



**EEL-USP**  
Escola de Engenharia de Lorena

Universidade de São Paulo – USP  
Escola de Engenharia de Lorena – EEL  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química –  
PPGEQ

## **Disciplina: Processos Químicos Industriais II**

**Tópico: Indústria de Papel e Celulose: branqueamento da polpa celulósica**

**Professora: Dra. Heizir Ferreira de Castro**

**Aluno: Daniel Grabauskas**

**Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - 2013**

# Branqueamento

- ✓ **“Massa marrom”**: termo utilizado industrialmente para a polpa escura retirada do digestor, após lavagem e depuração, impregnada de lignina em um teor de até 5%.
- ✓ **Branqueamento**: remoção de lignina residual e seus derivados para obtenção de um maior grau de alvura e qualidade final da polpa, levando as fibras celulósicas à coloração branca original.

# Branqueamento

- Sequência de tratamentos físico-químicos da polpa celulósica, direcionados à otimização de propriedades ópticas como alvura, estabilidade de alvura, opacidade, entre outros.
- Age sobre compostos coloridos, que contêm grupos cromóforos, responsáveis pela absorção de luz. Em sua maioria, esses compostos possuem ligações insaturadas.

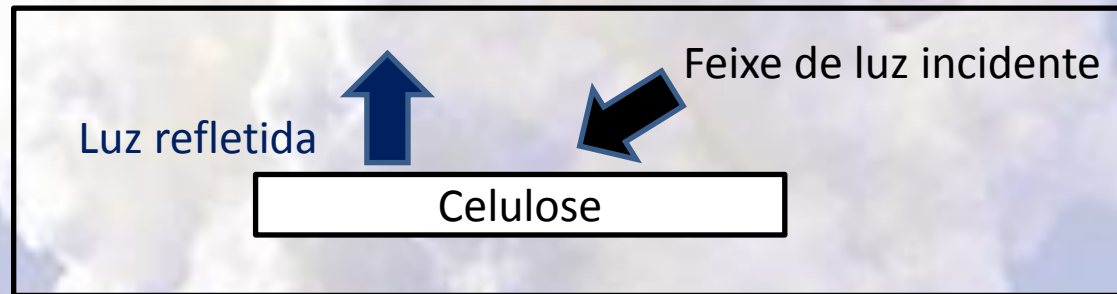
# Indicadores do branqueamento

- ✓ **Número Kappa:** obtido pela retrotitulação, em meio ácido, do volume restante do excesso de uma solução de permanganato de potássio 0,1 N para deslignificação de 1 g de pasta de celulose.
- É diretamente proporcional à intensidade do branqueamento pelo qual a polpa retirada do digestor passará.
- Após a digestão do Processo Kraft: Número Kappa  $\approx$  20



# Indicadores do branqueamento

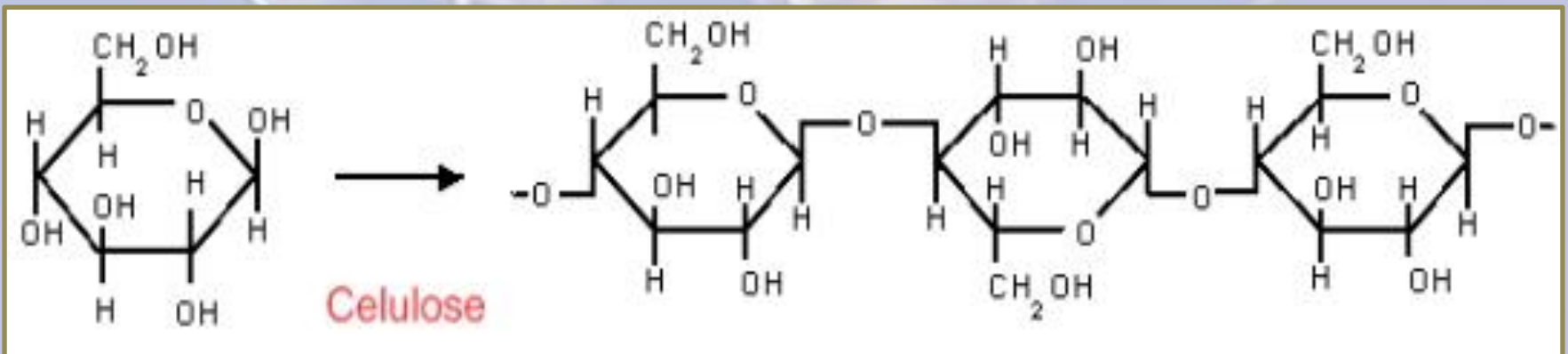
- ✓ **Alvura (%)**: porcentagem de luz refletida em uma superfície de celulose ao incidir um feixe de luz ( $\lambda = 457 \text{ nm}$ )



- **Faixa de alvura requerida em alguns produtos de celulose:**
  - Embalagens: 25% - 30%
  - Jornal: 60% - 70%
  - Papel para impressão/cópia: 80% - 90%

# Indicadores do branqueamento

- ✓ **Viscosidade:** relacionada com comprimento das cadeias de celulose existentes na polpa e seu grau de polimerização, é um indicador de degradação da fibra durante as etapas de branqueamento.
- Viscosidade intrínseca determinada pela equação de Mark-Houwink para viscosimetria capilar, a partir da massa molar viscosimétrica média.



# Agentes redutores e oxidantes de branqueamento

- ✓ **Agentes redutores:** Reduzem grupos cromóforos da lignina, sem degradar a polpa, modificando apenas o aspecto visual. Possuem custos elevados e a estabilidade da alvura é comprometida pela oxidação da polpa com oxigênio atmosférico;
- ✓ **Agentes oxidantes:** Oxidam grupos cromóforos presentes na lignina, porém degradam a celulose, ocasionando perdas de qualidade da polpa. Entretanto, a maior estabilidade da alvura proporcionada, combinada com custos menores destes agentes, torna-os preferenciais na indústria.

# Exemplos de agentes redutores e oxidantes de branqueamento

Agentes Redutores	Agentes Oxidantes
Bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ )	Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
	Cloro ( $\text{Cl}_2$ )
Ditionitos de zinco e sódio ( $\text{ZnS}_2\text{O}_4$ e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) – (antes conhecidos por hidrossulfitos)	Dióxido de Cloro ( $\text{ClO}_2$ )
	Hipoclorito de Sódio ( $\text{NaClO}$ )
Borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) – (também conhecido por tetrahidroborato de sódio)	Oxigênio ( $\text{O}_2$ )
	Ozônio ( $\text{O}_3$ )



# Exemplos de agentes redutores e oxidantes de branqueamento

Agentes Redutores	Agentes Oxidantes
Bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ )	Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
	Cloro ( $\text{Cl}_2$ )
Ditionitos de zinco e sódio ( $\text{ZnS}_2\text{O}_4$ e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) – (antes conhecidos por hidrossulfitos)	Dióxido de Cloro ( $\text{ClO}_2$ )
	Hipoclorito de Sódio ( $\text{NaClO}$ )
Borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) – (também conhecido por tetrahidroborato de sódio)	Oxigênio ( $\text{O}_2$ )
	Ozônio ( $\text{O}_3$ )

# Estágios do branqueamento

- ✓ O branqueamento é processado a partir de uma combinação de diversos reagentes em estágios sucessivos, incluindo a alternância de estágios de oxidação e estágios de lavagens alcalinas ou simples.
- ✓ A utilização de estágios favorece a obtenção de alvura com estabilidade e manutenção das características físico-mecânicas da polpa, diminuindo custos de equipamentos e reagentes.
- ✓ Os reagentes utilizados nas etapas de branqueamento são representados por símbolos (geralmente, a letra inicial do reagente empregado).

# Estágios do branqueamento

Agente oxidante no estágio	Sigla
Cloro	C
Dióxido de cloro	D
Extração alcalina (NaOH)	E
Extração alcalina com oxigênio (NaOH + O <sub>2</sub> )	Eo
Extração alcalina com peróxido (NaOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Ep
Peróxido de hidrogênio	P
Hipoclorito de sódio	H
Oxigênio	O
Ozônio	Z

# Sequência de branqueamento

- ✓ Siglas, como **ZPO**, informam a sequência combinada do uso de reagentes (no exemplo: ozônio – peróxido de hidrogênio – oxigênio), sempre considerando uma lavagem da polpa entre os estágios. A presença de uma barra entre dois estágios de uma sigla indica que a polpa não é lavada entre ambos (exemplo: **C/DEDED**).

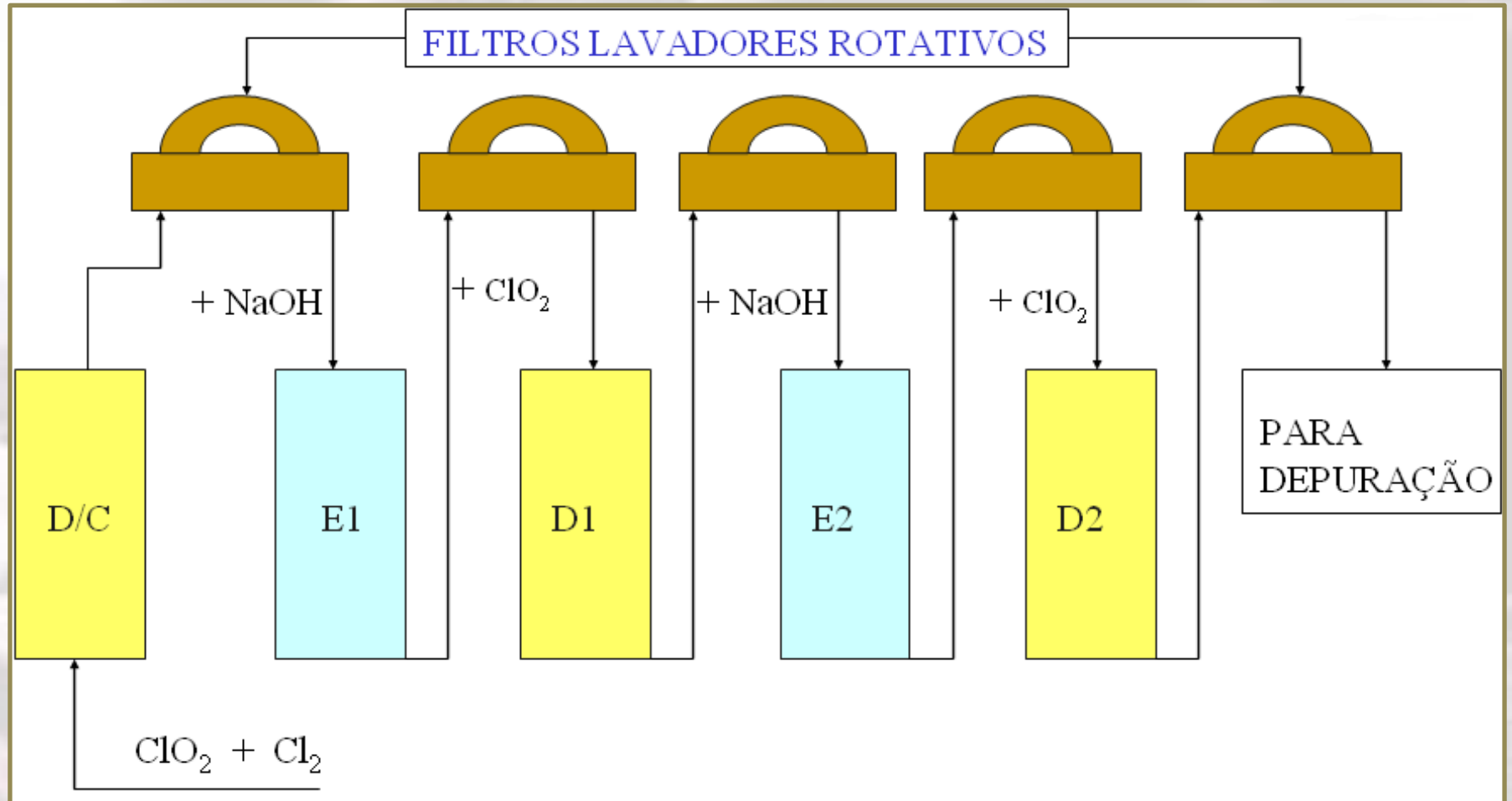
---

<b>Alvura</b>	<b>Sequência</b>
Até 75%	<b>CEH</b>
De 75% a 80%	<b>CEHH; CED</b>
De 80% a 85%	<b>CHEH; CEHEH; CED; EHD</b>
De 85% a 90%	<b>OC/DE<sub>o</sub>PD; CEDED; CEHDP; ODE<sub>o</sub>D</b>
Acima de 90%	<b>CEHEDP ; CEDED; C/DEDED; OC/DE<sub>o</sub>DD</b>

---



# Sequência de branqueamento (esquema)



# Etapas do branqueamento

- ✓ **Cloro (C):** A aplicação de cloro elementar ( $\text{Cl}_2$ ) constituía o primeiro estágio das sequências de branqueamento. Apesar de ser pouco custoso, seu consumo é cada vez menos incentivado na indústria por ser altamente poluente.
- ✓ **Dióxido de cloro (D):** Com maior especificidade para lignina, era utilizado como último estágio de branqueamento, em pequenas concentrações, por seu custo elevado. Hoje, é o maior substituto do cloro elementar, compensando gastos no tratamento de efluentes.
- ✓ **Hipoclorito (H):** Degrada a celulose em pH neutro, é aplicada sob condições alcalinas em etapas intermediárias ou finais de sequências de branqueamento.
- ✓ **Ozônio (Z):** Eficaz agente de branqueamento, possui alto custo e degrada severamente a celulose se aplicado em grandes quantidades.

# Etapas do branqueamento

- ✓ **Extração alcalina (E):** Após um estágio oxidante, forma o ligninato de sódio, solúvel em meio básico, posteriormente removido da polpa parcialmente branqueada através de filtração rotativa a vácuo. Diminui a quantidade de estágios e consumo de outros reagentes, conservando fisicamente a polpa. A eficiência é aumentada com a adição de concentrações menores de oxigênio, hipoclorito ou peróxido de hidrogênio.
- ✓ **Oxigênio (O):** Remove a lignina da polpa sob pressão, sendo menos agressivo ao meio ambiente e o agente oxidante mais barato. Entretanto, é o menos específico para a remoção da lignina e diminui consideravelmente a viscosidade da celulose.
- ✓ **Peróxido de hidrogênio (P):** Utilizado principalmente no último estágio, é altamente reativo com a lignina e com a celulose. Para minimizar esse problema, usa-se hidróxido ou sais de magnésio para estabilizar o peróxido, protegendo as fibras.

# Depuração pós-branqueamento e consumo médio de agentes oxidantes

- ✓ A depuração elimina as impurezas da pasta de celulose, sendo realizada em peneiras centrífugas de dois estágios, e em seguida, em multilimpadores. Ao fim desta etapa, a pasta é concentrada e estocada em torres de alta consistência, sendo encaminhada para a fabricação de papel ou para secagem e enfardamento.

<b>Agentes oxidantes</b>	<b>Consumo médio/tonelada de celulose</b>
Cloro gasoso	15-20 kg
Hidróxido de sódio	15-25 kg
Dióxido de cloro	5-8 kg
Peróxido de hidrogênio	4-6 kg
Oxigênio	16-24 kg



# Classificações do branqueamento

- ✓ **Com cloro elementar:** atualmente pouco usado, emprega cloro elementar (gasoso) juntamente com outros reagentes, sendo substituído desde a década de 90 pelo branqueamento ECF;
- ✓ **Elemental Chlorine Free (ECF):** substitui o cloro elementar como reagente pelo dióxido de cloro e/ou hipoclorito de sódio, mais seletivos para a remoção de lignina: menor uso é vantajoso para o tratamento de efluentes;
- ✓ **Totally Chlorine Free (TCF):** não emprega quaisquer compostos clorados como reagentes, mas pode consumir 10% a mais de madeira para o mesmo de volume de produção de polpa.

# Impactos ambientais: o uso de cloro elementar

- ✓ O cloro elementar (ou gasoso) é de baixo custo e reage com a lignina gerando cloroligninas solúveis em álcali, causando uma relativa degradação das fibras celulósicas;
- ✓ Seu uso no branqueamento era convencional e aceitável até a década de 90, quando estudos ambientais apontaram o fato de grande formação de compostos organoclorados de baixa massa molar (AOX – Adsorbable Organic Halogen) nos efluentes, como clorofenóis e dioxinas, que têm efeito cumulativo nos organismos, além de possuir caráter tóxico, mutagênico e carcinogênico.

# Impactos ambientais: o uso de cloro elementar

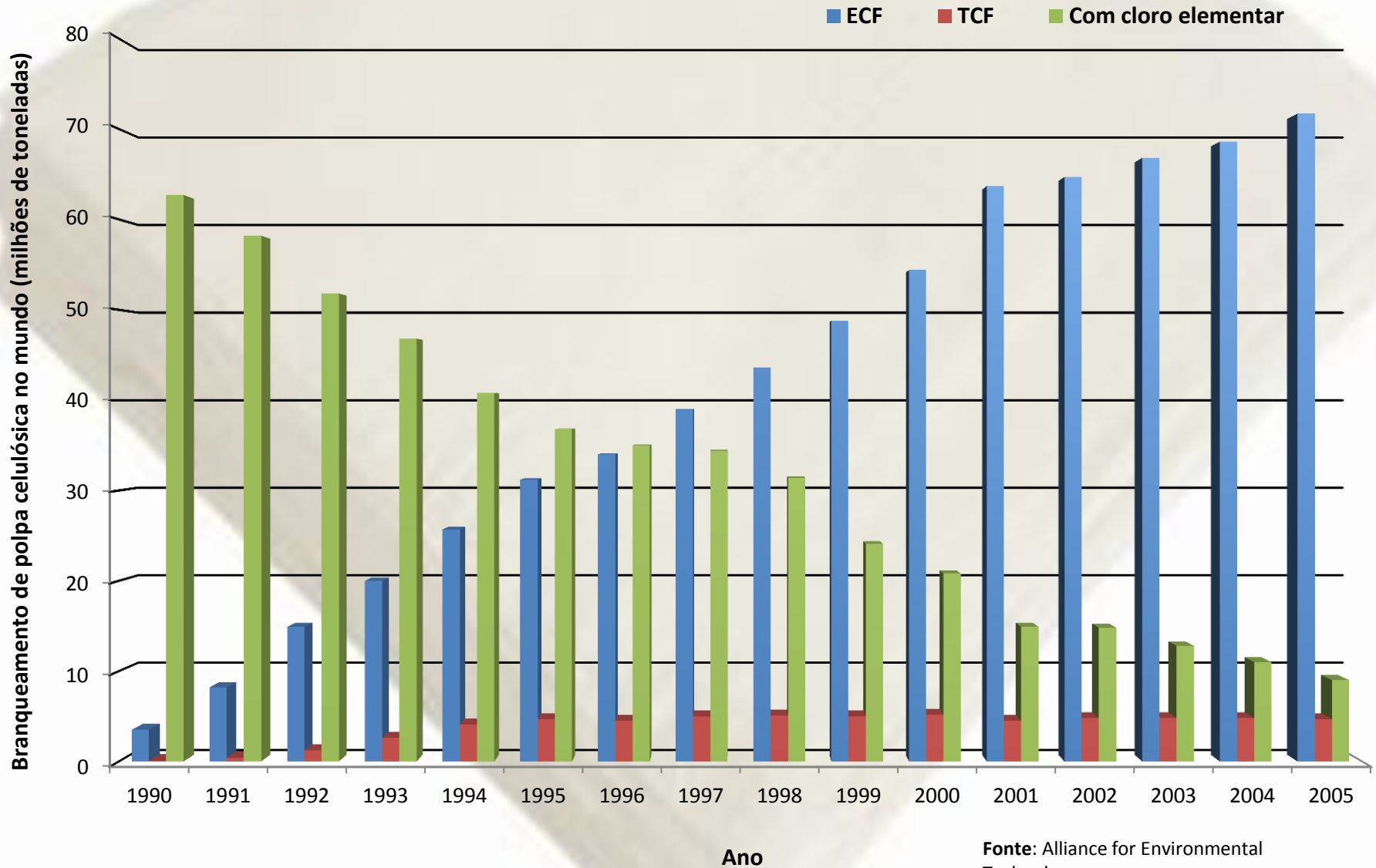
- ✓ A eficiência do tratamento de efluentes, até então baixa, passou a ser considerada prioridade na produção de celulose para minimizar impactos ambientais, assim como a composição do efluente. Em uma sequência convencional CEHH, produzia-se 3 a 5 kg de AOX por tonelada de polpa;
- ✓ Atualmente, há a proibição de importação ou comercialização de celulose branqueada com cloro em alguns países;
- ✓ Exemplo de sequências de branqueamento:
  - C/DE<sub>0</sub>DED – comuns até a década de 90;
  - D/E<sub>OP</sub>DED; OD/E<sub>OP</sub>D; ZPO – preferenciais/requeridas atualmente.

# Tendências do branqueamento

- ✓ O branqueamento ECF é o mais utilizado no mundo atualmente, sendo adotado proporcionalmente ao desuso do branqueamento com cloro elementar;
- ✓ O branqueamento TCF ainda possui custo elevado e sua aplicação se concentra em países nórdicos;
- ✓ A tecnologia TCF, por não trazer efluentes clorados corrosivos, é estudada para o conceito TEF (Totally Effluent Free), em que a água de processo é reciclada em circuito fechado, minimizando a geração de efluentes. Desta forma, a cada tonelada de polpa branqueada, haveria um consumo estimado de 20.000 – 25.000 L de água, ao invés dos atuais 60.000 L/tonelada de polpa.



# Tendências do branqueamento



Fonte: Alliance for Environmental Technology

