

O Estado da Arte do Branqueamento de Polpa Celulósica com Oxigênio

Jorge Luiz Colodette¹

Daniela Correia Martino²

Introdução

O branqueamento com oxigênio (deslignificação com oxigênio - Pré-O₂), é uma tecnologia que utiliza oxigênio e álcali sob pressão para a remoção da lignina residual da polpa celulósica. Este estágio é também considerado uma extensão do processo de polpação já que promove tanto a deslignificação quanto o branqueamento. A primeira instalação industrial ocorreu na África do Sul em 1971, baseada no sucesso de uma planta piloto que foi operada em 1968¹. A Pré-O₂ foi desenvolvida para diminuir os impactos ambientais causados pelos efluentes das plantas de branqueamento, especialmente aos relacionados com os compostos organoclorados. Comparado a outros oxidantes utilizados no branqueamento, o oxigênio apresenta como desvantagem uma baixa seletividade² e como vantagem a possibilidade de reutilizar seu efluente como água de lavagem durante a lavagem da polpa marrom com posterior envio para caldeira de recuperação (Figura 1).

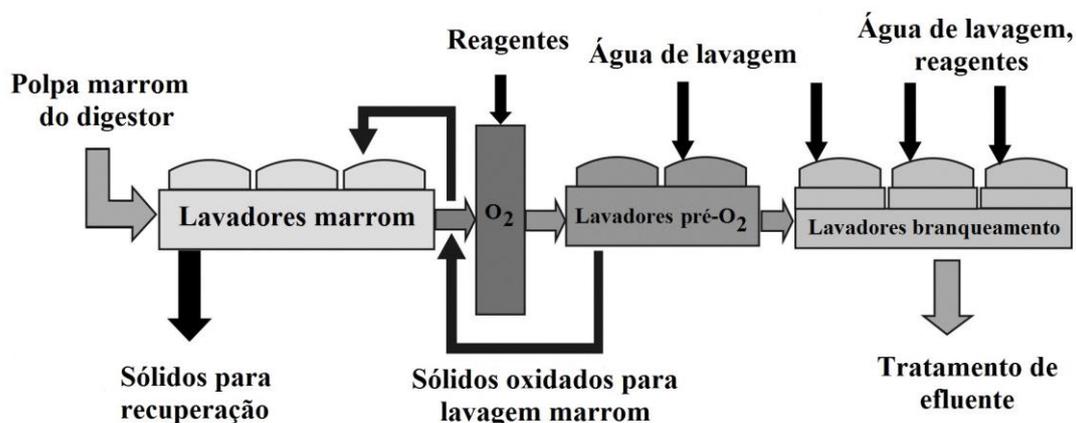


Figura 1. Esquema do estoque de polpa marrom mostrando o estágio de Pré-O₂, com seu filtrado sendo reutilizado para lavagem da polpa marrom

¹ Professor Titular da Universidade Federal de Viçosa, Ph.D em Engenharia e Ciência do Papel. e-mail: colodett@ufv.br

² Candidata ao Título de Doutorado na Universidade Federal de Viçosa, MS em Tecnologia de Celulose e Papel. E-mail: danimartinodcm@gmail.com

Vantagens e Desvantagens da Deslignificação com Oxigênio

Além da grande vantagem da possibilidade de recuperar os sólidos do efluente, outras vantagens da Pré-O₂ são a melhoria da qualidade do efluente de branqueamento e a redução dos custos com reagentes químicos de branqueamento³⁻⁴. Isso ocorre devido a redução do número kappa de entrada no branqueamento, que ainda ajuda na melhoria da qualidade do efluente gerado no branqueamento, como redução da cor, da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), da demanda química de oxigênio (DQO) e dos compostos tóxicos², bem como na minimização da demanda por agentes oxidantes como Cl₂, ClO₂ e O₃, o que possibilita um menor custo operacional³.

As desvantagens da Pré-O₂ são a possibilidade de sobrecarga do sistema de recuperação química devido ao aumento da carga orgânica a ser recuperada na caldeira de recuperação, e a sua baixa seletividade relacionada à viscosidade da polpa, em relação à deslignificação com ClO₂^{2,5}.

Química da Deslignificação

Reações com a lignina

Durante a Pré-O₂, o oxigênio molecular pode ser transformado em várias espécies que apresentam reatividades diferentes em relação aos grupos funcionais da lignina⁶. Algumas reações podem ocorrer por espécies produzidas durante a redução do oxigênio, com ou sem a presença de íons metais de transição⁷. A Figura 2 mostra a reação geral do oxigênio com a estrutura da lignina contendo um grupo fenólico livre⁸. Esta reação leva a abertura do anel e formação de ácidos dicarboxílicos tais como ácido mucônico com produção simultânea de H₂O₂, radicais livres transientes altamente reativos tais como hidroxil (OH[•]) e superóxido (O₂^{•-}) e metanol.

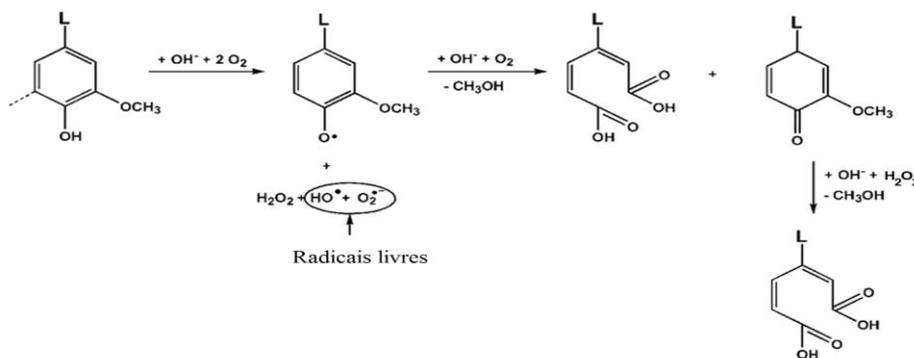


Figura 2. Clivagem oxidativa do anel aromático da lignina durante a Pré-O₂

Reações com os carboidratos

O ataque aos carboidratos durante a Pré-O₂ é mais intenso comparado com os estágios de dióxido de cloro e extração alcalina, por exemplo. Por esta razão, a taxa de deslignificação na Pré-O₂ é limitada³. As reações dos carboidratos da madeira durante o tratamento alcalino com oxigênio podem ser divididas em três categorias: i) reações de *peeling* ou despolimerização terminal, ii) estabilização dos grupos terminais redutores, e iii) clivagem da cadeia de polissacarídeos⁹.

A degradação da celulose durante a Pré-O₂ é causada pelo ataque de radicais livres às unidades dos carboidratos. Estes radicais são produzidos pela reação das espécies de oxigênio com grupos hidroxila fenólicos da lignina¹⁰. A redução do grau de polimerização da celulose ocorre devido a oxidação de um ou mais grupos hidroxilas na cadeia de celulose, formando grupos carbonila. Em virtude das condições alcalinas, a reação de eliminação ocorre via clivagem oxidativa das cadeias em unidades menores (Figura 3). Uma destas unidades terá um novo grupo terminal redutor, mas graças às condições oxidativas, a reação de despolimerização terminal não ocorrerá em grandes extensões, porque os grupos terminais redutores são estabilizados em grupos ácidos.

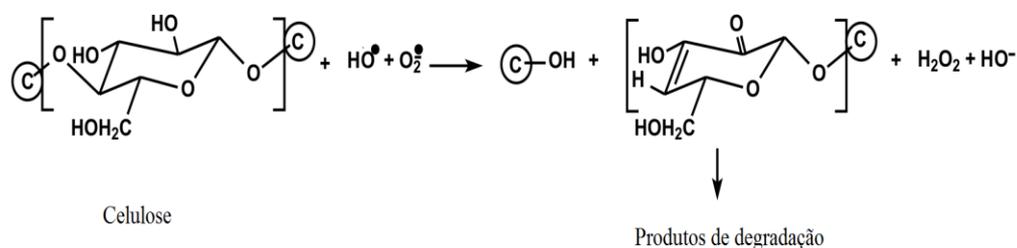


Figura 3. Clivagem oxidativa da cadeia de celulose causada pelos radicais livres

O Papel dos Ácidos Hexenurônicos na Deslignificação com Oxigênio

Durante a polpação alcalina, os grupos ácidos urônicos reagem com álcali formando os HexA, os quais podem ser definidos como produto do cozimento alcalino. Existem vários métodos para a quantificação de HexA na polpa com resultados usualmente expressos em mmols de HexA por kg de polpa. Esta unidade pode ser convertida em número kappa pela conversão de fatores que variam na faixa de 9,6-11,9 mmols de HexA/kg por unidade de kappa, dependendo do método usado para quantificação de HexA. A presença de grupos HexA não é de grande preocupação para

polpas marrons, mas pode ser significativa para polpas branqueadas, uma vez que eles reagem com reagentes de branqueamento eletrofílicos incluindo Cl_2 , ClO_2 e O_3 , entre outros. Atualmente, a tecnologia de custo mais eficaz para remover os HexA é o estágio de hidrólise ácida a quente¹¹.

Transferência de Massa e Cinética da Reação

A taxa de branqueamento com oxigênio e sua dependência em relação às variáveis do processo determina o tamanho dos equipamentos e a escolha das condições ótimas de processo. Isto é importante para distinguir os fenômenos físicos e químicos. Os fatores físicos determinam o movimento das espécies dentro da massa de polpa (transferência de massa) e os fatores químicos regulam a taxa de reação entre a polpa e os reagentes de branqueamento, uma vez que estão em contato uns com os outros (cinética química). É muito importante levar em conta a transferência de massa uma vez que o estágio de Pré- O_2 é um processo trifásico. O oxigênio necessita atravessar a interface gás-líquido, se difundir através do filme líquido ao redor da fibra e difundir-se na parede da fibra antes de reagir com a lignina¹². A difusão do gás oxigênio através do filme aquoso é determinante para a eficiência da Pré- O_2 , tornando assim a fluidização da suspensão de celulose um pré-requisito para a boa operação deste estágio.

Na Pré- O_2 , tanto a deslignificação quanto a degradação dos carboidratos acontece em duas fases: uma fase inicial rápida com alta seletividade, seguida por uma segunda fase lenta e não seletiva (Figura 4). Isto sugere que a seletividade pode ser otimizada pelo uso de alta carga de álcali e concentração de oxigênio na fase inicial e pela redução destas duas concentrações na fase final¹³.

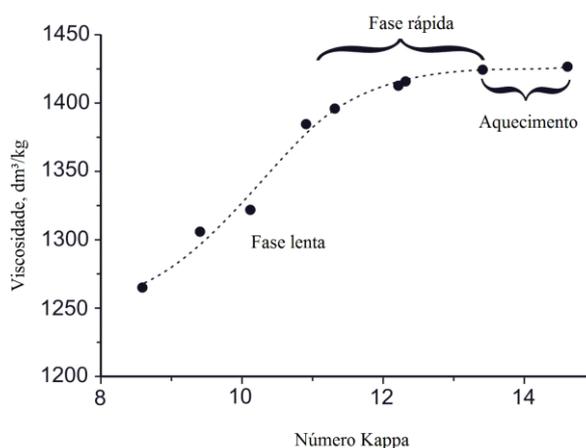


Figura 4. Seletividade da Pré- O_2 para polpa Kraft de *Eucalyptus globulus*¹³

Tecnologia da Deslignificação com Oxigênio

Embora existam muitas fábricas de polpa equipadas com sistemas de deslignificação com oxigênio de fase única em média ou alta consistência¹⁴, a maioria das fábricas de polpa mais recentes operam com duas fases de média consistência.

Em um sistema de média consistência, a polpa oriunda do sistema de lavagem da polpa marrom é misturada com soda ou licor branco oxidado a uma consistência de 10-14%, pré-aquecida em um misturador de vapor de baixa pressão e bombeada através de um ou mais misturadores de gases de média consistência para um reator pressurizado de fluxo ascendente. Vapor de média pressão e oxigênio são adicionados a montante do misturador de média consistência ou são adicionados diretamente a ele. A parte inferior do reator pode ser cônica ou ter um fundo rotativo e o topo é equipado com um descarregador. Reatores de média consistência que operam à pressão atmosférica no topo têm sido utilizados para deslignificação de polpas sulfito que exijam uma redução relativamente pequena no número kappa, assim como tem sido proposto para polpas Kraft, particularmente polpas de folhosas, para obter uma pequena redução no teor de lignina¹⁴.

Em um sistema de alta consistência, a polpa é tratada a consistências superiores a 20%, normalmente na faixa de 25% a 28%. Para alcançar uma consistência de 30%, é utilizada uma prensa. Soda ou licor branco oxidado fresco é adicionado à polpa na descarga da prensa. Após a prensa, uma bomba de material espesso transfere a polpa para um afoador por meio de um tubo alimentador no qual uma barreira à prova de gás é formada. A polpa afofada flui para baixo no reator pressurizado como um leito solto e reage com o O₂. O vapor é injetado na parte superior do reator para manter a temperatura. O gás O₂ é adicionado à parte superior ou inferior do reator a uma taxa necessária para manter a pressão parcial de oxigênio. A polpa que reagiu é diluída com filtrado pós-O₂ até cerca de 6% de consistência e é descarregada para um tanque onde pequenas quantidades de gases dissolvidos são liberadas. Na parte superior do reator, a pressão é controlada pela liberação do gás no topo. Para reduzir o consumo de O₂, uma porção dos gases exalados pode ser reciclada para o reator por meio de um catalisador que converte os combustíveis para H₂O e CO₂¹⁴. Apesar de sua eficiência de deslignificação ligeiramente melhor, o processo de alta consistência tornou-se obsoleto desde o início dos anos noventa, devido ao elevado custo de instalação e manutenção. A

tecnologia mais utilizada atualmente é o processo em média consistência, em particular em duas etapas, sem lavagem entre os estágios.

Sistema de Deslignificação com Oxigênio de Duplo Estágio em Média Consistência

Há dois tipos principais de sistema de deslignificação com oxigênio em duplo estágio, chamados: (1) dois reatores verticais em série (processo OxyTracTM) e (2) um reator tubular seguido por um reator vertical (processo reforçado DUALOX[®]).

No sistema OxyTracTM, a base do processo é que a taxa de deslignificação é muito superior à taxa de degradação da celulose durante a Pré-O₂ (Figura 5). Por outro lado, a deslignificação na fase inicial é mais dependente da concentração de álcali e oxigênio do que a degradação da celulose. A deslignificação é, portanto favorecida por uma elevada concentração de reagente, enquanto a degradação da celulose é favorecida por uma elevada concentração de álcali à temperatura elevada. A fim de manter a seletividade, é mais adequado prolongar o tempo em vez de aumentar a temperatura. Sobre a concentração de álcali, não há melhoria da seletividade alterando as concentrações de reagentes químicos, entretanto uma concentração de álcali suficientemente elevada para evitar a reprecipitação significativa de lignina é necessária. A divisão da carga de oxigênio entre as duas fases melhora a seletividade de deslignificação, principalmente devido à melhoria de mistura.

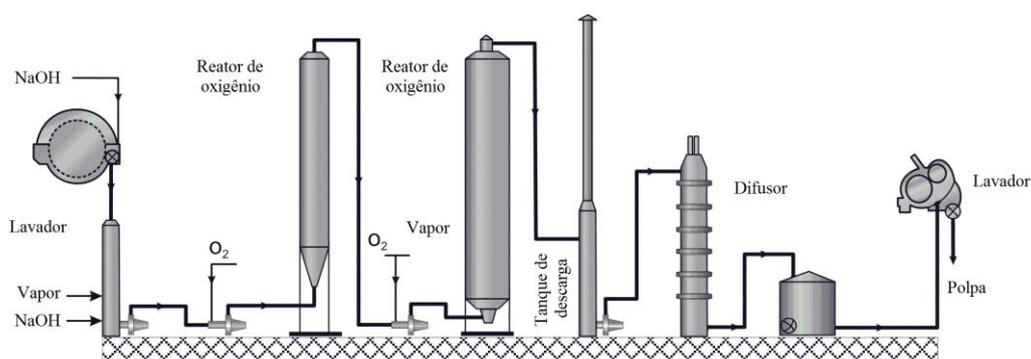


Figura 5. Sistema de Pré-O₂ em dois estágios (processo OxyTracTM)¹⁵

O processo de deslignificação com oxigênio reforçado DUALOX[®] compreende dois reatores com diferentes condições de reação em relação ao tempo de retenção, temperatura de reação e pressão, o que explica a palavra "dupla" no nome (Figura 6). Com este conceito de processo, o reator principal é complementado com um pré-reator

pequeno, preferencialmente na forma de um tubo espesso com tempo de retenção de cinco minutos. O design do processo é baseado em uma compreensão minuciosa dos conceitos fundamentais da cinética de deslignificação com oxigênio¹⁶.

Para atingir a taxa máxima de deslignificação, tanto o misturador intermediário quanto a bomba são de características importantes. A bomba intermediária viabiliza o funcionamento a uma alta pressão no reator principal. As vantagens desta tecnologia comparada ao processo de estágio único incluem: deslignificação com oxigênio prolongada, deslignificação mais seletiva, design simples e flexibilidade para escolher pressão e temperatura em ambos os reatores.

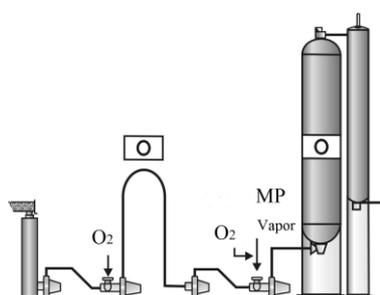


Figura 6. Esquema do processo de Pré-O₂ reforçado DUALOX[®] ¹⁷

Variáveis do Processo

Lavagem da Polpa

Estudos têm mostrado que o *carryback* dos lavadores pós-oxigênio não influenciam significativamente o desempenho da Pré-O₂. Por outro lado, o *carryover* do licor de cozimento reduz a eficiência global da Pré-O₂ significativamente¹⁸. Foi indicado que existe um aumento no consumo de cloro ativo de 0,085% por cada unidade de DQO transportada para o estágio da Pré-O₂. Em outras palavras, uma lavagem eficiente em torno da fase de Pré-O₂ é necessária para o branqueamento de custo eficiente¹⁹.

Número Kappa de Entrada

O desempenho da Pré-O₂ é significativamente afetado pelo número kappa de entrada, principalmente quando composto por maiores teores de HexA, que não reagem com o oxigênio. Em níveis mais elevados de número kappa, há mais ligninas acessíveis para reagir com o O₂, o que aumenta a redução do kappa total ao longo do estágio,

especialmente considerando as limitações da transferência de massa da reação da Pré-O₂.

A vantagem de terminar o cozimento a um número kappa maior e prosseguir com a Pré-O₂ está ilustrada na Figura 7 onde este estágio é mais seletivo em relação a remoção de lignina residual do que polpação Kraft em si. As linhas contínuas mostram a eficiência do estágio com O₂, em que mais deslignificação é alcançada para as amostras de polpa com maior número kappa de entrada. Além disso, é claramente indicado que o rendimento global da linha de fibra é muito mais elevado quando o cozimento é terminado em um número kappa maior com a Pré-O₂ assumindo depois disso de um modo mais seletivo.

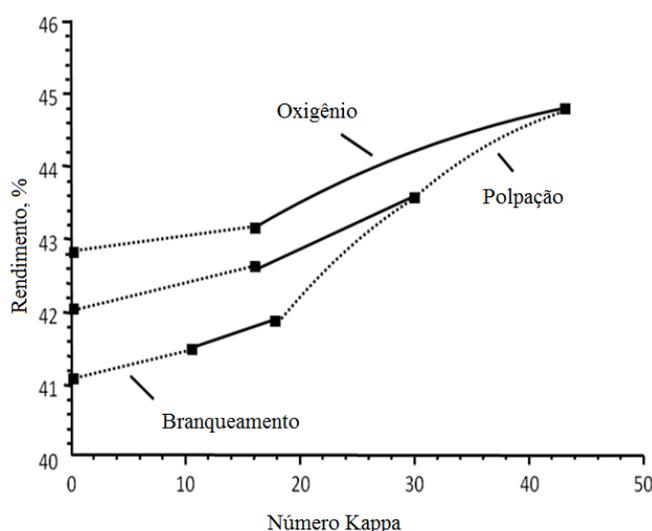


Figura 7. Rendimento da polpa após cozimento, Pré-O₂ e branqueamento como uma função do número kappa de entrada²⁰

Tempo e Temperatura

A uma concentração de álcali fixo, a redução do número kappa com o tempo exibe duas fases distintas, ambas as quais são processos de primeira ordem. Há uma queda inicial e rápida, seguida por uma mais lenta. Isto é interpretado como resultado da presença de dois tipos de lignina que diferem quanto à sua facilidade de remoção. As duas fases de deslignificação são diretamente paralelas com as duas fases de despolimerização da celulose. A consequência da natureza de primeira ordem do processo de deslignificação é que, dado álcali suficiente, o número kappa continuará a cair indefinidamente²¹.

A redução do número kappa, na primeira ou na segunda fase, é maior a temperaturas mais elevadas. Na primeira fase, a taxa de deslignificação é rápida, mas na segunda fase, a taxa diminui gradualmente, sem estabilização²². A temperatura obviamente aumenta a eficiência de deslignificação global, mas tem um efeito negativo sobre a seletividade.

Pressão da reação

A solubilidade do gás de oxigênio na água a alta temperatura é muito baixa. A pressão de reação aumenta a solubilidade do gás na água, tornando assim, o oxigênio mais disponível para as reações químicas. Portanto, o aumento na pressão da reação é esperado para influenciar positivamente a Pré-O₂. Existe, no entanto, um limite na pressão máxima que pode ser efetivamente usado em escala industrial. Como a pressão é produzida por uma bomba, o uso de altas pressões significa custos elevados de energia para operar o sistema. Além disso, a operação em alta pressão requer reatores dispendiosos e muito robustos.

Carga de Oxigênio

A dose de oxigênio é menos importante do que a temperatura e a carga alcalina na Pré-O₂, a menos que haja uma quantidade insuficiente deste oxidante para a reação prosseguir. Para evitar a falta de oxigênio para a reação com a lignina, uma dose em excesso do requerido é normalmente aplicada (20 e 30 kg/t polpa). Ao aumentar a temperatura, o consumo de oxigênio também aumenta. No entanto, não há impacto significativo na eficiência da deslignificação. Dada a limitada solubilidade do O₂ em meio alcalino, o excesso da carga de oxigênio permanece não solubilizado na forma de gás e, portanto, ocupa uma parte significativa do volume do reator. Este efeito é reduzido quando o oxigênio é consumido.

Carga de Álcali

A eficiência da Pré-O₂ aumenta com o aumento da carga alcalina, sem efeito significativo sobre a seletividade do processo. No geral, o aumento da carga de álcali deve ser positivo para Pré-O₂. No entanto, existem limitações sobre o quanto de álcali pode ser adicionado ao sistema, devido a complicações nos sistemas de lavagem subsequentes, e na recuperação do licor gasto. O excesso de álcali vai dificultar lavagem da polpa subsequente e sobrecarregar o sistema de caustificação.

Carga de Magnésio

O magnésio é normalmente aplicado em níveis tão baixos como 0,05-0,1% de Mg^{+2} em polpa seca em estufa. Acredita-se que funcionam por precipitação como $MgOH$, que adsorve os íons de metal, tornando-os indisponíveis para catálise da decomposição do peróxido²³ ou por formação de complexos com eles²⁴. O magnésio também tem sido proposto funcionar por dismutação de radicais anions superóxido, quebrando assim o mecanismo de reação em cadeia que aumenta a concentração de radicais livres no sistema reacional¹⁹.

Consistência

A consistência afeta o grau de deslignificação devido à combinação de dois fatores: aumento da concentração de álcali no sistema e aumento do tempo de retenção no reator. No entanto, esta variável é por vezes desconsiderada na prática. Como é dependente da capacidade de bombeamento do sistema, há um custo não apreciável associado com a sua otimização; por isso, é sempre aconselhável operar com o máximo de consistência possível, uma vez que mais alta consistência, mais eficiente é a Pré- O_2 .

Referências

1. Sixta, H; Süß, H-U.; Potthast, A., Schwanninger, M. e Krotscheck, A.W. 2006. Pulp bleaching. In: Sixta, H. (ed). Handbook of Pulp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, 2, p. 609-932.
2. Gierer, J.1985. Chemistry of Delignification. (1). General concept and reactions during pulping. Wood Science and Technology, 19, 4: 289-312.
3. McDonough, T.J. 1996. Oxygen delignification. In: Dence, C.W. e Reeve, D.W. (eds). Pulp Bleaching: Principles and Practices. Tappi Press, Atlanta, GA, USA, p.213-239.
4. Gierer, J. 1980. Chemical aspects of Kraft pulping. Wood Science and Technology, 14, 241-266.
5. Agarwal, S.B.; Genco, J.M.; Cole, B.J.W. e Miller, W. 1999. Kinetics of oxygen delignification. Journal of Pulp and Paper Science, 25, 10: 361-366.
6. Kratzl, K.; Gratzl, J. e Claus, P. 1966. Formation and degradation of biphenyl structures during alkaline oxidation of phenols with oxygen. Advances in Chemistry Series, 59, 157-176.
7. Gierer, J. 1987. Mechanism of bleaching with oxygen-containing species. In: International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Proceedings, Paris, France, p.279.

8. Gellerstedt, G. 2006. Chemistry of bleaching of chemical pulp. In: Ek, M.; Gellerstedt, G. e Henriksson, G. (eds). Ljungberg Textbook Pulp and Paper Chemistry and Technology. Book 2. Pulping Chemistry and Technhnology. KTH, p. 217-253.
9. Malinen, R. 1975. Behavior of wood polysaccharides during oxygen-alkali delignification. *Papper och Trä*, 4A, 193-204.
10. Ji, Y.; Vanska, E. e van Heiningen, A. 2009. Rate determining step and kinetics of oxygen delignification. *Pulp & Paper Canada*, 29-35.
11. Vuorinen, T.; Teleman, A.; Fagerstrom, P.; Buchert J. e Tenkanen, M. 1996. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: *International Pulp Bleaching Conference, Proceedings*, 1: 43-51.
12. Hsu, C.L. e Hsieh, J.S. 1985. Fundamentals of oxygen bleaching: measurement of oxygen diffusion rates in medium- and high-consistency pulp. *Tappi Journal*, 68, 6: 92-95.
13. Barroca, M.J.M.C.; Marques, P.J.T.S.; Seco I.M. e Castro, J.A.A.M. 2001. Selectivity studies of oxygen and chlorine dioxide in the pre-delignification stages of a hardwood pulp bleaching plant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 24: 5680-5685.
14. Tench, L e Happer, S. 1987. Oxygen-bleaching practices and benefits: an overview. *TAPPI Journal*, 70, 11: 55-61.
15. Ineris, Techniques to consider in the determination of BAT. Acesso Outubro 2012, de http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/interactive/brefpap/bref_pap/english/bref_gb_kraft_techmique.htm
16. Ragnar, M. 2002. A compact way to extend oxygen delignification. In: *7th International Conference on New Available Technologies, Proceedings*, p.31-35.
17. Flowtec, Pulp and Paper Industry/GL&V - Chemical Pulping/Oxygen Delignification, Acesso Outubro 2012, de <http://www.flowtec.at/index.php/en/content/view/full/1361>
18. Iijima, J.F. e Taneda, H. 1997. The effect of carryover on medium consistency oxygen delignification of hardwood kraft pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23, 12: J561-J564.
19. Colodette, J.L.; Gomes, C.M.; Rabelo, M.S.; Eiras, K.M.M.; Gomes, A.F. e Oliveira, K.D. 2006. Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos. *O Papel*, 67, 9: 88-111.

20. Axegard, P. e Stigsson. L. 1998. Efficient utilization of resources in the Eco-Cycle bleached Kraft pulp mill. In: Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium, Proceedings, Tappi Press, Atlanta, GA, USA, 229-237.
21. McDonough, T.J. 1986. Oxygen bleaching process. Tappi Journal, 69, 6: 46-52.
22. Hsu, C.L e Hsieh, J.S. 1987. Oxygen bleaching kinetics at ultra-low consistency. Tappi Journal, 70, 12: 107-111.
23. Robert, A. e Viallet, A. 1971. Factors influencing carbohydrate degradation during oxygen-alkali bleaching. ATIP Reviews, 25, 3: 237.
24. Gilbert, A.F.; Pavlovova, E. e Rapson, W.H. 1973. Mechanism of magnesium retardation of cellulose degradation during oxygen bleaching. Tappi Journal, 56, 6: 95-99.