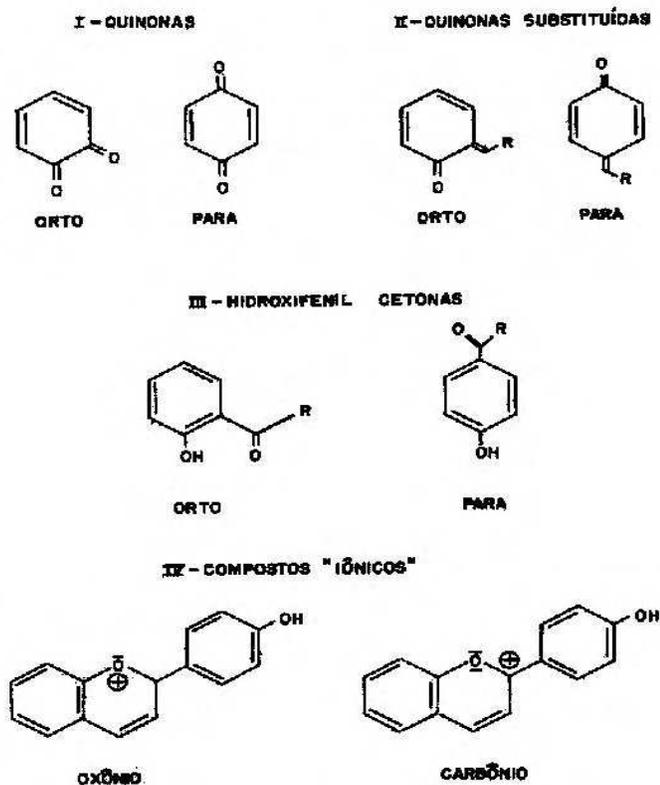
Algumas substâncias são coloridas, pois contêm grupos funcionais capazes de absorver radiação de certos comprimentos de onda. Os demais componentes da luz branca são transmitidos, dispersos e refletidos, dando a impressão de cor ao observador. Os grupos funcionais que conferem cor às substâncias são conhecidos como *cromóforos*. A maioria deles possui ligações insaturadas como  $C=O$ ,  $C=C$  ou  $N=N$ , em sistemas conjugados.

Alguns grupos funcionais como as hidroxilas (-OH), as aminas (-NH) e os halogêneos (Cl, Br), não conferem cor às substâncias, porém conseguem aumentar a absorção de um cromóforo e deslocar seu comprimento máximo de absorção, sendo denominados “auxôcromos”. Denomina-se cromógena uma estrutura básica, capaz de absorver radiação ultravioleta ou visível e que tem essa absorção deslocada em comprimento de onda pela ação de um grupo funcional.

Inicialmente, assumiu-se que a fonte primária de cor na madeira era a estrutura da sua lignina. Mais tarde, por meio de análises espectrais, constatou-se que outras estruturas possuindo propriedades cromofóricas específicas precisam também estar presentes para justificar a cor apresentada pelas pastas, já que nenhuma das estruturas básicas da lignina, ou seja, guaiacil propano e siringil propano, absorve radiação de comprimento de onda na região visível. A madeira possui vários cromóforos incorporados em sua estrutura, indicadas na Figura 2.3.

Os mais importantes grupos cromógenos entre os radicais das moléculas da lignina são as carbonilas conjugadas, as duplas ligações e combinações de ambas (Figura 2.4) (SILVA, O. F., 1986).

A lignina atua como um sistema policromofórico, devido à grande variedade de combinações de cromógenos e auxôcromos possíveis em sua molécula, e suas bandas de absorção vão desde o ultravioleta, até o fim da parte visível do espectro (RAPSON, W. H., 1969).



**Figura 2.3** -Cromóforos incorporados na lignina (RAPSON, W. H., 1969).



**Figura 2.4** -Grupos cromógenos da lignina (RAPSON, W. H., 1969).

Embora os polissacarídeos, celulose e hemiceluloses não absorvam na região visível, quando são formados grupos carbonila nos carboidratos de uma pasta branqueada, é observado um amarelamento, pois o envelhecimento pela luz ou um ataque mais acentuado do álcali durante o cozimento resultam na degradação, especialmente das hemiceluloses, associada à reversão de alvura.

Tendo observado a natureza da cor na pasta celulósica, verifica-se que para torná-la mais clara, ou seja, branqueá-la, será necessário remover ou alterar quimicamente as

substâncias coloridas, interrompendo as conjugações de duplas ligações por oxidação, redução ou hidrólise dos grupos saturados (REDKO, B. V. P., 1978).

Uma superfície branca reflete no espectro visível, sem alterar a distribuição espectral de energia entre as radiações que compõe a luz incidente, e sem direção específica, ou seja, difusamente.

Para especificar a cor de materiais brancos, foram desenvolvidos índices específicos que se referem ao tipo de fenômeno visado, por exemplo, o *fator de refletância difusa no azul (alvura ISO)* é usado para avaliar a qualidade óptica da pasta após o branqueamento. Como a pasta celulósica é ligeiramente mais absorvente de luz azul que do resto do espectro, é usado o filtro para comprimento de onda de 457 nm (azul), para medir a quantidade de luz refletida pela superfície do papel.

A absorção da luz depende da capacidade dos componentes de um material absorver a energia luminosa e convertê-la em outra forma de energia não visível. O espalhamento ou reflexão da luz depende da estrutura do material e do índice de refração de seus componentes.

Define-se como coeficiente de espalhamento de luz (S), a fração de fluxo luminoso difuso que é refletido na sua passagem através de uma camada infinitesimal do material. A relação entre o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de espalhamento (S), com o fator de refletância intrínseca do material ( $R_{\infty}$ ), é dada pela equação de Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde  $R_{\infty}$  é o fator de refletância intrínseca do material, ou seja, de uma folha de espessura infinita. Quando medido com o filtro 457 nm,  $R_{\infty}$  é a alvura (GIERTZ, H. W., 1986).

Ainda segundo Giertz (1986), a relação K/S pode ser considerada uma medida relativa da quantidade de material colorido presente na amostra. A determinação desta

relação antes e após o envelhecimento sob efeito do calor pode ser usada como uma medida de reversão, definida como "número de cor posterior" (P.C. n.º):

$$\text{P.C. n.º} = 100 \left[ \left( \frac{K}{S} \right)_{\text{após}} - \left( \frac{K}{S} \right)_{\text{antes}} \right] \quad \text{Eq.2.2}$$

## 2.5. Evolução do Branqueamento

Ainda segundo o IPT (1988), o primeiro processo de branqueamento de expressiva quantidade de fibras surgiu na Europa em meados do século XVIII. Consistia em submeter as fibras a uma exposição prolongada à luz solar, em presença de substâncias alcalinas (como, por exemplo, cinza de madeira). A preparação do cloro, em 1774, por Scheele (químico sueco), possibilitou o desenvolvimento do primeiro agente de branqueamento a ser usado em escala industrial, o pó de branqueamento, obtido pela reação do cloro gasoso com cal. Os reatores evoluíram a partir de grandes tinas de madeira para equipamentos que permitiam uma melhor mistura da pasta e reagentes, ao mesmo tempo em que reduziam a duração do tratamento. A Tabela 2.1 resume a seqüência dos desenvolvimentos que foram efetivamente adotados.

Conforme a evolução recente do branqueamento, há a necessidade de reagentes e equipamentos que propiciem a obtenção de alvura elevada da pasta, com mínima geração de poluentes. O uso de reagentes, como ozônio e dióxido de nitrogênio, tem sido pesquisado paralelamente ao de materiais mais resistentes à corrosão, que permitem a reciclagem dos efluentes (REEVE, D. W., 1985).

## 2.6. Mecanismos do Branqueamento

Britt (1970) afirma que a ação dos reagentes de branqueamento, em fase líquida sobre a fibra, depende das seguintes etapas:

- ✓ Difusão do reagente em solução, até a superfície da fibra;
- ✓ Absorção do reagente pela fibra;

- ✓ Reação química;
- ✓ Dessorção do reagente excedente da fibra;
- ✓ Difusão de produtos de reação para fora da fibra.

**Tabela 2.1** - Evolução histórica do branqueamento (IPT, 1988).

1799 - Pó de branqueamento (cloro + cal)
1804 - Primeiro branqueamento com cloro, em escala industrial
1895 - Reator “Bellmer” (tipo de tanque com agitadores estáticos)
1919 - Obtenção do hipoclorito de cálcio, a partir do cloro líquido
1920 - Purificação de pasta destinada à fabricação de nitrocelulose, com uso de hipoclorito
1925 - Branqueamento contínuo, em equipamento vertical (torre de branqueamento)
1930 - Obtenção de pasta branqueada até a alvura de 70%, por seqüência de branqueamento
1932 - Pastas mecânicas branqueadas com ditionito
1940 - Pastas mecânicas branqueadas com peróxido
1946 - Dióxido de cloro usado em seqüência de branqueamento
1960 - Obtenção de pasta sulfato branqueada até alvura de 90%
1970 - Deslignificação com oxigênio, em primeiro estágio
1975 - Branqueamento por deslocamento para seqüência CEDED <sup>1</sup>
1980 - Uso de oxigênio na extração alcalina

<sup>1</sup>Onde: C é cloração, E é Extração alcalina e D é Dioxidação.

Na tecnologia do branqueamento, um estágio se inicia com a adição de um reagente à pasta e termina com a remoção dos produtos da reação. Os equipamentos são projetados para favorecer o contato das fibras com o reagente (mistura), permitindo que a reação ocorra sob condições adequadas (retenção) e removendo os produtos formados pela reação (lavagem) (IPT, 1988).

A seqüência de branqueamento compreende uma série de etapas em que diversos reagentes são aplicados. O sucesso de cada operação de branqueamento depende do

controle de variáveis interdependentes, que devem ser otimizadas para cada estágio, tal como descritas a seguir (MACDONALD, R. G. e FRANKLIN, J. N., 1969).

- ✓ *Quantidade de reagentes:* é expressa em teor percentual do reagente ativo, relativo à massa de pasta seca. Para cada tipo de pasta e dependendo da alvura final desejada, existem relações que estabelecem a quantidade de reagentes a ser aplicada.
- ✓ *Consistência:* definida como o teor percentual de pasta seca, relativo à massa total da suspensão (solução e pasta), sendo diferenciadas três faixas de consistência: baixa (de 0,5 a 5%), média (de 5 a 15%) e alta (acima de 15%).
- ✓ *Temperatura:* a temperatura deve favorecer a reação sem consumo excessivo de energia (vapor). Geralmente trabalha-se entre 30 e 70°C.
- ✓ *Tempo de retenção:* estudos da cinética da reação em conjunto com as demais variáveis definem o tempo de retenção. Como regra geral, ao final do estágio deve-se ter consumido cerca de 90% do reagente aplicado, variando o tempo entre 5 minutos até 4 horas.
- ✓ *pH:* o pH da solução indica o nível de acidez ou alcalinidade em que a concentração do reagente ativo é máxima, favorecendo o branqueamento.

## 2.7. Notação dos Estágios de Branqueamento

Cada estágio de branqueamento é identificado por uma notação característica apresentada na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** – Notação dos Estágios de Branqueamento (SENAI CETCEP, 2001).

Estágio	Notação	Reagente
Cloração	C	Cloro gasoso ou água de cloro
Cloração – Dioxidação (adição seqüencial)	CD	Cloro (Cl <sub>2</sub> ) seguido de Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> ) sem lavagem intermediária
Dióxido de cloro / Cloro	DC	Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> ) seguido de Cloro (Cl <sub>2</sub> ) sem lavagem intermediária
Cloração – Dioxidação (adição simultânea)	(C+D)	Mistura de Cloro (Cl <sub>2</sub> ) e Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )
Dióxido de cloro / Ozônio	DZ	Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> ) seguido de Ozônio (O <sub>3</sub> ) sem lavagem intermediária
Ozônio / Dióxido de cloro	ZD	Ozônio (O <sub>3</sub> ) seguido de Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> ) sem lavagem intermediária
Extração alcalina	E	Hidróxido de sódio (NaOH)
Extração oxidativa	(E+H)	Inclusão do hipoclorito no estágio de extração
Extração oxidativa	(E+P)	Inclusão do peróxido no estágio de extração
Extração oxidativa	(E+O)	Inclusão do oxigênio no estágio de extração
Extração oxidativa	(E+O+P)	Inclusão do oxigênio e do peróxido de hidrogênio no estágio de extração
Hipocloração	H	Hipoclorito de sódio (NaClO) ou de Cálcio (Ca(ClO) <sub>2</sub> )
Dioxidação	D	Dióxido de Cloro (ClO <sub>2</sub> )
Peroxidação	P	Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Oxigenação (Pré – branqueamento)	O	Oxigênio (O <sub>2</sub> ) e Hidróxido de sódio (NaOH)
Ozonização	Z	Gás Ozônio (O <sub>3</sub> ) 92 a 15% de oxigênio
Lavagem ácida	A	Tratamento da polpa com ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, etc)
Quelação	Q	Tratamento da polpa com quelante (EDTA, DTPA, etc)
Neutralização redutiva	S	Dióxido de enxofre gasoso
Redução com ditionito (hidrossulfito)	Y	Ditionito de zinco (ZnS <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) ou ditionito de sódio (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
Redução com Boroidreto	B	Solução de boroidreto de sódio
Branqueamento enzimático	X	Xilase, lacase, etc

### 3. Cloração

#### 3.1. Introdução

O branqueamento em seqüências de multi-estágios consiste de duas etapas distintas. A primeira etapa consiste de um tratamento destinado a remover a maior parte da lignina residual da polpa não-branqueada, envolvendo pouco ou nenhum aumento na alvura da polpa. Normalmente, a deslignificação em tais casos é efetuada pelo tratamento consecutivo com cloro elementar e hidróxido de sódio (pré-branqueamento). O verdadeiro branqueamento da polpa é conseguido na última etapa da seqüência total de branqueamento pela aplicação de oxidantes tais como hipoclorito, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio.

Como a cloração e a extração alcalina são os principais estágios de deslignificação em uma seqüência de branqueamento em multi-estágios, suas otimizações e seu controle são bastante influenciados pela taxa de deslignificação ocorrida durante o processo de polpação e pela lavagem e depuração seguinte a polpação (REEVE, D. W., 1983).

Devido à sua seletividade para a lignina e seu baixo custo em comparação com outros produtos químicos, o cloro tem se mostrado um reagente útil para complementação da deslignificação ocorrida durante a polpação (BEAUPRE', M. et al., 1983).

O branqueamento convencional começa normalmente com um estágio de cloração, onde a principal ação do cloro em meio ácido é de cloração em vez de oxidação, isto é, o cloro combina com a lignina para formar lignina-clorada (clorolignina), uma substância colorida, parcialmente solúvel em água e facilmente removida por extração com álcali. A reação de cloração é extremamente rápida, exigindo cinco minutos para ser completada, e a reação de oxidação em meio ácido é muito mais lenta, mas se todos os sítios reativos na lignina forem clorados antes que o cloro tenha sido consumido, o cloro residual reagirá por oxidação.

A Tabela 3.1 relaciona o potencial de oxidação de várias formas do cloro e mostra que o cloro molecular é um agente oxidante relativamente forte (SENAI CETCEP, 2001).

Embora o cloro não reaja com a celulose por substituição, ele não é tão específico nas suas reações de oxidação e de fato ataca a celulose além da lignina. Devido a esse ataque, um excesso de cloro além do necessário para a cloração da lignina leva a uma

degradação bastante séria da polpa. A celulose oxidada é relativamente estável em meio ácido, mas degrada rapidamente em solução alcalina. Se uma polpa saturada com cloro (isto é, que não consome mais cloro durante a cloração) é lavada ou extraída com álcali e tratada de novo com cloro, ela consumirá cloro adicional. A explicação deste fenômeno é o chamado efeito "topoquímico". A reação de cloração é rápida e apenas a lignina na superfície da fibra reage. O cloro precisa difundir para dentro da fibra para atacar a lignina que lá se encontra, porém a lignina clorada na superfície bloqueia o caminho. A lavagem ou extração remove parte da lignina clorada e expõe novas camadas de lignina não clorada.

**Tabela 3.1** - Potencial de oxidação do Cloro (SENAI CETCEP, 2001).

Forma de Cloro	Potencial de redução (volts)
ClO	+ 0,94
Cl <sub>2</sub>	+ 1,35
HClO	+1,50

Uma parte da lignina clorada é solúvel no meio ácido da reação, mas para uma remoção eficiente a polpa precisa ser extraída com uma solução alcalina.

Na prática, é desejável aplicar o máximo possível da demanda total de cloro no estágio de cloração, pois a cloração leva a uma remoção mais eficiente da lignina a um menor custo e com menos degradação da celulose do que a oxidação com hipoclorito. A quantidade ótima de cloro varia com a polpa, mas 50 a 80% da demanda total de cloro é geralmente usada no estágio de cloração (SMOOK, G. A., 1994).

### 3.2. Sistema Cloro-Água

Segundo o IPT (1988) quando o cloro é dissolvido na água, ele passa por uma hidrólise reversível, na qual são formados o ácido clorídrico e o ácido hipocloroso conforme as reações 3.1 e 3.2:



Nas condições de pH e concentração da água de cloro, o ácido clorídrico está completamente ionizado e o ácido hipocloroso (HClO), apenas parcialmente. O equilíbrio descrito acima pode ser deslocado para a direita por diluição, por aumento de temperatura e, principalmente, por aumento de pH (por exemplo, pela adição de soda) (IPT, 1988).

O ácido hipocloroso é dissociado apenas de maneira suave conforme a reação 3.3:



O método mais importante de controlar a composição do sistema cloro-água é pelo ajustamento do pH. Com referência às reações 3.1, 3.2 e 3.3, é aparente que quando a concentração de íons hidrogênio é decrescida progressivamente (isto é, o pH aumenta), primeiro ácido hipocloroso e então íon hipoclorito se tornam os componentes clorados que dominam (SENAI CETCEP, 2001).

A cloração de uma pasta celulósica deve proceder a pH abaixo de 2; quando a concentração de cloro não-hidrolisado é máxima, sendo que este reage diretamente com as impurezas da pasta, evitando a formação de ácido hipocloroso, um ácido muito fraco, mas de forte ação oxidante que ataca os carboidratos, diminuindo a viscosidade e resistência (IPT, 1988).

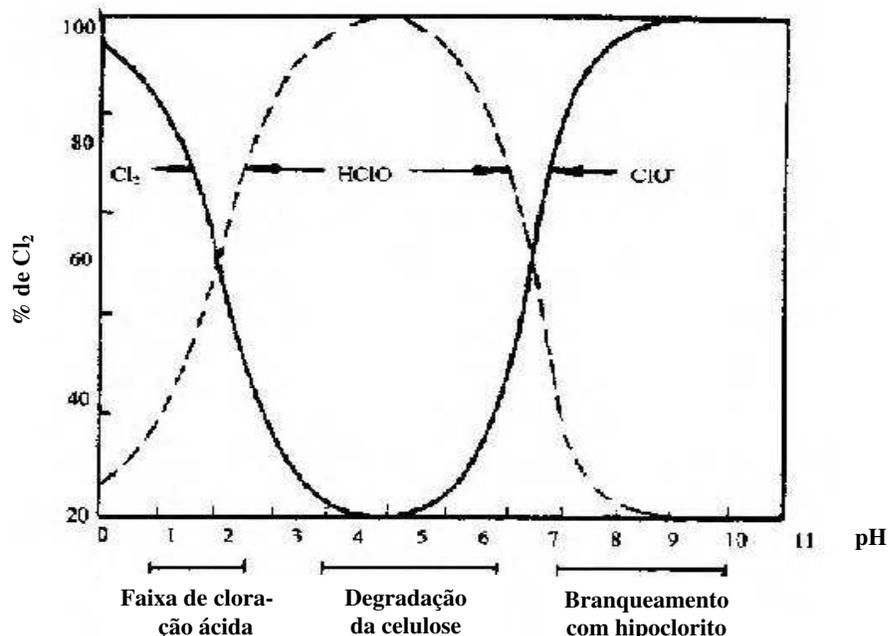
As mudanças na composição em função do pH são mostradas na Figura 3.1.

### 3.3. Reações na Cloração

A cloração da polpa pode envolver reações competitivas do cloro com lignina, carboidratos e algumas vezes extrativos. Assim, variações nas condições da cloração tem que ser avaliadas não somente em termos de seus efeitos na deslignificação, mas também, em termos de seus efeitos sobre outros constituintes da polpa. Por exemplo, a elevação do tempo de cloração pode ser vantajoso com relação a solubilização da lignina mas indesejável do ponto de vista da preservação dos carboidratos.

A reação do cloro com a polpa não-branqueada consiste de um consumo inicial rápido de químicos, seguido por um consumo mais baixo até uma taxa constante ou aproximadamente constante. A reação rápida inicial tem geralmente sido associada com a substituição do cloro na lignina, enquanto a reação mais lenta é atribuída à oxidação. Todavia, há também reações de oxidação ocorrendo inicialmente com a lignina, o consumo

inicial de cloro pode ser visto como uma composição de ambas as reações, substituição e oxidação, sendo a primeira predominante em condições típicas de cloração.



Onde: abaixo de pH 1, principalmente cloro; entre pH 1-3, cloro e ácido hipocloroso; entre pH 3,5-6, principalmente ácido hipocloroso; entre 6,5-8,5, ácido hipocloroso e hipoclorito; acima de 9, principalmente hipoclorito.

**Figura 3.1** - Equilíbrio cloro-água para diferentes valores de pH (MACDONALD, R. G. e FRANKLIN, J.N., 1969).

Adicionalmente aos processos controlados quimicamente, o consumo de cloro pela polpa pode, em parte, ser regulado pelas características morfológicas das fibras lignificadas, especialmente após a lignina da superfície da fibra ter sido clorada.

Com o aumento do conteúdo de lignina, tanto polpa sulfato quanto polpa sulfito, consomem mais cloro para ambas as reações, oxidação e substituição. Para polpas de coníferas com número kappa na faixa de 13-35 (ver Figura 2.1), o consumo de cloro por oxidação e substituição aumenta linearmente com o número kappa. Por outro lado, para polpas com número kappa menor que 8, o consumo de cloro ocorre unicamente por

oxidação. Isto é explicado pelo fato da lignina residual ser, neste caso, altamente condensada, tendo, por isso, poucos locais disponíveis para substituição aromática.

Quanto mais alto for o conteúdo de lignina da polpa maior será o tempo de reação necessário para uma dada quantidade de cloro oxidar e solubilizar a lignina. O aumento no tempo de reação devido ao aumento no teor de lignina da polpa, porém, não tem muito efeito na degradação de carboidratos uma vez que ele é muito pequeno. Isto significa que uma polpa não branqueada com mais alto conteúdo de lignina sofre menor degradação dos carboidratos não somente no processo de polpação, mas também durante o tratamento de cloração.

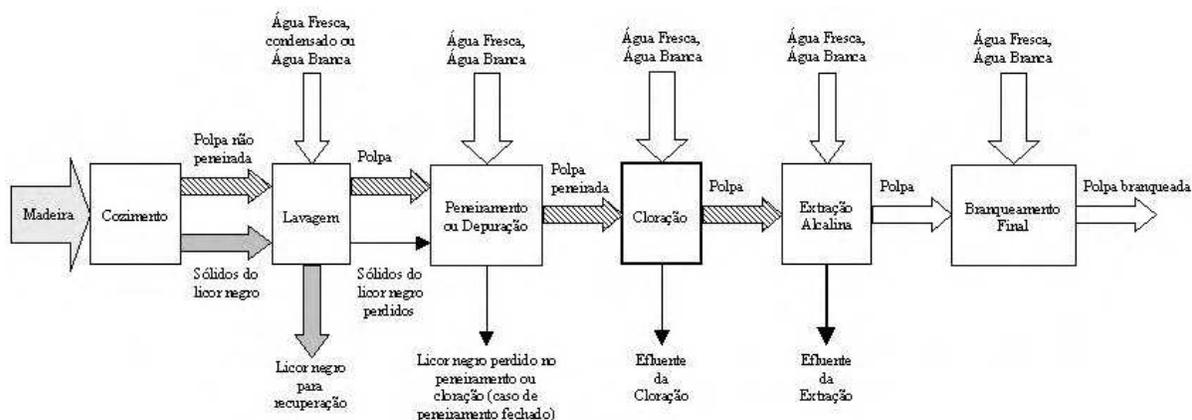
Quando a temperatura de cloração é elevada a quantidade de cloro consumido em reações de oxidação aumenta. Por outro lado, as reações de substituição são independentes da temperatura.

A taxa de consumo de cloro é aumentada pelo aumento na consistência da polpa. Com o aumento na consistência da polpa, uma grande fração do cloro aplicado deve ser consumido em reações de substituição, como uma consequência do sistema de cloração conter uma grande porcentagem de cloro elementar sob tais condições. Entretanto, ao mesmo tempo, a temperatura é aumentada, pois há menor quantidade de água para dissipar o calor da reação. Isto favorece a oxidação (SENAI CETCEP, 2001).

### **3.4. Descrição Geral do Estágio de Cloração**

A cloração é geralmente o primeiro estágio de um processo de branqueamento em multi-estágio e é precedido pela polpação, lavagem e depuração. Ela é direta ou indiretamente influenciada por estes processos, como mostrado na Figura 3.2 (SENAI CETCEP, 2001).

O cozimento dissolve geralmente mais que 90% da lignina e transfere cerca de 50% da substância madeira para o licor residual, uma maior deslignificação no cozimento é restrita pela excessiva degradação e dissolução dos carboidratos. A lignina remanescente na polpa é subsequenteiramente removida no processo de branqueamento por meios mais seletivos, primeiramente através da cloração e então, por um processo de extração alcalina.

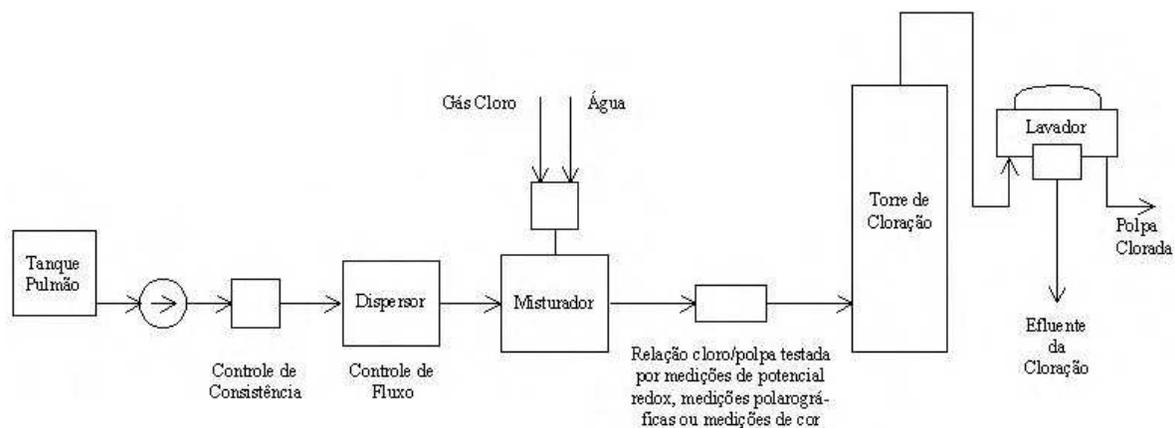


**Figura 3.2** - Seqüência de produção de polpa branqueada de alta alvura (SENAI CETCEP, 2001).

O licor residual do cozimento é separado da polpa numa maior extensão pela operação de lavagem, mas, mesmo assim, pequenas quantidades ainda remanescentes na polpa podem influenciar consideravelmente o consumo de cloro e as características do efluente da planta de branqueamento. O material grosseiro é removido mecanicamente numa operação de depuração, a qual vem antes ou após o término da operação de lavagem. Esta seqüência de operação permite que o licor residual seja lavado antes do branqueamento e torna possível esfriar a polpa a uma temperatura levemente acima da temperatura da água industrial. A cloração ocorre, então, numa temperatura que varia com a estação. A tendência corrente, entretanto, é para um sistema fechado de água e isto é freqüentemente feito pela localização da depuração antes do lavador final de pasta não branqueada. Este arranjo resulta em aumento na temperatura da polpa e conduz à chamada cloração a quente com pequenas variações na temperatura quando a água é também reciclada na planta de branqueamento (BEAUPRE', M. et al., 1983).

O arranjo dos componentes em um estágio normal de cloração é mostrado na Figura 3.3. A polpa é bombeada como uma massa de baixa consistência, via um esquema de controle de fluxo e consistência para o misturador de cloro. O cloro é geralmente dispersado como bolhas de gás em água e adicionado ao misturador, o qual rapidamente mistura o sistema heterogêneo polpa-água-gás. Por causa da rápida reação entre o cloro e a polpa, especialmente em elevada temperatura, a operação de mistura é importante para o sucesso da cloração com relação à homogeneidade, consumo de cloro e degradação dos

carboidratos. A reação é completada em uma torre projetada para fornecer o necessário tempo de reação. Para garantir a homogeneidade da polpa, é importante evitar a formação de grandes bolhas de ar na torre. Antes e após deixar a torre, a polpa é diluída e lavada. A eficiência total de lavagem é determinada pela quantidade de água que passa através da manta no lavador (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 3.3** - Diagrama esquemático do processo de cloração (SENAI CETCEP, 2001).

Na maioria dos casos, a cloração é seguida por tratamento de extração alcalina e branqueamento final com outros agentes oxidantes mais seletivos. A lavagem seguindo a cloração, freqüentemente deixa uma considerável quantidade de licor residual ácido na polpa que vai para o estágio de extração alcalina, o que causará um aumento no consumo de álcali. Ocasionalmente, a cloração é repetida após a extração alcalina para remover mais lignina. Problemas associados principalmente com degradação de carboidratos tem causado uma substituição do segundo estágio de cloração por outros tratamentos, tais como, hipoclorito e dióxido de cloro. A aplicação do cloro é ajustada para produzir o desejado grau de deslignificação, seguido do estágio de extração alcalina. As mudanças que ocorrem durante a cloração são determinadas pela medição do conteúdo de lignina, grau médio de polimerização (número kappa e viscosidade) e cor da polpa, geralmente após o estágio de extração alcalina (SMOOK, G. A., 1994).

### 3.5. Variáveis do Processo

Condições típicas para cloração de uma polpa kraft de Pinus são mostradas na Tabela 3.2. Em polpas sulfito ácido para papel, o conteúdo de lignina é geralmente mais baixo, para polpas bissulfito, mais alto e para polpas normais de hardwoods, consideravelmente mais baixo, como é o caso de muitas polpas sulfito para dissolução. A quantidade de cloro aplicada depende do tipo de polpa, do conteúdo de lignina e do número de estágios na seqüência de branqueamento. A presença de licor residual do cozimento, por menor que seja, aumenta a demanda de cloro (SENAI CETCEP, 2001).

**Tabela 3.2** -Condições típicas de cloração de polpa kratt de Pinus (SENAI CETCEP, 2001).

Conteúdo de lignina de polpa não branqueada, %	5,0 <sup>1</sup>
Quantidade de cloro aplicado, %	6,0-8,0
Consistência da polpa, %	3,5
Temperatura, °C	10,25
Tempo, minutos	60
pH do licor (final)	1,5-3,0 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Corresponde a um kappa de 35;

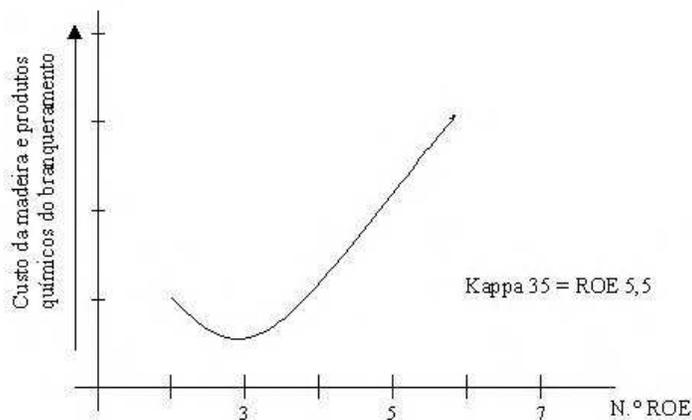
<sup>2</sup> As reações iniciais ocorrem num pH aparentemente alto.

#### 3.5.1. Conteúdo de Lignina da Polpa Não-Branqueada

O conteúdo de lignina da polpa não branqueada é importante na cloração, uma vez que influencia vários fatores, tais como: a demanda de cloro, a quantidade de substância dissolvida no estágio de cloração (e outros estágios do branqueamento) e finalmente, o rendimento e viscosidade da polpa.

O cozimento deve ser continuado até o ponto onde a degradação dos carboidratos permitir, uma vez que o decréscimo na demanda de químicos para o branqueamento parece ser mais importante que o decréscimo no rendimento da polpa. O cozimento para um mais baixo conteúdo de lignina, contudo, resulta em condensação da lignina, o que anula o efeito

favorável na demanda de químicos e ainda decresce drasticamente o rendimento e a viscosidade da polpa. Como mostra a Figura 3.4, o custo mínimo é obtido a um teor moderadamente baixo de lignina. Entretanto, antes deste mínimo ser alcançado, a degradação dos carboidratos chegou ao nível mínimo aceito para produção de uma polpa de qualidade (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 3.4** - Relação entre número ROE e custos de madeira e de químicos (polpa Kraft de Pinus - seqüência) (SENAI CETCEP, 2001).

As variações no conteúdo de lignina de uma polpa não branqueada que vai para a planta de branqueamento podem ser um dos mais sérios problemas que afetam o estágio de cloração. Uma boa mistura da polpa antes do branqueamento, aliada ao emprego de um curto tempo de reação, pode atenuar esta dificuldade (SENAI CETCEP, 2001).

### 3.5.2. Quantidade de Cloro Aplicada

A quantidade ideal de cloro a ser aplicada depende do tipo de pasta celulósica e do número de estágios do processo. Geralmente esta quantidade é relacionada ao número kappa da pasta não branqueada. Cerca de 50 a 80% da quantidade total de reagentes clorados é aplicada neste estágio (BEAUPRE<sup>7</sup>, M. et al., 1983).

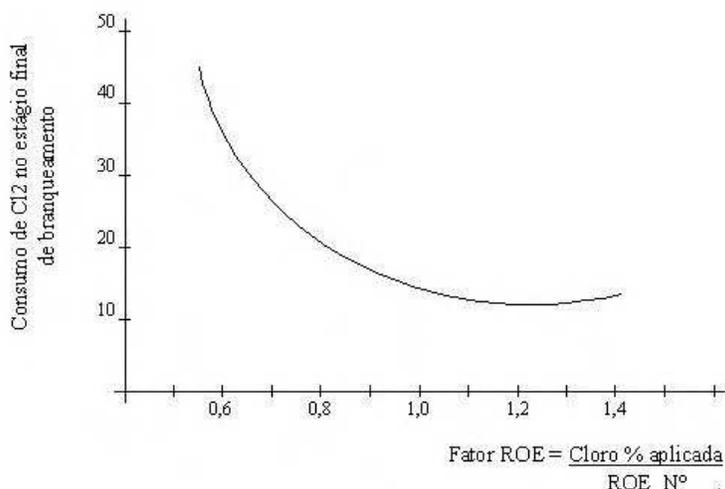
Com o aumento da quantidade de cloro aplicada no primeiro estágio a demanda de químicos nos estágios finais do branqueamento primeiro cai rapidamente e depois tende a estabilizar como pode ser visto na Figura 3.5 (SENAI CETCEP, 2001).

O controle do estágio de cloração é feito por meio de medidas eletroquímicas (potencial de oxidação/redução) e/ou sensores ópticos. A entrada do cloro é controlada automaticamente, de forma a manter o potencial de oxidação/redução constante durante o processo. Geralmente, o consumo do cloro em relação à pasta é de 3 a 8% para pasta sulfato, de 2 a 6% para sulfito, e de 10 a 15% para a semiquímica. Com a adição de quantidade crescente de cloro à pasta, observa-se uma relação aproximadamente linear, entre o consumo de cloro e a remoção de lignina.

Ao aumentar a quantidade de cloro, chega-se a um determinado nível em que a lignina residual não é mais removida. Este fenômeno foi atribuído à dificuldade das moléculas de cloro atingirem a lignina residual. Considera-se também, que os derivados clorados formados devem ser removidos, para facilitar a penetração de novas moléculas dos reagentes (BEAUPRE', M. et al., 1983).

### 3.5.3. pH

O pH para cloração é abaixo de 2, quando há maior concentração de cloro elementar. Como o ácido clorídrico formado mantém o pH neste nível, o sistema dispensa controle. Pode-se aumentar a acidez inicial pelo uso do filtrado da lavagem da cloração para diluição da pasta, ou, então, adicionando-se ácido clorídrico (IPT, 1988).



**Figura 3.5** - Consumo de ClO<sub>2</sub> nos estágios finais como uma função do cloro aplicado no estágio de cloração (polpa Kraft de Pinus - seqüência CEHDED) (SENAI CETCEP, 2001).

### 3.5.4. Mistura de Cloro com a Polpa

Uma mistura adequada dos reagentes no estágio de cloração é essencial para obtenção de polpa completamente branqueada, de boa qualidade e com o mínimo consumo de químicos. A operação de mistura é também importante para executar a cloração com o mínimo de excesso de cloro, uma consideração que se torna crescentemente importante quando se considera um sistema fechado de água, visto que, um alto residual de cloro resulta em corrosão dos equipamentos de lavagem e contaminação da atmosfera da planta de branqueamento. Devido à heterogeneidade do sistema de cloração (gás-cloro-água-polpa) é difícil misturar os reagentes, mesmo em condições ótimas (SENAI CETCEP, 2001).

Fatores importantes que influenciam a operação de mistura (SMOOK, G. A., 1994):

- ✓ O volume considerável de cloro gasoso quando comparado com o volume da massa de polpa;
- ✓ A distribuição do gás cloro em água antes da dissolução;
- ✓ A mistura da dispersão cloro-água com a polpa sem uma turbulência adequada;
- ✓ A habilidade das fibras de polpa para estabilizar a dispersão, assim reduzindo a tendência de finas bolhas de ar juntarem-se;
- ✓ A rápida dissolução do cloro e a reação entre cloro e polpa quando eles estão em íntimo contato;
- ✓ A tendência de grandes bolhas de ar.

Uma mistura pobre resulta num consumo de químicos alto, baixa viscosidade da polpa e alto residual de cloro. Uma mistura pobre pode ser reconhecida pela coloração desigual da massa após um certo tempo de reação. A presença de uma quantidade considerável de gás cloro na tubulação que transporta o cloro do misturador é também um sinal de mistura pobre (SENAI CETCEP, 2001).

### **3.5.5. Temperatura**

A temperatura na maioria dos estágios de branqueamento é escolhida para dar o consumo adequado de químicos no tempo de branqueamento disponível, o qual é determinado pela demanda de químicos da polpa e pelo desenho da torre (BEAUPRE', M. et al., 1983).

A temperatura da cloração é governada pela temperatura da água industrial em um sistema aberto. Como a temperatura da água industrial varia com a estação do ano, conseqüentemente as características da polpa clorada podem ser alteradas.

O processo de cloração é exotérmico, portanto o aumento de temperatura implica em um aumento de velocidade da reação. A 3,5% de consistência, a cloração de uma polpa kraft de Pinus gera calor suficiente para aquecer a mistura em 1,5 a 2,0°C, o que é insignificante do ponto de vista prático. Contudo, a 10% de consistência, a temperatura correspondente eleva em cerca de 3°C e a 25 a 30% de consistência, eleva 10 a 20°C. Assim, o valor da pressão tem uma influência dominante durante a cloração em alta consistência, enquanto em baixa consistência ele tem muito pouca influência (SENAI CETCEP, 2001).

Variações da temperatura da cloração resultam em consideráveis variações na quantidade de cloro consumida e variações na deslignificação durante a cloração. A dissolução da lignina correlaciona-se com o consumo de cloro durante a cloração e deve ser acelerado pelo aumento da temperatura (BEAUPRE', M. et al., 1983).

### **3.5.6. Tempo de Retenção**

O tempo de retenção inicialmente é determinado pelo desenho da torre, capacidade da indústria e a consistência da polpa. Durante a operação normal, somente a capacidade é variada consideravelmente (SENAI CETCEP, 2001).

Em um sistema aberto de água, o equipamento é totalmente projetado para fornecer suficiente tempo de retenção para as mais altas taxas de produção da fábrica, com a água industrial em sua mínima temperatura. Quando a temperatura da água industrial for muito alta, esse tempo de reação deve ser diminuído para não ocorrer uma substancial degradação da polpa (REEVE, D. W., 1983).

Os componentes de carboidratos de polpas kraft e sulfito são degradados no estágio de cloração. A viscosidade da polpa decresce progressivamente com o aumento do tempo, mesmo em ótimas condições de cloração, mas o decréscimo é acelerado acentuadamente quando a temperatura é aumentada, a quantidade de cloro aplicada é aumentada, ou ambos.

Quando o tempo de reação é ajustado adequadamente, contudo, a relação entre dissolução de lignina e degradação de carboidratos parece ser pouco afetada pelo menos até 50°C. Isto é uma das razões porque o processo de cloração em fase gasosa é possível, mesmo considerando-se a grande elevação na temperatura causada pelo calor da reação. O tempo de reação em uma cloração técnica é altamente dependente da construção e da capacidade da torre de reação, portanto, não pode muitas vezes ser ajustado de acordo com a necessidade. Considerando-se que as torres de cloração são também projetadas para tempos de reação razoavelmente longos para permitir o uso de temperaturas mais baixas e reduzir heterogeneidades no sistema, temperaturas mais altas são acompanhadas por um maior risco de degradação dos carboidratos. Contudo, a adição de dióxido de cloro na cloração pode eliminar este risco numa grande extensão.

O tempo de reação em uma cloração pode ser variado em uma pequena extensão através de mudanças na consistência da polpa. Isto tem um efeito adicional uma vez que a concentração de químicos é variada ao mesmo tempo. A consistência da polpa é algumas vezes variada para compensar variações sazonais na temperatura da água (SMOOK, G. A., 1994).

### **3.5.7. Consistência**

As variações na consistência da polpa influenciam a concentração de cloro e o tempo de cloração. Elas também influenciam a solubilização do cloro aplicado (SENAI CETCEP, 2001).

O estágio de cloração, em geral, é efetuado em consistência baixa, entre 3 a 4%, e em operação contínua, principalmente devido à baixa solubilidade do cloro em água, facilitando, assim, as operações de misturas e bombeamento (IPT, 1988).

A baixa consistência além de evitar a corrosão excessiva, proporciona outras vantagens, tais como: a mistura da polpa é fácil de bombear; e as reações de degradação dos carboidratos são convenientemente lentas nas temperaturas do sistema aberto de água.

Todavia, o uso de baixa consistência também possui desvantagens, tais como: a alta diluição faz com que o efluente da cloração seja predominante em termos de volume total do efluente de branqueamento; aumenta o tempo necessário para a cloração (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996).

### **3.6. Aditivos na Cloração**

Há uma tendência de modificar o tratamento com cloro para conseguir menos degradação dos carboidratos, melhores propriedades de resistência da polpa, maior dissolução de lignina e menor contaminação do meio ambiente. As modificações variam desde a inclusão de pequenas quantidades de vários reagentes químicos junto ao cloro, À substituição parcial de cloro por dióxido de cloro ou oxigênio (SMOOK, G. A., 1994).

Com a imposição de condições de cloração mais severas (maiores quantidades de cloro a mais altas temperaturas), o uso de aditivos na cloração se torna cada vez mais necessário. Dióxido de cloro, clorato, ácido sulfônico, bromo, amônia e outros compostos de nitrogênio, assim como oxigênio, têm sido sugeridos como aditivos na cloração

O efeito principal do aditivo é de prevenir degradação excessiva dos carboidratos ajudando a manter as propriedades mecânicas da polpa (SENAI CETCEP, 2001).

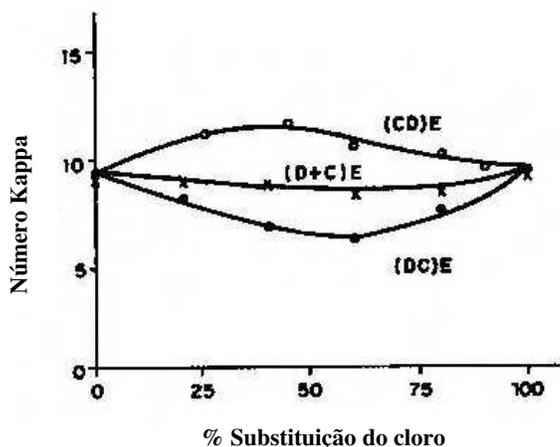
### **3.7. Substituição do Cloro por Dióxido de Cloro**

Existem três maneiras de utilizar o dióxido de cloro no primeiro estágio: em misturas com o cloro, em ordem seqüencial em que o dióxido de cloro normalmente precede o cloro e como substituto total do cloro.

A adição seqüencial de dióxido de cloro e cloro em fases separadas do primeiro estágio para polpa kraft de fibra longa resulta em melhor deslignificação do que uma mistura equivalente, que, por sua vez, é melhor do que o cloro sozinho (DENCE, C. W. REEVE, D. W., 1996).

A adição do cloro e do dióxido de cloro, simultânea ou seqüencialmente, influi fortemente no abaixamento do número kappa, em pasta sulfato de coníferas (Figura 3.6) (IPT, 1988).

Quando quantidades moderadas de dióxido de cloro são aplicadas num tratamento seqüencial  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ , a maioria do dióxido de cloro é consumido antes da adição do cloro. Como conseqüência, pouco dióxido de cloro permanece para exercer sua influência protetora sobre os carboidratos na fase subsequente da cloração, comparado ao caso quando dióxido de cloro e cloro são misturados. A deslignificação mais seletiva, porém, ajuda a preservar os carboidratos e, a uma alta carga de dióxido de cloro, um ganho expressivo de viscosidade da polpa se obtém. Os efeitos da viscosidade são, em termos relativos, mais significativos após o branqueamento final, uma vez que a lignina residual e os grupos cromóforos na polpa são um pouco mais facilmente removidos nos estágios finais (SMOOK, G. A., 1994).



**Figura 3.6** - Relação entre número Kappa após estágio E1 e fração do dióxido de cloro, para diferentes modos de adição de cloro e dióxido (IPT, 1988).

O uso de dióxido de cloro no primeiro estágio reduz a cor do efluente do branqueamento. Este efeito se torna mais pronunciado com o aumento na proporção de dióxido de cloro empregado neste estágio. Adição de dióxido de cloro no primeiro estágio diminui a toxidez do efluente (SENAI CETCEP, 2001).

Uma comparação feita entre resultados obtidos para alta (50 a 70%) e baixa (4 a 15%) substituição de cloro por dióxido de cloro, para pasta sulfato de coníferas, indicou

que não existem vantagens da alta em relação à baixa substituição quanto a: rendimento, remoção de estilhas, remoção de sujeira, resistência física e viscosidade.

A baixa substituição é mais vantajosa quanto à deslignificação, ao passo que a alta substituição melhora a remoção de resinas, a cor do efluente e sua mutagenicidade.

O uso do dióxido de cloro no pré-branqueamento de pastas sulfato tem aumentado significativamente, pelas seguintes razões:

- ✓ Mesmo o uso de pequenas frações de dióxido de cloro no estágio da cloração pode reduzir significativamente a queda de viscosidade da pasta e, assim, evitar comprometer sua resistência;
- ✓ O uso de dióxido de cloro adicionado sequencialmente no estágio de cloração pode também diminuir significativamente o consumo total dos reagentes de branqueamento, se comparado com o uso exclusivo de cloro ou de misturas de cloro com pequena fração de dióxido de cloro;
- ✓ Uma substituição expressiva do cloro por dióxido de cloro no pré-branqueamento reduz a formação de substâncias que podem contaminar o meio ambiente, tais como: substâncias coloridas, mutagênicas e cloradas (fenóis);
- ✓ Um aumento do dióxido de cloro no primeiro estágio aumenta a limpeza da pasta a uma determinada alvura, especialmente se comparada para o mesmo consumo de reagentes;
- ✓ Uma vantagem adicional do uso do dióxido de cloro é a diminuição do teor de cloretos do efluente, o que permite o reaproveitamento dos filtrados dos estágios de cloração e extração alcalina, reduzindo o volume dos efluentes;
- ✓ O dióxido de cloro permite realizar a cloração em temperaturas mais elevadas.

Porém, existem algumas desvantagens da substituição parcial do cloro por dióxido de cloro, tais como: requer maior capacidade geradora de  $\text{ClO}_2$  e requer o uso de equipamentos especiais resistentes ao  $\text{ClO}_2$  (IPT, 1988).

### **3.8. Substituição do Cloro por Oxigênio**

Outra modificação do tratamento com cloro destinada a diminuir a carga poluente é introduzir um tratamento com oxigênio sob condições alcalinas antes da cloração. A cloração se realiza, então, na polpa pré-oxidada, como no caso do pré-tratamento com dióxido de cloro (SENAI CETCEP, 2001).

### **3.9. Cloração na Fase Gasosa**

Cloração gasosa a alta consistência pode resultar em alvura e resistência equivalente àquelas obtidas por métodos convencionais, porém num menor tempo e com menor uso de cloro (DENCE, C. W. REEVE, D. W., 1996).

## **4. Extração Alcalina**

### **4.1. Introdução**

A extração alcalina da polpa, também conhecida como pré-deslignificação, pode ser considerada uma parte integrante de uma seqüência de branqueamento de múltiplos estágios. Seu objetivo é remover os componentes coloridos da polpa, parcialmente branqueada, que se tornam solúveis em soluções alcalinas diluídas mornas, pela ação de reagentes químicos usados no pré-branqueamento. Nas seqüências convencionais de branqueamento com cloro é comum incluir mais de um estágio de extração alcalina (SENAI CETCEP, 2001).

No estágio de extração alcalina ocorre uma remoção extensiva de lignina clorada e oxidada e, conseqüentemente, o grau de alvura da polpa no branqueamento subsequente aumenta, sendo necessário menores quantidades de reagente de branqueamento para atingir o grau de alvura desejado. Portanto, a economia do branqueamento e a manutenção das propriedades de resistência da polpa são favorecidas. Nesse sentido, a extração alcalina pode ser considerada um estágio de branqueamento sem significativa degradação oxidativa das fibras. Entretanto, pode ocorrer solubilização das hemiceluloses, sendo necessário um controle de temperatura e concentração da soda cáustica, de forma a limitar o problema.

Outros benefícios provenientes dos processos de extração alcalina são relacionados à estabilidade da alvura, opacidade, maciez e algumas propriedades mecânicas da polpa.

Os principais objetivos nos estágios que precedem a extração são a remoção da maioria da lignina e a solubilização da lignina residual em meio alcalino. O uso de hidróxido de sódio para lavar ou extrair a polpa após a cloração tem se tornado uma etapa vital em plantas de branqueamento. A extração alcalina como um estágio de branqueamento da polpa traz (IPT, 1988).:

- ✓ Uma melhor resposta da polpa no branqueamento a altas alvuras;
- ✓ Uma maior limpeza e estabilidade de alvura da polpa;
- ✓ Uma economia de cloro e outros reagentes de branqueamento;

- ✓ Uma significativa melhora da resistência da polpa branqueada.

## **4.2. Variáveis do Processo**

As condições típicas do estágio de extração alcalina de uma seqüência de branqueamento são as seguintes: quantidade de soda, pH, consistência, temperatura e tempo de retenção (IPT, 1988).

### **4.2.1. Quantidade de Soda**

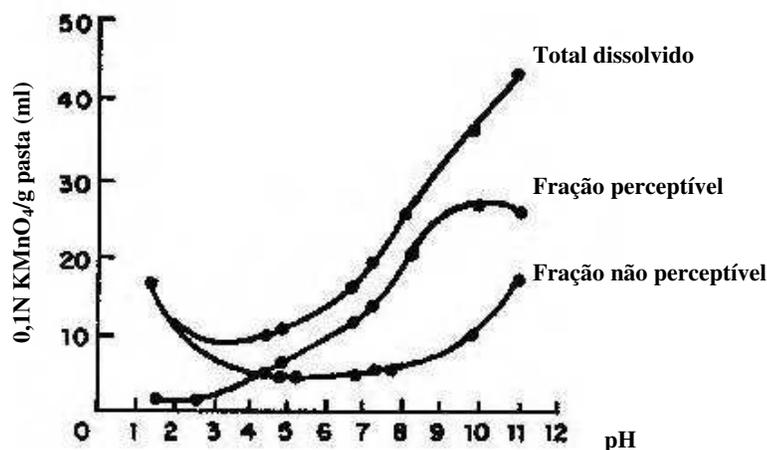
A quantidade de soda a ser aplicada é entre 0,5 e 5,0% da massa de pasta seca, onde os valores mais altos se referem à extração após a cloração e os mais baixos, à extração após os estágios com hipoclorito ou dióxido de cloro (IPT, 1988).

### **4.2.2. pH**

A Figura 4.1 mostra que se consegue remover uma quantidade maior de lignina quando se eleva o pH, que, na saída da torre, deve estar em torno de 10,8 a 12,2. Acima de 12,2 haverá perda de soda e abaixo de 10,8 não haverá soda suficiente para completar a extração. A carga inicial do álcali é proporcional à lignina residual e, portanto, mais alta no caso da pasta sulfato. Quanto maior a consistência, menor é a quantidade de soda residual requerida para manter o pH (RYDLHOLM, S. A., 1965).

### **4.2.3. Consistência**

Para economizar energia, a extração é geralmente efetuada a uma consistência relativamente alta, de 10 a 14%. Isto também resulta numa concentração elevada de álcali no licor, que por sua vez acelera a penetração. No branqueamento de polpa kraft, a extração é especialmente importante e qualquer deficiência neste estágio não apenas leva a um maior consumo de reagentes nos estágios subseqüentes, mas também torna necessário o acréscimo de mais um estágio de branqueamento para manter o mesmo grau de alvura (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 4.1** - Relação entre o pH no licor de extração e as substâncias orgânicas dissolvidas na extração alcalina de pasta sulfato clorada (RYDLHOLM, S. A., 1965).

#### 4.2.4. Temperatura e Tempo de Retenção

Também para economia do processo, a temperatura da extração deve ser a máxima que pode ser mantida com o excedente de vapor, isto é, sem necessidade de gerar vapor extra. A temperatura é de grande importância, uma vez que ela afeta as taxas de difusão do NaOH para dentro da fibra e da lignina dissolvida para fora da fibra. Uma temperatura alta resulta numa reação mais rápida e um alto grau de remoção de lignina ocorre num curto tempo de contato NaOH/polpa. No entanto, uma temperatura acima de 70°C resulta na dissolução das hemiceluloses com conseqüente perda de rendimento, resistência e a quantidade de matéria orgânica dissolvida no efluente (DBO) no licor residual aumenta. O tempo de retenção é de 1 a 2 horas (IPT, 1988).

Estas condições se aplicam tanto para polpas kraft como para polpas sulfito, porém, a escolha exata das condições depende do número kappa da polpa não branqueada e da finalidade do produto. A remoção do cloro-lignina na extração de polpa kraft requer um tempo de reação mais longo e uma temperatura ligeiramente elevada (60°C) comparados com a polpa sulfito (40 a 60°C). Isto se deve provavelmente à existência de agregados de lignina residual kraft relativamente grandes (após a cloração) que difundem vagarosamente para fora da fibra.

No estágio de extração alcalina as seguintes reações ocorrem em diferentes graus de intensidade:

- ✓ A dissolução e remoção de lignina clorada;
- ✓ A remoção de hemiceluloses das fibras;
- ✓ Saponificação de ácidos graxos e resinosos contidos na polpa;
- ✓ Diminuição do comprimento das cadeias de polissacarídeos das fibras.

A cloração de polpa não branqueada aparentemente leva à formação de três frações de cloro-lignina:

- ✓ Fragmentos moleculares pequenos solúveis em água e removidos durante a lavagem após cloração;
- ✓ Fragmentos moleculares maiores que se tornam solúveis em concentrações de álcali de 0,5 a 1% e pH 12;
- ✓ Uma fração refratária de cloro-lignina que é insolúvel. Mesmo sob um tratamento alcalino severo e que necessita de estágios subsequentes de oxidação para ser removida completamente.

Estágios subsequentes de hipocloração e dioxidação reduzem a cloro-lignina residual a 5% do seu valor após o estágio de cloração e produzem uma polpa com alvura de 90,9 ISO (SENAI CETCEP, 2001).

### **4.3. Extração Alcalina Oxidativa**

O estágio de extração alcalina apresenta condições favoráveis de processo para que, paralelamente à remoção de derivados clorados, se proceda um tratamento oxidante brando, obtendo uma deslignificação suplementar com o objetivo de conseguir maior alvura e menor consumo de reagentes em estágios posteriores.

O uso do oxigênio na primeira extração alcalina tem-se difundido rapidamente. Podem também ser empregados peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio (IPT, 1988).

#### **4.3.1. Extração Alcalina em Presença de Oxigênio**

A extração alcalina realizada em presença de uma pequena quantidade de oxigênio (em torno de 0,2 a 0,5% sobre a pasta seca) possibilita uma diminuição da demanda de dióxido de cloro ou hipoclorito nos estágios posteriores e permitem obtenção de pasta branqueada com menos estágios.

A extração com oxigênio também permite reduzir a quantidade de compostos clorados aplicados no branqueamento. A redução do dióxido traz vantagens econômicas e a do hipoclorito melhora a qualidade da pasta obtida (MARTINS NETO, O. F.; GUEDES FILHO, E., 1986).

#### **4.3.2. Extração Alcalina em Presença de Peróxido de Hidrogênio**

A presença de peróxido de hidrogênio em extração alcalina requer algumas condições mais apropriadas de pH (valores próximos a 10,8). Portanto, o estágio de extração alcalina é um ponto ideal de adição de peróxido nas seqüências de branqueamento convencionais. Neste tipo de aplicação não há necessidade de estabilizar o peróxido com silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), pois (SENAI CETCEP, 2001):

- ✓ As polpas químicas contêm menos impurezas metálicas do que as pastas mecânicas;
- ✓ Os estágios de branqueamento posteriores, normalmente dióxido de cloro, irão recuperar a alvura da polpa, caso por efeito de decomposição do peróxido, a mesma permaneça por um curto período em condições alcalinas.

O peróxido de hidrogênio é empregado com o mesmo objetivo do oxigênio, ou seja, diminuir a carga de reagentes clorados e melhorar as características da pasta branqueada. Sua ação deslignificante é mais discreta quando comparado ao oxigênio. Por isso, é aplicado geralmente na segunda extração alcalina, com o objetivo específico de se obter uma pasta de alvura final mais elevada e reduzir a quantidade de dióxido de cloro do estágio final (DANILAS, R. M., BUGAJER, S. & CRUZ, J. A., 1985).

Alguns aspectos importantes do uso dos peróxidos na extração alcalina devem ser levados em consideração:

- ✓ As quantidades de peróxido empregadas são substancialmente inferiores às usadas em pastas mecânicas ou semiquímicas. Valores em torno de 0,2% (máximo 0,5%), portanto nesta concentração, o efeito corrosivo é desprezível (DANILAS, R. M., BUGAJER, S. & CRUZ, J. A., 1985);
- ✓ Quando empregado no estágio de extração alcalina, não é necessário garantir uma quantidade de peróxido residual no final do tratamento, pois a pasta ainda deverá ser oxidada posteriormente em outros estágios;
- ✓ Quando se procede à extração alcalina com peróxido, pode-se dispensar a estabilização (silicato, íons, magnésio e agentes quelantes); isto é compensado, pela adição de excesso de peróxido que reage com metais e materiais orgânicos dissolvidos; a simplificação operacional justifica, assim, um gasto adicional com o oxidante;
- ✓ O fator que impede a ampla aplicação do peróxido é o seu custo superior à outros agentes de branqueamento, que deve ser compensado pela economia em dióxido de cloro e também pela geração de efluentes de menor toxidez e de tratamento mais fácil (PAPAGEORGES, G. et al., 1979);
- ✓ A aplicação de peróxido na extração contribui para a redução de 50% da cor do efluente alcalino (DANILAS, R. M., BUGAJER, S. & CRUZ, J. A., 1985).

#### **4.3.3. Extração Alcalina em Presença de Hipoclorito**

A adição de hipoclorito na extração alcalina tem como principal vantagem a redução da quantidade de dióxido requerido no estágio subsequente, bem como uma redução eficiente da cor do efluente alcalino da extração.

O tratamento com hipoclorito pode comprometer a viscosidade da pasta celulósica e, conseqüentemente, a sua resistência. Para pastas sulfato de eucalipto, são obtidos resultados satisfatórios quando se submete a pasta à ação do hipoclorito nas condições da extração, em tempo de retenção reduzido (5 a 10 minutos) e uma dosagem baixa de hipoclorito (até 0,5% sobre a pasta) (IPT, 1988).

## 5. Branqueamento com Hipoclorito

### 5.1. Introdução

O hipoclorito foi primeiramente usado em um branqueamento de estágio único com baixa consistência. O tempo de branqueamento era longo e era necessário grandes tanques para permitir o êxito do processo. O desenvolvimento de processos e equipamentos para o manuseio de polpas a altas consistências logo substituiu o branqueamento em baixa consistência.

O branqueamento com hipoclorito em um único estágio foi substituído pelo branqueamento com hipoclorito em dois estágios, com uma consistência baixa no primeiro estágio e uma alta consistência no segundo estágio. Com o posterior desenvolvimento de materiais apropriados para a utilização de cloro líquido, o primeiro estágio de hipoclorito a baixa consistência foi substituído por cloração com uma extração alcalina antes do estágio de hipoclorito a alta consistência (IPT, 1988).

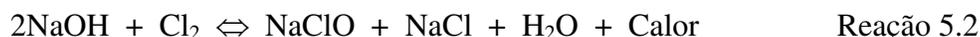
O branqueamento com hipoclorito é essencialmente uma oxidação que descolora e solubiliza a lignina residual, os grupos cromóforos e outras impurezas das fibras. A reação de branqueamento prossegue rapidamente no início, mas desacelera antes que toda a lignina tenha reagido. Ocorre uma dissolução gradual dos produtos de degradação devido ao branqueamento ser realizado a um pH alcalino (entre 10 e 11) e novas regiões da lignina estão sendo constantemente expostas ao hipoclorito. Portanto, se o tratamento continuar por um tempo suficiente toda a lignina na fibra pode ser removida (SENAI CETCEP, 2001).

Apesar do hipoclorito ainda ser utilizado devido ao seu baixo custo, as exigências de maiores alvuras e maiores resistências das polpas sulfato para a fabricação de papel têm forçado a substituição dos últimos estágios de hipocloração por dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) e peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

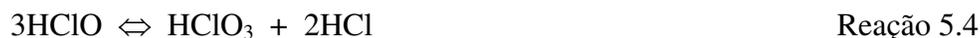
O hipoclorito é usado nos estágios intermediários para diminuir o requerimento de agentes químicos mais caros utilizados nos últimos estágios (IPT, 1988).

## 5.2. Reações das Soluções de Hipoclorito

O hipoclorito é geralmente produzido na própria indústria, a partir de cloro e hidróxido de sódio, ou de hidróxido de cálcio. Embora o hipoclorito de cálcio oxidante, ligeiramente mais suave que o de sódio, seja mais barato, é pouco solúvel. O cloro reage com o álcali segundo a reação:



Estas reações são reversíveis, sendo necessário um excesso de hidróxido de sódio ou de cálcio para estabilizar a solução em pH suficientemente alcalino. Quando isto não ocorre, a solução se decompõe rapidamente, formando clorato, cloreto e liberando oxigênio, segundo as reações (IPT, 1988):



O HCl liberado nas equações 5.4 e 5.5 podem então atacar o NaClO, formando desta forma mais HClO, o qual novamente reage de acordo com as equações 5.4 e 5.5. A decomposição prossegue até que todo o NaClO tenha sido convertido para clorato e cloreto. As soluções de hipoclorito apropriadamente feitas são razoavelmente estáveis por um período em torno de 48 horas.

De acordo com o equilíbrio cloro-água em diversos níveis de pH (Figura 3.1), vê-se que, acima de pH 9,5, o hipoclorito é o único componente presente na solução, entre pH 4 e 6 existe a predominância do ácido hipocloroso e em níveis de pH baixos, do cloro.

O pH é um importante fator na estabilização da solução de hipoclorito e desempenha um importante papel nas reações de branqueamento (MACDONALD, R. G. e FRANKLIN, J.N., 1969).

### **5.2.1. Efeito do Hipoclorito sobre a Lignina**

Diferentemente da cloração ácida no primeiro estágio onde a lignina molecular é mais facilmente atacada e removida, a oxidação com hipoclorito é lenta. A taxa de remoção da lignina por hipoclorito comparada com a taxa de remoção pelo cloro está comparada na Figura 5.1 (SENAI CETCEP, 2001).

A degradação mais severa da celulose pelo hipoclorito está mostrada na Figura 5.2.

### **5.2.2. Efeito do Hipoclorito na Celulose**

Apesar dos hipocloritos serem razoavelmente efetivos como agentes branqueantes, eles são agentes oxidantes não específicos, atacando tanto a molécula de celulose quanto a lignina residual. A extensão do ataque na molécula de celulose é dependente do pH, temperatura, tempo de retenção, consistência e concentração do hipoclorito.

No primeiro estágio de branqueamento com hipoclorito, o ataque sobre a celulose é relativamente lento, devido ao fato da celulose estar protegida pelas impurezas. Quando o branqueamento prossegue estas impurezas são removidas, aumentando dessa forma, então, a superfície das fibras e a celulose fica em um estado mais reativo (efeito topoquímico).

O ataque na cadeia de celulose, durante o branqueamento com hipoclorito, é mostrado por um decréscimo gradual no teor de alfa celulose e viscosidade da polpa (REEVE, D. W., 1983).

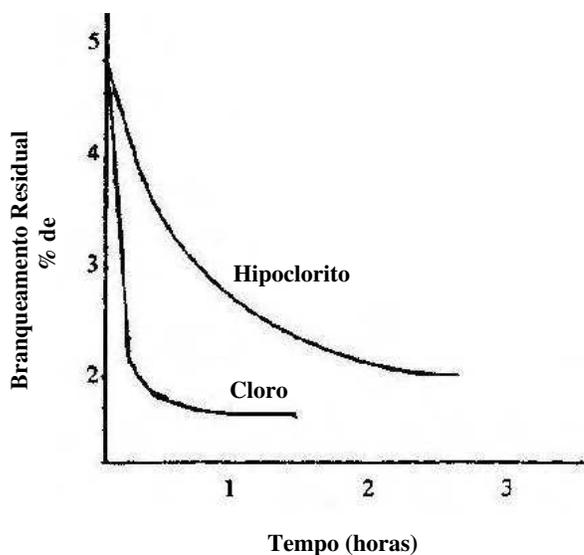
## **5.3. Variações do Processo**

A taxa de reação durante o branqueamento com hipoclorito depende do controle de um número de variáveis que influenciam as propriedades da polpa final.

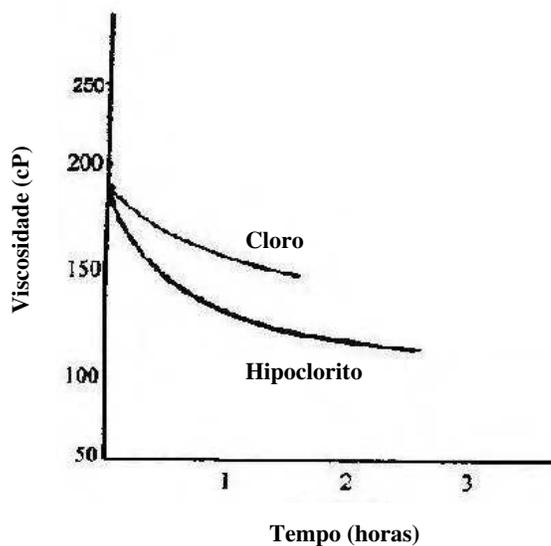
### **5.3.1. Quantidade de Reagente**

A velocidade do branqueamento cresce com o aumento de hipoclorito em relação à pasta celulósica e, também, com o aumento da consistência. A quantidade de hipoclorito usada para o branqueamento depende do tipo de polpa, do nível de alvura, resistência

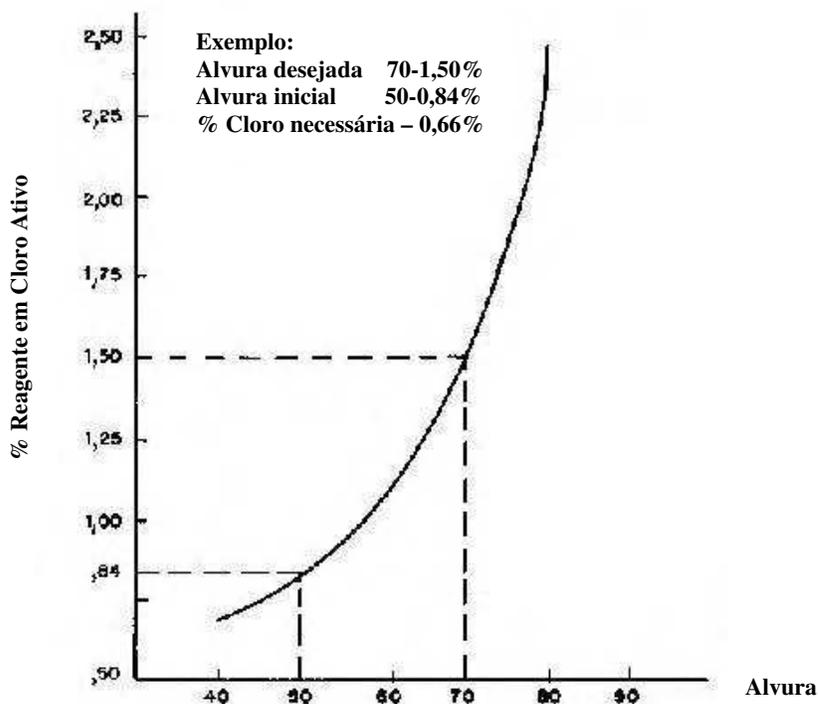
requerida e da posição do estágio do hipoclorito na sequência de branqueamento. Depende também do nível de alvura e viscosidade, o que é mostrado na Figura 5.3.



**Figura 5.1** - Comparação da taxa de reação de cloro e hipoclorito na remoção da lignina (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 5.2** - Comparação da degradação de carboidratos pelo cloro e hipoclorito medida pela variação da viscosidade (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 5.3.** - Aumento de alvura em relação à carga de reagentes (este gráfico mostra a quantidade de hipoclorito expressa como porcentagem de cloro, que é necessária para um determinado aumento de alvura) (BODENHEIMER, V. B. e ENLOL, J. O., 1976).

Nos primeiros estágios de branqueamento de pasta sulfato, a quantidade de hipoclorito adicionada deve corresponder de 1,5 a 2,5% em cloro ativo. Já no estágio final de branqueamento em múltiplo estágio, ou branqueamento de pastas sulfito (onde a pureza da polpa é alta), pode-se chegar a 0,5% em cloro ativo.

O excesso de hipoclorito pode provocar a degradação da celulose o qual acarreta diminuição da resistência mecânica do papel confeccionado (BODENHEIMER, V. B. e ENLOL, J. O., 1976).

Para manter o pH em nível constante durante o branqueamento, é necessário aplicar algum tipo de tampão ou adicionar álcali continuamente à medida que se formam os produtos ácidos (IPT, 1988).

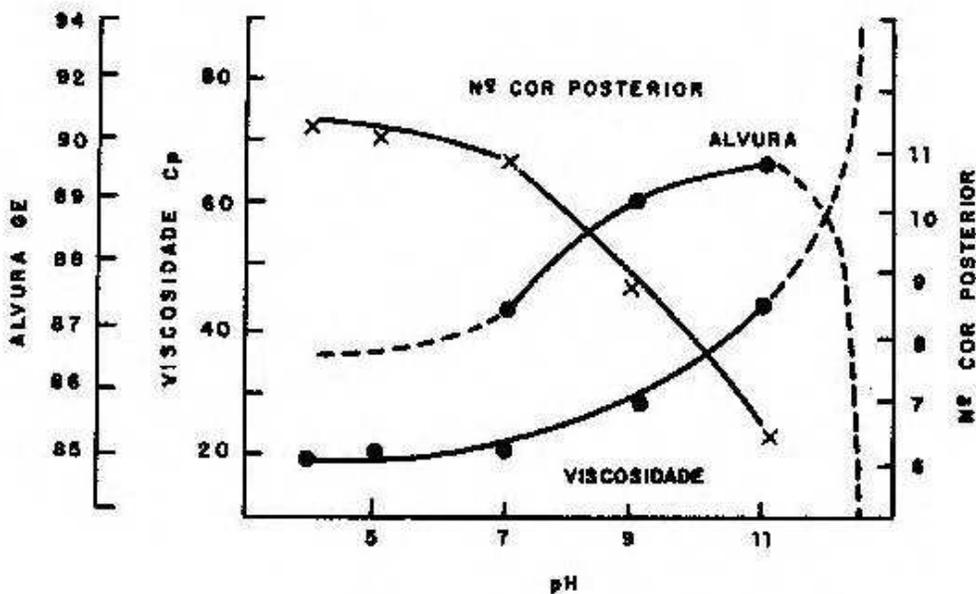
### 5.3.2 pH

No branqueamento com hipoclorito, o pH é a variável de maior importância quanto às propriedades da pasta produzida. Inicialmente deve estar entre 10 e 11. O hipoclorito reage com a pasta formando ácidos orgânicos e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que causam redução do pH. À medida que atinge valores em torno de 7, aumenta a concentração do ácido hipocloroso, que provoca a degradação da celulose.

Apesar das soluções de hipoclorito serem geralmente preparadas com um excesso de álcali para manter o pH acima de 11, isto não é suficiente para reagir com os ácidos formados durante o branqueamento. Como é desejável branquear-se a um nível de pH no qual o agente branqueante ativo é o hipoclorito ao invés do ácido hipocloroso, deve-se adicionar álcali adicional para manter o pH final desejado (RYDLHOLM, S. A., 1965).

O pH final desejado pode variar com o tipo de polpa que está sendo branqueada, e a posição do estágio do hipoclorito na seqüência de branqueamento. No último estágio do branqueamento com hipoclorito, onde a fibra está mais aberta para ataque, um alto pH é requerido e em muitos casos ele pode ser em torno de 10.

O efeito do pH sobre a alvura, viscosidade e reversão da alvura é mostrado na Figura 5.4.



**Figura 5.4** - Influência do pH da hipocloração na alvura, reversão e viscosidade em uma pasta sulfito (RYDLHOLM, S. A., 1965).

A formação de grupos carbonila e grupos carboxílicos no branqueamento com hipoclorito é uma função do pH. Se uma alcalinidade suficiente for usada, a maior parte do cloro ativo estará presente como hipoclorito e os grupos oxidados formados serão principalmente grupos carboxílicos. Se o pH cair a valores bastante baixos, o ácido hipocloroso se torna o agente ativo oxidante e grupos carbonila instáveis serão formados. Isto conduz a uma degradação excessiva e reversão de cor. Uma alcalinidade muito alta, entretanto, no início do branqueamento, reduzirá a velocidade da reação de modo que o branqueamento não pode ser conseguido no tempo estipulado (SENAI CETCEP, 2001).

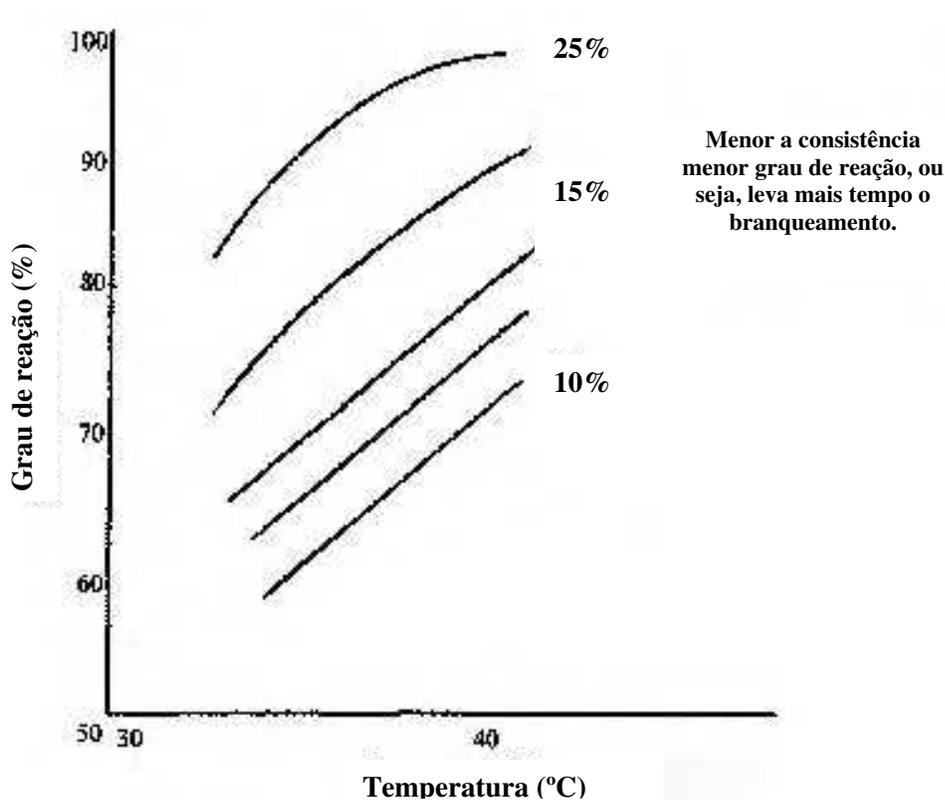
### **5.3.3. Temperatura**

A segunda variável mais importante no branqueamento com hipoclorito é a temperatura, que pode variar de 30 a 60°C, porém a temperatura ideal depende dos demais parâmetros do sistema, ou seja, consistência, carga dos reagentes e tipo da pasta (IPT, 1988).

Com o aumento da temperatura a taxa de reação com a celulose aumenta mais rapidamente do que a da reação com a lignina. Conseqüentemente, em temperaturas acima de 45°C a celulose pode ser severamente atacada, o que resulta em remoção de carboidratos (rendimento menor), menor viscosidade, menor quantidade de alfa celulose. Todavia, sob condições controladas de pH, não acontece uma degradação apreciável da celulose, mesmo em temperaturas entre 50 e 80°C, desde que a dosagem de hipoclorito não seja alta demais. A relação entre a taxa de branqueamento e o ataque sobre a celulose não depende da temperatura nos limites de 30 a 55°C. O branqueamento industrial é normalmente realizado em temperaturas de 30 a 45°C (REEVE, D. W., 1983).

A temperatura pode ser controlada pela adição de água quente antes do estágio de hipoclorito, por mistura com vapor ou injeção direta de vapor ao reator. A massa deve ser aquecida antes da adição do hipoclorito, para evitar que um superaquecimento deste reagente degrade excessivamente a celulose. A reação entre a pasta e o hipoclorito é exotérmica e, para cada grama de cloro livre consumido, 1100 calorias são liberadas. A uma consistência de 15%, o consumo de 1% de cloro, aumentará teoricamente a temperatura em torno de 1,8°C, mas devido a outras variáveis que afetam a elevação de

temperatura durante o branqueamento, esta elevação é geralmente menor que a teórica. A influência da temperatura na taxa de reação para várias consistências e a uma carga constante de hipoclorito é mostrado na Figura 5.5 (SENAI CETCEP, 2001).

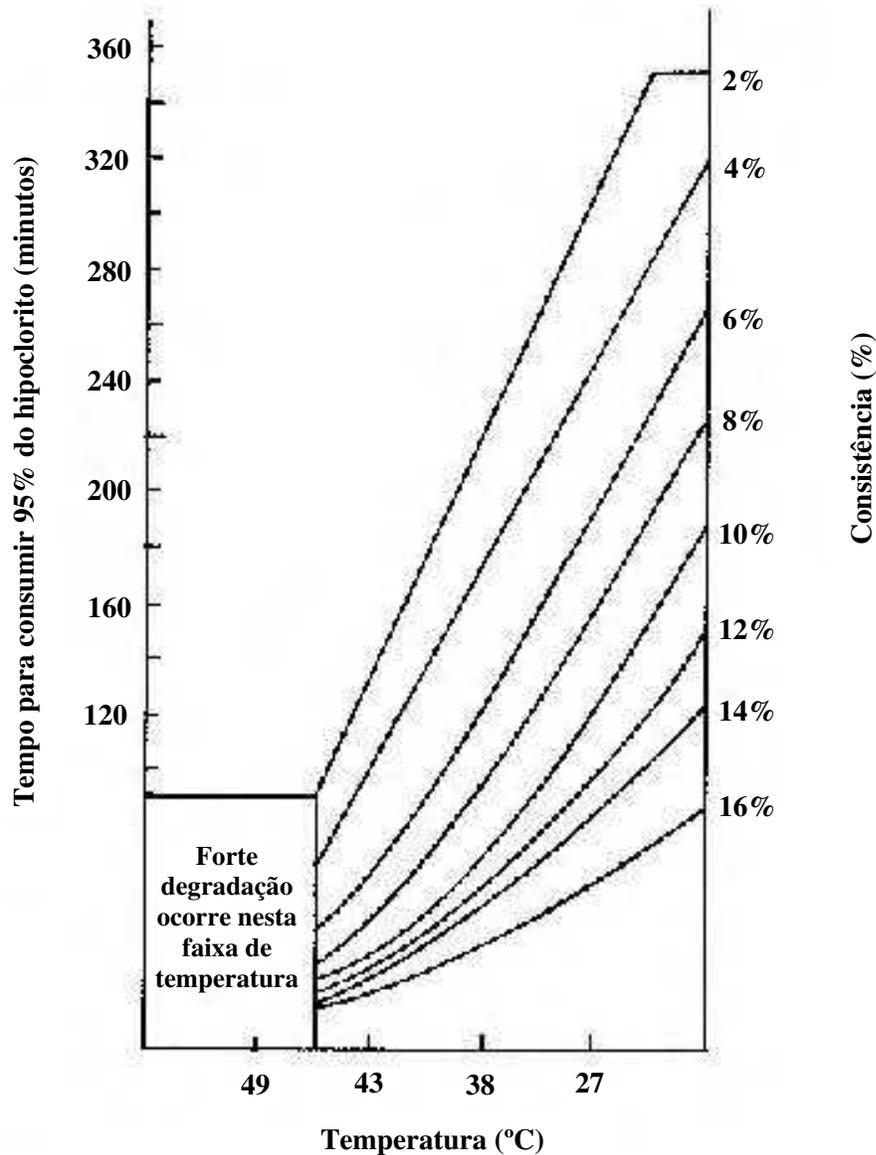


**Figura 5.5** – Influência da temperatura e consistência na taxa de branqueamento de hipoclorito - adição constante de 7,5kg/ton como cloro (SENAI CETCEP, 2001).

A Figura 5.6 mostra o efeito da temperatura no consumo do hipoclorito em diferentes consistências. Observa-se que o aumento da temperatura acelera o consumo do cloro ativo. Um aumento de cerca de 20°C acarreta a duplicação na velocidade de reação (BODENHEIMER, V. B. e ENLOL, J. O., 1976).

#### 5.3.4. Tempo de Retenção

O tempo de retenção no estágio com hipoclorito é em função do projeto de instalação, pH, temperatura e concentração do hipoclorito. Um melhor controle é obtido com o processo lento, durante o qual a remoção de pontos escuros é mais eficiente.



**Figura 5.6** - Efeito da consistência e da temperatura no consumo de hipoclorito (BODENHEIMER, V. B. e ENLOL, J. O., 1976).

Torres de reação maiores são necessárias quando maiores tempos de branqueamento são utilizados. Nos estágios iniciais de um branqueamento em múltiplos estágios, onde a demanda de cloro ativo é alta, uma ou duas horas de branqueamento são necessárias. Nos estágios finais, onde é necessário um melhor controle de branqueamento, o tempo pode ser de três a quatro horas para altas consistências e para baixas consistências (6%) o tempo total pode ser de 5 a 8 horas (IPT, 1988).

### **5.3.5. Consistência**

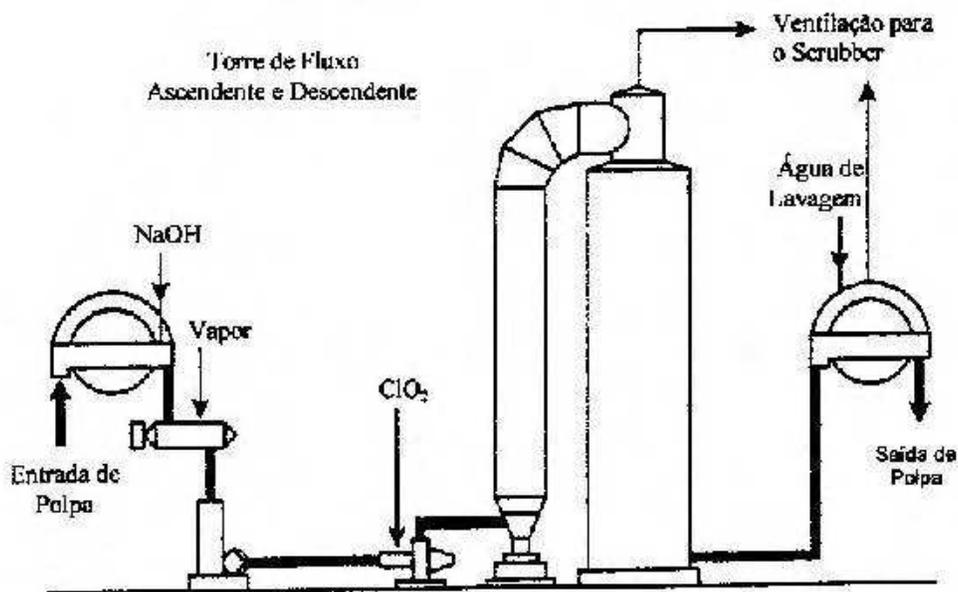
A consistência, como o tempo de retenção, é também uma função do projeto da fábrica. O tempo para branquear a baixa consistência é alto e maiores quantidades de calor são necessárias. O branqueamento com hipoclorito a altas consistências tem a vantagem de economizar espaço e vapor necessário para aquecer a polpa. Uma consistência muito alta pode prejudicar a fibra por ação mecânica e isto resulta em perdas de resistência na polpa final (BODENHEIMER, V. B. e ENLLOL, J. O., 1976).

## 6. Branqueamento com Dióxido de Cloro

### 6.1. Introdução

É importante que os agentes oxidantes usados para o branqueamento da celulose sejam seletivos na oxidação da lignina e resinas sem atacar os carboidratos, a fim de produzir um máximo branqueamento com o mínimo de perda de resistência da celulose. O agente oxidante deve assegurar um mínimo de reversão de alvura e seu processo de obtenção deve ser econômico (IPT, 1988).

O uso do dióxido de cloro para o branqueamento pode ser atribuído à mais alta seletividade do reagente em destruir a lignina sem causar degradação dos carboidratos celulósicos, preservando a resistência da polpa. A Figura 6.1 mostra um fluxograma do estágio de branqueamento com dióxido de cloro (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 6.1** – Fluxograma do processo e equipamentos para estágio com dióxido de cloro (SENAI CETCEP, 2001).

### 6.2. Propriedades e Reações do Dióxido de Cloro

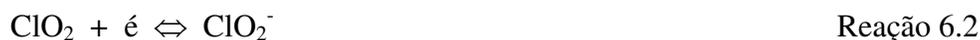
O dióxido de cloro em condições normais de temperatura e pressão é um gás amarelo de odor penetrante, muito corrosivo e tóxico. O gás puro se decompõe a 30°C e

explode acima de 50°C. Pode explodir também em concentrações mais baixas se for aquecido, exposto à luz ou submetido à descarga elétrica. Na realidade, o dióxido de cloro é um radical livre, pois possui um elétron desemparelhado, o que explica sua alta instabilidade e reatividade como um agente oxidante para certos tipos específicos de compostos orgânicos encontrados na madeira, tais como: a lignina e ácidos graxos não saturados. Suas reações são muito complexas, sendo que a formação dos produtos depende do pH e da temperatura.

O dióxido de cloro é reduzido em meio ácido da seguinte forma (reação principal):



Em meio alcalino a reação é:

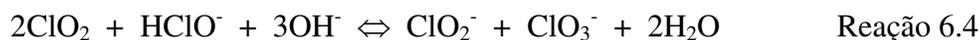


A reação em meio alcalino contribui com apenas um equivalente de oxidação (formação do íon clorito). Assim, a solução deve ser acidulada para desenvolver ação oxidante:

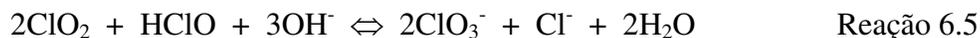


Esta reação mostra o poder oxidante das soluções de clorito de sódio após ativação, isto é, após adição de ácido (IPT, 1988).

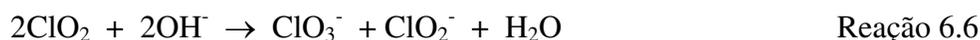
Em meio neutro ou alcalino pode ocorrer a indesejável formação de clorato:



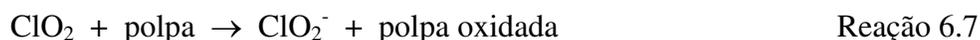
Em meio neutro ou alcalino pode haver, também, a formação de clorato e cloreto:



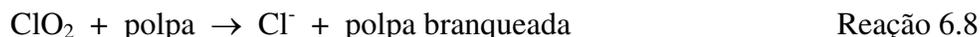
### 6.3. Reações Gerais do Dióxido de Cloro com a Polpa



A taxa desta reação aumenta com o aumento do pH:



A taxa desta reação aumenta com o aumento do pH acima de 7 (SENAI CETCEP, 2001):



O branqueamento com dióxido de cloro é geralmente efetuado em solução ácida. A acidez no estágio de dioxidação desempenha o papel mais importante na eficiência do tratamento químico e na degradação da celulose (IPT, 1988).

O maior efeito da acidez ocorre no primeiro estágio de dioxidação em seqüências contendo DED ou em seqüências envolvendo apenas um estágio de dioxidação.

No pH alcalino a reação prossegue rapidamente e a ação sobre a celulose é comparável àquela que ocorre no branqueamento com hipoclorito. Uma vez que o branqueamento com o dióxido de cloro normalmente segue um estágio alcalino (álcali ou hipoclorito), é necessário lavar a polpa antes deste estágio para manter o pH abaixo de 7 e evitar a degradação da celulose (RAPSON, W. H. e ANDERSON, C. B., 1966).

Para obter uma alvura alta e estável, o tratamento com dióxido de cloro deve ser dividido em dois estágios, com uma extração alcalina intermediária. A estabilidade da alvura parece melhorar com o aumento da quantidade de dióxido de cloro aplicado no estágio antes da extração alcalina. Os melhores resultados são obtidos quando a maior parte do dióxido de cloro é utilizado no primeiro estágio e apenas uma quantidade mínima é aplicada no estágio final. Em circunstâncias normais, a alvura máxima é obtida quando se usa dióxido de cloro suficiente no primeiro estágio para alcançar a máxima alvura neste estágio, com o restante no segundo estágio para atingir a alvura final desejada. Isto provavelmente deixará apenas 0,2 a 0,3% de dióxido para o estágio final (KUTNEY, G. W. et al., Part I, 1984).

## **6.4. Variáveis do Processo**

### **6.4.1. Temperatura**

O dióxido de cloro reage rapidamente em temperaturas baixas, quando a pasta contém uma quantidade elevada de lignina. Entretanto, para a oxidação das pequenas quantidades de lignina que alcançam os estágios finais de branqueamento, uma maior

temperatura pode ser usada para se conseguir máximo branqueamento com menor quantidade de  $\text{ClO}_2$  e um tempo de reação que não seja excessivo (IPT, 1988).

Uma condição importante que deve ser mantida em alguns estágios de branqueamento com  $\text{ClO}_2$  é um residual positivo em todo o tempo de retenção para qualquer produção. Se todo o  $\text{ClO}_2$  for consumido resultará no amarelecimento da celulose, porém, maior temperatura e maior umidade também contribuem. Além disso, a alvura pode cair 1 ou 2 pontos se a polpa permanecer na torre por mais tempo após o consumo total de  $\text{ClO}_2$ . Esta é a explicação para o fato empírico que a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  é um ponto ótimo. Acima dessa faixa a reação é acelerada e pode consumir todo o reagente, deixando a pasta em temperatura elevada e pH baixo, o que causará reversão da alvura e enfraquecimento das fibras. Abaixo de  $60^\circ\text{C}$ , o dióxido de cloro consumido será insuficiente para atingir a alvura desejada (RAPSON, W. H. e ANDERSON, C. B., 1966).

#### **6.4.2. Consistência**

Mantendo-se os demais parâmetros constantes, a mesma alvura pode ser obtida com consistência de 5 a 15%. Portanto, o efeito da consistência sobre a eficiência de branqueamento com  $\text{ClO}_2$  é pequena e outros fatores podem determinar a consistência a ser utilizada. Geralmente, o custo para aquecer a água que acompanha a polpa faz com que se deseje polpa de consistência tão alta quanto possível. A consistência média favorece a difusão do gás dióxido de cloro através das fibras, uma vez que a sua solubilidade em água é baixa (GERMGARD, V., 1982).

#### **6.4.3. Tempo de Retenção**

O consumo de dióxido de cloro é bem rápido no início, sendo que o maior aumento de alvura é obtido nos primeiros cinco minutos de reação. Prolongando-se o tempo de retenção até três horas, a alvura obtida aumenta com quantidade constante de  $\text{ClO}_2$ . Acima de três horas haverá pouco aumento de alvura e maior risco de reversão, se o dióxido residual for esgotado (IPT, 1988).

#### 6.4.4. pH

O pH é um fator muito importante no emprego do dióxido de cloro, quando se deseja obter uma alvura elevada com a maior eficiência possível do reagente, isto é, quando a formação de clorato for reduzida a um mínimo.

A degradação da celulose, conforme mostram testes de viscosidade da polpa, é pequena nos limites de pH 2 a 7. No entanto, em pH acima de 7 a degradação se torna significativa e a eficiência do branqueamento é acentuadamente reduzida.

Para pH acima de 7, a eficiência do  $\text{ClO}_2$  diminui violentamente, principalmente porque a razão da reação entre o dióxido de cloro e a água aumenta muito com o aumento do pH e também, porque, o dióxido reage com os constituintes da polpa mais rapidamente e os carboidratos bem como a lignina e resina são degradadas. Portanto, a resistência do papel feito desta celulose é diminuída quando o pH do branqueamento com  $\text{ClO}_2$  é aumentado acima de 7. Abaixo de 7, o ataque sobre os carboidratos é desprezível, exceto que a viscosidade é diminuída por hidrólise dos carboidratos quando o pH cai para abaixo de 3.

Quando o pH é mantido constante por intermédio de um tampão, melhores resultados deveriam ser obtidos em pH abaixo de 4, onde todos os cinco equivalentes de óxido-redução são utilizados nas reações de branqueamento, ou seja, para oxidação da lignina. Entretanto, as alvuras mais elevadas são obtidas entre pH 5 e 7, com valor máximo a um pH 6, onde parte do  $\text{ClO}_2$  permanece sem reagir, sob a forma de clorito. A reação entre o  $\text{ClO}_2$  e a pasta celulósica que produz íons clorito é a mais eficiente para a remoção de cor.

Para melhores resultados quanto à alvura final, o pH do primeiro estágio com dióxido deve ser próximo a 3,8 e no segundo estágio próximo a 5,0 (GERMGARD, V., 1982).

O controle do pH é dificultado pela formação contínua de ácido. Geralmente, o uso de um tampão é antieconômico, não compensando a elevação de alguns graus da alvura, e, portanto, adota-se a adição inicial da soda para neutralizar a pasta, o que pode aumentar os problemas de corrosão (GERMGARD, V. e KARLSON, R. M., 1984).

#### **6.4.5. Quantidade de Dióxido de Cloro**

A quantidade de dióxido empregado dependerá do tipo de madeira, do tipo de pasta celulósica e do teor em lignina (número kappa) da pasta não branqueada. Após a cloração e a extração alcalina, uma pasta celulósica sulfato requer de 1,5 a 0,5% de dióxido de cloro, sendo que as pastas de folhosas sempre requerem uma quantidade de reagente inferior à necessária para as de coníferas. Se o processo incluir um segundo estágio com dióxido de cloro, a quantidade aplicada deve ser da ordem de um terço do dióxido aplicado anteriormente. É importante que no final do estágio haja dióxido de cloro presente, evitando o amarelecimento da pasta.

## 7. Branqueamento Com Peróxido

### 7.1. Introdução

Os peróxidos usados no branqueamento são o peróxido de hidrogênio e o peróxido de Sódio. O branqueamento com  $H_2O_2$  remove pouca lignina em comparação com os processos convencionais que utilizam oxigênio e compostos clorados. Esta característica é extremamente importante quando se trata de pastas de alto rendimento. Para estes tipos de pasta, o estágio de branqueamento visa apenas a modificação da estrutura das substâncias que estão presentes na massa, sem solubilizá-las.

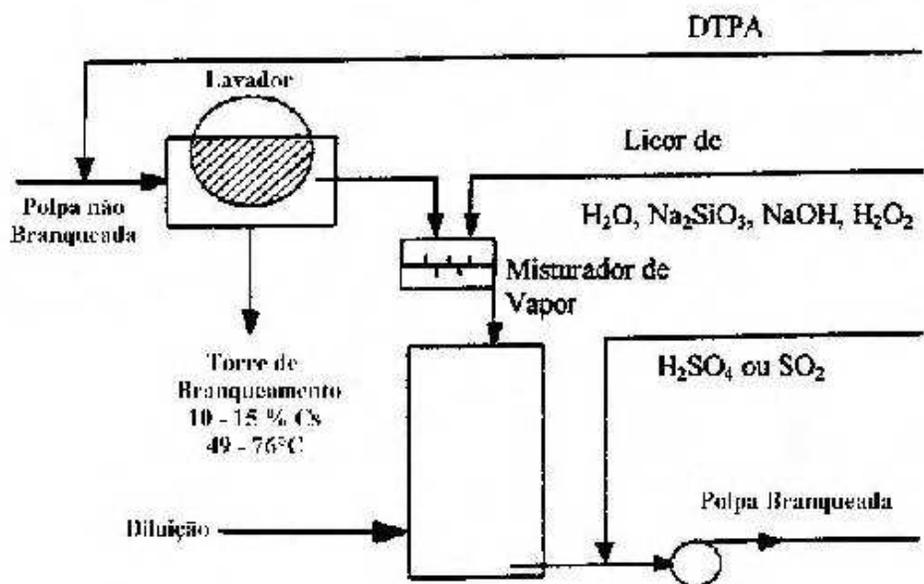
Entretanto, sua utilização no branqueamento de polpas químicas vem se destacando em função de fortes pressões ambientais contra os compostos clorados, responsáveis pelos elevados níveis de AOX (composição organoclorados) presentes nos efluentes do processo de branqueamento (SMOOK, G. A., 1994).

O íon hidroperóxido ( $OOH^-$ ) é a espécie ativa do branqueamento com peróxido. Por esta razão, o branqueamento ocorre em meio alcalino, o que favorece o aparecimento do hidroperóxido.

A decomposição do peróxido é controlada pela adição de materiais tais como, silicato de sódio, sulfato de magnésio; agentes quelantes, tais como: EDTA, DTPA e tratamento ácido com HCl,  $H_2SO_4$ ,  $SO_2^-$ . O efeito benéfico de agentes quelantes é geralmente creditado às suas habilidades em desativar metais de transição que catalisam a decomposição do peróxido.

É muito importante uma lavagem perfeita da pasta após o pré-tratamento com ácido ou agentes quelantes para remoção dos metais seqüestrados. O uso de silicato resulta na formação de depósitos nas fibras e nos equipamentos, reduzindo a qualidade da polpa branqueada e aumentando a quantidade de tempo perdido na limpeza de equipamentos (SENAI CETCEP, 2001).

A Figura 7.1 mostra um fluxograma de um estágio com peróxido, a média consistência, numa planta de branqueamento.



**Figura 7.1** - Fluxograma de um estágio com peróxido a média consistência, (SENAI CETCEP, 2001)

A característica pouco comum do peróxido de hidrogênio é demonstrada pela diversidade de mecanismos de reação, aos quais o mesmo pode ser submetido. Dependendo das condições, o peróxido pode se submeter tanto a reações de ionização, como a reações radicais.



O mecanismo de ionização da equação 7.1 mostrando a formação do íon peroxidrilo ( $\text{OOH}^-$ ) é o agente ativo do branqueamento. As outras reações (7.2, 7.3 e 7.4) não contribuem para o branqueamento, pelo contrário, representam as reações de decomposição em cadeia do peróxido de hidrogênio.

O peróxido de hidrogênio é levemente ácido, mas possui baixo pH. Sob estas condições, somente uma pequena quantidade de peróxido de hidrogênio será ionizada para

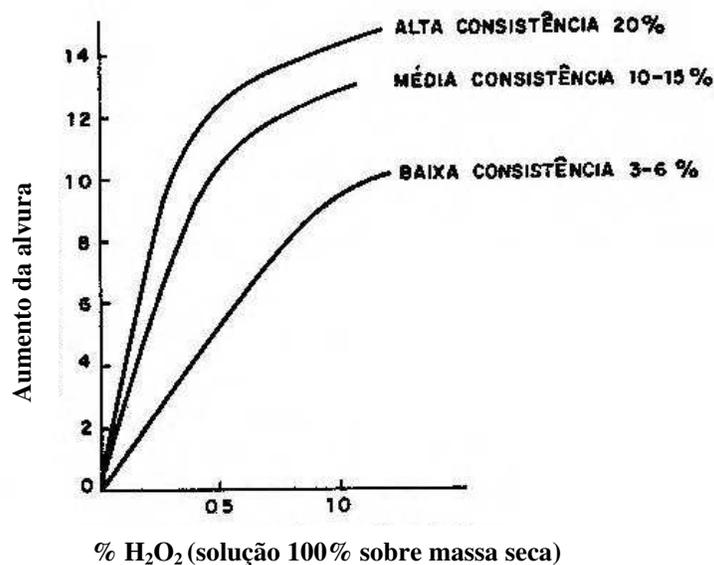
formar o íon hidroperóxido. A ionização pode ser incrementada mediante elevação da temperatura, mas é significativamente acelerada ao se elevar a alcalinidade do sistema, conforme demonstrado pela equação (7.5) (SENAI CETCEP, 2001).

## 7.2. Variáveis do Processo

### 7.2.1. Quantidade de Peróxido Aplicada

A quantidade de peróxido a ser aplicada é em função do tipo de madeira e do processo de polpação que determinam a alvura inicial da pasta. Níveis de 0,5 a 5% podem ser usados para se obter um aumento de alvura entre 10 e 20% ISO. Um acréscimo na quantidade de peróxido corresponde a um aumento da alvura final bastante intenso inicialmente, mas que decresce a partir de níveis de peróxido acima de 2% (Figura 7.2).

A dosagem deve ser feita de modo a garantir a presença de peróxido residual no final do estágio. Se todo o reagente for consumido, a retenção em solução alcalina e a temperatura elevada provocarão reversão da alvura (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 7.2** - Efeito da consistência e da quantidade de peróxido sobre a alvura final (SENAI CETCEP, 2001).

### **7.2.2. pH**

A faixa de pH adequada para se trabalhar com peróxido está entre 10,5 e 11,0, em início de reação. A partir desta faixa são obtidas as alvuras finais mais elevadas.

Durante o branqueamento, o pH decresce em função da formação de ácidos orgânicos. Por este motivo, em alguns casos, há necessidade de que uma parte da alcalinidade seja acrescentada sob a forma de uma base fraca, agindo como tampão, para evitar que o pH decresça demais durante a reação. Utiliza-se, de costume, o silicato de sódio que atua ao mesmo tempo como tampão e como estabilizador do peróxido.

A quantidade de álcali a ser utilizada depende muito do nível de outros parâmetros, tais como o teor de peróxido e a consistência da pasta (REEVE, D. W., 1983)

### **7.2.3. Consistência**

Baixas consistências (até 5%) não são indicadas para se trabalhar com o peróxido. Valores mais elevados (acima de 9%) permitem uma ação mais eficiente do agente de branqueamento, ao mesmo tempo em que reduz a quantidade de reagente necessária para se atingir uma determinada alvura.

À medida que aumenta a consistência da polpa, permite-se uma redução no tempo de branqueamento, na instalação de retenção e no consumo de vapor. Conforme se observa na Figura 7.2, para um mesmo nível de peróxido aplicado, a alvura final é tanto maior quanto mais alta for a consistência (SENAI CETCEP, 2001).

### **7.2.4. Tempo de Retenção**

O tempo de retenção é fixado de maneira a deixar uma baixa quantidade de peróxido na polpa. Este peróxido residual deve ser da ordem de 10 a 20% da quantidade usada inicialmente. Um consumo total do peróxido provocará uma reversão da alvura devido à presença de álcali.

A alcalinidade, a consistência e a temperatura influenciam na definição do tempo de retenção. Um tempo muito prolongado pode provocar reversão de alvura pela exposição prolongada à solução alcalina (SENAI CETCEP, 2001).

### **7.2.5. Temperatura**

A temperatura do processo é inversamente proporcional ao tempo de retenção. Uma temperatura elevada permite diminuir a duração do processo, pois provoca um aumento da velocidade de reação, porém requer um controle mais preciso. São comuns temperaturas de 60 a 70°C. Embora represente uma economia nos aparelhos de retenção, requer um maior consumo de vapor (SENAI CETCEP, 2001).

## **8. Branqueamento com Enzimas**

### **8.1. Introdução**

Visando não poluir o meio ambiente, o principal objetivo do branqueamento de polpas químicas é remover a lignina da polpa mantendo os carboidratos. Dois diferentes processos usando enzimas têm sido seguidos desde o começo dos anos oitenta para alcançar este objetivo, mas apenas um alcançou sucesso em plantas industriais (SJÖTRÖM, E., 1993).

As enzimas são catalisadores de reações altamente específicas. Como catalisadores, as enzimas não são consumidas e apenas uma pequena quantidade é requerida para a realização de uma reação. Enzimas consistem principalmente de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, e são classificadas como proteínas, moléculas feitas por organismos vivos.

As enzimas são freqüentemente chamadas pelo sufixo "-ase" adicionado ao nome do substrato específico sobre o qual elas catalisam as reações. Por exemplo, a celulase catalisa a hidrólise da celulose e a xilanase catalisa a hidrólise da xilana. Estas enzimas catalisam apenas reações muito específicas, o que as faz particularmente importantes para a indústria de celulose e papel.

Os efeitos benéficos das enzimas no branqueamento dependem da seqüência de branqueamento usada, do teor de lignina na polpa, alvura final requerida e das preocupações ambientais da fábrica. Os principais objetivos no branqueamento com enzimas foram direcionados no sentido de reduzir o consumo de produtos químicos derivados de cloro e diminuir o conteúdo de organoclorados (AOX) nos efluentes. Tratamentos com enzimas têm sido utilizados com sucesso em seqüências convencionais contendo cloro tais como (C/D) EDED, em seqüências ECF (livre de cloro elementar), em seqüências TCF (totalmente livre de cloro) e também nas seqüências onde oxigênio, peróxido e ozônio são usados (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996).

## 8.2. Mecanismo da Ação das Enzimas

A modificação extensiva de hemiceluloses acontece durante o processo de polpação. Durante o período inicial de aquecimento no processo kraft, quando a concentração de álcali é comparativamente alta, a xilana é parcialmente despolimerizada e são removidos seus grupos *acetil* e *arabinosil*. Com o andamento do processo de polpação, a concentração de álcali diminui e degrada. Então, as cadeias curtas e degradadas de xilanas precipitam em uma forma mais ou menos cristalinas na superfície das microfibrilas da celulose (ERIKSSON, O., GORING, D. A. I., LINDGON, B. O., 1980).

Além de tudo, a xilana constitui mais de 90% da celulose na polpa kraft de folhosa e 50% na polpa de coníferas. Devido à reprecipitação, as hemiceluloses estão concentradas nas superfícies das microfibrilas das fibras, apesar de que uma parte ainda se mantém no seu lugar original na fibra (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996).

Uma das hipóteses predominantes para o mecanismo da atividade da xilanase no branqueamento, é que estas enzimas catalisam a hidrólise da xilana reprecipitada na superfície das fibras, fazendo os fragmentos de lignina serem mais fáceis de remover no processo de branqueamento seguinte e nos estágios de extração alcalina (VIAKARI, L., KANTELINEN, A., BUCHERT, J., PULS, J., 1994) e (KAMTELINEN, A. SUNDQUIST, J., LINKO, M. VIAKARI, L., 1991).

Esta hipótese não é sustentada pelos resultados de experiências, nas quais a polpa foi deslignificada sob condições de alta alcalinidade que impedem a deposição da xilana. Nessa situação, o tratamento com xilanase leva a uma redução na quantidade de produtos químicos requeridos para alcançar a alvura final equivalente àquela obtida para uma polpa convencional, na superfície da qual, a xilana foi reprecipitada (CHANG, H-M., AND FARRELL, R. L., 1995).

Outra hipótese é que as xilanas, catalisando a despolimerização das xilanas nas paredes das células, permitem que a lignina que está presa se difunda mais facilmente para fora da fibra (PAICE, M. G., GURNAGUL, N., PAGE, D. H., JURASEK, L., 1992)

Uma grande parte das glucomanas da conífera, que são outros tipos de hemiceluloses na madeira, é também, dissolvida em álcali, mas devido à sua estabilidade, é rápida e completamente degradada a 130°C. Portanto, a quantidade de glucomanas, relativa àquela de xilanas, é a mesma ou menor em polpas químicas do que na madeira para

folhosa e para coníferas. A glucomanana restante na fibra, contudo, é resistente à dissolução e degradação (CLARK, T. A., et al, 1991).

### **8.3. Degradação das Hemiceluloses com Enzimas**

As duas principais enzimas que despolimerizam as hemiceluloses totalmente são xilanase e mananase. Xilanase e mananase são produzidas por muitas espécies de bactérias e fungos. As xilanases, enzimas utilizadas no branqueamento comercial são disponíveis de várias fontes diferentes (CLARK, T. A., et al, 1991 e STALBRAND, H. et al, 1983).

### **8.4. Tipos de Enzimas**

Enzimas contaminantes podem afetar a qualidade da polpa resultando em um efeito negativo no rendimento e resistência da polpa. A maioria das xilanases comercializadas tem diferentes estruturas moleculares e por esta razão tem diferentes propriedades. Normalmente, as propriedades que variam com relação às diferentes xilanases são relativas à estabilidade, número de ciclos catalíticos por unidade de enzima, o qual determina a dosagem, e faixa de pH e temperatura requeridos para a atividade (DENCE, C. W. REEVE, D. W., 1996).

As enzimas são cataliticamente ativas acima de uma faixa específica de temperatura (entre 40 e 80°C) e pH (entre 3 e 8,5). A maioria destas enzimas são ativas em pH neutro, apesar de algumas agirem sob condições alcalinas ou ácidas. Em operações industriais o pH da polpa é normalmente ajustado com ácido (geralmente, ácido sulfúrico) para uma faixa relativa à enzima selecionada (SENAI CETCEP, 2001).

### **8.5. Tratamento com Enzimas**

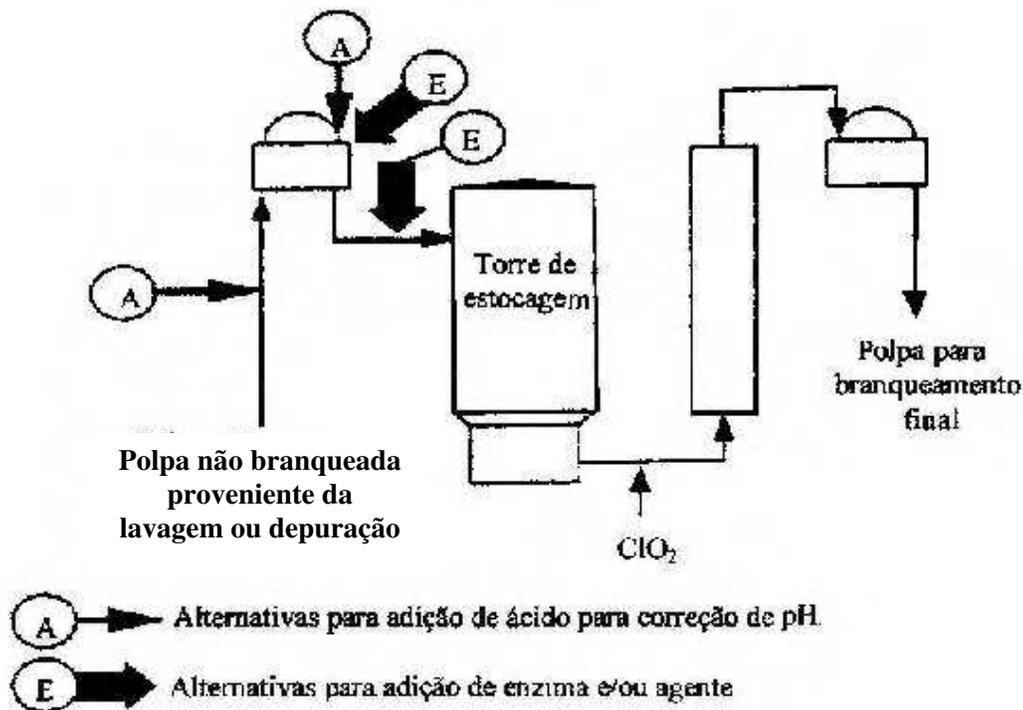
O branqueamento com xilanase é interessante devido as seguintes razões (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996):

- ✓ As xilanases reagem seletivamente com as xilanas;
- ✓ O tratamento com xilanase permite maiores valores de alvura alcançados para algumas polpas;

- ✓ O tratamento com xilanase permite que seqüências de branqueamento sejam usadas, produzindo efluentes contendo quantidades reduzidas de compostos organoclorados;
- ✓ O tratamento com xilanase pode ser instalado numa planta moderna integrada de branqueamento sem necessidade de alto investimento.

### 8.6. Tratamento com Enzima na Planta de Branqueamento

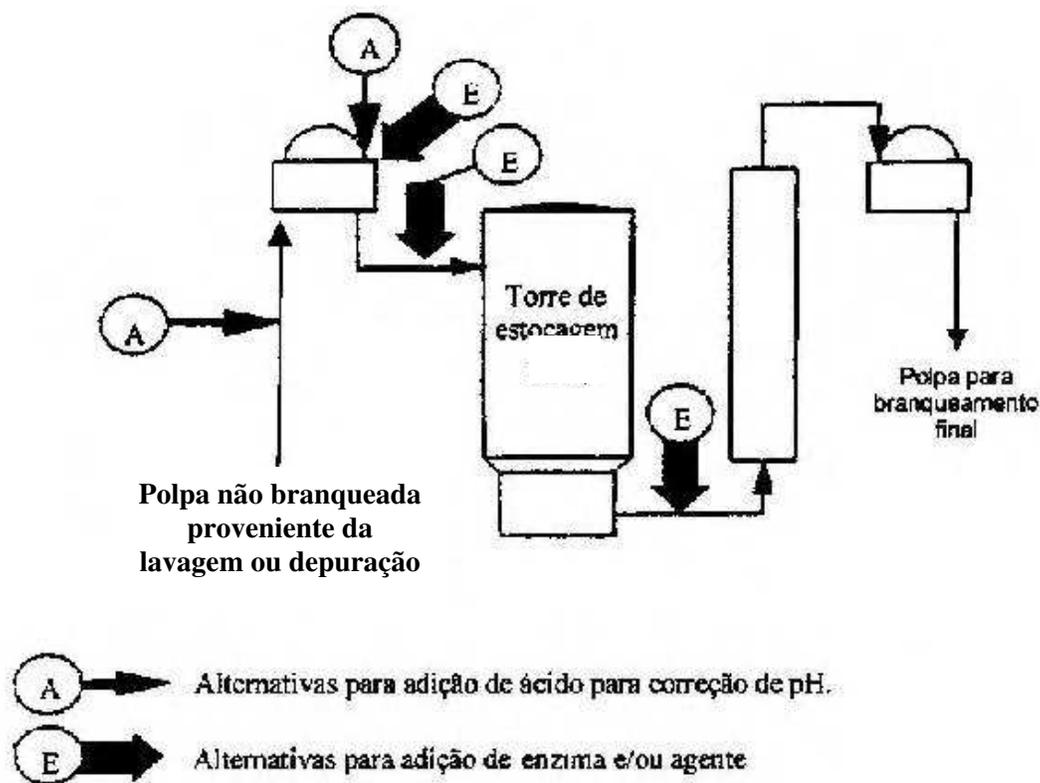
As Figuras 8.1 e 8.2 mostram esquemas de tratamentos típicos e configurações de fluxo para controle de pH e tratamento enzimático de uma polpa kraft não branqueada em seqüências de branqueamento ECF e TCF.



**Figura 8.1** - Esquema típico da adição de ácido e enzima em seqüência ECF (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996).

A aplicação de xilanase na polpa sob condições de operação é relativamente direta. Quando a enzima é adicionada na polpa não branqueada, pode ser necessário ajustar o nível de pH para um nível compatível com a atividade da enzima, normalmente entre 4 e 9.

Algumas enzimas também podem ser adicionadas, juntamente com o estágio de queelação, a um pH de aproximadamente 4 a 4,5 ou imediatamente seguindo o estágio de ozônio num pH 3,5. Cuidados devem ser tomados a níveis de pH abaixo de 5,0 para assegurar que a acidez selecionada é compatível com o material de construção da torre de alta densidade.



**Figura 8.2** - Esquema típico da adição de ácido e enzimas na seqüência TCF (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996).

A dispersão da enzima é melhor com chuveiro de pressão do que outro sistema de adição. As enzimas são normalmente misturadas com água antes de serem adicionadas na polpa marrom. A polpa reage com a enzima no tanque de estocagem de alta densidade por pelo menos duas horas antes de ser enviada para o próximo estágio de branqueamento (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996).

Sistemas efetivos para adição de ácidos e enzimas podem (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996):

- ✓ Controlar o pH da polpa ao nível aceitável;
- ✓ Aplicar a enzima proporcionalmente na polpa;
- ✓ Misturar adequadamente a enzima com a polpa;
- ✓ Monitorar as variáveis do processo importantes para a performance da enzima (pH, temperatura e adição de ácido);
- ✓ Responder rapidamente às variações do processo para assegurar que o tratamento proceda sem interrupções.

## **8.7. Efeito das Condições Externas para a Planta de Branqueamento**

Operações externas à planta de branqueamento podem influenciar o efeito das enzimas no branqueamento. As influências mais significativas estão relacionadas a seguir (TOLAN, J. S., 1993).

### **8.7.1. Cavacos**

Entre diversas cargas de cavacos a mais importante diferença é entre as cargas de coníferas e folhosas, pois o teor e a estrutura de hemiceluloses são diferentes. A maioria das atividades industriais foi focada no uso de coníferas porque permite a utilização de uma grande variedade de produtos químicos para o branqueamento. Em geral, as hemiceluloses de folhosas respondem melhor que as de coníferas à ação da enzima xilanase. A porcentagem de economia de produtos químicos para branqueamento é, portanto, maior para folhosas que para coníferas, mas a economia em termos gerais é menor (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996).

### **8.7.2. Operação do Digestor**

A operação do digestor pode afetar o teor e a estrutura de hemiceluloses em uma polpa, a qual afeta a resposta da polpa ao tratamento com enzimas. A polpação kraft sob condições severas como aquelas usadas em polpação convencional de coníferas para kappa menor que 23, remove muito das hemiceluloses as quais são acessíveis. Por outro lado, polpas obtidas por cozimento modificado tipo MCC, ou deslignificadas com oxigênio tendo

baixos números kappa inicial respondem bem ao tratamento enzimático. As polpas MCC e as deslignificadas com oxigênio contêm estruturas de hemiceluloses que são similares às aquelas em polpas convencionais com alto número kappa. Benefícios do tratamento com enzimas foram alcançados usando sistemas convencionais, MCC e deslignificação com oxigênio. Experiências industriais mostraram que adição de antraquinona durante o cozimento kraft tende a preservar o teor de hemiceluloses e produzir polpas que, também, respondem bem ao tratamento enzimático (BOURBONNAIS, R., PAICE, M. G., REID, I. D., 1992).

### **8.7.3. Lavagem da Polpa Kraft Não-Branqueada**

Experiências mostraram que as variações na lavagem da polpa marrom têm pequeno impacto na performance da enzima.

A importância do branqueamento com enzima em indústria de celulose e papel ainda deve ser determinada. A tecnologia é relativamente nova e os mecanismos de ação das enzimas ainda não são totalmente compreendidos. As xilanases comerciais disponíveis atualmente oferecem vantagens de reduzir quantidade de produtos químicos para o branqueamento em polpas de alta alvura, custos relativamente baixos, facilidade de aplicação e grande seletividade. Os pesquisadores continuam a isolar novos tipos de xilanases e a investigar o efeito de outras enzimas hemicelulases e ligninolíticas, como a lignina peroxidase e a lacase no branqueamento de polpas (DENCE, C. W.; REEVE, D. W., 1996).

## 9. Branqueamento com Oxigênio

### 9.1. Introdução

As empresas estão substituindo o uso do cloro elementar como agente de branqueamento visando a redução de compostos organo-clorados nos seus produtos e efluentes.

A pré-deslignificação com oxigênio decresce o número kappa da polpa em aproximadamente 45 a 50%, dependendo das condições utilizadas, o que reduz pela metade a necessidade de cloro no estágio subsequente de cloração. Sendo o efluente da pré-deslignificação livre de íons cloreto, ele pode ser reciclado para o sistema de recuperação do licor negro, resultando num decréscimo de cerca de 50% da carga poluente do branqueamento.

Devido à redução de aproximadamente 50% da lignina residual da polpa, o número de estágios subsequentes ao tratamento de pré-deslignificação com oxigênio podem ser reduzidos, especialmente, se este é associado a uma extração oxidativa com oxigênio que reduz a cor do efluente (SENAI CETCEP, 2001).

A introdução do branqueamento com oxigênio substitui dois estágios de uma seqüência convencional de branqueamento, que representa uma redução significativa no alto custo de investimento necessário à instalação da pré-deslignificação com oxigênio também há um significativo decréscimo no custo do tratamento do efluente de branqueamento. Sob o aspecto energético, a fabricação de oxigênio requer menos energia do que a necessária na preparação de quantidade equivalente de cloro, o que torna o oxigênio um reagente mais barato do que os compostos clorados aos quais substitui (MCDONOUGH, T. J., 1983).

O branqueamento com oxigênio apresenta a grande vantagem de ser compatível com outros processos de branqueamento livre de cloro, tais como: ozônio e peróxidos. A grande desvantagem do branqueamento com oxigênio, especialmente da pré-deslignificação com oxigênio, é o custo de investimento necessário para a implantação do processo, sendo o problema mais sério ainda em plantas de branqueamento já existentes. O alto custo de capital inicial ocorre porque a pré-deslignificação com oxigênio é, geralmente,

efetuada em reatores pressurizados e em altas consistências (20 a 30%). A operação requer vários equipamentos, tais como: desaguadores, bombas para alta consistência, "fluffer" e reatores pressurizados que são de alto custo, quando comparados com equipamentos convencionais que operam em baixa e média consistência e em sistemas não pressurizados.

A maioria dos equipamentos deve ser fabricada em aço inoxidável para evitar problemas de corrosão, e equipamentos especiais de segurança devem ser instalados para monitorar e controlar os vapores e gases explosivos gerados no reator durante a reação. Como esses problemas não ocorrem na extração alcalina oxidativa, a utilização de oxigênio na primeira extração alcalina tem sido mais bem sucedida que na pré-deslignificação. A Figura 9.1 mostra um fluxograma do estágio de deslignificação com oxigênio (SENAI CETCEP, 2001).

## **9.2. Qualidade da Polpa Branqueada com Oxigênio**

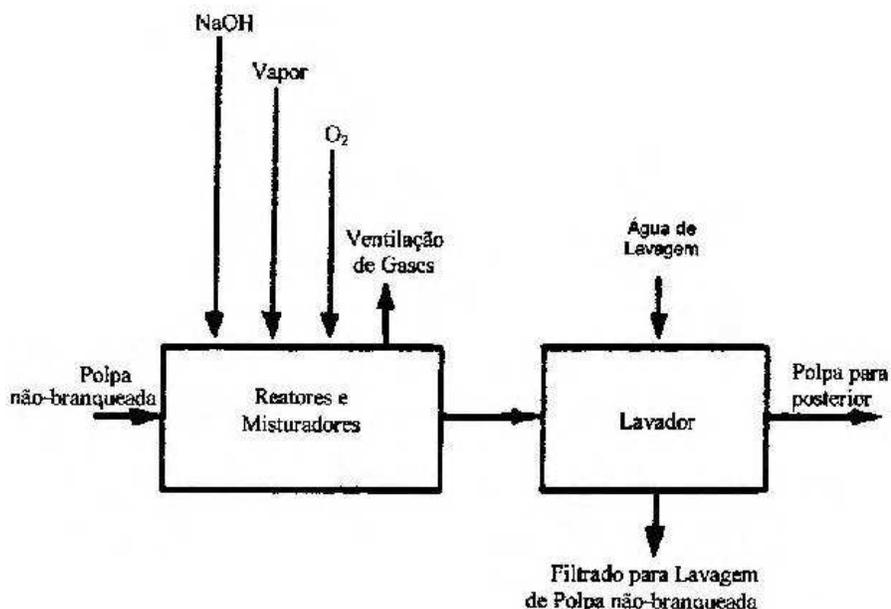
As propriedades de resistência de polpas branqueadas com seqüências contendo oxigênio são equivalentes às de polpas branqueadas convencionalmente, desde que a deslignificação não exceda 50% no estágio de pré-deslignificação com oxigênio.

A pré-deslignificação com oxigênio em alta consistência reduz o "pitch" e diminui o conteúdo de extrativos da polpa branqueada. Aparentemente, a quantidade de "pitch" é reduzida pela prensagem da polpa antes dela entrar no reator de oxigenação.

Com relação à refinação da polpa, as polpas branqueadas com oxigênio são mais fáceis de refinar, isto é, elas requerem menos energia para atingir um determinado grau de refino que as polpas branqueadas convencionalmente (SENAI CETCEP, 2001).

## **9.3. Impacto do Branqueamento com Oxigênio na Recuperação**

Quando se faz a pré-deslignificação com oxigênio, o total de sólidos que vai para a caldeira de recuperação aumenta devido à reciclagem dos sólidos do estágio de oxigenação. Por exemplo, com uma recuperação de 80% dos sólidos da pré-deslignificação com oxigênio ocorrerá um aumento de 45kg de sólidos por tonelada de polpa seca de folhosas, o que representa aproximadamente 3% do teor total de sólidos (MCDONOUGH, T. J., 1983).



**Figura 9.1** - Fluxograma do estágio de deslignificação com oxigênio (SENAI CETCEP, 2001).

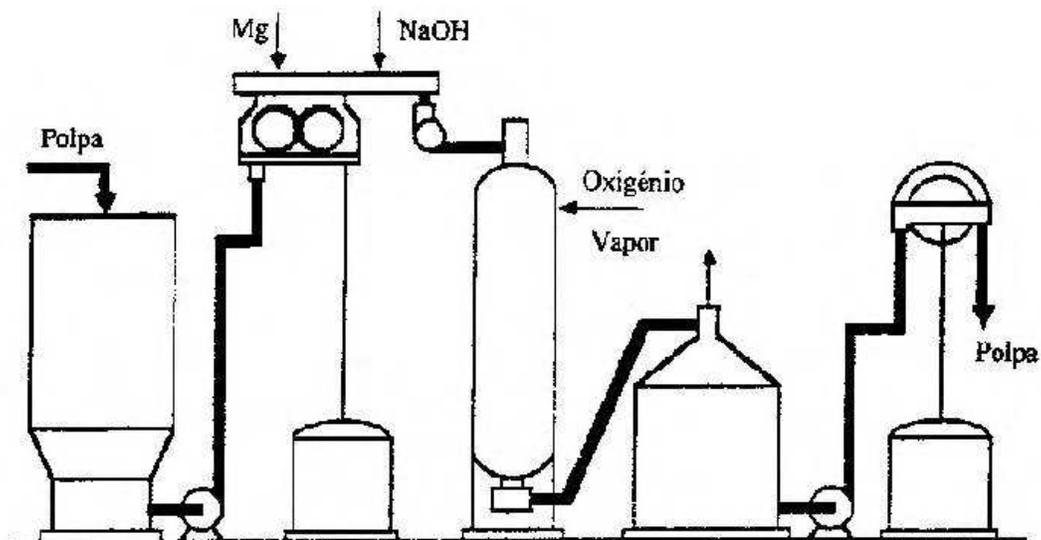
O poder calorífico do licor recuperado da pré-deslignificação com oxigênio é um pouco menor que o do licor preto de cozimento, porque parte dos sólidos é parcialmente oxidado pelo oxigênio. Por isso, o ganho adicional de energia na caldeira de recuperação é geralmente cerca de 1,5 a 2,5% menor que o aumento do percentual de sólidos.

A utilização de licor branco oxidado na pré-deslignificação com oxigênio aumenta de 3 a 5% a carga de material que vai para a caustificação e forno de cal. Também é necessário mais vapor na operação de evaporação. O vapor adicional nessa operação é de zero a 4% se a pré-deslignificação for em alta consistência, e de 4 a 10% se for em média consistência (SENAI CETCEP, 2001).

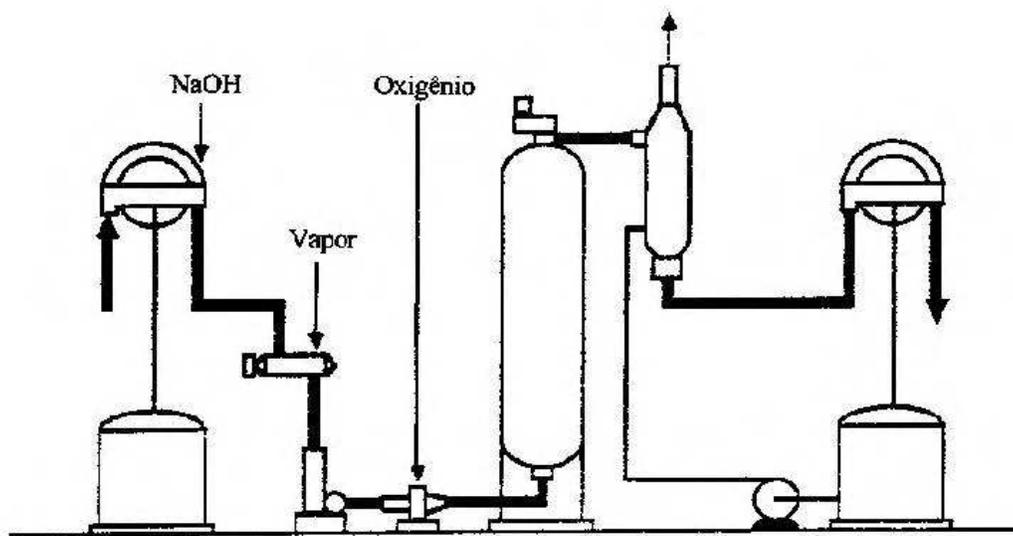
#### 9.4. Efeito da Consistência

A pré-deslignificação com oxigênio pode ser efetuada em baixa (1-5%), média (8-12%) ou alta (25-30) consistências. A escolha de um processo é determinada basicamente por razões econômicas. Os principais fatores que afetam a economia dos processos são: custo de capital do sistema, grau de deslignificação desejado, consumo de vapor, energia,

álcali e oxigênio. As Figuras 9.2 e 9.3 mostram o fluxograma do processo de deslignificação com oxigênio a alta e média consistência, respectivamente (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 9.2** – Fluxograma do processo de deslignificação com oxigênio a alta consistência (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 9.3** - Fluxograma do processo de deslignificação com oxigênio a média consistência (SENAI CETCEP, 2001).

Os custos de capital dos sistemas em altas consistências são geralmente mais elevados, principalmente pela necessidade de instalação de uma prensa antes do reator de oxigênio.

Sistemas de deslignificação em alta consistência podem reduzir o teor de lignina de polpas kraft em até 65%, mas, geralmente, operam na faixa de 45-50%. Em média consistência pode atingir níveis de deslignificação de até 50%, mas em operação normal raramente se excede a 40-45%. O grau de deslignificação afeta a descarga de efluentes, o consumo de químicos nos estágios subseqüentes e o número de estágios necessários para se obter a alvura desejada. Todos esses fatores afetam os custos de capital e operacional.

Os sistemas em média consistência consomem mais vapor que os de alta consistência, particularmente vapor de média pressão, porque há mais líquido para ser aquecido até a temperatura de reação. A quantidade de vapor adicionada ao reator afeta o consumo de vapor na evaporação do licor residual.

Sistemas em média consistência requerem maior carga de álcali para compensar a menor concentração de álcali e a taxa de reação mais lenta no reator. Também, deve ser considerado o efeito da maior carga de álcali na recuperação do licor residual (SENAI CETCEP, 2001).

### **9.5. Seletividade do Branqueamento com Oxigênio**

A seletividade pode ser definida pela razão entre o ataque à lignina e o ataque aos carboidratos pelo oxigênio durante a deslignificação. Este é, geralmente, quantificado pela medida da viscosidade da pasta ou a perda em rendimento, enquanto que a quantidade de lignina é medida pelo número kappa. O fator dominante que governa a seletividade no branqueamento com oxigênio é o conteúdo de metais de transição presentes na polpa, pois estes catalisam a geração de radicais que degradam os carboidratos. A maioria das polpas possuem quantidades apreciáveis de metais, tais como: ferro, cobre e manganês que causam esse efeito.

Uma das maneiras de resolver o problema é através da lavagem ácida da polpa para remover os metais antes da deslignificação com oxigênio. Outra maneira é a adição de compostos na polpa que previnem a degradação dos carboidratos durante a reação da polpa com oxigênio. O protetor mais comumente utilizado para este fim são os sais de magnésio.

A função do magnésio é formar o precipitado hidróxido de magnésio, que é capaz de absorver em sua superfície os metais de transição, tornando-os inativos para decompor peróxidos formados durante a deslignificação. Os protetores têm as propriedades de (SENAI CETCEP, 2001):

- ✓ Proteger a macromolécula de celulose contra a oxidação ou despolimerização alcalina;
- ✓ Estabilizar os hidroperóxidos que se formam;
- ✓ Desativar os íons dos metais de transição responsáveis por uma maior produção de radicais;
- ✓ Captar os radicais que se formam.

## **9.6. Química das Soluções de Oxigênio**

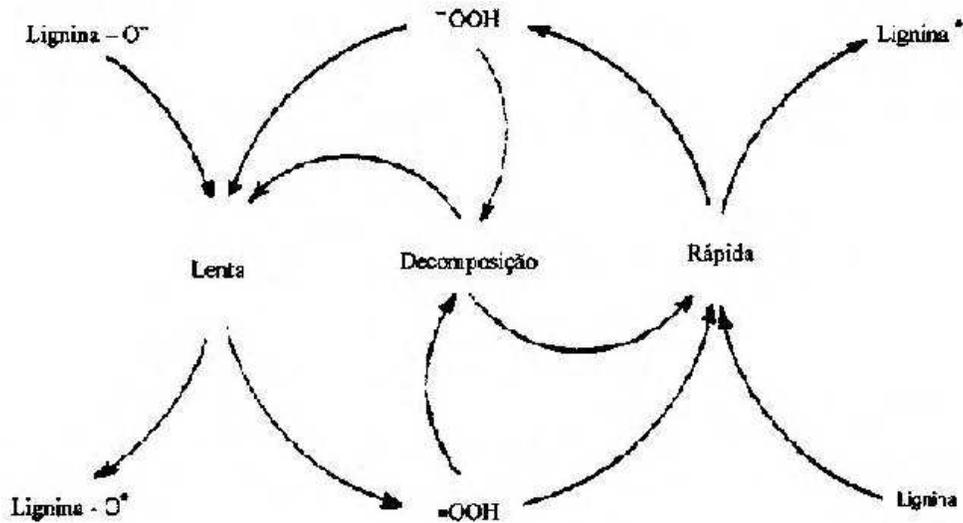
O oxigênio é uma molécula que contém dois elétrons desemparelhados, e, portanto, tem tendência a reagir dando origem a radicais livres. Os radicais resultantes, sendo extremamente reativos, tendem a reagir com a primeira molécula que encontram, seja lignina ou carboidrato (THOMPSON, N. S., 1986).

Desta forma, ocorre simultaneamente a deslignificação e uma degradação indesejada dos carboidratos, que não pode ser completamente suprimida.

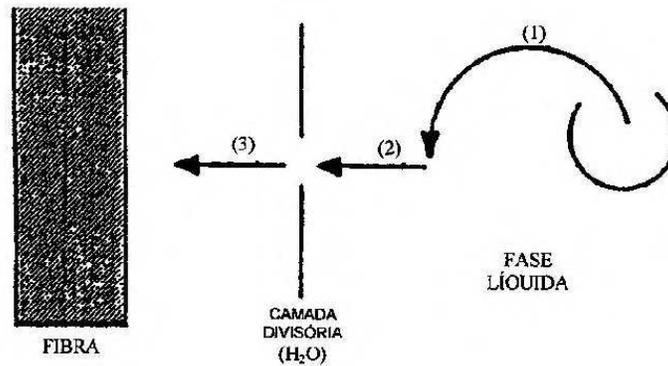
O processo com oxigênio tem-se tornado mais aceito à medida em que se consegue minimizar esta degradação. A formação de radicais se dá pelo ganho de elétrons. Uma representação simplificada da formação destes radicais é apresentada na Figura 9.4 (THOMPSON, N. S., 1986).

## **9.7. Processo de Transferência de Massa**

Para os processos com oxigênio, o transporte de massa deve ser considerado em primeiro lugar, pois se trata de um sistema de três fases (Figura 9.5) (SENAI CETCEP, 2001):



**Figura 9.4** - Possíveis radicais formados durante o branqueamento com oxigênio (THOMPSON, N. S., 1986).



- (1): O oxigênio precisa atravessar a interface gás-líquido;
- (2): Difundir através do filme de líquido que circunda a fibra;
- (3): Difundir através da parede da fibra, antes de reagir com a matriz da lignina.

**Figura 9.5** - Transferência de massa na deslignificação com oxigênio (SENAI CETCEP, 2001).

Uma dificuldade significativa é a baixa solubilidade do oxigênio em meio alcalino. Um processo eficiente deve facilitar a transferência do oxigênio para dentro da fibra e através da fase líquida. Isto pode ser conseguido, desde que a pressão parcial do oxigênio na fase gasosa e a área da interface líquido-gás sejam suficientemente grandes. Como

conseqüência, a variável de maior importância no projeto dos sistemas com oxigênio é a consistência da pasta. Os efeitos de temperatura também são importantes. O calor de reação é significativo e deve ser previsto, principalmente nos sistemas de consistência elevada (SENAI CETCEP, 2001).

## **9.8. Variáveis do Processo**

### **9.8.1. Quantidade de Álcali**

Tanto a deslignificação quanto a degradação da celulose são aceleradas com o aumento da concentração do álcali.

### **9.8.2. Consistência**

Sendo a variável fundamental dos processos de deslignificação com oxigênio, a maioria das instalações comerciais opera em consistência alta. A vantagem da alta consistência é a pequena espessura da camada de líquido através da qual o oxigênio deve difundir para atingir a fibra. Além disso, a quantidade de matéria orgânica dissolvida, potencialmente oxidável, também é reduzida.

A Figura 9.6 mostra um sistema de branqueamento com pré-tratamento ácido, adição de agente protetor e reciclagem do filtrado resultante do estágio com oxigênio.

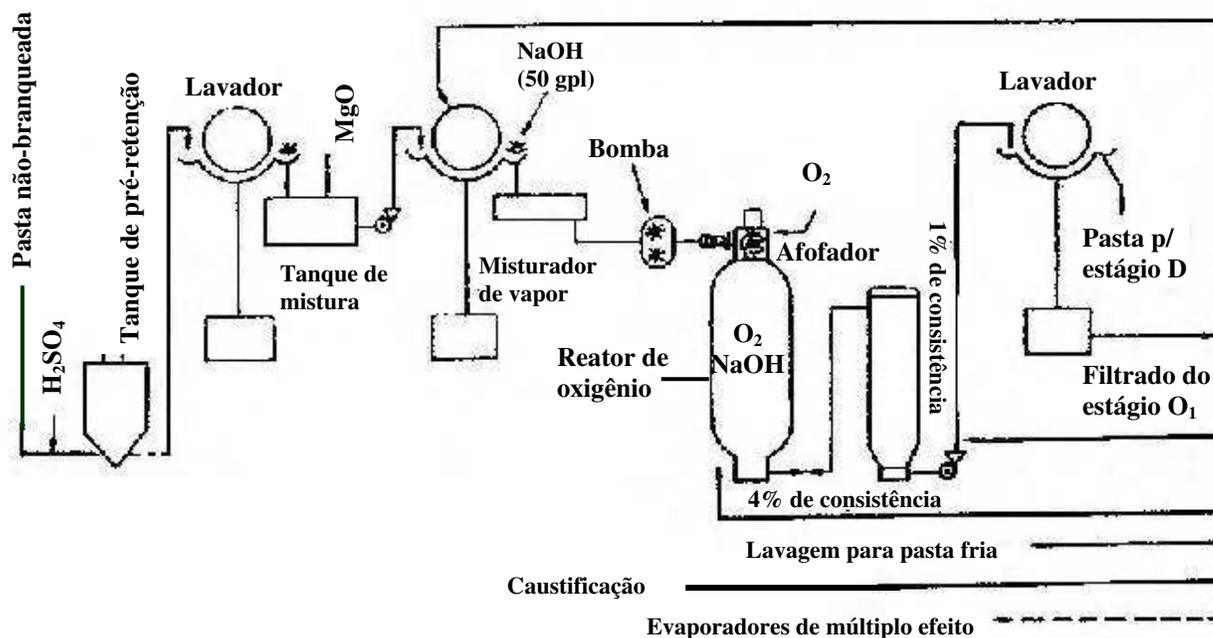
Verificou-se que a suspensão da pasta em consistência próxima a 10%, quando submetida a uma alta tensão de cisalhamento, apresentará um comportamento de fluido "newtoniano", fenômeno que se denomina fluidização da pasta. Esta fluidização é obtida com misturadores dinâmicos, onde, simultaneamente, o gás injetado é disperso em bolhas minúsculas e transferido para a suspensão de fibras.

Uma vantagem deste processo comparado ao de alta consistência é o menor investimento necessário, embora a eficiência de deslignificação seja menor.

### **9.8.3. Temperatura e Tempo De Retenção**

A uma determinada concentração de álcali, a redução do número kappa ao longo da reação apresenta duas fases distintas, ambas de primeira ordem, uma inicial, mais rápida,

seguida por uma reação mais lenta, o que se atribui à existência de dois tipos distintos de lignina.



**Figura 9.6** - Branqueamento com oxigênio (sapoxal) (SENAI CETCEP, 2001).

Já em condições de processo, a deslignificação é interrompida quando o álcali é consumido e chega-se a um número kappa limitante, que será diferente para cada temperatura (Figura 9.7). São usadas temperaturas próximas a 90°C.

#### 9.8.4. Pressão de Oxigênio

A pressão do oxigênio é de maior importância naquele processo cuja velocidade é controlada pela transferência de massa (reação rápida, mistura pouco eficiente). Para os processos de alta consistência, a pressão indicada é da ordem de 8 a 10 kg/cm<sup>2</sup>.

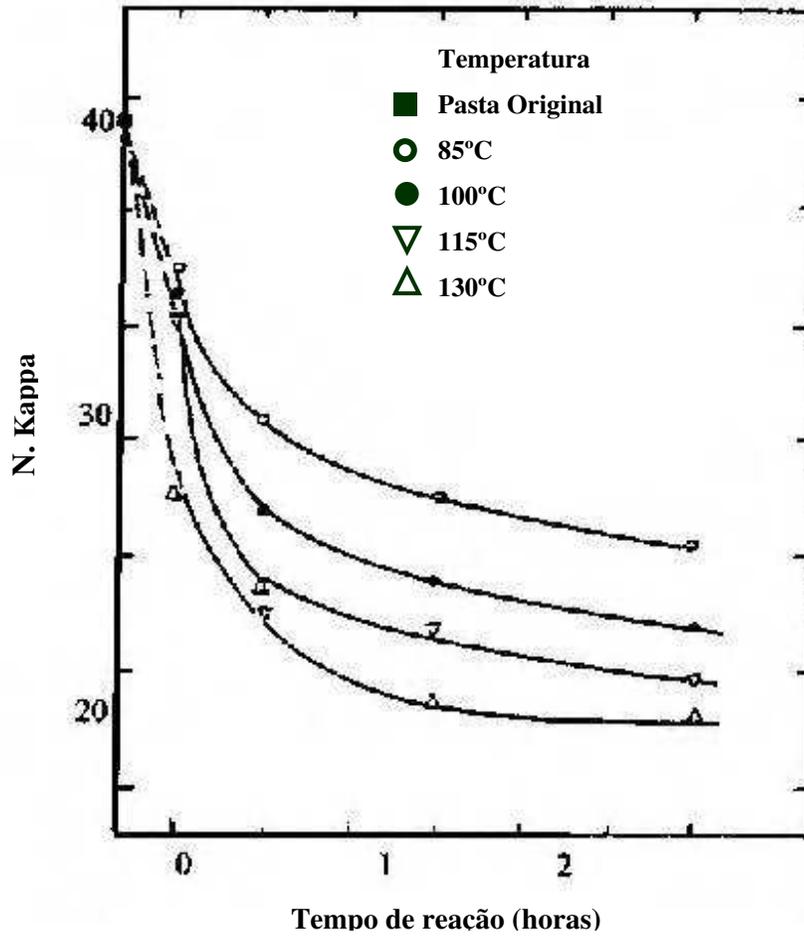


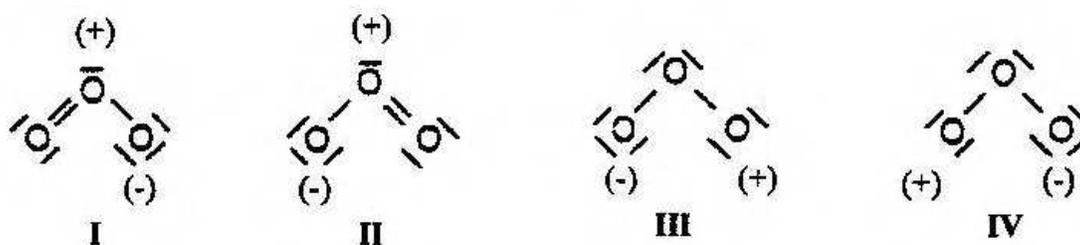
Figura 9.7 - Efeito da temperatura na velocidade de deslignificação (IPT, 1988).

## 10. Branqueamento Com Ozônio

### 10.1. Introdução

O ozônio é um poderoso agente oxidante, o qual reage imediatamente com materiais orgânicos, incluindo lignocelulosos. O potencial de oxidação é +2,07 volts sendo excedido em poder oxidante apenas pelo flúor. O ozônio produz um efluente livre de componentes corrosivos, assim todo o efluente do estágio de O<sub>3</sub> pode ser reciclado para o sistema de recuperação química (RICE, R. C. e NETZER, A., 1982).

A molécula de ozônio pode ser descrita como um híbrido de ressonância que consiste de quatro estruturas mesoméricas, conforme mostra a Figura 10.1 (SENAI CETCEP, 2001).



**Figura 10.1** - Formas mesoméricas do ozônio (SENAI CETCEP, 2001).

### 10.2. Comparação entre Deslignificação com Oxigênio e Ozônio

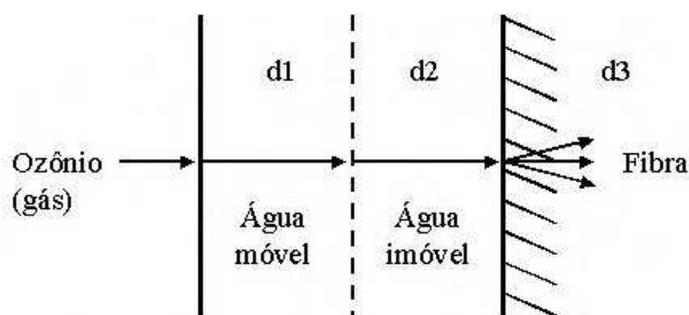
Tanto o oxigênio quanto o ozônio são bons removedores de lignina, porém a seletividade do ozônio é ligeiramente superior. Entretanto, o custo de um tratamento prolongado com ozônio pode ser inviável economicamente, portanto, a remoção da máxima quantidade possível de lignina da polpa com oxigênio antes da utilização do ozônio parece ser a melhor alternativa (SENAI CETCEP, 2001).

### 10.3. Variáveis do Processo

#### 10.3.1. Transferência de Massa do Ozônio para a Fibra

A transferência do ozônio para o sítio ativo na fibra acontece por convecção entre a fase gás ou líquido na qual as fibras úmidas estão dispersas, dissolução na camada de água ao redor de cada fibra e finalmente difusão para o sítio ativo.

Um modelo de transferência de massa do ozônio para a fibra é mostrado conforme Figura 10.2 (OSAWA, Z. e SCHUERCH, C., 1963).



**Figura 10.2** - Processo de transferência de massa no branqueamento (OSAWA, Z. AND SCHUERCH, C., 1963).

Embora o ozônio seja um forte oxidante e reage rapidamente com os constituintes fibrosos, sua reatividade é inibida pela sua solubilidade em água se comparada a outros agentes de branqueamento (REEVE, D. W., 1989).

O ozônio é gerado em baixas concentrações a partir de uma mistura de gases oxigênio/ozônio e sua solubilidade é função das pressões parciais. A baixa solubilidade do ozônio em água e o grande volume requerido nos processos de branqueamento, restringem a transferência física do ozônio através da camada de água em direção à fibra (BERRY, R. M., et al, 1995).

O aumento na concentração do ozônio e da pressão do gás não apenas melhora a solubilidade, mas também, diminui o volume de gás enviado para a polpa. A acessibilidade da fibra em relação ao ozônio é considerada um passo determinante para a reação entre o ozônio e a fibra (REEVE, D. W., 1989).

Para alcançar efetivamente a transferência de massa entre a fase gasosa e a fase líquida, os processos de branqueamento com ozônio são projetados para altas taxas de transferência. A difusão do gás na suspensão de fibras é um componente chave e o projeto do processo é em função da quantidade de água na suspensão de fibra que é a consistência. Outras variáveis, tais como: pH e temperatura, atuam facilitando a solubilidade do ozônio na água que envolve as fibras e a própria reação (MCDONOUGH, T. J., 1983).

### **10.3.2. Consistência**

Os primeiros trabalhos de branqueamento com ozônio enfocaram baixas (0,5-3,0%) e alta (30-40%) consistência devido a limitações nos equipamentos de mistura. No branqueamento a baixa consistência, uma agitação vigorosa de uma suspensão de fibras muito diluídas com misturadores convencionais, facilita o transporte do ozônio para o sítio de reação por convecção através da camada móvel de água (d1) e por difusão através da camada imóvel de água (d2) que está imediatamente ao redor da fibra. Para baixa consistência, a camada de água imóvel tem espessura máxima. A difusão através de d2 é o estágio determinante, pois o transporte convectivo através de d1 é mais rápido. Ver Figura 10.2 (OSAWA, Z. AND SCHUERCH, C., 1963).

Com o aumento da consistência de baixa (<3,5%) para média (cerca de 10%), a camada móvel é progressivamente eliminada deixando apenas a camada imóvel. A espessura da camada de água se torna um passo determinante (LAXÉN, T., RYYNANEN, H., HENRICSON, K., 1990).

A fluidização de uma suspensão de fibras, possível através da utilização de tecnologia recente de mistura a média consistência, efetivamente coloca a camada d2 em movimento e muda o ambiente de tal forma que o ozônio pode ser transportado por convecção ao invés de um processo mais lento de difusão. Portanto, reações com ozônio a média consistência requerem sistemas de mistura de alta intensidade (REEVE, D. W. e EARL, P. F., 1986).

Na escala de alta consistência (> 25%), a maior parte da água fica dentro da fibra e apenas uma fina camada imóvel envolve a fibra, assim diminuindo consideravelmente o percurso da difusão do ozônio para a fibra. A exposição máxima da superfície da fibra à fase gasosa contendo ozônio é alcançada pelo desfibramento ou separando os agregados de

fibras antes de colocá-las em contato com o gás. O ozônio pode se difundir rapidamente através de uma camada fina e imóvel, conseqüentemente uma agitação relativamente suave é suficiente para o branqueamento com ozônio a alta consistência, para facilitar o transporte do ozônio para a superfície da fibra (MCDONOUGH, T. J., 1983).

Um inconveniente do processo a alta consistência é que o ozônio reage com a superfície dos flocos das fibras e pode ser consumido antes de alcançar o interior dos flocos grandes. Polpas dispersas como fibras separadas ou pequenos agregados ajudam a assegurar uma distribuição homogênea do ozônio dentro das fibras.

Etapas determinantes num processo a alta consistência:

1. Transferência de ozônio da fase gás para a superfície do floco;
2. Transferência do ozônio da superfície do floco para a superfície da fibra;
3. Transferência do ozônio da superfície da fibra para o sítio de reação;
4. Reação química.

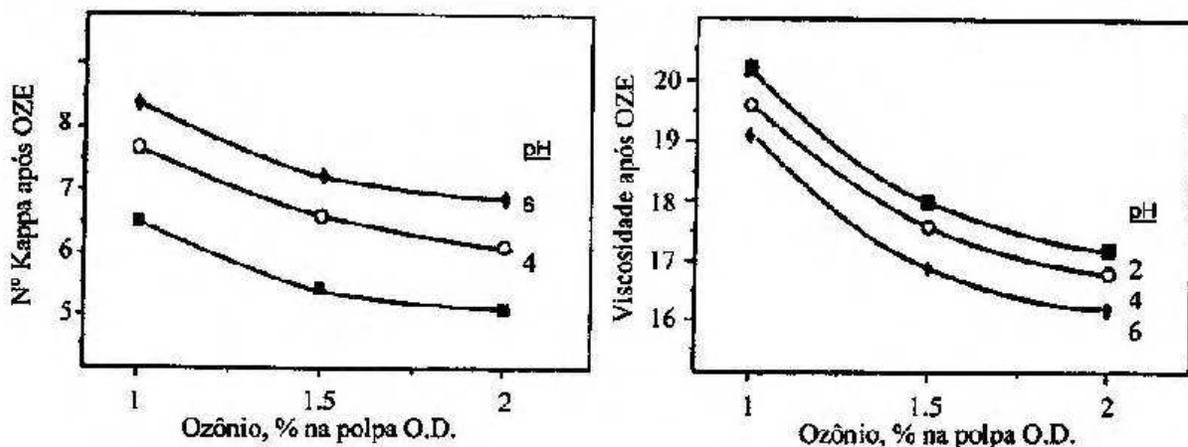
A natureza heterogênea das reações de alta consistência pode causar uma super exposição das fibras ao ozônio, criando zonas de baixo teor de lignina, tornando os carboidratos vulneráveis ao ataque do ozônio, resultando na produção de polpas com menor resistência. O interesse em baixa consistência como tecnologia comercialmente viável foi diminuída devido ao grande volume de água fresca requerida (SENAI CETCEP, 2001).

### **10.3.3. pH**

Uma deslignificação mais eficiente para o branqueamento com ozônio ocorre em pH próximo de 2,0 (Figura 10.3). Diminuindo o pH aumenta a deslignificação. A viscosidade mostra apenas um leve aumento ou nenhum dependendo do tratamento antes da ozonização. Para valores de pH maiores que 3, aumenta a decomposição do ozônio. Os efeitos combinados de deslignificação e viscosidade, contudo, resultam numa vantagem para a seletividade a baixo pH.

Foi proposto que no branqueamento com ozônio a alta consistência, um tratamento ácido e um subsequente estágio de prensagem, remove íons metálicos de transição, diminuindo, assim, a decomposição de ozônio e degradação dos carboidratos.

Branqueamento melhorado com ozônio a baixo pH também tem sido atribuído à baixa concentração de íons hidroxila, os quais catalisam a decomposição do ozônio em água e levam à formação de radicais hidroxil e peridroxil não seletivos (LIEBERGOTT, N., VAN LIEROP, B. SKOTHOS, A., 1992).



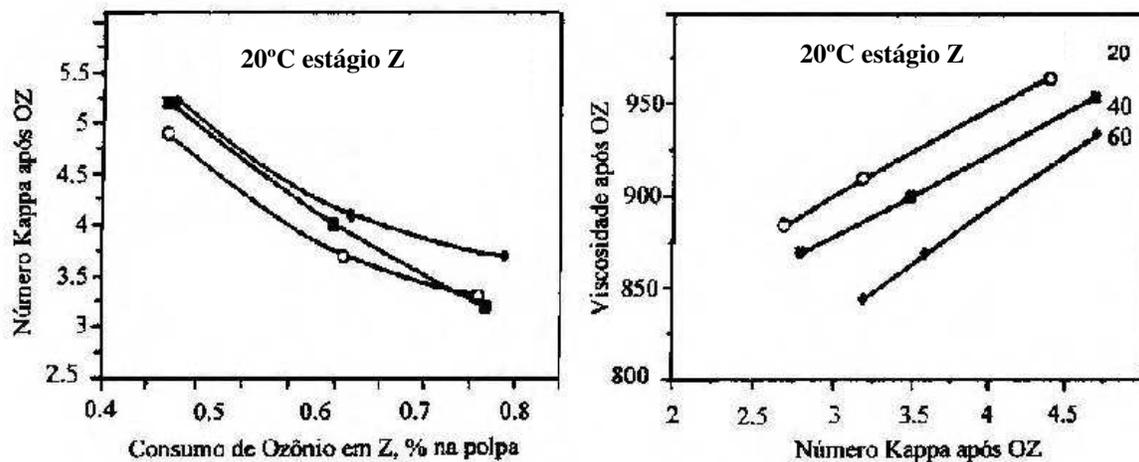
**Figura 10.3** - Efeito do pH no número Kappa e viscosidade no tratamento com ozônio de uma polpa Kraft de conífera pré-deslignificada com oxigênio (LIEBERGOTT, N., VAN LIEROP, B., SKOTHOS, A., 1992).

### 10.3.4. Temperatura

Reações com ozônio acontecem rapidamente mesmo a temperaturas baixas. Geralmente, a deslignificação mais eficiente e com melhor seletividade ocorre entre 25-30°C para ozonização a alta ou média consistência, embora alguns resultados indiquem que temperaturas próximas de 0°C ofereçam melhor seletividade. A altas temperaturas, a eficiência da deslignificação diminui principalmente como resultado da decomposição acelerada do ozônio. A Figura 10.4 mostra que o tratamento com ozônio a 20°C oferece uma vantagem para baixos números kappa e menor perda da viscosidade se comparado ao tratamento a 60°C, indicando assim a preferência por baixas temperaturas de ozonização.

A maioria dos estágios de branqueamento ocorrem em temperaturas elevadas. Estágios com oxigênio e peróxido são mais efetivos a temperatura próxima ou, até mesmo, excedendo os 100°C. Como o estágio de ozonização requer temperaturas muito baixas alguns estágios devem ser feitos para resfriar a polpa antes que ela entre no estágio de ozonização. Conseqüentemente, quando um estágio de ozônio é incorporado ao processo de

branqueamento, o perfil de temperatura da seqüência e as implicações no consumo de energia são considerações importantes (OLTMANN, E., GAUSE, E., KORDSACHIA, O., PATT, R., 1992).



**Figura 10.4** - Efeito da temperatura no número Kappa e viscosidade no tratamento com ozônio a média consistência de uma polpa pré-deslignificada com oxigênio (OLTMANN, E., GAUSE, E., KORDSACHIA, O., PATT, R., 1992).

Consideráveis esforços de pesquisa foram direcionados no sentido de identificar um aditivo ou tratamento para a polpa capaz de prevenir que o ozônio reaja com a fração de carboidratos da polpa, promovendo assim, sua reação com a lignina. Este objetivo está ligado a várias considerações. Uma é restringir a disponibilidade física do ozônio para a fração de carboidratos. Outra abordagem é baseada na supressão da formação ou retirada de espécies reativas secundárias, tais como: radicais hidroxil considerados responsáveis pela degradação da celulose. Eliminação dos íons metálicos antes do tratamento com ozônio e aumento da estabilidade do ozônio ou solubilidade em solventes orgânicos e em ácidos a baixo pH são, também, considerados parâmetros que melhoram a seletividade.

A melhora na deslignificação com ozônio, como um resultado da adição de ácido acético, ácido fórmico e ácido oxálico, permanece contraditória, especialmente considerando o excesso de ácido requerido para detectar uma vantagem sobre o ácido sulfúrico. Em geral, o ácido usado para assegurar uma eficiente deslignificação não é tão importante quanto manter o pH abaixo de 3 durante a ozonização (GRIFFIN, R., NI, Y., VAN HEININGEN, A. R. P., 1995).

Alguns aditivos orgânicos especialmente o metanol, uréia-metanol e outros ajudam a prevenir que a viscosidade varie durante o tratamento com ozônio, mas as quantidades requeridas excedem os limites práticos. Metanol recebeu atenção devido à sua habilidade como um agente que atua na retirada das espécies contaminantes, prevenindo assim que contaminem a fração de carboidratos (LIEBERGOTT, N., VAN LIEROP, B. SKOTHOS, A., 1992).

Os compostos de magnésio, os quais são usados efetivamente como protetores da celulose durante a deslignificação com oxigênio, falham como protetores da celulose durante a deslignificação com ozônio. Adição de pequena quantidade de sais de ferro e cobre aumenta a degradação da celulose levemente. A presença de cobalto ( $\text{Co}^{+2}$ ) e ferro ( $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ ) acentua a decomposição do ozônio em ácido sulfúrico a pH 3, mas não é tão acentuada com ácido acético a pH 3 (OLTMANN, E., GAUSE, E. KORDSACHIA, O., PATT, R., 1992).

Metais de transição devem ser removidos antes do estágio de peroxidação, mas não está claro se isto é necessário antes do estágio de ozonização. Alguns autores afirmam que a ozonização a média consistência não é afetada por íons metálicos. O efeito de operar um estágio de ozônio após uma lavagem ácida ou após uma quelação com EDTA ou DTPA foi considerado útil na remoção dos íons metálicos. Uma investigação detalhada objetivando isolar os efeitos das variáveis do processo e os íons metálicos na polpa é necessário para esclarecer seus efeitos nas reações de ozonólise (GRIFFIN, R., NI, Y., VAN HEININGEN, A. R. P., 1995).

## **Comentários**

O elevado potencial poluente das indústrias papeleras está relacionado principalmente com a geração de grandes volumes de efluentes, os quais, além de ser fortemente coloridos, contém variadas concentrações de compostos persistentes e tóxicos. Estatísticas indicam que a produção mundial de polpas de madeira corresponde a aproximadamente 50 milhões de toneladas, o que implica uma liberação diária de mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluentes. O impacto ambiental causado por estas descargas líquidas continua sendo um problema de caráter grave.

O processo de polpação predominante no mundo Kraft, é responsável pela geração de efluentes com alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), turbidez, cor e sólidos suspensos, e baixas concentrações de oxigênio dissolvido. Etapas posteriores de branqueamento, universalmente realizadas através da cloração, geram a "clorolignina". Os efluentes resultantes deste processo de branqueamento são fortemente coloridos e contém inúmeras substâncias orgânicas, principalmente fenóis clorados, as quais apresentam toxicidade frente a muitos organismos aquáticos. Mais de 300 compostos orgânicos têm sido detectados em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico (fenóis clorados, derivados de catecol e guaiacol, dioxinas, etc.).

Devido a isto, atualmente existe uma forte tendência pela utilização de processos de branqueamento isentos do cloro elementar (processos ECF, Elemental Chlorine Free) e inclusive, isentos de qualquer insumo clorado (processos TCF, Totally Chlorine Free). Estes novos procedimentos permitiram a completa eliminação de compostos organoclorados adsorvíveis no efluente.

Reagentes de branqueamento livres de cloro, tais como oxigênio, ozônio e peróxidos estão começando a serem bem aceitos e utilizados pelas indústrias. A utilização de combinações destes reagentes deve permitir a recirculação e a queima dos licores residuais na caldeira de recuperação.

É também possível produzir polpas totalmente branqueadas de madeira de fibra longa e curta com a mesma alvura do que as produzidas pelos reagentes convencionais, porém com uma menor viscosidade.

O oxigênio tem se tornado um reagente muito útil. A substituição parcial do cloro por oxigênio em meio alcalino, no branqueamento da polpa Kraft, resulta num produto com boa qualidade e permite a redução da carga poluente da planta de branqueamento.

Uma condição para o uso do oxigênio é que a seqüência de branqueamento tem que começar com o estágio de oxigênio para que o licor residual deste estágio não contenha cloretos. Outro pré-requisito para o uso econômico do licor residual de branqueamento com oxigênio é que, o estágio de oxigênio deve ser localizado antes do último estágio de lavagem da polpa marrom, para que os licores preto e residual possam ser recuperados, evaporados e queimados juntos na caldeira de recuperação. A maioria dos reagentes adicionados no estágio de oxigênio são assim recuperados.

O ozônio é um dos mais potentes agentes oxidantes e é capaz de substituir o cloro, o hipoclorito e o dióxido de cloro em seqüências de branqueamento convencionais. A escolha exata da seqüência livre de cloro baseada no uso de ozônio para polpa de madeira de folhosas depende da alvura desejada.

## Conclusão

As indústrias de celulose desenvolveram novas tecnologias alternativas, no sentido de substituir completamente ou parcialmente os produtos químicos, particularmente o cloro elementar ( $\text{Cl}_2$ ), que são utilizados no processo tradicional de branqueamento.

A substituição do cloro por dióxido de cloro no pré-branqueamento reduz a formação de contaminantes do meio ambiente, como as substâncias coloridas, mutagênicas e cloradas; reduz também o volume e o teor de cloretos no efluente. Além de possuir alta seletividade para com a lignina, o dióxido de cloro diminui o consumo total de reagentes de branqueamento.

O branqueamento com hipoclorito é utilizado sempre em uma seqüência de estágios e após o estágio de cloração com uma extração alcalina. A sua utilização em um único estágio requer um longo tempo de reação e grandes tanques, tornando-o um processo muito caro e trabalhoso.

Se comparado aos processos convencionais, o branqueamento com peróxido remove pouca lignina, porém vem sendo empregado devido a não formação de compostos clorados presentes no seu efluente e para a fabricação de pastas de alto rendimento, onde visa apenas a modificação da estrutura das substâncias presentes sem solubilizá-las.

O uso de enzimas no branqueamento promove a redução das quantidades de compostos clorados no efluente, tendo também sua cor e propriedades melhoradas. Uma vantagem é que as enzimas são biodegradáveis, porém seu uso é limitado devido à sua sensibilidade a diferentes faixas de temperatura, pH e armazenamento prolongado.

O branqueamento com ozônio produz um efluente livre de componentes corrosivos podendo ser reciclado. Apesar de ser um poderoso agente oxidante, o ozônio é tóxico em pequenas quantidades e seu uso prolongado é inviável economicamente.

Dentre todos estes processos, o branqueamento com oxigênio, além de substituir dois estágios de uma seqüência convencional de branqueamento, apresenta a grande vantagem de ser compatível com outros processos de branqueamento livres de cloro. O oxigênio proporciona a redução de compostos organoclorados e da cor dos seus efluentes e produtos, reduz também o número de estágios subseqüentes. Devemos ressaltar que o

### *Conclusão*

oxigênio é um reagente mais barato do que os compostos clorados, aos quais substitui, pois sua fabricação requer menos energia do que a necessária para a preparação de quantidades equivalentes de compostos clorados, tornando-se o processo de branqueamento mais apropriado à preservação ambiental.

Para trabalhos futuros são sugeridos estudos aprofundados dos processos mais utilizados no Brasil (cloração seguido de extração alcalina), os tipos de papéis obtidos, suas aplicações e propriedades. Além de um estudo mais detalhado do seu efluente e respectivos tratamentos possíveis.

## **Bibliografia**

### **Bibliografia Utilizada**

- Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – ABTCP.** www.abtcp.com.br – extraído julho 2001.
- Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose.** Comissão Técnica. Modelo de Desenvolvimento do Setor de Celulose e Papel no Brasil para o período de 1985 a 1995. Celulose e Papel, Nov/Dez 1987.
- Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose.** Relatório Estatístico, São Paulo, 1985.
- Beaupre', M. et all.** Control of the Chlorination Stage in a Hardwood Bleach Plant by Combined Optical and Chemical Sensors. Pulp Pap. Can. Dec. 1983.
- Bodenheimer, V. B. & Enlol, J. O.** Principles of Pulp Bleaching. I. South. Pulp Manuf., Mar. 1976.
- Bourbonnais, R., Paice, M. G., Reid, I. D.** Lignin Oxidation and Pulp Deslignification by Laccase of Trametes Versicolor in the Presence of ABTS, Fifth International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry Proceedings. Kyoto, 1992.
- Britt, k. W.** Handbook of Pulp and Paper Technology, 2 ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1970.
- Browing, B.L.** The Chemistry of Wood. New York, Interscience, 1963.
- Carpenter, C. H. et all,** Papermaking fibers New York, State University College of Forest at Syracuse Universid, 1963.
- Chang, H-m., And Farrell, R. L.** Sixth International Conference on Biotechnology, Technische Universitat, Viena 1995.
- Cherkassky, H. H.** As perspestivas da Industria de Papel e Celulose, Mar/Abr, 1987.
- Cherubin, M.** Introdução ao Processo de Extração de Celulose e Fabricação de Papel. São Paulo, ABTCP.

*Bibliografia*

- Clark, T. A., McDonald, A. G., Senior, D. J. Mayers, P. R.** In: *Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture* (T.K. Kirk and H-m. Chang) Buttersworth - Heinemann, Boston, 1989.
- Clark, T. A., Stewart, D., Bruce, M. E., McDonald, A. G., Singh, A. D., Senior, D. J.,** Appita 1991.
- Danilas, R. M., Bugajer, S. & Cruz, J. A.** Avaliação Comparativa do Peróxido de Hidrogênio e Oxigênio na Extração Alcalina. In: *Congresso Anual de Celulose e Papel*. ABCP. São Paulo, 1985.
- Dence, C. W. Reeve, D. W.** *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Tappi Press, Atlanta, 1996.
- Eriksson, O., Goring, D. A. I., Lindgon, B. O.** *Wood Sci. Technol* 1980.
- Germgard, V. & Karlson, R. M.** Optimised Charge of Bleaching Agents in the Prebleaching of Softwood Kraft Pulp at Different Chlorine Dioxide Levels. *Paperi Puu*. Nov. 1984.
- Germgard, V.** Pre-bleaching of Softwood Kraft Pulp Chlorine Dioxide. Stockholm, Swedish Forest Products Research Laboratory. Tese (PhD). Department of Pulp Technology. Stockholm, 1982.
- Giertz, H. W.** Bleaching of Mechanical Pulps, (Apostila do Curso de Especialização em Papel e Celulose), São Paulo, 1986.
- Griffin, R., Ni, Y., Van Heiningen, A. R. P.** The Development of Delignification and lignin - Cellulose Selectivity During Ozone Bleaching. 81st Annual Meeting, Tech. Montreal 1995.
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT.** *Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulosica*, São Paulo 1988.
- Kamtelinen, A. Sundquist, J., Linko, M. Viikari, L.** The Role of Reprecipitated Xylan in the Enzymatic Bleaching of Kraft Pulp, Sixth international Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Parkville Victoria, Australia, 1991.
- Kutney, G. W. et all.** A Review of Low versus High ClO<sub>2</sub> Substitution in the C Stage: Part I Pulp Quality. *Pulp. Pap. Ca.* Apr. 1984 (a)

*Bibliografia*

- Kutney, G. W. et al.** A Review of Low versus High ClO<sub>2</sub> Substitution in the C Stage: Part II Pulp Quality. Pulp. Pap. Ca. Apr. 1984 (b)
- Laxén, T., Ryyanen, H., Henricson, K..** Pap Puu 1990.
- Liebergott, N., Van Lierop, B. Skothos, A.** Tappi 1992.
- MacDonald, R. D. & Franklin, J. N.** Control Secondary Fiber Structural Board Coating, New York, Mc Graw - Hill, 1969 V. 2, (Pulp and Paper Manufacture).
- MacDonald, R. G. & Franklin, J. N.** The Pulp of Wood. MacGraw-Hill, (Pulp and Paper Manufacture), New York, 1969.
- Martins Neto, O. F. & Guedes Filho, E.** Oxigênio na Extração Alcalina: Aplicação Industrial na Sequência CE/OHD. O Papel, Mar. 1986.
- Mcdonough, T. J.** Oxygen Bleaching Processs: on overview. In: Bleach Plant Operating Seminar. Atlanta, Tappi 1983.
- Nikitin, N. I.** The Chemistry of Cellulose and Wood. Jerusalen, Israel Program, 1966.
- Oltmann, E., Gause, E. Kordsachia, O., Patt, R. Papier** 1992.
- Osawa, Z. and Schuerch, C.** Tappi 1963.
- Paice, M. G., Gurnagul, N., Page, D. H., Jurasek, I.** Enzyne Microbiol. Technol. 1992.
- Papageorges, G. et all.** Atuais Aplicações Industriais do Peróxido de Hidrogênio na Branqueamento de Pasta Kraft. In: Congresso Anual, ABCP, São Paulo, 1979.
- Pulp and Paper International**, july, 1987. Anual Review.
- Rapson, W. H. & Anderson, C. B.** Mistures of Chlorine Dioxide and Chlorine in the Chlorination Stage of Pulp Bleaching. Pulp Pap. Mag. Can., Jan. 1966.
- Rapson, W. H.** Mechanisms of Groundwood Bleaching. Appita. Set 1969.
- Redko, B. V. P.** Aspectos do Comportamento do Eucalipto e da Bétula frente aos Agentes de Branqueamento. In: Congresso Anual da ABCP, São Paulo, 1978.
- Reeve, D. W.** Deslignification Process Variables. In: Kocurek M. J. and Stevens C. F. B. Pulp and Paper Manufacture. Montreal, Tecnical Section CPPA, 1983.
- Reeve, D. W.** In Pulp and Paper Manufacture. Alkaline Pulping, Joint Textbook Committee of CPPA na Tappi, Montreal and Atlanta 1989.

## *Bibliografia*

- Reeve, D. W.** The Future of Bleaching. Tappi J., June 1985.
- Rice, R. C. and Netzer, A.** Handbook of Ozone Technology and Application. Ann Arbor Science Publishers, 1982.
- Rydholm, S. A.** Pulping Process. New York, Interscience, 1965.
- Santos, I.** Curso de Blanqueo, Madrid, 1984.
- Senai CETCEP, Centro de Tecnologia em Celulose e Papel,** (Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel. Branqueamento de Celulose), Telemaco Borba, Paraná, 2001.
- Silva, O. F.** Propriedades Ópticas de Pastas Celulosicas, São Paulo 1976, (Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel), São Paulo 1986
- Singh, R. P.** The Bleaching of Pulp. 3 ed. Ver. Atlanta, Tappi, 1979.
- Sjötröm, E.** Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. San diego 1993.
- Smook, G. A.** Handbook for Pulp & Paper Technologists. Vancouver 1994.
- Smook, G. A.** Manual para Técnicos de Pulpa y Papel. Tappi Press, Atlanta, Georgia, EUA, 1990.
- Stalbrand, H., Siika-Aho, M., Tenkanan, M., Viikari, L., J.** Biotechnol. 1993.
- Thompson, N. S.** Topics on Oxygen Bleaching, (Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel), São Paulo, 1986.
- Tolan, J. S.** Using Enzymes in Pulp Bleaching CPPA Bleaching Course Manual, Tech. Montreal, 1993.
- Viikari, L., Kantelinen, A., Buchert, J., Puls, J.** Appl. Microbiol. Biotechnol. 1994. (a)
- Viikari, L., Katelinen, A., Linko, M.,** FEMS Mirobiol, 1994. (b)

## **Bibliografía Consultada**

- Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española.** Barcelona. Investigación Técnica del Papel. Espanha, 1990
- Associação Brasileira de Celulose e Papel – BRACELPA.** [www.bracelpa.com.br](http://www.bracelpa.com.br)

**Associação Portuguesa de Celulose e Papel.** www.celpa.pt

**Barrotti, S. L. B. & Bergman, S.** Propriedades do Papel e Ensaio para a sua Avaliação.

In: Dálmeida, M. L. O., Coord. Celulose e Papel: Tecnologia de Fabricação do Papel. Senai CETCEP - IPT, São Paulo 1982.

**Barton, R. W.** Mill Application of Hidrosulfites for bleaching Groundwood Pulp. Tappi. Aug, 1961.

**Berry, R. M., Barclay, H, Prins, J., Sacciadis, G., Skothos, A., Ayala, V., Magnotta, V., Breed, D., Rounsaville, J., Shackford, L.** Pulp Pap Can 1995.

**Biely, P. and Farrell, R. L.** Sixth International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper industry Proceedings, Technische Universität, Viena, 1995.

**Boietelje, S., Eriksson, K-E., Hallmark, B. H., Svenk Papperstind,** 1972.

**Bouchard, J. Nugent, H. M. Berry, R. M.** Tappi J. 1995.

**Chauvet, J. M., Comtat, J., Noe, P.** Assistance in Bleaching of Never-Dried Pulp by the use of Xylanases, Consequence on Pulp Properties. International Symposium on Wood and Pulping chemistry. ATIP. Paris, 1987.

**Colodette, J. L., Gimide, J. L. & Oliveira, R. C.** Utilização de Peróxido de Hidrogênio no Branqueamento da Polpa Kraft de Eucalipto. In: Congresso Anual da ABCP, São Paulo, 1981.

**Corbett, H. M. & Thompson, N. S.** A Study of Oxygen: Peroxide Bleaching Process. Appleton, IPC, 1973.

**Cotê, W. A.** Cellular Ultrastructure of Wood Plants. New York, Syracuse University Press, 1967.

**Foelkel, C. E. B. et all,** Branqueamento em Multiestágios. In: Congresso Anual da ABCP. São Paulo, 1979.

**Jean, P., Hamilton, J., Senior, D. J.** Pulp Pap. Can. 1994.

**Johnson, H.** The International Book of Wood. London, Publishes, 1979.

**Kantelinen, A., Rauna, M., Ratto, M. Viikari, L., Sundquist, J., Linko, M.** Hemicellulases and their Potential Role in Bleaching. International Pulp Bleaching Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta, 1988.

*Bibliografia*

- Kappel, J., Brauer, P., Kittel, F. P.** Tappi 1994.
- Lasar, D.** Branqueamento de Ozônio em alta consistência. Union Camp Technology - Senai CETCEP - ABTCP. São Paulo 1995.
- Lavielle, P., Koljonen, M., Piioinen, P., Koponen, R., Reid, D., Frederiksson, R.** Three Large Scale uses of Xylanases in Kraft Pulp Bleaching, Proceedings, SPCI, Bologna, 1992.
- Lindholm, C-A.** Effect of Pulp Consistency and pH in Ozone Bleaching, Part II, Lignin Removal and Carbohydrate Degradation. Tappi International Oxygen Delignification Conference Proceedings, Tappi Press Atlanta 1987.
- Manfred, V., Moreira, J. E. & Cisconetti, J. A.** Utilização da NaClO Residual nos Estágios Iniciais do Branqueamento. In: Congresso Anual de Celulose e Papel, ABCP. São Paulo, 1984.
- Marengo, J. V. et all.** Cloração / Dioxidação como Estágio Inicial do Branqueamento da Polpa Kraft de Eucalipto: Um Estudo de Otimização. O papel, Mar. 1983.
- Nasman, L. & Annergren, G.** Medium - Consistency Oxygen Bleaching. Tappi Apr 1980.
- Paice, M. G., Bernier, R. Jr., Jurasek, L.,** Biotechnol, Bioeng, 1988.
- Paice, M. G., Jurasek, L., J.** Wood Chem. Tech. 1984.
- Pedersen, L., Elm, D. D., Nissen, A. M., Choma, P. P.** Bleach Boosting of Kraft Pulp Using Alkaline Hemicellulases International Chlorine - Free Bleaching Conference, Stockholm Proceedings, 1991.
- Pirahy, Sd.** O Mundo do Papel.
- Pulp and Paper Institute Center – PPIC.** [www.ppic.org.uk](http://www.ppic.org.uk)
- Reeve, D. W. and Earl, P. F.** Tappi 1986.
- Rowlandson, G.** Review of Oxygen Bleaching after 17 months of operation. Pulp and Paper Canada. Mar 1973.
- Salkinoja - Salonen, M. Vaheri, M., Koljonen, M.** Pat. Application. Mar 1988.
- Senior, D. J., Hamilton, J.** Pulp Pap 1992.

*Bibliografia*

- Senior, D., Hamilton, J.** Use of Xylanase to Decrease the Formation of AOX in Kraft Pulp Bleaching. J. Pulp Pap. 1992.
- Shackford, L. D. & Rounsaville, J.** Commercial and Pilot Experience in Ozone Bleaching Technology. Nashua, New Hampshire, EUA. Seminário Internacional de Branqueamento com Ozônio. São Paulo 1995.
- Shadiakhy, A. H.** Ozone Generation Plants - Specially Suitable for Pulp Bleaching - Senai CETCEP - ABTCP, 1995.
- Sinner, M. Paramesivaran, N., Dietrichs, H. H., Liese, W. Holzforschung,** 1973.
- Sjötröm, E.** Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. San Diego 1993.
- Stonis, A.** Branqueamento Compacto (DCH)n. In: Congresso Anual da ABCP. São Paulo, 1979.
- Strelis, I. & Kennedy, R. W.** Identification of North American Commercial Pulp Woods and Pulp Fibers. Toronto, University of Toronto Press 1967.
- Trailgaz - Pulp Bleaching Seminar,** Senai CETCEP - ABTCP 1995.
- Tuner, J. C., Skerker, P. S., Burns, B. J., Howard, J. C., Alonso, M. A., Andres, J. L.** Tappi 1992.
- Uhlig, P., Moras, D., Petitimbert, J. F., Joffrin, J. M.** High Concentration Ozone Technology. Trailgaz - Compagnie Generale de Lózone - France, 1995. Senai CETCEP - ABTCP 1995.
- Vegega, A. M., Elm, D. D., Strunk, W. G., Choma, P. P., Sezgi, A.** Low Kappa Factor Bleaching of Oxygen Delignified Softwood Kraft Pulp. Tappi Pulp Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta 1993.
- Viikari, L., Ranua, M. Kantelinen, A. Linko, M. Sundquist, J.** Third International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, ATIP. Paris, 1987.
- Wardrip, A. B.** Fiber Morphology and Paper Making. Tappi, 1969.