



ASPECTOS GERAIS DO PROCESSO DE PRÉ-BRANQUEAMENTO DE CELULOSE

Cristiano Favero¹, Olivert Soares Pinheiro², Andréa Oliveira Souza da Costa³,
Esly Ferreira da Costa Junior³

1. Graduando em Engenharia Química (cristiano_favero91@hotmail.com)

2. Especialista da Celulose Nipo-Brasileira S.A. - CENIBRA

3. Docente do curso de Engenharia Química

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo, Campus de Alegre, Alto
Universitário, s/n, Caixa Postal 16, Guararema, Alegre, ES, BRASIL. CEP:
29500.000

Recebido em: 12/04/2014 – Aprovado em: 27/05/2014 – Publicado em: 01/07/2014

RESUMO

As indústrias de papel e celulose possuem grande importância para a economia brasileira. No primeiro mês de 2014 este setor teve um aumento do saldo de sua balança comercial em 27%, quando comparado com o mesmo mês de 2013. O processo de polpação Kraft é o mais utilizado pelas indústrias de papel e celulose, principalmente pelo fato de possibilitar a recuperação dos reagentes empregados no cozimento. A etapa de branqueamento da polpa, embora já não empregue o cloro elementar, ainda utiliza como parte dos agentes alvejantes, compostos a base de cloro, o que acarreta a emissão de compostos organoclorados. Devido as essas emissões, as legislações ambientais têm pressionado as indústrias para reduzir o uso do cloro. Uma alternativa para essa redução é a diminuição do número kappa antes do branqueamento, com a implantação do estágio de pré-branqueamento com oxigênio. O pré-branqueamento com oxigênio realiza a remoção parcial da lignina presente na polpa com a utilização de oxigênio, solução de álcali e, em alguns casos, com o uso de sulfato de magnésio. O processo pode ocorrer em um ou dois estágios e também com a utilização do peróxido de hidrogênio. A utilização dessa deslignificação com oxigênio proporciona diversas vantagens para o processo, como a diminuição da emissão de poluentes, redução do consumo de químicos no branqueamento e maiores níveis de alvura da polpa.

PALAVRAS-CHAVES: Branqueamento, processo Kraft, número Kappa, Pré-branqueamento.

OVERVIEW OF THE PROCESS OF PRE-BLEACHING PULP

ABSTRACT

The cellulose and paper industries have great importance in the Brazilian economy. In the first month of 2014 this sector had an increase in the balance of trade balance in 27% compared with the same month of 2013. Kraft's pulping process is mostly used by the pulp and paper industries, mainly because it is possible recovery of reagents employed in baking. The pulp bleaching stage, although not employ elemental chlorine has still used as part of bleaching agents, chlorine-based compounds, which causes the emission of organochlorine compounds. Due to these issues, environmental legislation has pushed the industry to reduce the use of

chlorine. An alternative to this reduction is the decrease in Kappa number before bleaching, with the implementation of the pre-stage of bleaching with oxygen. The pre-bleaching with oxygen comes from the partial removal of the lignin present in the pulp using oxygen and alkali solution, in some cases the use of magnesium sulfate. The process can occur in one or two stages and also with the use of hydrogen peroxide. The use of this oxygen deslignification provides several advantages to the process, such as reduced emissions of polluting compounds, reduced consumption of chemicals for bleaching and higher levels of pulp whiteness.

KEYWORDS: Bleaching, Kraft process, Kappa number, Pre-bleaching.

INTRODUÇÃO

O processo de pré-branqueamento é parte integrante do processo Kraft de produção de celulose. Desta forma, para contextualizar este processo, são apresentados dados da produção de celulose no Brasil e da importância deste setor na economia nacional. Em sequência, faz-se uma pequena revisão do processo de produção de celulose.

Visão da Produção de Celulose e Papel no Brasil

As indústrias de celulose e papel representam uma importante base para a economia mundial. No ano de 2013 as receitas de exportação de celulose e papel acumularam um crescimento de 7,5% de janeiro a agosto. E com isso, o saldo da balança comercial do setor foi de 12,6% no mesmo período que 2012 (MARTIN, 2013).

No Brasil, ao observar dados do setor entre os anos de 2002 a 2012, verifica-se que os altos investimentos da indústria e o desenvolvimento econômico do país tiveram impactos expressivos na produção de celulose e papel, causando um forte crescimento no setor nos últimos anos (BRACELPA, 2013), o que é evidenciado na figura 1.

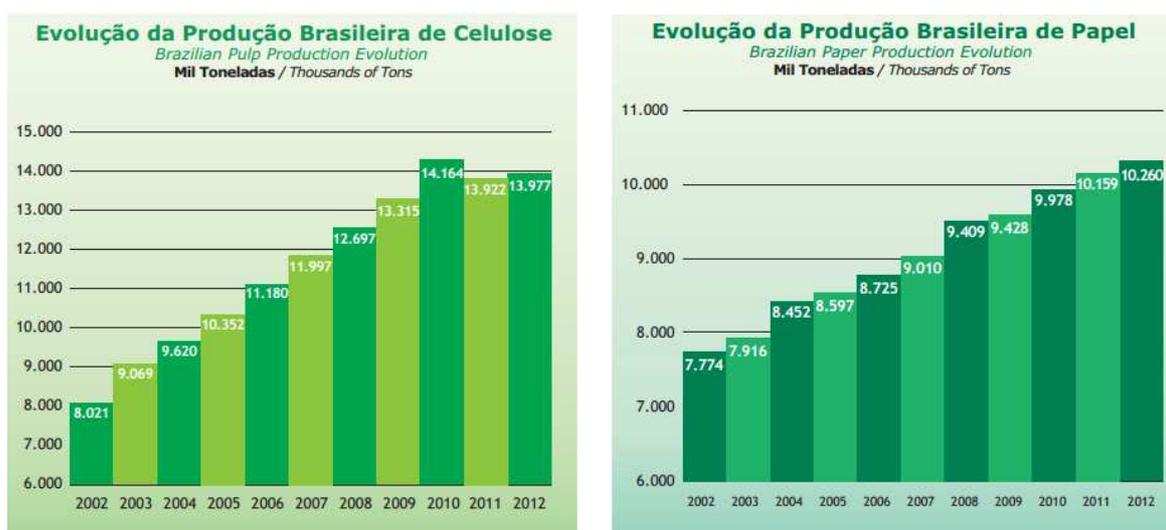


FIGURA 1- Evolução da produção de celulose e papel (BRACELPA, 2013).

Em dez anos a produção brasileira de celulose aumentou 66%, passando de 9 milhões de toneladas em 2003 para 15 milhões em 2013. E na produção de papel verificou-se crescimento de 31%, passando de 7,9 milhões de toneladas para 10,4

milhões no mesmo período. Somente no ano de 2013, as exportações de celulose tiveram alta de 10,8% (CARVALHAES, 2014).

E no ano de 2014, segundo BRACELPA (2014), em janeiro foram produzidos 874 mil toneladas de papel e 1,3 milhões de toneladas de celulose, fazendo a produção de celulose crescer 5,2% e a de papel 0,1%, quando comparado com janeiro de 2013. As exportações também cresceram neste mês de janeiro, sendo 50% de crescimento para celulose e 0,6% para papel. Gerando um aumento do saldo da balança comercial de 27% sobre o mesmo mês do ano passado (BRACELPA, 2014).

Visão Geral do Processo Kraft de Produção de Celulose

A produção de celulose pelo método Kraft foi desenvolvida em 1879 pelo pesquisador Dahl (ASSUMPTÃO et al., 1988). Atualmente é o processo predominante no mercado, em geral, pelo fato de gerar poucos resíduos e o licor preto, principal subproduto do processo, poder ser reaproveitado, tornando este processo ecologicamente mais sustentável (COSTA, 2000; POLOWSKI, 2009; ALMEIDA, 2011; DIAS & DALTOÉ, 2012).

O objetivo do processo Kraft é a separação da lignina das cadeias de carboidratos (celulose e a hemicelulose), e para isso é realizado uma polpação química com o licor de cozimento - hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S) (ANDREUCCETTI, 2010); (POLOWSKI, 2009). A figura 2 apresenta o processo Kraft de produção de celulose.

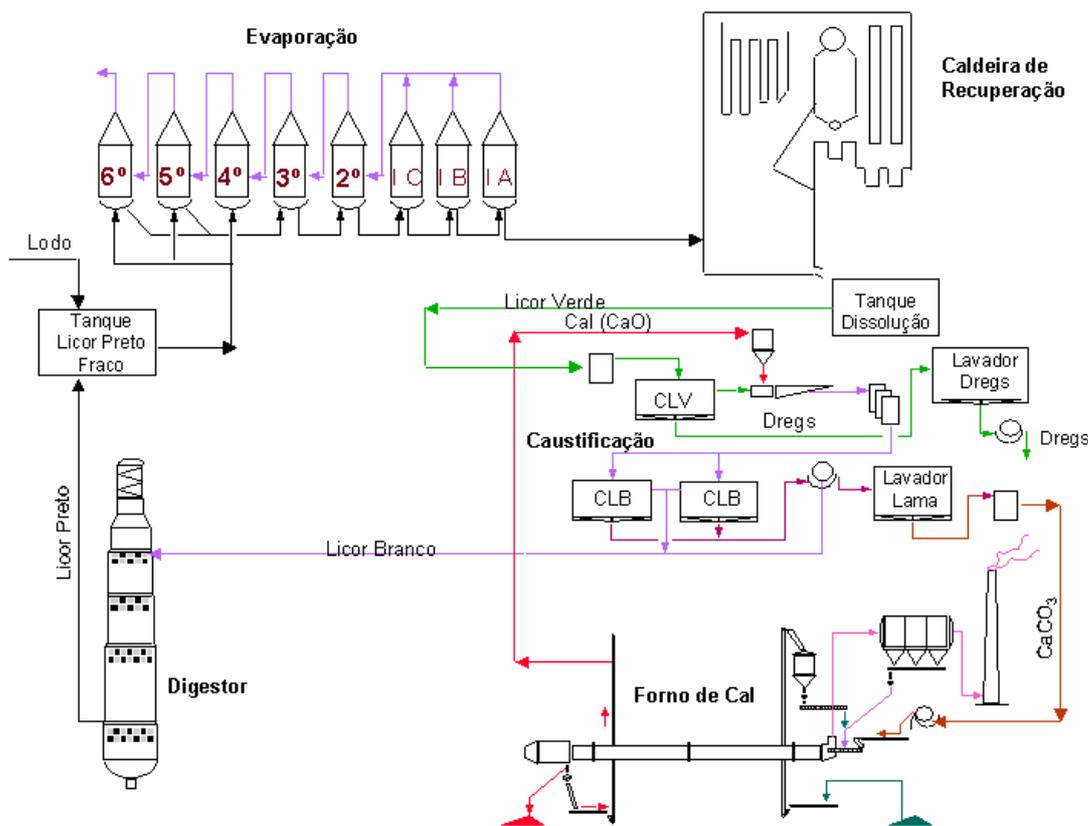


FIGURA 2- Processo Kraft de obtenção de celulose (FIGUEIRÉDO, 2009).

A primeira etapa do processo Kraft é o cozimento da madeira nos digestores, chamada de polpação. Essa polpação consiste no cozimento da madeira em alta

pressão e temperatura, utilizando como meio fluido o licor branco, que é constituído por hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S). Como produtos de saída do digestor têm uma pasta de celulose impregnada de licor preto. Essa pasta é diluída com licor negro fraco, proveniente da etapa da lavagem da polpa. Na próxima etapa, essa mistura diluída passa por um separador de nós, a fim de remover resíduos sólidos. E então, a mistura é levada para filtros a vácuo, onde a pasta é separada do licor (POLOWSKI, 2009; ANDREUCCETTI, 2010; ALMEIDA, 2011; RUSCHEL, 2012)).

A pasta celulósica é enviada para a depuração e lavagem, e depois é branqueada em processos que utilizam oxigênio, peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro, sendo por fim levada para a última etapa que é a secagem (POLOWSKI, 2009; RUSCHEL, 2012).

O licor preto possui grande concentração de lignina e de reagentes químicos que foram utilizados no cozimento, e por isso é levado para o ciclo de recuperação (SHREVE & BRINK Jr, 2008; RUSCHEL, 2012). Que esta apresentado na figura 3.

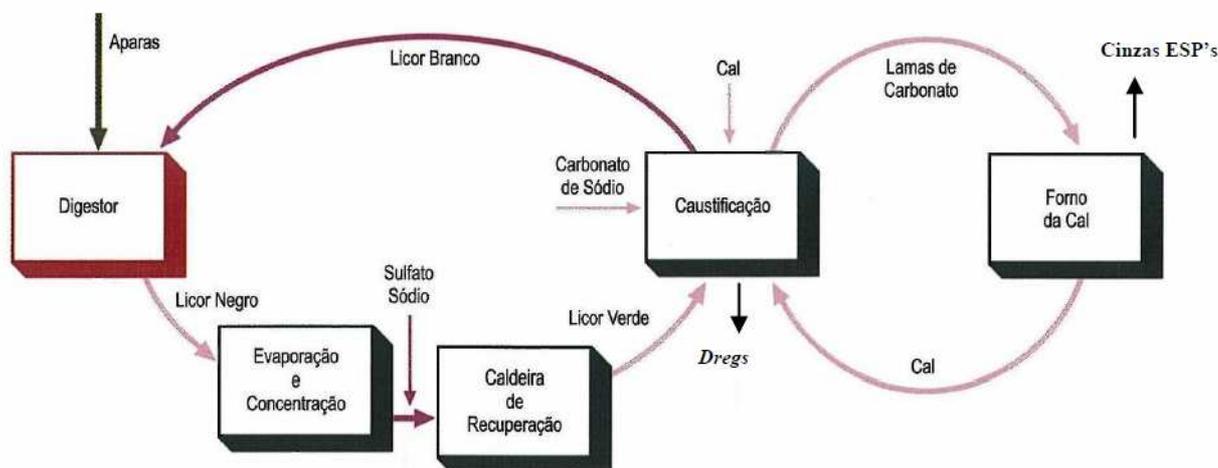


FIGURA 3: Rota do ciclo de recuperação Kraft (JESUS, 2013).

Esse ciclo é composto por processos de evaporação, de caldeira de recuperação, caustificação e forno cal. Os produtos químicos inorgânicos recuperados são reativados e transformados em licor branco novamente, enquanto a matéria orgânica é queimada para geração de vapor e energia elétrica (RUSCHEL, 2012).

O primeiro processo para essa recuperação é a evaporação, realizada para elevar o teor de sólidos, transformando o licor preto fraco saído do digestor em licor preto forte. Esse licor preto forte é queimado nas caldeiras de recuperação, e nessa queima o sulfato de sódio (Na₂SO₄) é reduzido em sulfeto de sódio (Na₂S) que é um reagente presente no licor branco de cozimento (SHREVE & BRINK Jr, 2008).

Os sais fundentes que saem dessa caldeira, ou “smelt”, vão para uma solução de licor branco de baixa concentração, formando o licor verde que vai para a etapa de caustificação. O licor verde segue então aos caustificadores, onde é tratado com óxido de cálcio (CaO), que ao reagir com água forma hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). O Ca(OH)₂ converte o carbonato de sódio (Na₂CO₃), presente no licor verde, em

hidróxido de sódio (NaOH), recuperando assim o NaOH que é ingrediente do licor branco usado no cozimento (POLOWSKI, 2009; CROSSIL et al., 2000).

A lama cal (CaCO_3) proveniente do caustificador é levado para o forno cal, onde é convertido em cal virgem (CaO). Depois o CaO volta ao processo de tratamento de licor verde, fechando o ciclo de caustificação (POLOWSKI, 2009; CROSSIL, et al. 2000).

OBJETIVOS

Com base no processo de polpação Kraft, este artigo tem por objetivo realizar uma revisão bibliográfica do processo de pré-branqueamento com oxigênio. Abordando todos os aspectos mais relevantes relacionados a essa tecnologia de deslignificação com oxigênio.

DESENVOLVIMENTO

Para melhor compreender toda teoria e aplicação relacionada ao processo de pré-branqueamento, o desenvolvimento deste trabalho foi dividido em etapas. A primeira etapa trata-se da explicação do porquê usar o pré-branqueamento, a segunda da explicação do processo industrial, a terceira da reação de deslignificação, a quarta da cinética da reação, a quinta a eficiência da deslignificação com oxigênio e por último a utilização do peróxido de hidrogênio.

Justificativa do uso do pré-branqueamento

As indústrias de papel e celulose veem constantemente tentando harmonizar o processo industrial e seu impacto ambiental, e para isso vem realizando grandes empreendimentos. Uns dos caminhos para atingir essa ecoeficiência é a redução do consumo de oxidantes e água no processo de branqueamento (CAUX et al., 2013).

O branqueamento da celulose tem como objetivo obter uma polpa com alvura adequada as exigências do mercado, e para isso é necessária a remoção de alguns componentes, principalmente a lignina, os ácidos hexenurônicos e íons metálicos. E este processo deve ocorrer com o mínimo de degradação, mínimo da perda de rendimento da polpa, mínimo de consumo de químicos e de agressão ao meio ambiente (RABELO, 2006; VENSON, 2008).

Apesar das plantas de branqueamento das indústrias terem passado por modificações nas últimas décadas, como por exemplo, eliminando o uso de cloro elementar, os processos de branqueamento com reagentes a base de cloro são os dominantes. Este processo com o uso do cloro é eficiente, porém é agressivo ao meio ambiente por causar a emissão compostos halógenos orgânicos. Por isso, a legislação ambiental vem pressionando as indústrias para diminuir o uso do cloro (RABELO, 2006; VENSON, 2008).

Geralmente o número kappa depois do cozimento da madeira e deslignificação com oxigênio varia de 9 a 11, e com esse nível o branqueamento requereria cerca de 36 a 44 Kg de cloro ativo por tonelada de polpa, o que significa 4 kg de cloro para cada unidade do número Kappa. Então, para baixar o custo e o impacto ambiental do branqueamento existe a necessidade de reduzir o número Kappa da polpa que entra no branqueamento (RABELO, 2006).

Se o número Kappa for reduzido por uma polpação mais longa no digestor, inconvenientemente ocorre o aumento dos custos na produção e a redução do rendimento. Com isso, a tendência é reduzir o tempo de cozimento dos cavacos para uma polpação mais suave e utilizar uma alternativa para a redução do número Kappa (VENSON, 2008; MILAGRES et al., 2011).

Dentro dessa realidade, novas tecnologias alternativas foram e têm sido desenvolvidas para construção de plantas com sequencias de branqueamento livres de cloro elementar (*Elemental Chlorine Free*, ECF) e totalmente livres de cloro (*Total Chlorine Free*, TCF), e grande foco dessas investigações vem sendo realizadas com a utilização de reagentes como por exemplo o oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio em uma etapa denominada de pré-branqueamento da polpa (RABELO, 2006; VERNON, 2008; PEDRAZZI et al., 2010; BONFATTI, 2013; CAUX et al., 2013)..

O pré-branqueamento é a continuação do processo de polpação e também a primeira fase do branqueamento, funcionando como ponte entre o processo de cozimento dos cavacos e o branqueamento (VENSON, 2008; BONFATTI, 2013). Esta etapa visa a remoção parcial da lignina residual da polpa celulósica não branqueada através de um processo que opera sob altas pressões e temperaturas. Podendo ocorrer em um único estágio ou em vários estágios, ambos com média ou alta consistência, sendo que o de média consistência é o mais utilizado pelas indústrias de papel e celulose (BONFATTI, 2013).

Com o uso desse estágio com oxigênio antes do branqueamento, as indústrias conseguiram promover a remoção previa de parte da lignina, reduzindo a emissão de compostos organoclorados, cor, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (QBO) no efluente. Por isso tem sido muito aplicado nas indústrias de celulose e papel (MINE, et al., 2010; PINTO, 2010; AZEVEDO, 2011).

O processo de pré-branqueamento

A deslignificação com oxigênio ocorre em meio alcalino com a utilização de licor branco oxidado (solução de álcali). Esta solução é obtida com a oxidação do licor branco utilizado no cozimento. Em que licor é desviado do processo de cozimento e levado para ser oxidado, afim de reduzir a concentração de sulfeto de sódio (Na₂S), segundo a reação 1 (DEL, 2004;RUSCHEL, 2012).

Reação 1:



Então esse licor branco oxidado é enviado para o pré-branqueamento, e após ser utilizado nessa etapa vai para a recuperação de químicos e volta para o processo de cozimento (RUSCHEL, 2012). No pré-branqueamento a solução de álcali é adicionada à polpa antes da bomba que alimenta o reator deslignificador e o oxigênio é adicionado em um misturador posterior a bomba. É muito importante que o gás oxigênio misture-se bem com a polpa, porque a solubilidade do oxigênio em água é baixa. Para distribuir uniformemente o oxigênio, é necessário dispersar o gás em pequenas bolhas. Então, a mistura de polpa, álcali e oxigênio é adicionada ao reator para ocorrer a deslignificação. O fluxo é ascendente e o oxigênio em meio alcalino forma uma dispersão gasosa na polpa, e é consumido nas reações com a lignina (VIANNA, 2009; MINE et al., 2010; RUSCHEL, 2012). A figura 4 faz uma representação do processo.

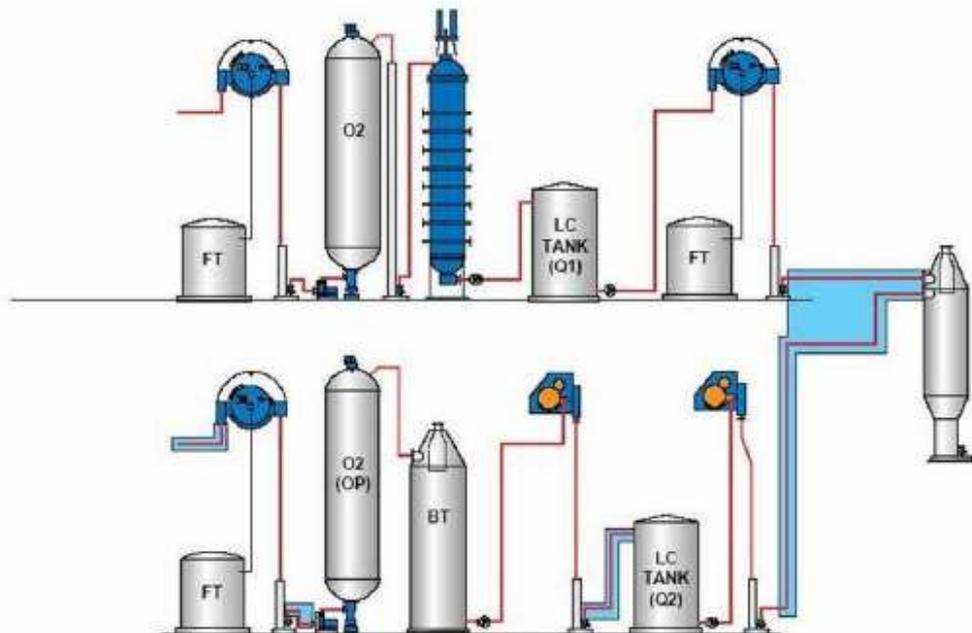


FIGURA 4: Planta de deslignificação com oxigênio da Klabin papéis
 Fonte: VIANNA, (2009).

Após ser adicionado o licor branco oxidado (ou o hidróxido de sódio (NaOH) na falta desse licor) e o oxigênio gasoso na polpa, algumas indústrias também adicionam sulfato de magnésio ($MgSO_4$) na mistura, cuja função é tornar o processo mais seletivo e proteger a integridade das fibras de celulose. A deslignificação também pode ocorrer em uma ou duas fases, com ou sem emprego de um estágio intermediário de lavagem (DEL, 2004; SOUZA, 2008).

Este processo visa a diminuição de número kappa antes do branqueamento. Sendo o número Kappa um adimensional linearmente proporcional à quantidade de lignina presente na polpa cozida, atuando desta forma, como um estimador da demanda de reagentes para os processos de deslignificação e branqueamento (RUBINI, 2006; DIAS & DALTOÉ, 2012).

No pré-branqueamento comumente é utilizado a deslignificação com oxigênio. Isso explica-se pelo fato de que o filtrado da deslignificação com oxigênio possui grande compatibilidade química com o licor negro do processo Kraft, possibilitando uma eficiente recuperação química e energética no ciclo de recuperação (VENSON, 2008; BONFATTI, 2013). E isso gera uma redução da carga de poluente no efluente, já que essa matéria orgânica foi recuperada e utilizada como fonte de energia (VENSON, 2008).

A deslignificação com oxigênio além de reduzir o uso do cloro no branqueamento tem como objetivos aumentar os rendimentos e intensificar a deslignificação. Porém, a intensificação da deslignificação e o rendimento são propriedades antagônicas, isso porque os reagentes utilizados juntamente com o oxigênio além de remover a lignina atacam as cadeias de carboidratos, o que diminui o rendimento (BONFATTI, 2013). Com isso, mesmo sendo ambientalmente mais adequada, a deslignificação com oxigênio é menos seletiva quando comparado ao uso do cloro, e ainda possui alto custo de instalação. Contudo, essa ainda é uma alternativa atrativa, visto que, o oxigênio é barato quando comparado aos reagentes

do branqueamento. E com a implementação desses estagio, o cozimento pode ocorrer sob condições mais suaves, resultando em uma polpa menos deslignificada e com maior rendimento, e no pré-branqueamento a deslignificação é continuada até estar adequada para o branqueamento, diminuindo assim a degradação dos carboidratos por uma intensa deslignificação (BONFATTI, 2013).

Reações de pré-branqueamento

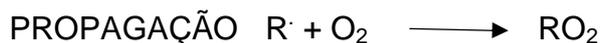
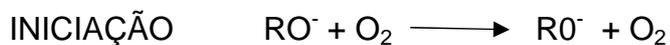
As sequencias de deslignificação com oxigênio é um processo que ocorre em quatro etapas. A primeira tem como produto o ânion superóxido (O_2^-) que quando combinado com o íon de hidrogênio forma o radical hidroperoxila ($HOO\cdot$) (DENCE & REEVE, 1996).

Tanto o ânion superóxido quanto o radical hidroperoxila podem adquirir um elétron e formar, respectivamente, um diânion de peróxido e hidroperóxido. Sendo o diânion não estável quando em grandes quantidades e os ânions do hidroperóxido com presença mais considerável no meio reacional (DENCE & REEVE, 1996).

O próximo passo da reação é quando o peróxido de hidrogênio juntamente com outro elétron forma um íon hidróxido e radical hidroxila (esse radical por ser fraco coexiste com seu ânion). Para finalizar, a radical hidroxila com mais um elétron forma água ou íon hidróxido (DENCE & REEVE, 1996).

A reação 2, ilustra o mecanismo da deslignificação com oxigênio dividido entre as etapas de iniciação, propagação de finalização, segundo MCDONOUGH (1996). Em que, de forma geral, o superóxido reage com o radical hidroperoxila produzindo oxigênio e peróxido de hidrogênio.

Reação 2:



As condições alcalinas necessárias para a deslignificação podem ser explicadas ao observar na reação a atuação do oxigênio em conjunto com grupos hidroxilas fenólicas. Em que na reação com a lignina, esses grupos hidroxilas fenólicos, são ionizados com a adição de álcali, gerando uma grande quantidade de elétrons necessários para iniciar a reação com o oxidante molecular relativamente fraco, o oxigênio (BONFATTI, 2013). A primeira etapa é a conversão do grupo fenólico ionizado em um radical fenoxi, através da perda de um elétron, convertendo o oxigênio molecular em um radical ânion superóxido. E esse radical fenoxi, posteriormente, é convertido para um hidroperóxido. O outro reagente pode ser o oxigênio molecular, radical hidroperoxila ou o anion radical superóxido (DENCE & REEVE, 1996; VENSON, 2008). Essas estas estão ilustradas na figura 5.

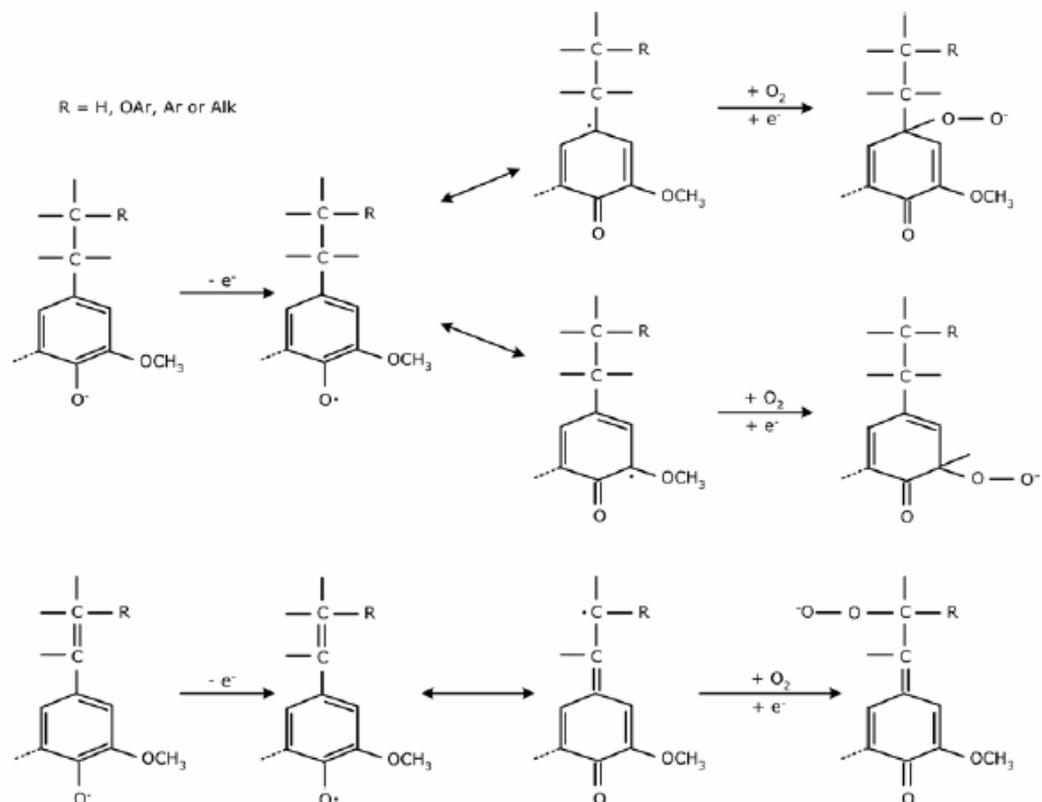


FIGURA 5: Reações iniciais da deslignificação com oxigênio
 Fonte: DENCE & REEVE, (1996).

O hidroperóxido intermediário existe juntamente com o ânion correspondente, podendo ocorrer uma reação nucleofílica intramolecular levando a formação de oxirano, ácidos mucônico e as estruturas da carbonila. A figura 6 representa essas reações.

A última reação da figura 6, mostra a ruptura do vínculo que une duas unidades de monômeros de lignina levando a sua fragmentação, e as outras correspondem a adição de grupos hidrofílicos dando característica polar a molécula. E ambas a três reações aumentam a solubilidade da lignina no meio reacional alcalino (DENCE & REEVE, 1996).

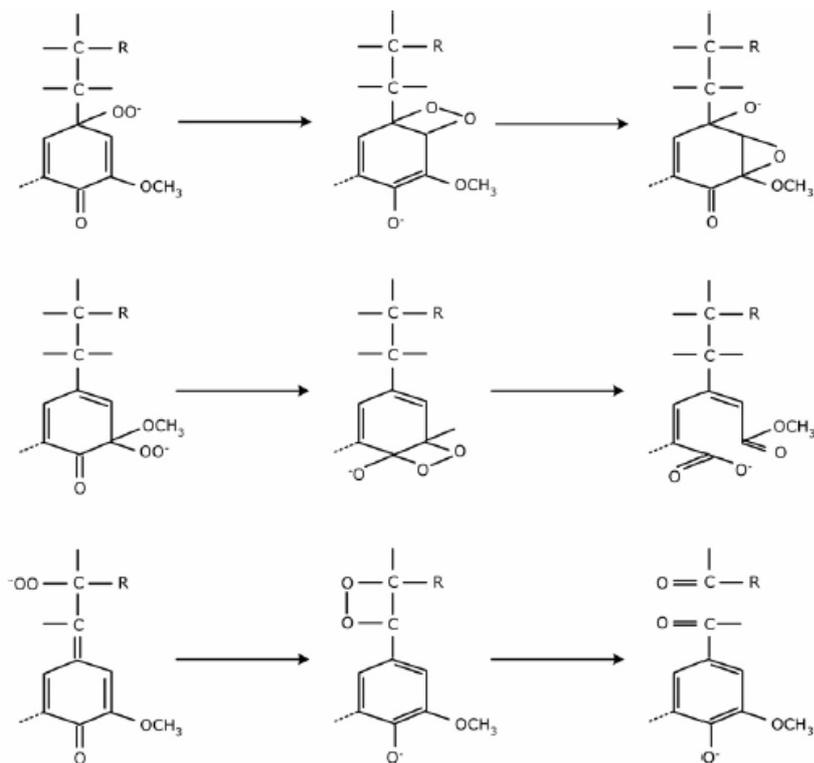


FIGURA 6: Reações dos hidroperóxidos intermediários (DENCE & REEVE, 1996).

Cinéticas da reação de branqueamento

A deslignificação com oxigênio é um processo heterogêneo e trifásico, envolvendo a solução alcalina, oxigênio e as fibras (RABELO, 2006; VENSON, 2008; MINE et al., 2010).

A cinética desse processo é muito complexa, sendo a velocidade de reação variante e a taxa de reação específica para cada tipo de madeira. A velocidade de reação é mais rápida nos primeiros minutos e mais lenta no decorrer da reação, e esta diminuição da velocidade dar-se devido a limitada transferência de oxigênio e álcali para o interior da parede celular, baixa reatividade de complexos lignina-carboidrato na polpa marrom e condensação de lignina durante a reação (ZOU et al, 2000).

RUBINI (2006), apresentou em sua dissertação o modelo cinético desenvolvido por AGARWAL et al., (1999) para a deslignificação, que está apresentado pela Equação 1.

$$-\frac{dk}{dt} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [OH]^a P_{O_2}^b K^c \quad (1)$$

Onde:

K=número Kappa;

T= tempo;

k= constante cinética;

E_a= energia de ativação;

R= constante das gazes;

T= temperatura;

[OH]= concentração de álcali;

P_{O₂}= pressão parcial de oxigênio;

E a, b e c são constantes a serem determinadas para cada processo.

Eficiências da deslignificação com oxigênio

O pré-branqueamento com oxigênio reduz de forma significativa o número Kappa na alimentação do branqueamento, sendo portanto uma tecnologia muito utilizada atualmente. Entretanto, o controle da eficiência da deslignificação com oxigênio é um fator muito importante, devido a questões de seletividade, degradação da celulose e dificuldade de transferência de massa durante a reação (RABELO, 2006; PEDRAZZI et al., 2010; PINTO, 2010; CAUX et al., 2013).

Segundo PINTO (2010) e RABELO (2006), as vantagens da deslignificação com oxigênio são:

- Deslignificação adicional em conjunto com o cozimento, com maior eficiência que o cozimento continuado.
- Redução das emissões de poluentes da planta de branqueamento.
- Redução de consumo dos produtos químicos de branqueamento.
- Aumento do nível de alveamento considerando a tabela de níveis de branqueamento.
- Menor quantidade de *shives* (pequenas partículas) e menor teor de estratos, mantendo a resistência da polpa de papel.
- Facilidade da parada do sistema.
- Tecnologia aprovada, pronta para mudanças futuras no processo.

O Processo de polpação Kraft possui grande influência sob a deslignificação com oxigênio. Pois, ele pode gerar diferentes tipos de lignina e também é o responsável pela formação dos ácidos hexenurônicos (AHex), que são os principais responsáveis da eficiência da deslignificação não ser mais de 40 a 50% (MINE et al., 2010; MENDONÇA, 2010; VENTORIM, 2012).

Para obter-se uma deslignificação com mais de 40 a 50% de eficiência, seria necessária uma deslignificação mais intensa. Porém, reduções superiores a esse valor podem causar a degradação da celulose, diminuindo a viscosidade da polpa fazendo com que a fibra perca sua resistência. E também não é indicado, porque não conseguira-se um ganho significativo com essa intensificação, já que o oxigênio não é reativo com todas as estruturas que são responsáveis pelo número Kappa. Isto é, mesmo com a intensa deslignificação não será possível aumentar o grau de deslignificação, pois o oxigênio não consegue retirar todas as estruturas que são responsáveis pelo número Kappa (MINE et al., 2010; VENTORIM, 2012; CAUX et al., 2013).

A redução do número Kappa com o uso do oxigênio é consequência do decréscimo da quantidade de lignina na polpa. Porém, outras estruturas como, os ácidos hexenurônicos e os complexos lignina-carboidratos, também são grandes responsáveis pela elevação do número Kappa. E devido a sua baixa seletividade, o pré-branqueamento com oxigênio é bastante ineficiente quando aplicado para polpas que contêm elevados conteúdos dessas estruturas (MENDONÇA, 2010; PEDRAZZI et al., 2010; VENTORIM, 2012; CAUX et al., 2013). A eficiência do processo pode ser melhorada com a otimização das variáveis operacionais, como: temperatura, carga de álcali, pressão, tempo e quantidade de oxigênio (ZOU et al., 2000).

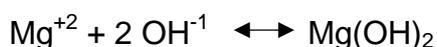
A carga alcalina e a temperatura são as variáveis que apresentam maior influência sobre a deslignificação, sendo que a carga alcalina possui influencia mais significativamente. Já os aumentos na temperatura proporcionam uma boa deslignificação com menor diminuição da seletividade do que a provocada pela carga alcalina (MINE et al., 2010; VENTORIM, 2012; BONFATTI, 2013);

Outro fator importante que deve ser bem controlado na deslignificação é o pH, pois grande parte da lignina residual presente na polpa marrom possui estruturas que contem grupos hidroxílicos fenólicos livres, e caso o pH do pré-branqueamento com oxigênio terminar abaixo de 11, poderá ocorrer a precipitação da lignina sobre as fibras, diminuindo a qualidade da polpa. Assim, é importante que o processo termine com o mínimo de OH⁻ possível. A precipitação da lignina também pode ocorrer na lavagem da polpa marrom caso o pH esteja abaixo do que o adequado para a operação e em conjunto ocorra o aumento da concentração de íons metálicos (RABELO, 2006; BONFATTI, 2013).

Uma das maiores consequências negativas para os branqueamentos químicos baseados no oxigênio, é a presença de íons metálicos na polpa e na água usada no processo, que provocam reações secundárias que ainda não são muito compreendidas. Então, pesquisas vêm sendo feitas na busca de controlá-las para assim evitar a despolimerização oxidativa da celulose (VENSON, 2008).

Para minimizar essa clivagem oxidativa dos carboidratos (diminuição da viscosidade da polpa) alguns aditivos vêm sendo empregados. Um dos mais utilizados é o sulfato de magnésio (MgSO₄), que dissocia-se e reage com o íon hidroxila advindo do álcali, produzindo hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), conforme a reação 3 (THAKORE et al, 2005).

Reação 3:



O hidróxido de magnésio formado inativa os íons metálicos de Fe, Mn e Cu, que se não fossem desativados catalisariam os peróxidos produzindo radicais livres, como a hidroperoxila e hidroxila, que agredem as cadeias de carboidratos reduzindo a viscosidade da polpa (THAKORE et al, 2005).

VENSON em 2008, aplicou o estudo de aditivos como o sulfato de magnésio, etanol e metanol. Em que, o metanol e o etanol apresentaram grande seletividade, devido a preservação do carboidrato, porém sem ganhos expressivos na unidade do número Kappa. E o sulfato de magnésio ajudou na manutenção da viscosidade da polpa, exercendo assim uma ação benéfica na preservação dos carboidratos, porém não foi observado melhorias na remoção da lignina devido a presença de íons metálicos na polpa. E ele indicou para futuros trabalhos observar a aplicação de todos esses aditivos em conjunto e variando a temperatura e carga de álcali.

E BONFATTI em 2013, investigou a utilização de dois aditivos: o etanol e a antraquinona. A antraquinona apresentou maior seletividade mais sem ganhos em outros parâmetros. Já o etanol concedeu consideradas melhorias, aumentando a eficiência da deslignificação, uma vez que a redução do número Kappa foi acentuada e o rendimento aumentou. Mas o autor aconselha para trabalhos futuros investigar melhor o uso da antraquinona, na busca de encontrar melhores condições para aumentar a performance desse aditivo.

E em 2010, PINTO também pesquisou sobre a adição da antraquinona na pré-deslignificação. O resultado foi que essa adição não influenciou a eficiência, nem a seletividade e nem o rendimento desta etapa, tanto para polpa lavada como a sem lavar.

Utilizações do peróxido de Hidrogênio

Vários estudos têm-se desenvolvido com a utilização do Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como reforço na deslignificação. Ele trata-se de um líquido completamente miscível em água e quando utilizado em condições alcalinas, o que é o mais realizado, torna-se um forte alvejante e fraco deslignificante (VENSON, 2008; CAUX et al., 2013).

O efeito branqueador desse peróxido deve-se ao fato dele reagir com estruturas cromóforas que contém carbonilas, como a lignina. No entanto, a eficiência dessa reação é reduzida por reações concorrentes. Como a decomposição do H_2O_2 catalisada pela presença de íons metálicos (Mn, Fe, Cu) quem reduzem a concentração do íon perhidroxila (HOO^-), que é o ânion advindo do peróxido que efetivamente reage com os cromóforos. Para que essa reação indesejada não ocorra, deve-se então eliminar a presença dos íons metálicos (VENSON, 2008).

Durante o uso do estágio com H_2O_2 é necessário um intenso controle do pH e da temperatura, para evitar a decomposição em radicais hidroxilas que atacam a celulose. Para evitar a perda da viscosidade da polpa, assim como na deslignificação com oxigênio, pode-se utilizar o sulfato de magnésio. As principais variáveis envolvidas nesse processo são a concentração do peróxido, temperatura, tempo de reação e alcalinidade (VENSON, 2008; CAUX et al., 2013). E esse estágio pode ser usado em conjunto com a do oxigênio ou até mesmo posterior a deslignificação, e segundo VENSON (2008), quando utilizado na etapa posterior representou maior ganho de alvura na polpa.

CAUX et al., em 2013, também investigou a inserção de um estágio de peroxidação após a deslignificação. E chegou à conclusão que a utilização do peróxido de hidrogênio conduziu a redução do número kappa e a elevação da alvura, com reflexo direto sobre a branqueabilidade da polpa.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As indústrias de papel e celulose já não empregam cloro elementar no branqueamento por razões ambientais. Entretanto, compostos de cloro, como o dióxido de cloro, ainda são empregados. Diversas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de minimizar o uso destes compostos de cloro, com o objetivo de mitigar os impactos ambientais e também reduzir o custo de aquisição destes reagentes. Neste contexto, o pré-branqueamento é de grande importância por reduzir a quantidade de lignina na celulose que sai do digestor, antes da mesma ser enviada ao branqueamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPES pela bolsa pesquisador capixaba e pela bolsa de iniciação científica e ao CNPq pela bolsa de produtividade DTI.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, S.B; GENCO, J.M.; COLE, B.J.M.; MILLER, W. Kinetics of oxygen delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.25, n.10. out. 1999.

ALMEIDA, J. C. **Qualidade da madeira de *eucalyptus urograndis*, plantado no Distrito Federal, para produção de celulose kraft**. 2011. 86f. Dissertação (Mestre em ciências florestais) – Departamento de engenharia florestal, Universidade de Brasília, Brasília.

ANDREUC CETTI, M. T. **Caracterização do licor negro de eucalipto na etapa de evaporação e correlação de suas propriedades.** 2010. 125f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas.

ASSUNPÇÃO, R. M. V., PINHO, M. R. R., CAHEN, R., PHILLIPP, P. **Polpação química:** Tecnologia de Fabricação de Pasta Celulósica. 2. Ed. São Paulo: IPT- SENAI, 1988.

AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade.** 2011. 181f. Tese (Doutor em Ciências – Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

BONFATTI, E. A. J. **Deslignificação com oxigênio para polpa kraft com alto número kappa.** 2013. 113f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Recursos Florestais, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

BRACELPA, 2013. **Associação brasileira de celulose e papel.** [Online], Disponível em: < <http://www.bracelpa.org.br> >.

BRACELPA. Publicação mensal da Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Conjuntura Bracelpa.** [Online], janeiro de 2014. Disponível em: < <http://www.bracelpa.org.br> >.

CARVALHAES, E. Perspectivas e expectativas para 2014. **O Papel**, São Paulo, P.23, 2014.

CAUX, L. S.; DALVI, L.C.; AMORIM, S. C, 2013. Avaliação de tecnologias para pré e pós-branqueamento visando a produção de polpa branqueada (EFC-*light*) de eucalipto *urograndis*. In: **International Pulp and Paper Congress**, 46., 2013, São Paulo.

COSTA, A.O.S. **Alternativas para o controle de um sistema de evaporadores de Múltiplo efeito.** Tese (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

DEL, M. H. G. **Racionalização do uso de água na indústria de celulose: o caso bahia pulp.** 2004. 158f. Dissertação (Gerenciamento e Tecnologias ambientais no Processo Produtivo) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

DENCE, C.W.; REEVE, D. Pulp bleaching: Principles and Praticce. **Tappi Press**, Atlanta, 869 p. 1996.

DIAS, E. M. F.; DALTOÉ, R. Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas. **Unoesc & Ciência**, Joaçaba, v. 3, n. 1, p. 65-74, 2012.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem Matemática do Estado Estacionário de um Real Sistema de Caustificação em uma Fábrica de Celulose.** Dissertação de Mestrado,

Mestrado em Engenharia Industrial. Centro Universitário do Leste de Minas Gerais. Coronel Fabriciano, MG, Brasil. 2009.

GROSSIL, R. C., CORAIOLA, R., CARDOZO FILHO, L.; ARROYO, P. A. Determinação dos parâmetros cinéticos significativos para a reação de caustificação. **Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel**. 2000.

JESUS, A. P. M. **Estudo de NPE na recuperação química do processo Kraft da Celbi**. 2013. 51f. Dissertação – mestre em engenharia química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

MARTIN, C. Perspectivas de resultados e tendências da indústria de celulose e papel. **O Papel**, São Paulo, P49 – 54, 2013.

MCDONOUGH, T.J. Oxygen delignification. In. DENCE, C. W.; REEVE, D. W. Pulp bleaching: Principles and Practice. **Tappi Press**, Atlanta, v.6, p.213-239. 1996.

MENDONÇA, L. P. **Aperfeiçoamento da sequência O/OD* para branqueamento de celulose kraft de eucalipto**. 2010. 30f. Dissertação (*Magister Scientiae*) - Mestrado profissional em tecnologia de celulose e papel, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

MILAGRES, F. R.; COLODETTE, J. L.; RABELO, M. S.; CARVALHO, D. M. Branqueamento de polpa de eucalipto com sequências curtas. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 159-166, 2011.

MINE, F. H.; FIGUEIRÊDO, L. S.; TEIXEIRA, R. A. Otimização do processo de deslignificação com oxigênio. **O Papel**, São Paulo, V.71, P51 – 64, 2010.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. J.; CHAVES, R. O.; COELHO, M. S. M.; GOMIDE, J. L. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de polpas produzidas por novas sequências de branqueamento. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 1, p. 123-135, 2010.

PINTO, M. S. **Efeito da adição da antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio no branqueamento e na qualidade da polpa kraft de eucalipto**. 2010. 85f. Dissertação (*Magister Scientiae*) - Mestrado profissional em tecnologia de celulose e papel, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

POLOWSKI, N. V. **Modelagem e otimização de digestores kraft descontínuos utilizando redes neurais e modelo híbrido-integração de processos em tempo real**. 2009. 236f. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RABELO, M. S. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 2006. 277f. Tese (*Doctor Scientiae*) – Pós-graduação em ciência florestal. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

RUBINI, B. R. **Desenvolvimentos de Modelos Matemáticos para uma Planta de Deslignificação de Polpa Celulósica com Oxigênio**. 2006. 151f Dissertação (mestrado Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

RUSCHEIL, M. S. **Produção de celulose a partir do eucalipto**. 2012. 167f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) - Curso de Engenharia Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr., A., J. **Indústria de processos químicos**. Editora Guanabara Koogan S.A, Rio de Janeiro - RJ, 2008.

SOUZA, A. H. C. B. Guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose. **Papel e Celulose**, São Paulo, 2008.

THAKORE, A.; OIE, J.; RINGROSE, B.; GIBSON, A.; WAJER, M. The Use Magnesium Hydroxide as a Cost Effective Cellulose Protector in the Pressurized Alkaline Peroxide Bleaching Stage. **Pulp Paper Canada**, v.106, N.5, p.46-49. 2005.

VENSON, I. **ESTUDOS EM DESLIGNIFICAÇÃO DE POLPAS KRAFT DE *Pinus spp.* COM OXIGÊNIO E PERÓXIDO**. 2008. 136f. Tese (Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

VENTORIM, G.; COMELATO, J. S.; RODRIGUES, I. S.; CARASCHI, J. C, 2012. Efeito das variáveis do processo de polpação kraft na deslignificação com oxigênio. In: **International Pulp and Paper Congress**, 45., 2012, São Paulo.

VIANNA, V. **Modelagem e simulação do processo industrial de deslignificação com oxigênio e de branqueamento ecf de polpa celulósica**. 2009. 168f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ZOU, H.; LIUKKONEN, A.; COLE, B.; GENCO, J.; MILLER, W. Influence of Kraft Puling on the Kinetics of Oxygen Deslignification. **Tappi Journal**, v.83, n.2, p.65-71, 2000.