



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Processos Químicos Industriais II

Apostila 4

PAPEL E CELULOSE

Profa. Heizir F. de Castro

2009

1. Definição

Lignocelulósicos são materiais fibrosos, que formam matrizes complexas constituídas de celulose, um rígido polímero de glicose, hemiceluloses, pectinas e outras gomas. Adicionalmente, essa matriz é impregnada com lignina, a qual pode ser considerada como uma cobertura de resina plástica. Os materiais lignocelulósicos são encontrados na biomassa vegetal, termo usualmente empregado para designar matéria orgânica produzida, tanto pelas espécies vegetais, como por seus resíduos.

Biomassa vegetal: Florestas, produtos agrícolas, gramíneas com alto rendimento em fibras (bambu, sisal, juta, rami), resíduos agroindustriais (bagaço de cana de açúcar, palha de milho, palha de arroz).

2. Composição Química

Os componentes dos materiais lignocelulósicos podem ser classificados em dois grupos:
Principais componentes da parede celular:

Celulose
Hemicelulose
Lignina

Outros Componentes:

São componentes não pertencentes à parede celular, podendo ser classificados em:

- ✓ Materiais solúveis em água (não extrativos): Compostos inorgânicos (teores inferiores a 1%); Pectinas
- ✓ Materiais solúveis em solventes orgânicos (extrativos), tais como, Terpenos e seus derivados; Graxas, ceras e seus componentes; Fenóis.

Tabela 1. Composição Típica de Lignocelulósicos

Componente	Faixa de variação (%)
Celulose	40- 50
Hemicelulose	25-35
Lignina	15-25

Tabela 2. Composição Típica dos Principais Materiais Lignocelulósicos.

Constituintes	Madeira dura Eucaliptus	Madeira mole Pinus	Bagaço de cana	Palha de milho
Celulose	34 - 48	40 - 45	30 - 39	45
Hemicelulose	20 - 25	10 - 13	24 - 30	35
Lignina	20 - 29	26 - 34	18 - 22	15
Cinzas	0,3 - 1,2	0,2 - 0,8	1 - 4	45
Comprimento de fibra (mm)	0,7 - 1,6	2,7 - 3,6	1,0 - 2,0	-
Diâmetro de fibra (um)	20 - 40	32 - 43	14 - 28	-

3. Estrutura e Características dos Componentes Principais dos Materiais Lignocelulósicos

3.1. Celulose

É um polímero linear de glicose de alta massa molecular formado de ligações β 1,4 glicosídicas, insolúvel em água, sendo o principal componente, da parede celular da biomassa vegetal.

Como celulose, o amido é também um polímero de glicose. Entretanto, no amido são encontradas somente ligações α 1, 4, residindo neste fato, a grande diferença entre esses dois polímeros de glicose. O polímero de celulose pode ser muito longo. O número de unidades de glicose na molécula de celulose varia entre 15 a 15.000, apresentando um valor médio da ordem de 3.000 unidades.

Uma molécula de celulose pode ter áreas com configuração ordenada, rígida e inflexível em sua estrutura (celulose cristalina) e outras áreas de estruturas flexíveis (celulose amorfa). Essas diferenças são responsáveis por algumas variações de comportamento físico, que podem ser observadas, em uma molécula de celulose. Por exemplo, absorção de água e inchamento de uma molécula de celulose é limitada as regiões amorfas da molécula. A forte rede de ligações de hidrogênio das regiões cristalinas impede a ocorrência do processo de inchamento nessas áreas.

A celulose, quando separada dos outros constituintes do material lignocelulósico, apresenta uma grande reatividade governada pela sua estrutura química e física, sendo, portanto, suscetível aos seguintes tipos de reações:

Reações de adição

Os grupos hidroxilas da celulose reagem com diversos agentes de adição, fornecendo as chamadas:

- ✓ Celuloses Alcalinas, Celuloses Ácidas
- ✓ Celuloses Amoniacais e Aminada
- ✓ Celuloses Salinas

Reação de substituição

Os grupos hidroxilas podem também ser esterificados ou eterificados, fornecendo importantes produtos comerciais, tais como:

- ✓ Nitrato de celulose, Xantatos (ésteres de celulose).
- ✓ Metilcelulose, Etilcelulose, Carboximetilcelulose, Hidroximetilcelulose (éteres de celulose).

Reação de degradação

Por degradação, entende-se a cisão da ligação 1,4 glicosídica da molécula da celulose, ou seja, a cisão da ligação entre dois monômeros de glicose. A degradação produz moléculas com grau de polimerização menor, afetando, portanto, as propriedades que dependem do comprimento da cadeia molecular da celulose, tais como, viscosidade e resistência mecânica.

3.2. Hemicelulose

É um grupo de polissacarídeos, constituído de vários tipos de unidades de açúcares que podem ser definidos como solúveis em álcali, estando localizado também, na parede celular da biomassa vegetal. Estes polissacarídeos incluem:

- ✓ Substâncias pécicas, β - glucana não celulósica
- ✓ Diversos açúcares, tais como: D-xilose, D-manose, D-glicose, D-galactose e D-galactourônico.

Na Tabela 3, são listadas as principais diferenças encontradas, entre uma molécula de celulose e de hemicelulose.

Tabela 3. Principais Diferenças entre Celulose e Hemicelulose

Celulose	Hemicelulose
Consiste em unidades de glicose ligadas entre si	Consiste em diferentes unidades de açúcares ligadas entre si
Tem grau de polimerização elevado	Tem grau de polimerização baixo
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Leva a formação de regiões amorfas e	Leva a formação somente de regiões
É lentamente atacada por ácido mineral diluído	É rapidamente atacada por ácido mineral diluído quente
É insolúvel em álcali	É solúvel em álcali

As hemiceluloses são responsáveis por diversas propriedades importantes obtidas durante o processamento dos materiais lignocelulósicos. Devido à ausência de cristalinidade, e sua baixa massa celular e configuração irregular, as hemiceluloses absorvem água facilmente.

Este fato contribui para:

- ✓ Reduzir o tempo e energia requerida no refino da pasta celulósica
- ✓ Aumentar a área específica ou de ligação das fibras.

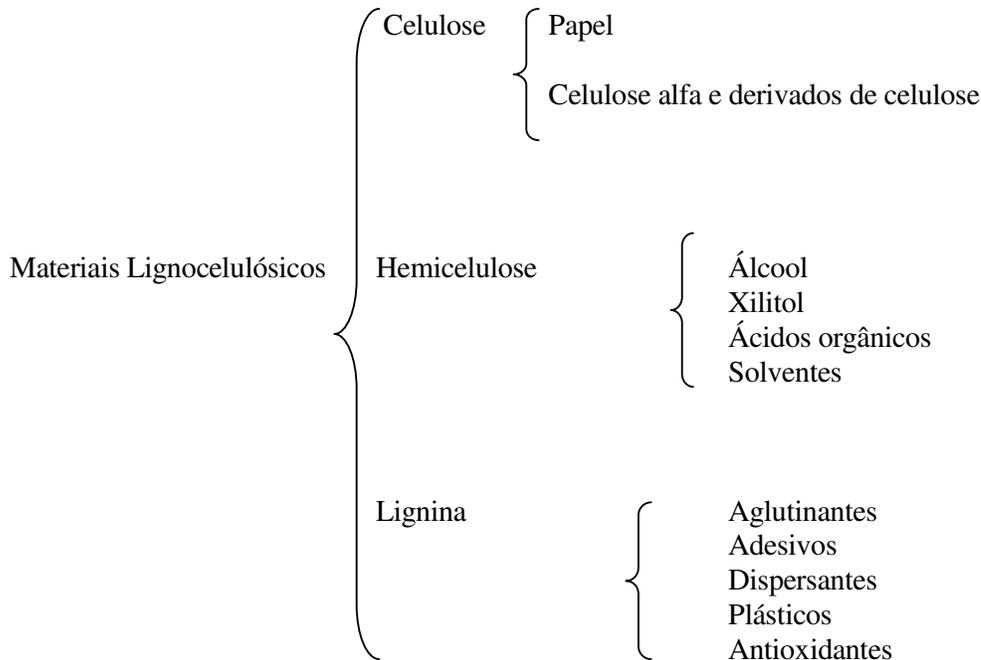
3.3. Lignina

É um polifenol construído de unidades de fenil-propanas (C_6-C_3). Diferente da celulose, a lignina não tem estrutura cristalina e é considerado um polímero amorfo, cuja estrutura principal, provém da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico.

A lignina é considerada como um dos materiais mais resistentes na natureza. Na biomassa vegetal, a lignina está associada juntamente com a celulose e hemicelulose, o que impede a degradação desses materiais, isto é, a lignina confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. Portanto, a lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim, como uma classe de materiais correlatos.

4. Usos e Aplicações dos Materiais Lignocelulósicos

Independente do uso desses materiais é necessário um processamento preliminar para separar as três frações lignocelulósicas, em particular a lignina, que pode ser considerada como uma barreira física, tornando as fibras desses materiais cimentadas entre si.

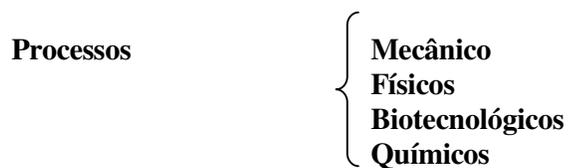


Obs:

Na fabricação de papel, a presença de certa quantidade de hemicelulose é importante, porém, estas são indesejáveis na fabricação de derivados de celulose.

5. Processos de Separação das Frações Lignocelulósicas

Esses processos modificam os materiais lignocelulósicos pelo rompimento da estrutura da parede celular da biomassa vegetal, removendo, solubilizando ou despolimerizando a lignina. O tipo de processo depende do material utilizado e da finalidade proposta de utilização das frações lignocelulósicas, podendo ser classificados em:



5.1. Processos Mecânicos

Utilizam apenas energia mecânica, não envolvendo o emprego de reagentes químicos. Esses métodos permitem a obtenção de materiais de baixo índice de cristalinidade e elevada superfície específica. Apesar da elevada eficiência apresentada, este tipo de processamento

requer um elevado consumo de energia, com conseqüentes implicações nos custos operacionais. Os equipamentos típicos utilizados são: Moinho de Bolas, Moinho de Rolos e Extrusora

5.2. Processos Físicos

Irradiação dos raios gama

Promove uma degradação oxidativa da celulose, não sendo ainda considerado um processo efetivo de separação das frações lignocelulolíticas.

Tratamento a vapor

Envolve o aquecimento do material a temperatura na faixa de 150 a 250°C, promovendo uma hidrólise parcial da fração hemicelulósica e um aumento dos poros do material. Este tratamento pode provocar reações entre os produtos secundários oriundos da fração hemicelulósica e o complexo lignina-celulose, com a conseqüente formação de pseudolignina e redução do teor de celulose disponível.

Explosão com vapor (steam explosion)

Este processo envolve o aquecimento do material lignocelulósico a temperaturas na faixa de 180 a 240°C e sua manutenção nesta temperatura por tempos de residência máximos de 20 min, seguindo-se de uma rápida descompressão do reator e transporte do material para um clicone. Esta descompressão provoca quebra bem mais acentuada na estrutura dos materiais lignocelulósicos, do que o simples cozimento com vapor, devido a rápida evaporação da água intracelular e o transporte para o clicone a velocidades elevadas. O material obtido quando examinado no microscópico, revela a extrusão da lignina da parede celular e formação de glóbulos na superfície exterior das células do material. A lignina isolada é facilmente solubilizada em soluções diluídas de hidróxido de sódio, promovendo assim, sua separação da celulose.

5.3. Processo Biotecnológico

Processo atualmente em fase de desenvolvimento experimental, envolvendo diversos grupos de pesquisadores. É considerado, um processo de grande potencialidade para reduzir a carga de poluição, gerada nas indústrias tradicionais de papel e celulose. Entretanto, ainda apresenta grandes limitações técnicas e econômicas que impedem a sua aplicação industrial, em futuro próximo. O processo é baseado na utilização de microorganismos (fungos e bactérias) capazes de produzir fenol-oxidases, enzimas envolvidas na degradação da lignina. Tais microorganismos podem promover uma deslignificação parcial dos materiais lignocelulósicos, com concomitante perda de outras frações em diferentes intensidades, dependendo do micro-organismo empregado.

Em geral, os micro-organismos (fungos) podem ser classificados em:

- ✓ Fungos de decomposição branca: Degradam a celulose, hemicelulose e lignina, em intensidades similares.
- ✓ Fungos de decomposição parda: Degradam fracamente a lignina e apresentam intensa degradação da celulose e hemicelulose.
- ✓ Fungos de decomposição branda: Degradam todos os componentes, com baixa velocidade.

Os desafios principais a serem vencidos, para utilização deste tipo de processo, são relacionados:

- ✓ Com o aumento de seletividade dos microorganismos para degradar preferencialmente e/ou exclusivamente a lignina (reduzindo, desta forma, as perdas das frações desejáveis).
- ✓ Com o aumento da atividade lignolítica, diminuindo os tempos extremamente longos de incubação.

Portanto, a produção de enzimas ligninases (que utilizam lignina como substrato) vem sendo apontada, como à solução mais viável, para tornar competitivo o processo biotecnológico. Por outro lado, cabe destacar, que o uso de enzimas no processo de branqueamento da celulose apresenta crescente interesse de diversas instituições de pesquisa em colaboração ou não com as indústrias de papel, podendo ser citadas, apenas como ilustração, os trabalhos de pesquisas em fase de desenvolvimento na EEL-USP e UNICAMP.

5.4. Processos Químicos

Utilizam agentes químicos específicos para cozinhar sob pressão, o material lignocelulósico. São os processos comercialmente utilizados na indústria de celulose e papel. Estes processos podem ser classificados, de acordo com o pH do tratamento químico ou com o tipo de substância empregada, conforme listado nas tabelas abaixo.

pH do tratamento químico.

Processo	pH
Ácido	1,0 - 3,0
Bissulfito	4,5
Neutro	6,0 - 8,0
Alcalino	11,0 - 14,0

Substâncias químicas utilizadas no tratamento

Processo	Substância Química
À Soda	Hidróxido de sódio
Sulfato, ou Kraft	Hidróxido de sódio + sulfeto de sódio
Sulfito	Sulfitos Alcalinos
Domílio	Cloro
Organosolv	Organosulfônicos

Atualmente no Brasil, cerca de 81% do processamento de madeira, é realizada pelo processo Kraft ou Sulfato, aproximadamente 12% pelo processo Soda e os restantes por outros processos.

É interessante destacar, que as empresas do setor da madeira são divididas em três categorias:

- ✓ Indústrias produtoras de celulose: Fabricantes exclusivos de celulose
- ✓ Indústrias integradas: Fabricantes de papel e celulose de fibras longas e fabricantes de papelão e celulose de fibras curtas.
- ✓ Indústrias produtoras de papel: Fabricantes exclusivos de papel

Tabela 4. Comparação dos processos de separação dos componentes dos materiais lignocelulósicos

Tipo de Processo	Descrição sucinta do processo	Observações
Mecânico	Utilizam apenas energia mecânica, não envolvendo emprego de reagentes químicos	Custo elevado
Físico	<p>a) Irradiação de raios gama</p> <p>b) Tratamento a vapor (tratamento térmico)</p> <p>c) Steam-explosion (aquecimento e rápida descompressão do material)</p>	<p>Ineficaz</p> <p>Ineficaz, podem provocar reações entre os produtos secundários oriundos da fração hemicelulósica e a complexa lignina-celulose.</p> <p>Efetivo, promove a separação integral dos três componentes poliméricos.</p>
Químico	Utiliza agentes químicos específicos para cozinhar sob pressão, o material. Os processos podem ser basicamente ácidos (sulfito) ou alcalinos (sulfato e soda)	Efetivo. Plenamente empregado na indústria de celulose e papel, tendo como desvantagem, a formação de resíduos altamente poluidores.
Biotecnológico	Utiliza a ação de micro-organismos selecionados capazes de promover a deslignificação dos materiais lignocelulósicos.	Parcialmente efetivo. Necessita de processos complementares de deslignificação, devido à baixa velocidade de degradação do material (períodos da ordem de 4 meses). Processo ainda em fase experimental (nível de bancada)

6. Preparo da Polpa de Celulose

Independente do processo adotado, as fases de preparação da polpa de celulose, são a seguir ilustradas na Figura 1.

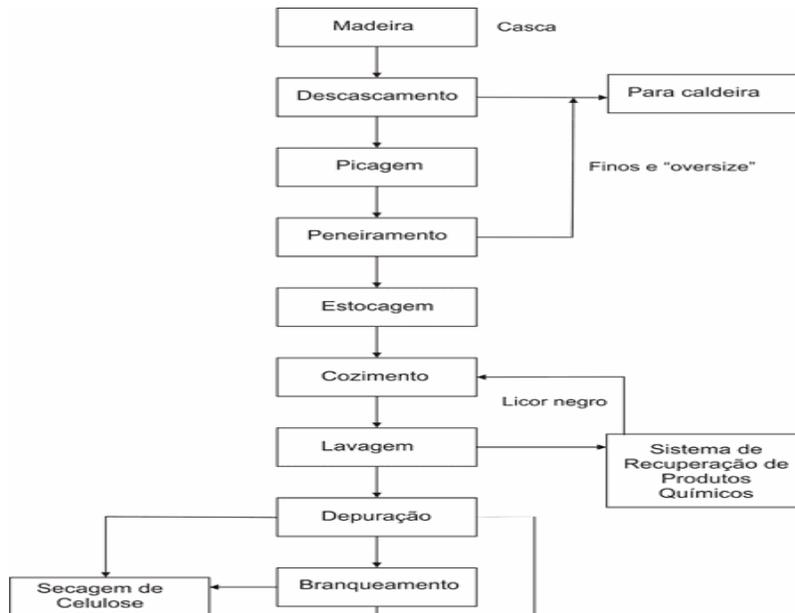


Figura 1- Fases de preparação da polpa de celulose

No Brasil, o processo Kraft é o mais utilizado em função das vantagens oferecidas, apesar das desvantagens apresentadas.

Vantagens e Desvantagens do processo Kraft:

Vantagens:

- ✓ ciclos mais curtos de cozimento, se comparado a outros métodos;
- ✓ recuperação economicamente viável dos reagentes;
- ✓ produção de pastas de alto rendimento;

Desvantagens:

- ✓ baixo rendimento de polpação;
- ✓ alto custo de branqueamento;
- ✓ investimento necessário para montagem das fábricas é relativamente alto;
- ✓ odor dos gases produzidos.

6.1 Descrição das etapas envolvidas no processo Kraft

O processo de produção da celulose é baseado na transformação da madeira em material fibroso (pasta, polpa ou celulose industrial), incluindo as seguintes etapas: **Descascamento; Picagem; Classificação; Cozimento; Depuração, Branqueamento e Recuperação do licor** (Figura 2).

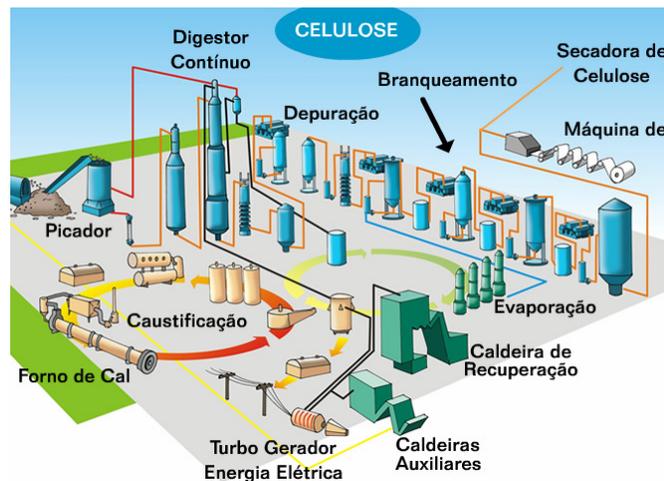


Figura 2. Ilustração do Processo Kraft

Descascamento

As cascas possuem um teor de fibras relativamente pequeno e afetam negativamente as propriedades físicas do produto, portanto, a etapa de descascamento, tem por finalidade:

- ✓ Reduzir a quantidade de reagentes no processamento de madeira
- ✓ Facilitar a etapa de lavagem e peneiração

Tipos de descascadores utilizados industrialmente:

- Descascador a tambor;
- Descascador de bolsa
- Descascador de anel;
- Descascador de corte
- Descascador hidráulico;
- Descascador de faca

O resíduo industrial, as cascas, constituem de 10 a 20% da madeira total processada, podendo ser utilizado, como combustível para geração de vapor necessário ao processo.

Picagem

O objetivo desta etapa é reduzir as toras à fragmentos, cujo tamanho facilite a penetração do licor de cozimento, utilizados nos processos químicos. Adicionalmente, os cavacos de madeira, constituem um material de fácil transporte (por correias ou pneumaticamente).

Variáveis da etapa de picagem, que afetam a qualidade dos cavacos:

- ✓ Direção e velocidade de alimentação do picador
- ✓ Ângulos de corte das facas
- ✓ Velocidade de corte
- ✓ Troca constante de facas

Equipamentos:

- ✓ Picadores de disco com múltiplas facas (mais utilizado)
- ✓ Picadores de tambor



Figura 3- Transporte dos cavacos

Classificação

Após a picagem, os cavacos são classificados com o objetivo de separar os cavacos com as dimensões padrões para o processamento (os aceites), dos cavacos superdimensionados, que retornam ao picador e dos finos, que podem ser processados separadamente, ou então queimados na caldeira.

Cozimento

Cozimento ou digestão da madeira se processa em vasos de pressão, conhecidos como cozedor ou digestor, podendo ser efetuado, em regime de batelada (descontínuo) ou contínuo.

No processo de cozimento descontínuo, o aquecimento é realizado de acordo, com um programa pré-determinado, no qual, a temperatura é elevada gradualmente, durante 50 a 90 min, até atingir um determinado valor (geralmente 170 °C), sendo mantido durante um certo período de tempo.

No processo contínuo, os cavacos e o licor são alimentados continuamente no digestor e atravessam zonas de temperaturas crescentes, até atingir a zona de cozimento, onde a temperatura é mantida constante. O período de tempo é determinado pelo tempo que os cavacos atravessam a zona, até serem descarregados continuamente do digestor.



Figura 3- Ilustração de um Digestor

Carregamento do digestor:

- ✓ Cavacos de madeira
- ✓ Produtos químicos

No processo Kraft, os produtos químicos utilizados são: licor branco e licor negro

- ✓ Licor Branco: Hidróxido de sódio + sulfeto de sódio + outros tipos de sais de sódio em pequenas quantidades.
- ✓ Licor Negro: Licor do cozimento anterior, contendo constituintes de madeiras dissolvidos, bem como reagentes não consumidos. Este licor é usado como diluente para assegurar uma boa circulação da carga, sem introduzir uma quantidade extra de água.

Variáveis da etapa de cozimento

Associadas a madeira

- ✓ Espécie
- ✓ Densidade
- ✓ Tempo de estocagem
- ✓ Dimensão do cavaco

Em função dessas variáveis, são estipuladas as condições do cozimento, em relação:

- ✓ Tempo de cozimento
- ✓ Temperatura de cozimento
- ✓ Sulfidez do licor
- ✓ Relação dos produtos químicos com a madeira
- ✓ Concentração do reagente de cozimento no licor

Controle do cozimento

O grau de cozimento é controlado por meio de amostragens do material e análise em laboratório, para estimativa da quantidade de lignina presente na polpa de celulose. Existem diversos procedimentos, para executar este tipo de determinação, entretanto, o número de permanganato (Número K), é o mais utilizado pelas indústrias.

Número de permanganato

A lignina em pastas não branqueadas é prontamente oxidada pelo permanganato de potássio (KMnO_4), enquanto a celulose é muito pouco atacada. O consumo, sob condições fixadas, de KMnO_4 , por uma pasta celulósica não branqueada, fornece uma boa estimativa do teor de lignina, ainda presente na pasta, e conseqüentemente, o grau de cozimento efetuado e da quantidade de alvejante necessário, no processo de branqueamento. O número K, é portanto, um número de referência utilizado na Indústria para verificar o grau de deslignificação da matéria prima. O número K consiste no número de mL da solução de permanganato de potássio (0,1 N), consumida por 1 grama de pasta celulósica absolutamente seca.

Variação do número K

O número K, geralmente varia na faixa entre 0 - 40. Indicando, por exemplo:

- ✓ O valor de 35, para pasta celulósica que não sofrerá branqueamento (papel Kraft)
- ✓ O valor de 20, para pasta celulósica, que será submetida a etapa de branqueamento.

Depuração

A massa cozida é transferida para o sistema de depuração, que por processo mecânico, separa os materiais estranhos às fibras (nos de madeira, pequenos palitos). O material de aceite é transferido para os filtros lavadores, que tem por finalidades lavar a massa, separando todos os solúveis das fibras de celulose. A celulose é então encaminhada para o branqueamento ou então, para fabricação de papel Kraft. O filtrado recebe o nome de licor negro e é transferido para o sistema de recuperação.

Composição básica do licor negro: 16% de sólidos; 37,4 g/L de Na_2CO_3 + NaOH; 7,4 g/L de Na_2S ; 1,6 g/L de Na_2SO_4 e 63,5 de NaOH (total)

Recuperação do Licor Preto

É considerada a unidade mais importante na fabricação de celulose, estando diretamente relacionada com a viabilidade econômica de todo o processo. Basicamente processo de recuperação do licor preto consiste na queima do Licor Preto previamente concentrado. No aquecimento a matéria química gera calor e os reagentes químicos fundem-se, sendo em seguida recuperados. A seqüência de equações ilustra o desenvolvimento desta etapa no processo Kraft.

O licor preto fraco vem do cozimento com 14% de sólidos e entrará por um sistema de evaporadores de múltiplos efeitos. Na saída dos evaporadores o licor estará a uma concentração de 80% de sólidos e passará a ser chamado de licor preto forte, este é mandado para a caldeira de recuperação para ser usado como combustível pois é muito rico em material orgânico. Após a queima sobra apenas a parte inorgânica que será enviada para o processo de

caustificação, onde ocorre a calcinação e é recuperada a soda cáustica (fluxograma completo do processo Kraft, incluindo a etapa de recuperação do licor).

Madeira = Celulose + Lignina

Madeira + Licor Branco (NaOH + Na₂S) = Celulose + Licor Preto Fraco

Licor Preto Fraco + Evaporação = Licor Preto Forte

Licor Preto Forte + Sulfato de Sódio + Queima = Fundido + Calor

Fundido + Água = Licor Verde

Licor Verde + Cal + Água = Licor Branco + Lodo de Cal

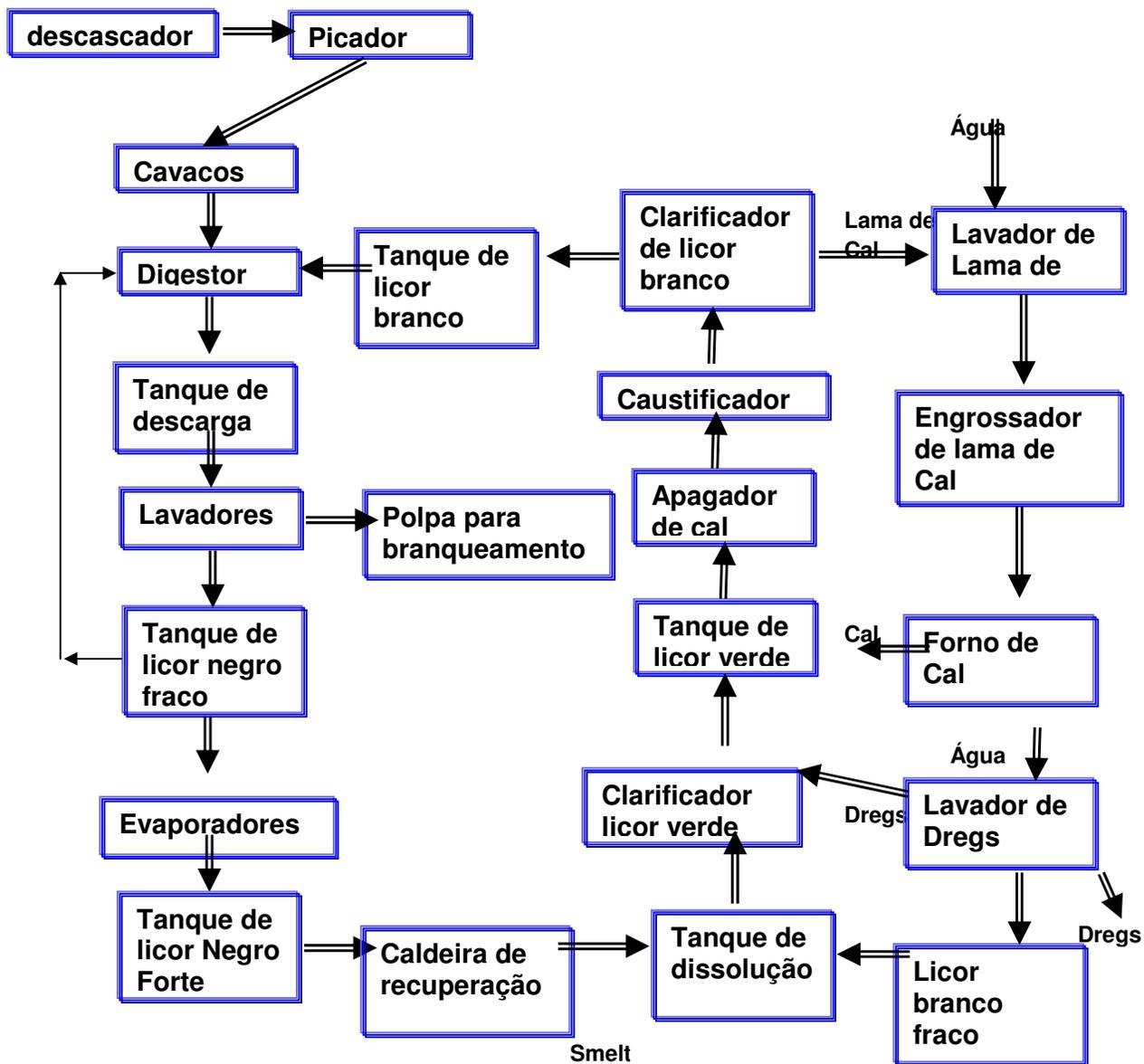
(Na₂S + NaCO₃) + (CaO + H₂O) = (NaOH + Na₂S) + CaCO₃

Lodo de Cal + Calor = Cal + Gás Carbônico

CaCO₃ CaO + CO₂



Figura 4- Evaporadores



Smelt
Fluxograma do processo Kraft.

Recuperação do Licor

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados esquemas que demonstram a natureza cíclica da etapa de recuperação do processo Kraft. O processo de recuperação dos reagentes químicos divide-se em três etapas:

Evaporação do Licor Preto

Queima do Licor Preto na Caldeira de Recuperação Caustificação

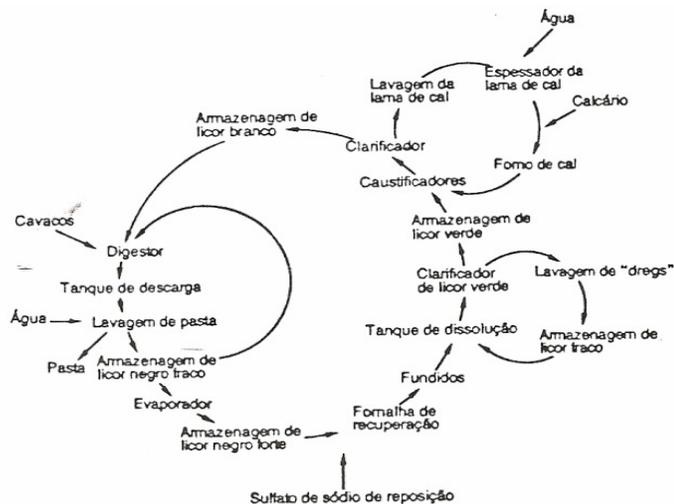


Figura 5. Diagrama de natureza cíclica da etapa de recuperação do licor preto

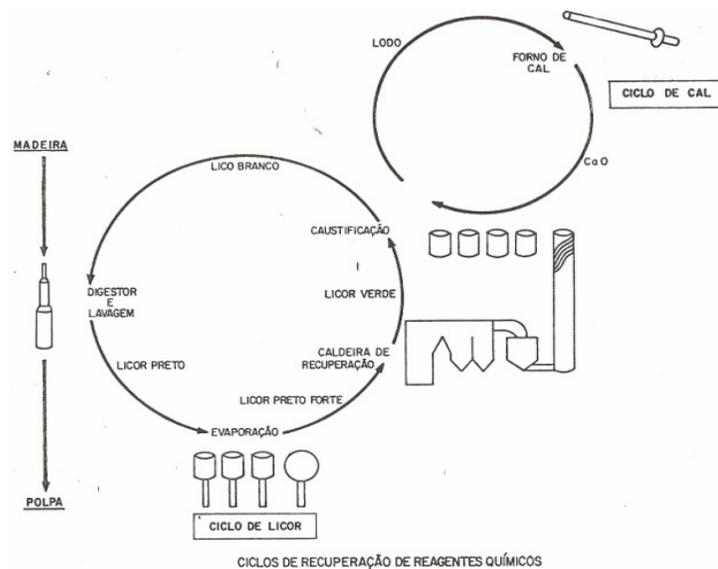


Figura 6. Ciclos de recuperação de reagentes químicos

Evaporação do Licor Preto

O licor preto oriundo dos filtros lavadores de celulose, contendo aproximadamente 16% de sólidos é gradativamente concentrado num sistema de Evaporação de Múltiplo Efeito constituído de seis efeitos e dois concentradores. Nos evaporadores atinge uma concentração de até 40% em sólidos e nos concentradores, o teor de sólidos alcança valores da ordem de 60% (Figura 7).

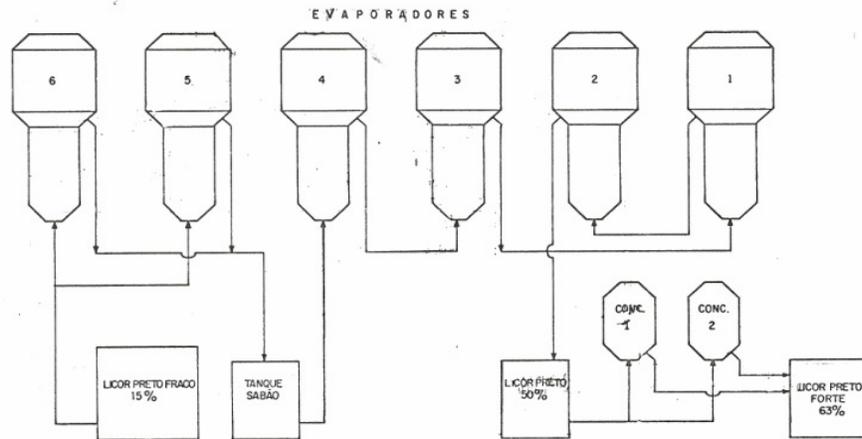


Figura 7. Sistema de Evaporação

Queima do Licor Preto

Esta operação é conduzida num complexo conjunto de instalações denominado Caldeira de Recuperação (Figura 8).

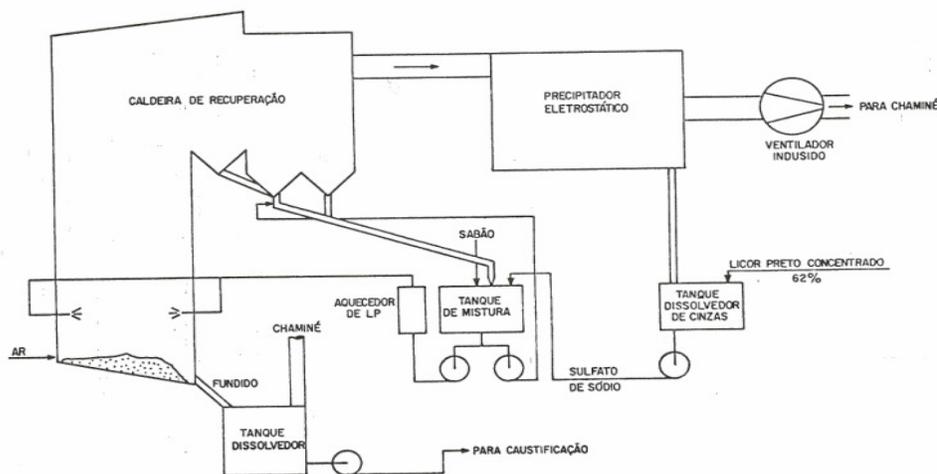


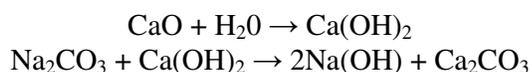
Figura 8. Caldeira de Recuperação

O licor preto concentrado, previamente aquecido a 115° C e misturado com as cinzas dos precipitadores, é bombeado para o interior da caldeira, onde inicia a sua queima. Na queima da matéria orgânica (lignina principalmente) é gerado calor e consequentemente, o vapor é usado no processo para fins diversos. A temperatura nesta fase atinge 1100 °C.

A matéria orgânica (reagentes químicos) funde sob o efeito do calor e o fundido formado é recolhido pelo fundo da caldeira, sendo em seguida encaminhado para o tanque de derretimento (smelt). Da solubilização do fundido, resulta o licor verde, que toma esta cor devido aos sais ferrosos formados. Este licor é rico em carbonato de sódio e sulfeto de sódio.

Caustificação e Forno de Cal

O licor verde é bombeado para os caustificadores, ocorrendo a transformação de um produto alcalino fraco, que é o carbonato de sódio em um produto alcalino forte que é o hidróxido de sódio. As reações químicas que caracterizam esta transformação são as seguintes:



O sulfeto de sódio que também compõe o licor verde, não participa da reação permanecendo estável. Na prática, a operação ocorre, misturando-se num tanque o licor verde com o cal. Em seguida a mistura é enviada para outro tanque, onde o carbonato de cálcio sedimenta no fundo com o lodo de cal; o líquido sobrenadante transforma-se novamente em licor branco, sendo usado novamente no cozimento (Figura 9)

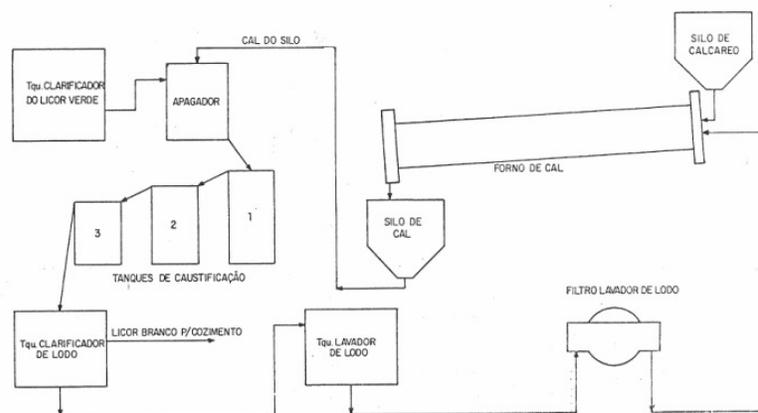
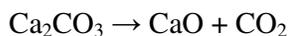


Figura 10. Sistema de Caustificação e Forno e Cal

O lodo de cal é também recuperado. A lama sedimentada é recolhida e transferida para os filtros lavadores e o material sólido recolhido é transportado para o forno de cal, onde é processado a recuperação do óxido de cálcio, que é utilizado novamente na recuperação do licor verde.



7. Branqueamento

É a purificação da celulose, pois dependendo do grau de cozimento efetuado a pasta pode conter até 5% de lignina. O teor de lignina presente é responsável pela tonalidade da polpa, que pode variar do marrom ao cinza. A remoção da lignina é necessária não só para se obter uma celulose pura, mas também para dar um aspecto de alvura elevado, característica fundamental para proporcionar alta qualidade ao produto final.

Branquear a celulose é levar a fibra ao seu estado natural de alvura que é branco. Em função do grau de alvura desejado, a eliminação da lignina se faz em vários estágios, tanto por razões técnicas como econômicas. Um maior grau de alvura com menor degradação da fibra, pode ser alcançado, ao se aplicar quantidades menores de reagentes de branqueamento em etapas sucessivas, com lavagens intermediárias. Os principais agentes de branqueamento e a simbologia das etapas de branqueamento são descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Simbologia das etapas de branqueamento

ESTÁGIOS	CÓDIGO	PRODUTO QUÍMICO
Cloração	C	Cloro gasoso
Extração alcalina	E	Soda cáustica
Hipocloração	H	Hipoclorito de Na ou Ca
Dióxido de cloro	D	Dióxido de cloro
Peróxido	P	Peróxido de hidrogênio
Oxigênio	O	Oxigênio (O ₂)
Ozônio	Z	Ozônio (O ₃)
Extração oxidativa	E _O	Soda cáustica e Oxigênio (O ₂)
Extração alcalina com peróxido	E _P	Soda cáustica e peróxido de hidrogênio

Desta forma, o branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico, que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica. Algumas propriedades relacionadas com este processo são: alvura, limpeza e pureza química. Os parâmetros usuais que medem a eficiência do branqueamento são as propriedades ópticas da pasta (alvura, brancura, opacidade e estabilidade de alvura), relacionadas com a absorção ou reflexão da luz.

As seqüências de branqueamento variam em função da disponibilidade de produtos alvejantes e do grau de alvura desejado, podendo variar de simples seqüências como a convencional CEH até seqüências mais complexas como CEHDED.

Variações de combinações de branqueamento

3 Estágios CEH, significa:

- 1 estágio de cloração
- 1 estágio de extração alcalina
- 1 estágio de hipoclorito

- 4 Estágios CEDD, significa:
- 1 estágio de cloração
 - 1 estágio de extração alcalina
 - 1 estágio de dióxido de cloro
 - 1 estágio de dióxido de cloro

Mecanismos do branqueamento

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;
- ✓ desorção do reagente excedente da fibra.
- ✓ difusão de produtos de reação para fora da fibra.

A seqüência de branqueamento compreende uma série de estágios em diversos reagentes são aplicados. O sucesso de cada operação de branqueamento depende do controle de variáveis interdependentes, que devem ser otimizados para cada estágio.

O fluxograma simplificado mostrado na Figura 11 apresenta as principais operações envolvidas na seqüência D/CEDED, ou seja:

- 1º estágio, utilizando dióxido de cloro e cloro gasoso
- 2º estágio, utilizando NaOH
- 3º estágio, utilizando dióxido de cloro
- 4º estágio, utilizando NaOH
- 5º estágio, utilizando dióxido de cloro

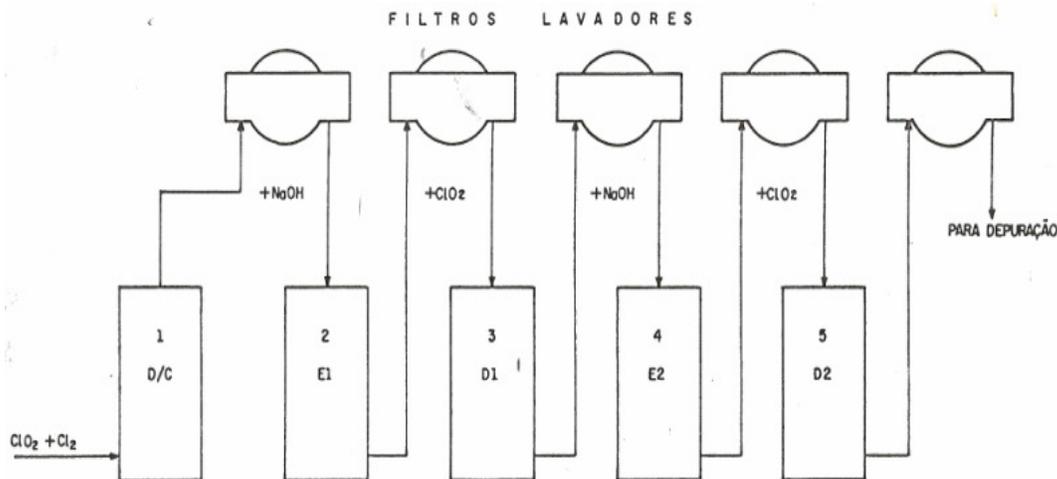


Figura 11. Sistema de Branqueamento de 5 estágios

Cada estágio de branqueamento é conduzido em torres apropriadas, seguido de uma operação de lavagem. O monitoramento do número Kappa durante os diversos estágios de branqueamento revela uma pasta de celulose contendo teores decrescentes de lignina, conseqüentemente, pasta de celulose cada vez mais purificada.

Descrição da Sequência CEHD

Cloração

É geralmente o 1º estágio das sequências de branqueamento, sendo sua função principal a deslignificação das pastas celulósicas e não a redução da cor. O cloro reage rapidamente com a lignina formando a clorolignina, uma substância colorida, parcialmente solúvel em água e facilmente removida por extração com álcali.

O amplo emprego do cloro como reagente de branqueamento é devido seu baixo custo em relação a outras substâncias de ação similar, tais como dióxido de cloro.

Extração Alcalina

Visa remover os componentes coloridos da pasta celulósica, solubilizando-os em álcali após tratamento oxidante. Neste estágio, consegue-se uma substancial remoção da lignina clorada e oxidada e, como conseqüência o grau de alvura atingido nos estágios subseqüentes é mais estável, havendo menor consumo de reagentes.

Hipoclorito de Sódio

É usado em estágios intermediários ou finais das sequências de branqueamento. É nesse estágio onde efetivamente é iniciado o alvejamento das fibras, isto é, os compostos celulósicos são modificados e não extraídos.

Dióxido de Cloro

Este composto é empregado na maioria das indústrias, como o último estágio de alvejamento e permite obter celulose com elevados graus de alvuras. A ampla aceitação deste agente deve-se a sua propriedade de oxidar a lignina, preservando a celulose.

Depuração da Polpa Branqueada

Concluída a operação de branqueamento a polpa sofre mais um processo de depuração, inicialmente a polpa é depurada em peneiras centrífugas de dois estágios e, em seguida, multi limpadores de quatro estágios. Terminada a depuração, a polpa branqueada é concentrada e estocada na Torre de Alta Consistência.

7.1. Tendências Atuais do Estágio de Branqueamento

É importante mencionar que até pouco tempo o cloro era o agente alvejante mais empregado industrialmente. Bom oxidante o cloro gasoso era introduzido diretamente nos vasos, conferindo elevados índices de alvura do material.

Entretanto o aumento das pressões ambientais tem ocasionado uma redução do consumo do cloro como agente de branqueamento e o aumento do consumo de outros alvejantes, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Demanda Mundial de Agentes de Branqueamento (mil ton)

Produtos	1988	1993
Cloro	3600	2600
Oxigênio	350	850
Peróxido de hidrogênio	250	450
Clorato de sódio	1300	2200

O problema das sequências com alto índice de cloro é a quantidade de compostos organoclorados liberados para o meio ambiente. Esses compostos são agrupados pela sigla AOX (Adsorbable Organic Halogen-Agrupados compostos halogenados não hidrofóbicos mais solúveis em H₂O do que em solventes orgânicos e que tem a tendência de serem adsorvidos em substâncias sólidas).

Para se ter uma idéia da quantidade de organoclorados liberados durante a etapa de branqueamento, sabe-se que, por exemplo, numa sequência CEHH ocorre liberação de 3 a 5 Kg de AOX por tonelada de polpa processada. Desta forma, para a obtenção de 50 milhões de toneladas de pasta de celulose são liberados 250 mil toneladas de cloro ligados organicamente, perfazendo mais de 200 compostos identificados, até o momento.

Na escala das pressões ambientais, primeiro houve eliminação do cloro livre ou elementar, sendo adotado sequências (ECF) e depois a exigência da eliminação total do cloro (TCF).

- ✓ ECF: Elemental Chlorine Free (isento de cloro gasoso)
- ✓ TCF: Totally Chlorine Free (totalmente isento de agentes de cloro, baseados principalmente no uso de O₂, O₃, H₂O₂).

A redução de consumo do cloro como agente alvejante, observada nos últimos cinco anos, tende continuar, na medida, que outras soluções vem sendo consideradas, como por exemplo, o uso de enzimas que degradam a lignina, como as ligninases e xilanases. O emprego dessas enzimas tem apresentado resultados bastante promissores, incentivando de maneira crescente as pesquisas na área do biobranqueamento, em diversas instituições brasileiras, como por exemplo, UNICAMP e EEL-USP. Os dados listados na Tabela 7 foram compilados de um trabalho em fase de desenvolvimento pela UNICAMP.

Tabela 7. Ação das enzimas no branqueamento de polpas de celulose. Comparação com outros agentes alvejantes.

Tratamento	Número Kappa
Não tratada (controle)	14,1
Xilanase	12,6
Extração alcalina	11,0
Xilanase + Extração alcalina	10,0
Ligninase + Peróxido de hidrogênio	13,8
Xilanase + Ligninase + Peróxido de hidrogênio	11,9
Ligninase + Peróxido de hidrogênio + Extração alcalina	10,9
Xilanase + Ligninase + Peróxido de hidrogênio + Extração alcalina	9,4

8. Indústria de Celulose e Papel

Características da Celulose e Aplicações

As propriedades do papel e da celulose dependem do processo industrial utilizado e segundo a classificação adotada pela Indústria de Papel Simão, existem três tipos diferentes de celulose para produção de papel, com características e usos diversos, conforme listado na Tabela 8.

Tabela 8. Classificação e usos dos tipos de celulose utilizados na manufatura do papel

Tipos	Características	Usos
Pasta mecânica	Resistência física reduzida Baixo custo Boa capacidade de impressão Alta opacidade	Papel de jornal, catálogos, revistas, papéis de parede, papéis absorventes, papelão.
Celulose semi-química	Características bem variáveis de processo para processo	Papelão corrugado, papel de jornal, papel de impressão, escrita e desenho
Celulose sulfato/ Kraft	Escura Opaca Bastante resistente	Não branqueada: papéis, papelões e cartões para embalagens e revestimentos Branqueada: Papéis de primeira para embalagens, impressão (livros, mapas etc.)

8. 1. Fabricação do papel

PAPEL = FIBRAS + ADITIVOS

ADITIVOS

Propriedades conferidas pelos aditivos

- ✓ Colagem
- ✓ Cor
- ✓ Impermeabilização a vapor d'água
- ✓ Impermeabilização a odores
- ✓ Resistência à umidade
- ✓ Resistência mecânica
- ✓ Opacidade
- ✓ Transparência
- ✓ Brilho
- ✓ Alvura

Tipos de aditivos

Carga mineral: Caulim, talco e dióxido de titânio, têm efeitos positivos no melhoramento da:

- ✓ Opacidade
- ✓ Alvura
- ✓ Lisura
- ✓ Maciez

Cola: Breu saponificado, apresenta os efeitos:

- ✓ Aumenta a retenção de fibras e cargas
- ✓ Previne o espalhamento de tintas
- ✓ Resistência à penetração de umidade

Sulfato de alumínio

É adicionado após a cola, para precipitar a cola sobre a fibra

Amido (milho ou mandioca)

É adicionado na massa normalmente cozida, tendo como efeitos:

- ✓ Aumentar a retenção de finos
- ✓ Melhorar a união entre as fibras

Corantes

- ✓ Melhoram a alvura
- ✓ Tingem o papel

Aditivos diversos: Conservantes, auxiliares de retenção, antiespumantes, plastificantes.

EQUIPAMENTOS

DESAGREGADOR

Um tipo de liquidificador gigante, para desintegração do carregamento inicial do material fibroso, com soda caustica. O volume útil varia entre 6 a 18 m³, sendo equipado com motor de até 250 Hp.

SEPARADOR CENTRÍFUGO

Tem a finalidade de separar as partículas pesadas

DESPASTILHADOR

Um tipo de pré-refinador, que tem o objetivo de complementar o trabalho do desagregador, desmanchando os pequenos grumos de fibras

REFINADOR

Equipamento utilizado para hidratar a fibra, cortar e desfibrilar o material em processamento, facilitando o posterior entrelaçamento entre as fibras

TANQUE DA SEÇÃO DE FORMAÇÃO (MESA PLANA)

Um tanque onde o material desfibrado recebe a adição da cola

CAIXA DE NÍVEL

Dosador da quantidade de massa ideal para a formação de papel, onde também, são adicionados os outros aditivos, como por exemplo, o sulfato de alumínio.

SEPARADOR CENTRÍFUGO

Equipamento utilizado para eliminar as impurezas leves do processo, como pequenos grãos de areia.

DEPURADOR VERTICAL

SEÇÃO DE FORMAÇÃO (MESA PLANA)

Na mesa plana ocorre a formação do papel, pelo aumento da consistência do material obtido após passagem no depurador vertical, da ordem de 0,3 a 1,5 % para uma consistência de 18 a 22 de sólidos, como decorrência do desaguamento e ocorrência de ligações químicas.

CARREGAMENTO INICIAL DO DESAGREGADOR

Material fibroso (celulose, pasta mecânica, aparas)

Água de diluição

Soda Caustica, até pH entre 8 a 10

A mistura é formulada, de acordo, com o tipo de papel a ser fabricado

DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O carregamento é desintegrado, por aproximadamente 20 min e em seguida é descarregado para o tanque pulmão, tendo a massa neste estágio, uma consistência de 6 a 7% de material fibroso.

Este material é bombeado para o separador centrífugo, onde as partículas pesadas, como, pedras, grampos, arruelas, são separadas.

Do separador, o material dentro das especificações é transferido para o pré-refinador, desmanchando, neste estágio, os pequenos grumos de fibras ainda existentes. Em seguida, é realizada a transferência do material pré-refinado, para o refinador.

O material refinado é transferido para um outro tanque (tanque da mesa plana), onde é adicionada a cola (breu saponificado)

Do tanque, a massa é bombeada para uma caixa de nível, onde é adicionado o sulfato de alumínio para precipitar a cola de breu, fazendo com que a mesma venha aderir na fibra, conferindo uma maior resistência à folha de papel que será formada. Também, nessa caixa de nível, outros aditivos podem ser adicionados.

Da caixa de nível, a massa é dosada na bomba de diluição, que está succionando água no processo. Nesta fase, a consistência é reduzida para 1 a 2%.

A massa diluída é bombeada para outro separador, para retirada das partículas leves.

O material de aceite é injetado na sucção da bomba de mistura, que também está succionando água do processo, reduzindo a consistência da massa para 0,3 a 1,5 %.

A massa passa, finalmente por um depurador vertical, separando as impurezas remanescentes, sendo o material enviado a caixa de entrada da mesa plana.

O material rejeitado no depurador, após passar por uma peneira vibratória é retornado ao tanque da mesa plana, para reprocessamento.

Toda a água do processo é recirculada através da bomba de diluição e da bomba de mistura. O excedente é devolvido ao desagregador.

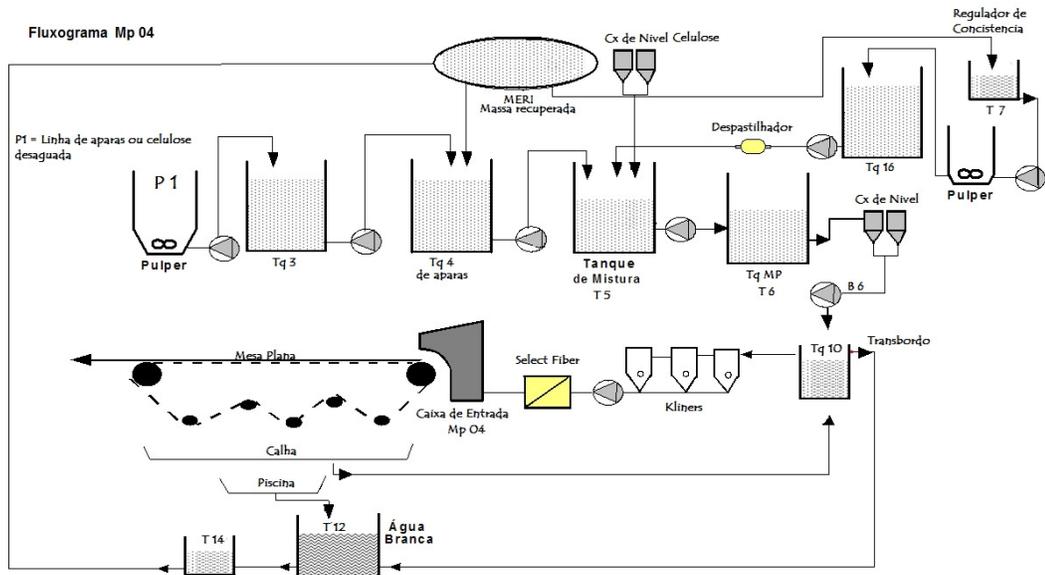
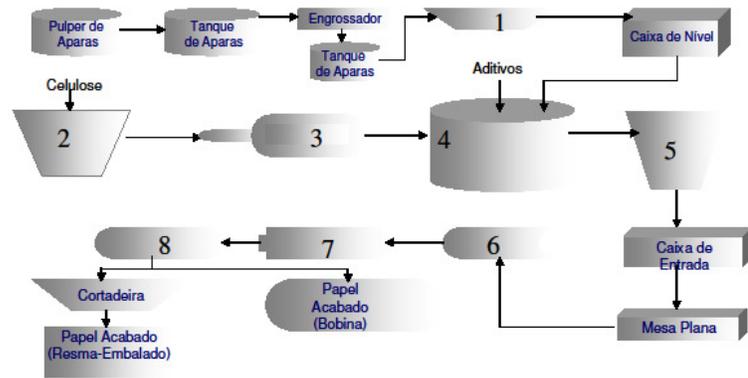
8.2 Máquina de Papel

As máquinas de papel são constituídas por várias seções independentes, cada seção com sua característica própria e com funções definidas.

- ✓ Seção de Formação
- ✓ Seção de Prensagem
- ✓ Seção de Secagem
- ✓ Seção de Enrolamento ou Corte
- ✓ Seção de Acionamento
- ✓ Seção de Poços e Fundações
- ✓ Seção de Tratamentos de Superfície e Aplicações

Das seções que constituem uma máquina para fabricação de papel, infere-se sua função no processo produtivo: retirar a água na qual encontram-se os componentes do papel (fibras, minerais, colas, aditivos) de forma a produzir uma folha de largura determinada, comprimento indefinido, espessura especificados com aplicação eventual de tratamentos superficiais seja por alisamento, seja por deposição de tintas, amidos, etc.

A retirada da água que é usada como veículo para os componentes do produto é efetuada progressivamente, inicialmente por gravidade, em seguida por sucção e prensagem e finalmente por evaporação, respectivamente nas seções de formação, prensas e baterias de secagem.



9. Reciclagem de Papel

Efeitos Positivos da Reciclagem de Papel

Segundo dados levantados pelo Green Peace, a reciclagem de papel tem efeitos positivos, não só, em termos, da redução da poluição provocada pelas indústrias de papel e celulose, como também, pode ocasionar, um aumento na economia do processo, como descrito abaixo:

- ✓ Redução de 74% da poluição do ar
- ✓ Redução de 35% da poluição da água
- ✓ Redução dos gastos operacionais em 64%

Esses dados foram confirmados pelo IPT, onde ficou demonstrado que a reciclagem pode reduzir o consumo de energia do processo em aproximadamente 50 %. Segundo esta mesma fonte, reciclar 500 mil toneladas de papel equivale a uma economia de 40 mil toneladas de petróleo.

No Brasil, a produção de papel reciclado é da ordem de 30,3% do total produzido, dos quais:

80% é destinado para papel de embalagem

18 % para fins sanitários

2% para papel de impressão

Estes dados são bem inferiores, quando comparados com outros países, mais preocupados com a questão do meio ambiente, como por exemplo, Canadá, Alemanha, Reino Unido, e de países que não possuem disponibilidade de matéria prima, como Taiwan e Coréia do Sul, conforme pode ser melhor observado na tabela abaixo, que relaciona a produção total de papel e porcentagem de papel reciclado de diversos países.

Produtores de papel/ reciclagem

País	Produção em 1000 ton	Índice (em %)
Japão	29.068	52,6
Canadá	16.571	52,6
China	14.787	32,4
Alemanha	12.762	50,3
França	7.322	45,9
Reino Unido	4.951	59,6
Coréia do Sul	4.951	73,3
Brasil	4.888	30,3
Taiwan	3.746	95,6

Fluxograma da Reciclagem de papel

