

Aspectos do Branqueamento da celulose

Beatriz Vera Pozzi Redko - Março 1999

BIBLIOGRAFIA

- * Pulp Bleaching - Principles and Practices - Carlton W. Dence and Douglas Reeve- Editors - Tappi Press - Atlanta - Georgia - EUA - 1996
- * Douglas Reeve - Pulp Bleaching Practices and Issues- Short Course, March 7, 1996 - Tappi, New Orleans L.A. 1996
- * Sven Rydholm - Pulping Processes - Wiley Interscience 1967
- * Eero Sjostrom - Wood Chemistry - Fundamentals and Applications - Academic Press -1981
- * Alkaline Pulping - Volume 5 - Technical Section CPPA 1989.

Aspectos do Branqueamento da celulose

- O negócio do branqueamento
- Propriedades da celulose
- Sistemas de branqueamento
- Branqueamento com cloro e ECF
- Branqueamentos baseados em oxigênio
- Branqueamentos TCF
- O futuro de branqueamento

ADAPTADO DE REEVE,

1996

- O negócio do branqueamento

- Produtores e produtos
- Mercados
- Custos e preços
- As forças da mudança



ADAPTADO DE REEVE, 1996



- O negócio do branqueamento

ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO MUNDIAL

Milhões de toneladas por ano

1991

2010

Produção total de
papel e papelão

240

440

Fibras recuperadas

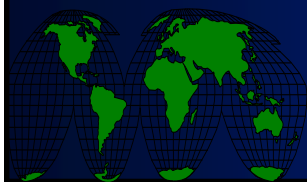
90

170

Fibras virgens

150

260



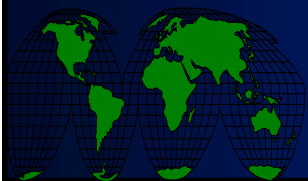
FAO, 1994



- O negócio do branqueamento

CAPACIDADE GLOBAL DE PRODUÇÃO DE FIBRA BRANQUEADA EM 1994

	Milhões de toneladas	
	Mercado	Total
Kraft	32,2	74,8
Sulfito	1,9	5,9
BCTMP	2,3	2,3
Celulose destintada	1,1	10,3
Total	37,5	93,3



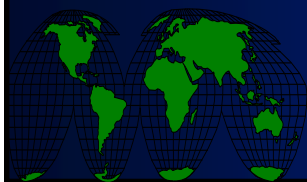
Papermaker Int., 1995



• O negócio do branqueamento

PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL EM
1997, EM MILHÕES DE TONELADAS

	América do Norte	
	Estados Unidos	Canadá
Papel e papelão total	82,1	19
Celulose kraft branqueada	29,8	11
Celulose kraft não branqueada	19,4	1,4
Pasta mecânica	5,4	11,4
Celulose de mercado	7,6	10,1



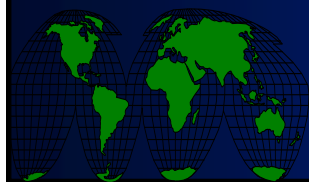
Pulp and Paper Int., 1998



• O negócio do branqueamento

PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL EM
1997, EM MILHÕES DE TONELADAS

	Europa			
	Finlândia	Suécia	Alemanha	França
Papel e papelão total	12,1	9,8	16,0	9,1
Celulose kraft branqueada	6,0	4,6	0	1,1
Celulose kraft não branqueada	0,7	2,0	0	0,5
Pasta mecânica	4,5	3,0	1,2	0,8
Celulose de mercado	1,7	3,4	0,2	1,0



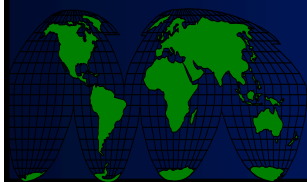
Pulp and Paper Int., 1998



• O negócio do branqueamento

PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL EM
1997, EM MILHÕES DE TONELADAS

	Ásia			América do Sul	
	Japão	China	Indonésia	Brasil	Chile
Papel e papelão total	31,0	27,4	4,9	6,5	0,7
Celulose kraft branqueada	7,9		2,5	4,4	1,5
Celulose kraft não branqueada	1,6		0,1	1,4	0,3
Pasta mecânica	1,7	0,4			
Celulose de mercado	0,8		1,0	2,9	1,9

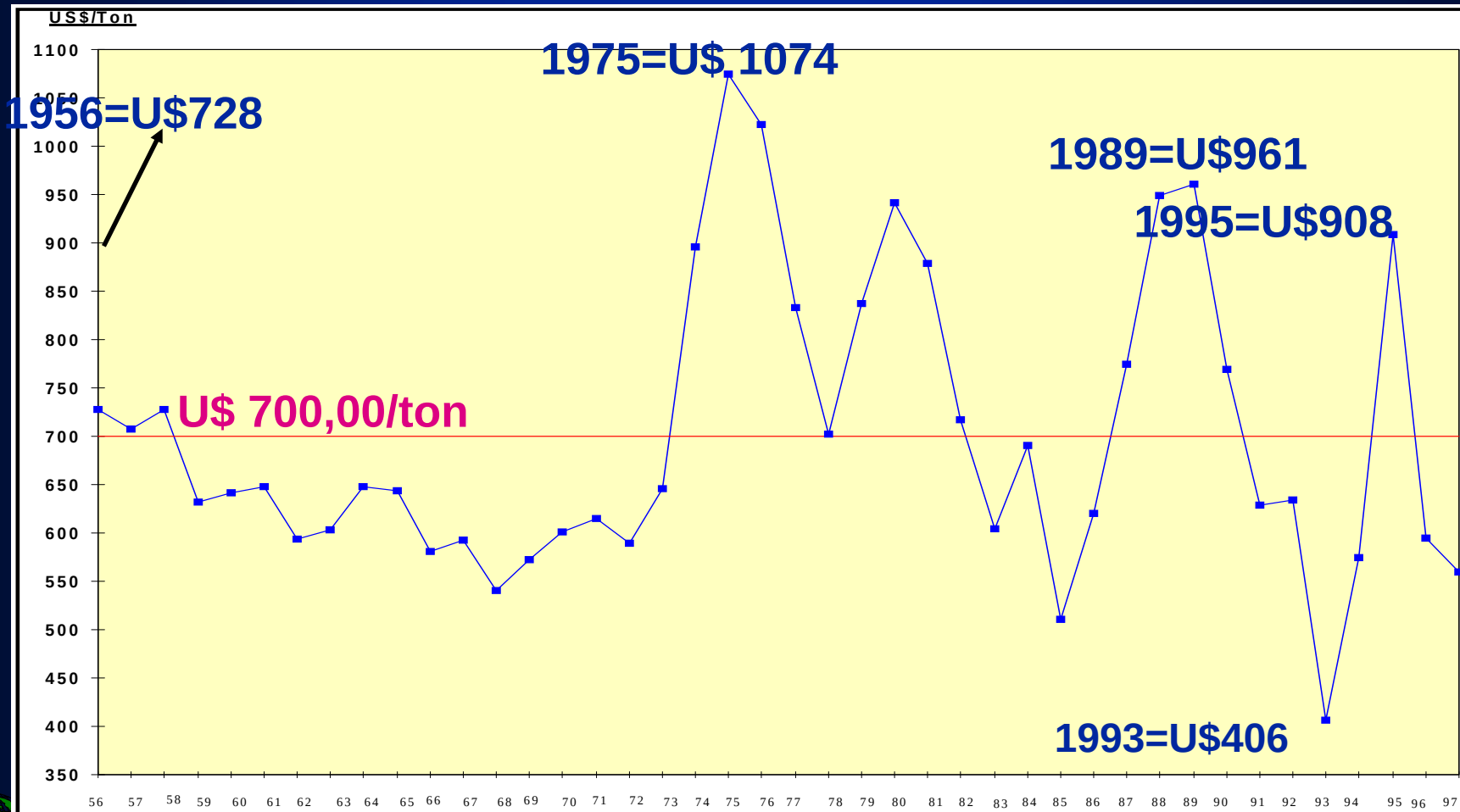


Pulp and Paper Int., 1998



O negócio do branqueamento

VARIAÇÃO DO PREÇO DA CELULOSE DE FIBRA CURTA BRANQUEADA DE 1956 A 1997



Fonte: Jari Celulose S.A.

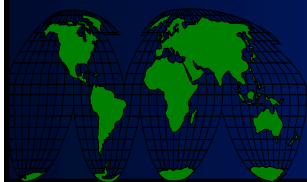


- O negócio do branqueamento

DISTRIBUIÇÃO DE PRODUÇÃO PARA CELULOSE BRANQUEADA ECF E TCF

	Milhões de toneladas por ano			
	ECF		TCF	
	1990	1995	1990	1995
Escandinávia	2,3	8	0,2	3,1
Estados Unidos	<1	8,6	0	0,1
Canadá	0,3	7	0	0,1

Pryke, 1995



ADAPTADO DE REEVE, 1996



- O negócio do branqueamento

A EQUAÇÃO DO NEGÓCIO

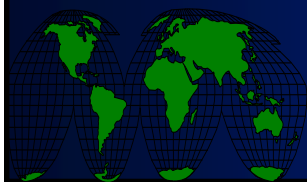
Preço de venda da celulose

menos

Custo de produção da celulose

igual

Lucro



ADAPTADO DE REEVE, 1996

- O negócio do branqueamento

O VALOR DA CELULOSE

- Qualidades óticas
 - Alvura elevada
 - Estabilidade de alvura
 - Limpeza
 - Opacidade
- Resistência
- Qualidades Ambientais



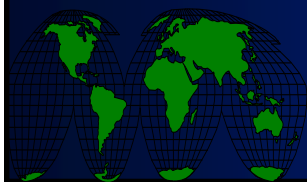
ADAPTADO DE REEVE, 1996



- O negócio do branqueamento

CUSTOS DO BRANQUEAMENTO DA CELULOSE

- Reagentes químicos
- Energia
- Manutenção
- Depreciação
- Rendimento

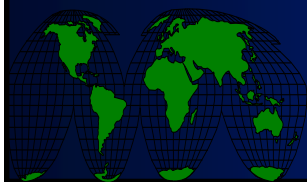


ADAPTADO DE REEVE, 199

- O negócio do branqueamento

OBJETIVOS DO BRANQUEAMENTO: MELHORIA DO PRODUTO

- Alvejamento
 - Pela remoção da lignina
 - Pela descoloração
- Limpeza
 - Pelo branqueamento das fibras e da sujeira



ADAPTADO DE REEVE, 1996



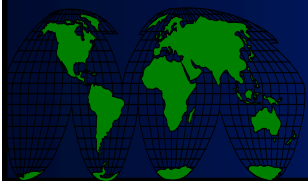
- O negócio do branqueamento

FORÇAS DA MUDANÇA

Meio ambiente

Meio ambiente

Meio ambiente



ADAPTADO DE REEVE, 1996



- O negócio do branqueamento

AS FORÇAS DA MUDANÇA

Reagentes 'tóxicos' - A questão do cloro

Rejeitos sólidos - Reciclagem

As florestas



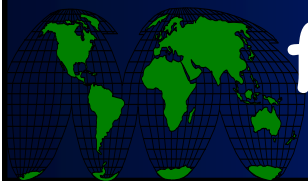
ADAPTADO DE REEVE, 1996



- O negócio do branqueamento

A DIREÇÃO DA MUDANÇA

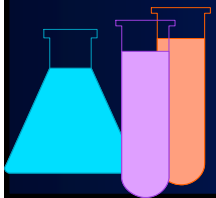
- Desdesignificação extendida
- Desdesignificação com oxigênio
- Diminuição do uso de cloro
- Aumento do uso de dióxido de cloro
- Aumento do uso de peróxidos
- Desenvolvimento de sistemas fechados



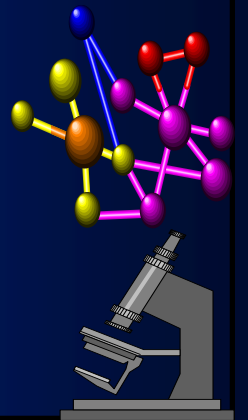
ADAPTADO DE REEVE, 1996



- Propriedades da celulose
 - Características químicas
 - Alvura
 - Contaminantes
 - Resistência
 - Variabilidade



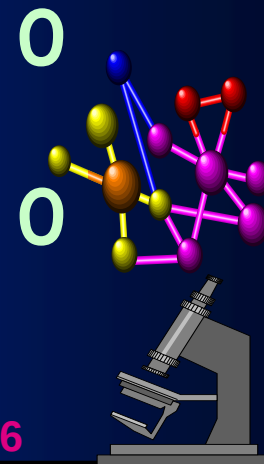
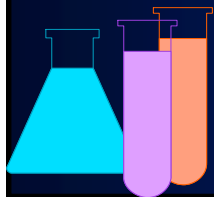
ADAPTADO DE REEVE, 1996



- Propriedades da celulose

COMPONENTES DA CELULOSE KRAFT

	Não branqueada	Branqueada
Celulose	79-82%	82-85%
Hemicelulose	16-20%	18-21%
Lignina	1-4%	0
Extrativos	<0,5%	0

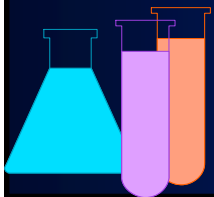


ADAPTADO DE REEVE, 1996

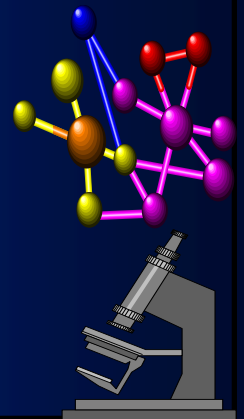
- Propriedades da celulose

PROPRIEDADES DO POLÍMERO CELULOSE

- Fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$
- Polímero linear
- Grau de polimerização até 10.000 vezes



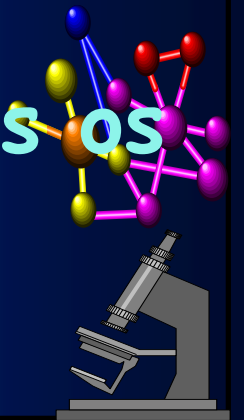
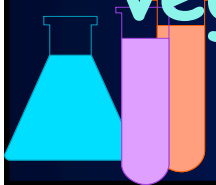
ADAPTADO DE REEVE, 1996



Propriedades da celulose

PROPRIEDADES DO POLÍMERO CELULOSE

- Hidrolizavel por ácidos fortes para D-glicose
- Para-cristalino com algumas regiões amorfas
- Incolor \ branco
- Estrutura química idêntica em todos os vegetais

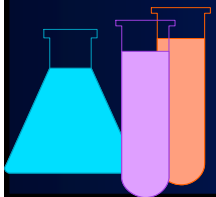


ADAPTADO DE REEVE, 1996

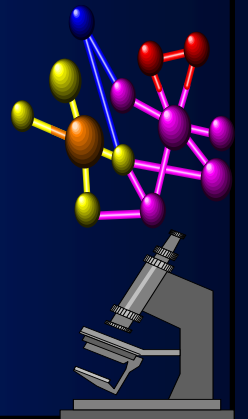
- Propriedades da celulose

PROPRIEDADES DO POLÍMERO CELULOSE

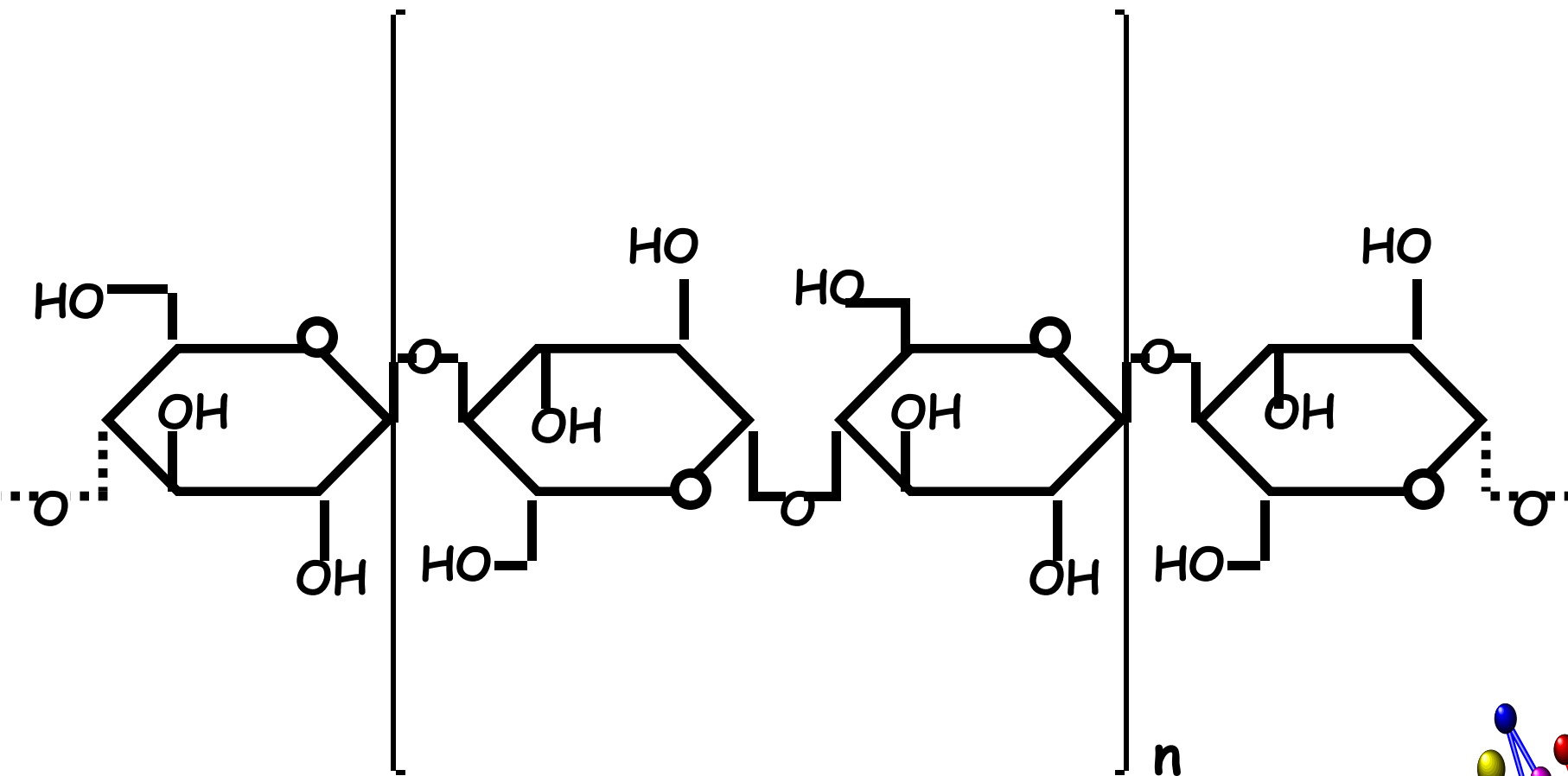
- Solúvel em agentes de inchamento
- Forma compostos de adição com H_2O , $NaOH$
- Oxidável por Cl_2 , $NaOCl$, O_2 , e outros.
- Grande capacidade de formação de pontes de hidrogênio



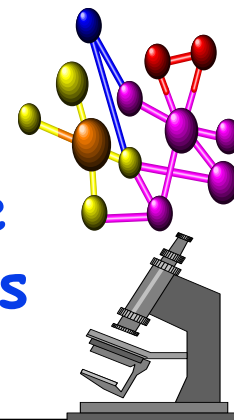
ADAPTADO DE REEVE, 1996



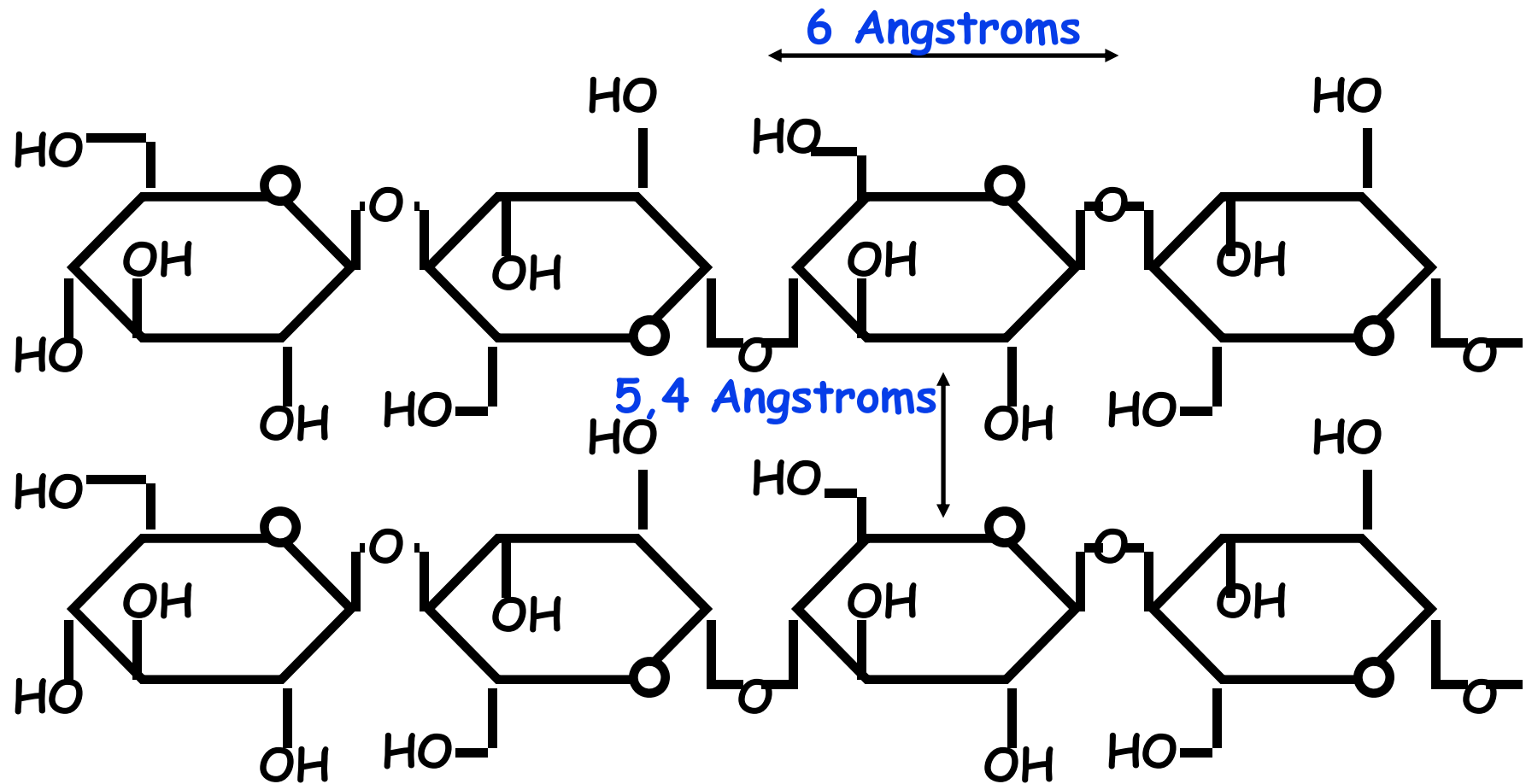
Propriedades da celulose



A fórmula estrutural da celulose, uma cadeia polimérica de 1,4-glicose. A unidade de repetição, celobiose, está entre parêntesis



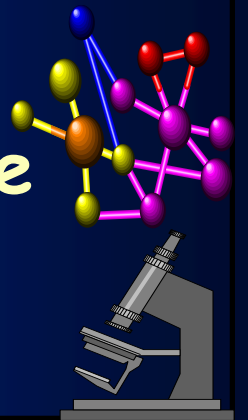
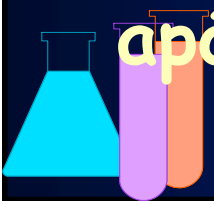
Propriedades da celulose



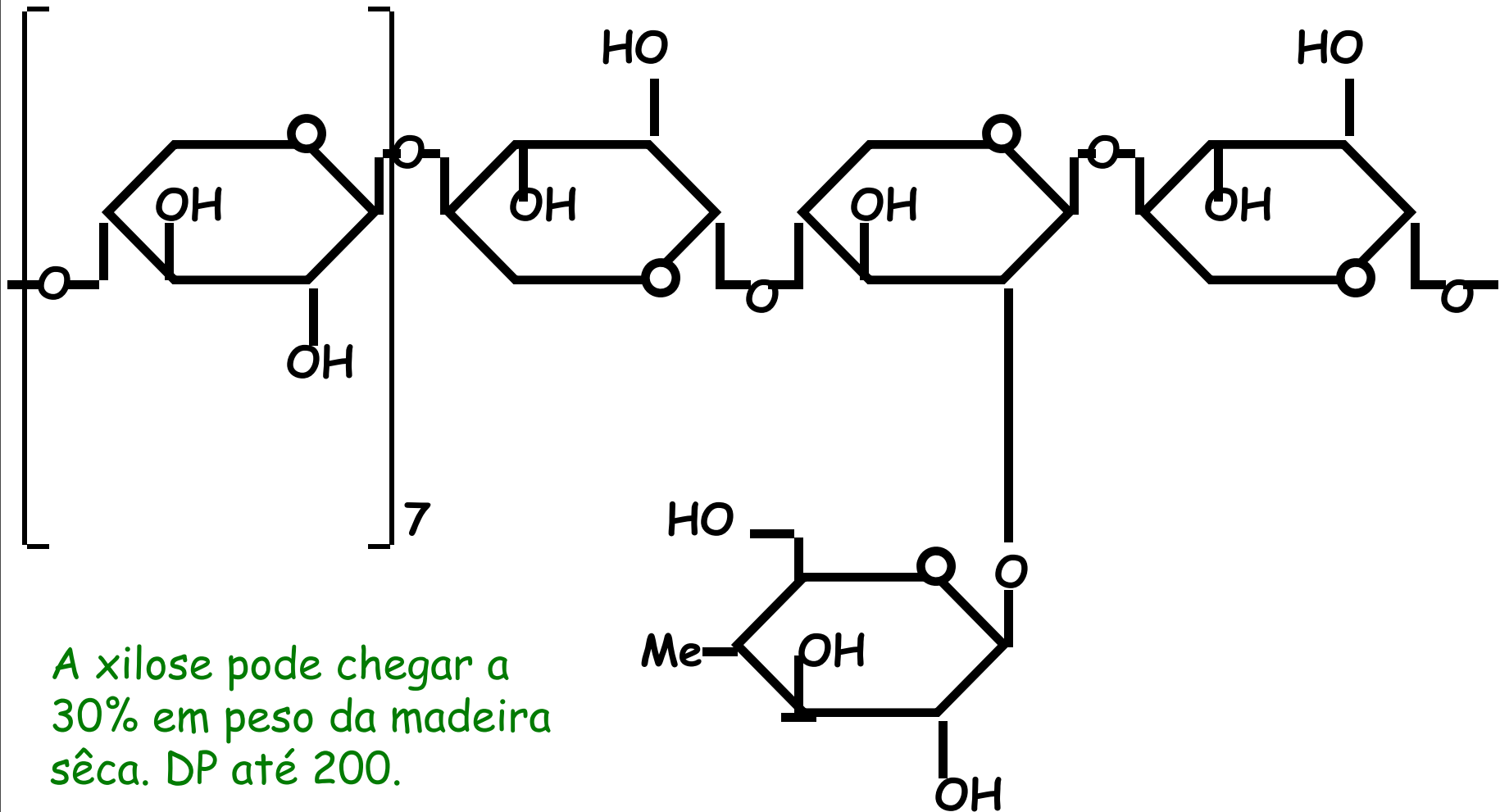
A macromolécula de celulose é uma cadeia de unidades de glicose. O grau de polimerização médio depende da fonte, mas pode variar entre 3.000-12.000. Celulose já processada (pasta celulósica) tem DP menor. A distância entre as moléculas individuais de glicose é cerca de 6 Angstroms e a distância entre as cadeias individuais é de 5,4 Angstroms.

Propriedades das hemiceluloses

- Heterosacarídeos - poli-sacarídeos formados por mais de um tipo de molécula na cadeia celular
- Hemiceluloses de folhosas tem composição e formação diferente das hemiceluloses de coníferas
- Grau de polimerização até 200
- Xiloses podem se re-depositar na celulose após o cozimento.



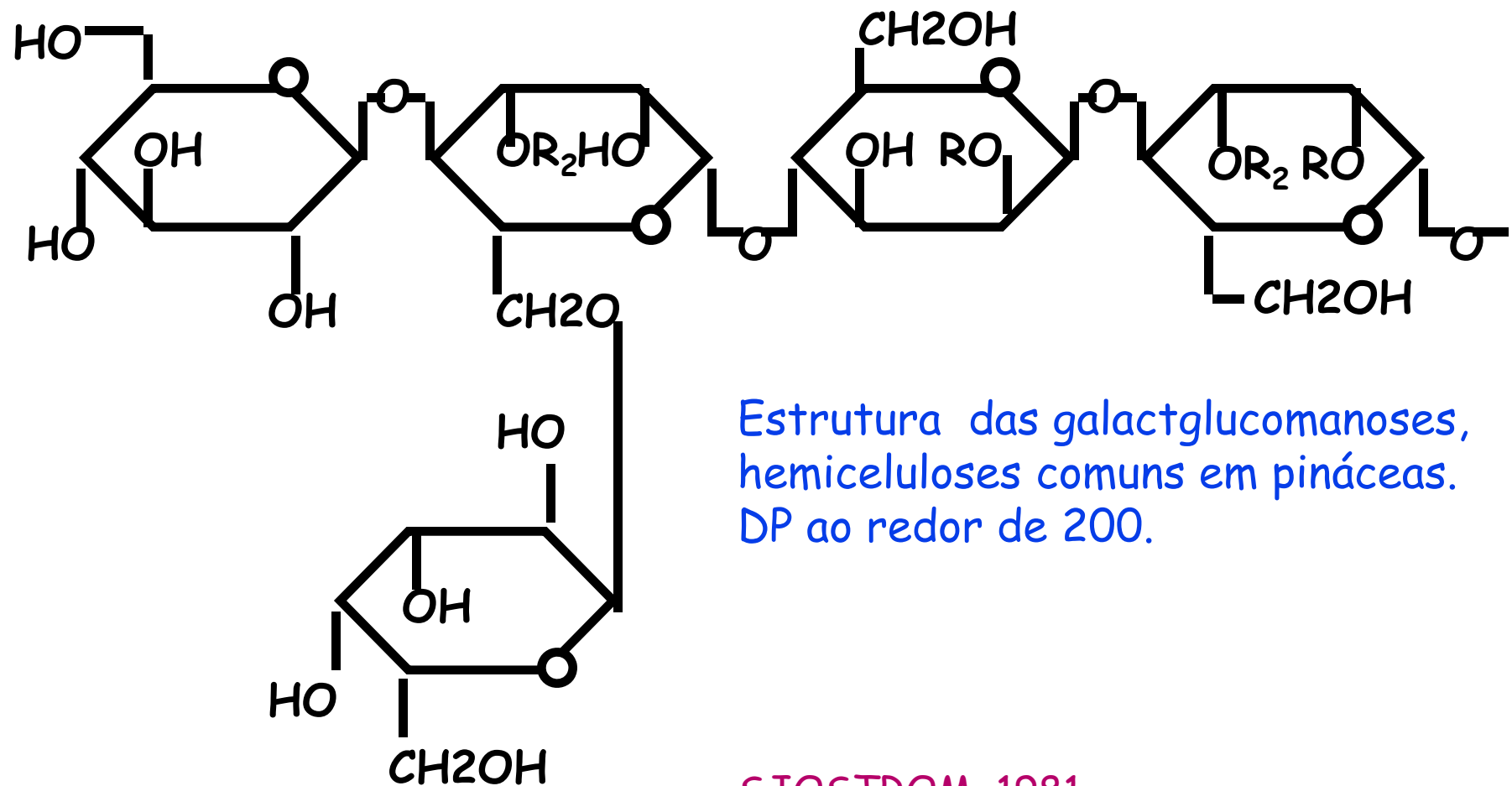
Propriedades das hemiceluloses



Fórmula abreviada da glucouronoxilose, ocorrente nas folhosas, com β -D-xilopirranose e ácido 4-O-metil- α -D-urônicoglucopiranósico.

SJOSTROM-1981

Propriedades das hemiceluloses



Estrutura das galactglucomanoses,
hemiceluloses comuns em pináceas.
DP ao redor de 200.

SJOSTROM, 1981

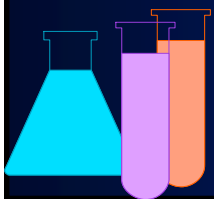
Propriedades da lignina

Fórmula - nenhuma

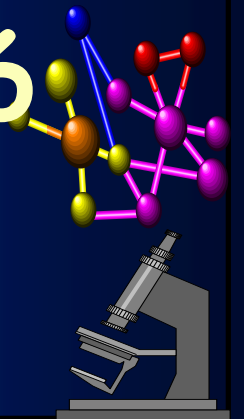
Não possui estrutura uniforme

Composição típica

$C_9H_8.83O_{2,37}(OCH_3)_{0,96}$



ADAPTADO DE REEVE, 1996



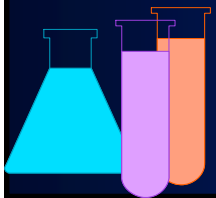
Propriedades da lignina

Molécula tri-dimensional

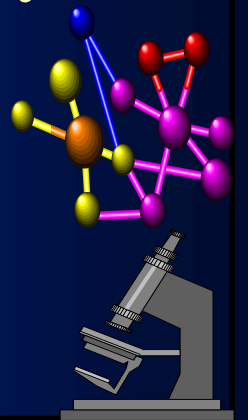
aleatória

Principal bloco de construção:

fenil-propano

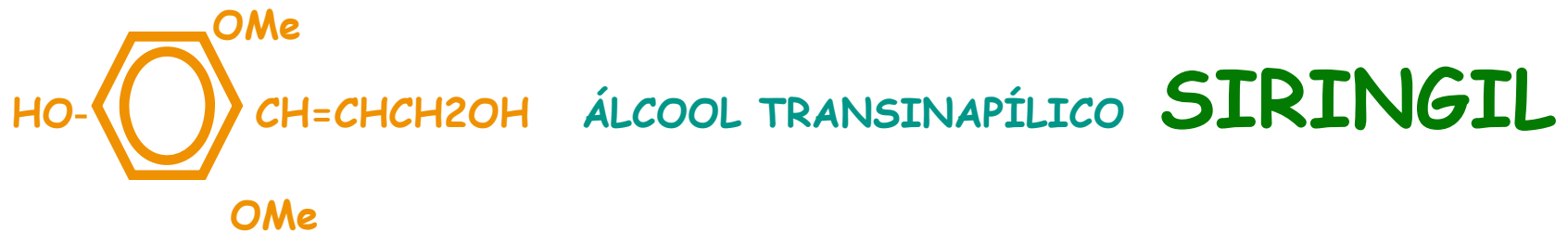


ADAPTADO DE REEVE, 1996



•Propriedades da lignina

Base estrutural da macromolécula da lignina



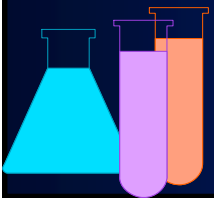
Propriedades da lignina

Amorfa

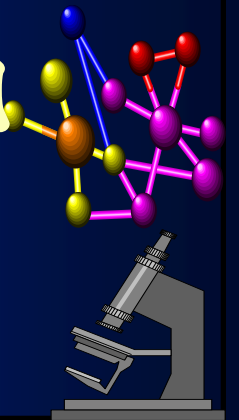
= sem cristalinidade

Cor: variável

entre esbranquiçada
até marrom



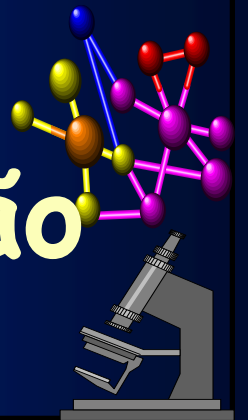
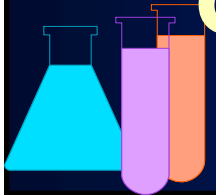
ADAPTADO DE REEVE, 1996



Propriedades da lignina

Insolúvel - sem que haja
degradação para um peso
molecular mais baixo

Não hidrolisável até
os seus blocos de formação



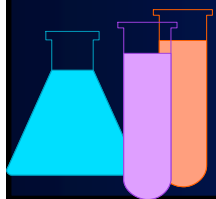
ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da lignina

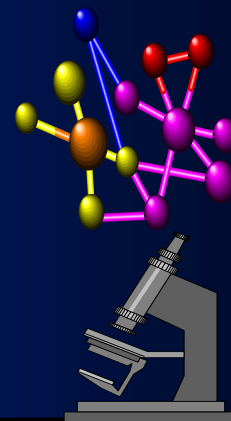
Algumas de suas ligações
são hidrolisáveis por
 NaOH , NaHS

Oxidavel por

Cl_2 , ClO_2 , NaOCl ,
 H_2O_2 , O_2 , O_3

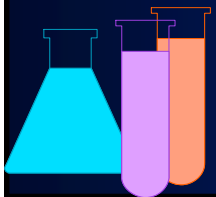


ADAPTADO DE REEVE, 1996

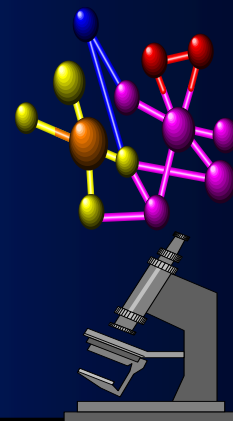


- Propriedades dos extrativos

Extrativos são misturas complexas de vários compostos



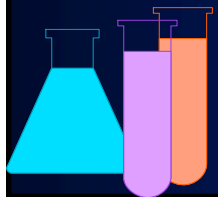
ADAPTADO DE REEVE, 1996



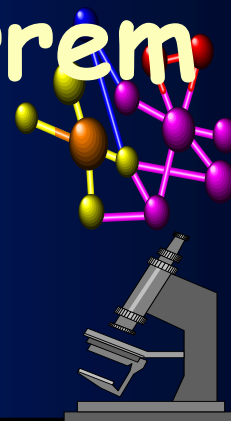
- Propriedades dos extrativos

Nas pináceas ocorrem tres categorias: ácidos graxos, ácidos resinosos e neutros

Nas folhosas (eucaliptos) ocorrem mais extrativos neutros.



ADAPTADO DE REEVE, 1996

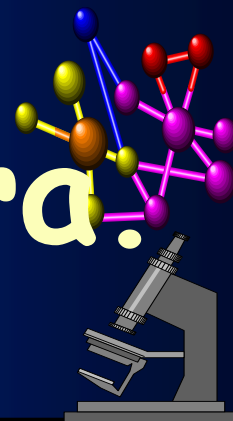
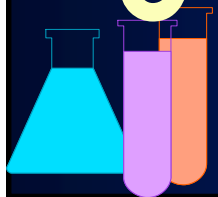


- Propriedades dos extrativos

Os extrativos saponificáveis:
ácidos graxos e ácidos resinosos

são extraídos pela lixívia
durante

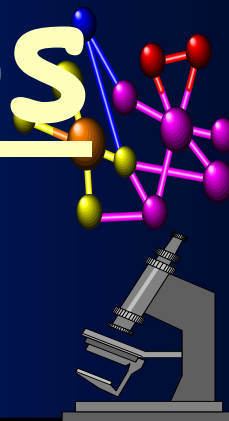
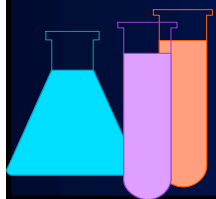
o cozimento da madeira.



- Propriedades dos extrativos

Na celulose marrom, que vai ser branqueada, só estão presentes os

extrativos neutros



- Propriedades dos extrativos

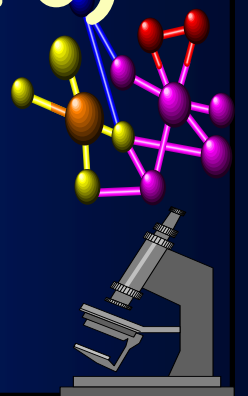
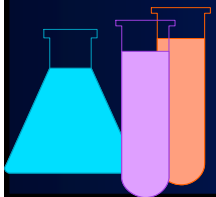
Os extrativos são:

⇒ Muito insolúveis em água.

⇒ Um pouco solúveis em álcalis.

⇒ Clorináveis (reagem com cloro)

⇒ Formam pitch



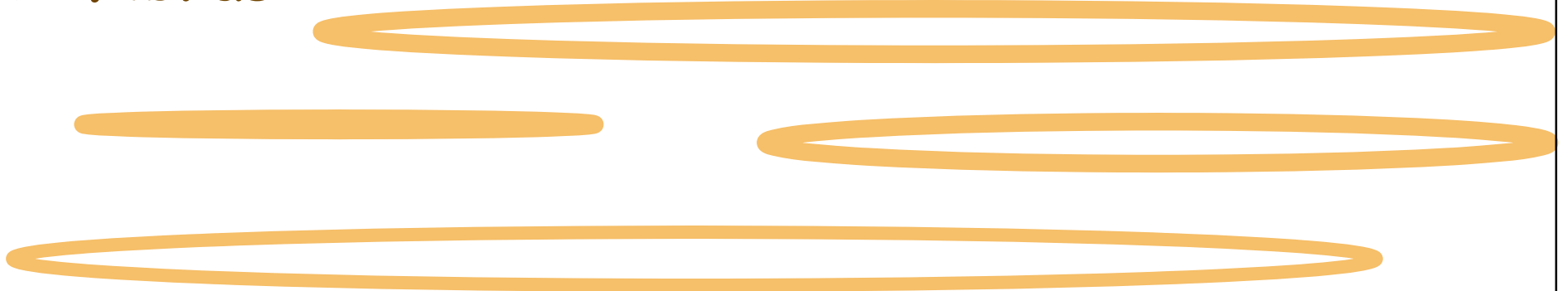
ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades dos extrativos

Localização nos elementos componentes da madeira/
celulose

Folhosas:

Fibras



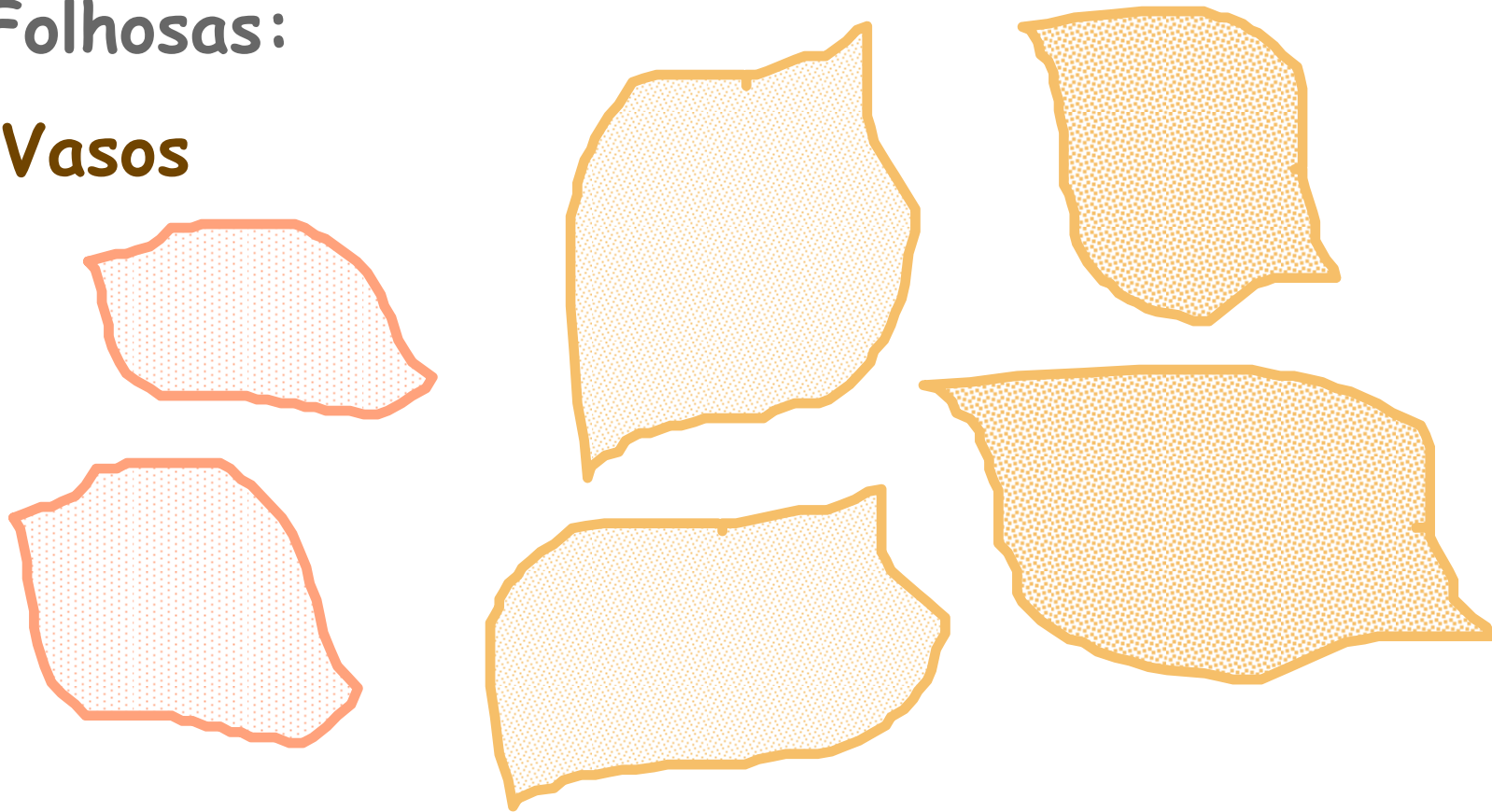
DIFUSO NAS PAREDES DAS
FIBRAS EM PEQUENA
QUANTIDADE

Propriedades dos extrativos

Localização nos elementos componentes da madeira/
celulose

Folhosas:

Vasos



DEPOSITADOS NO INTERIOR OU
NA SUPERFÍCIE

Propriedades dos extrativos

Localização nos elementos componentes da madeira/
celulose

Folhosas:

Raios (encontrados nos finos)



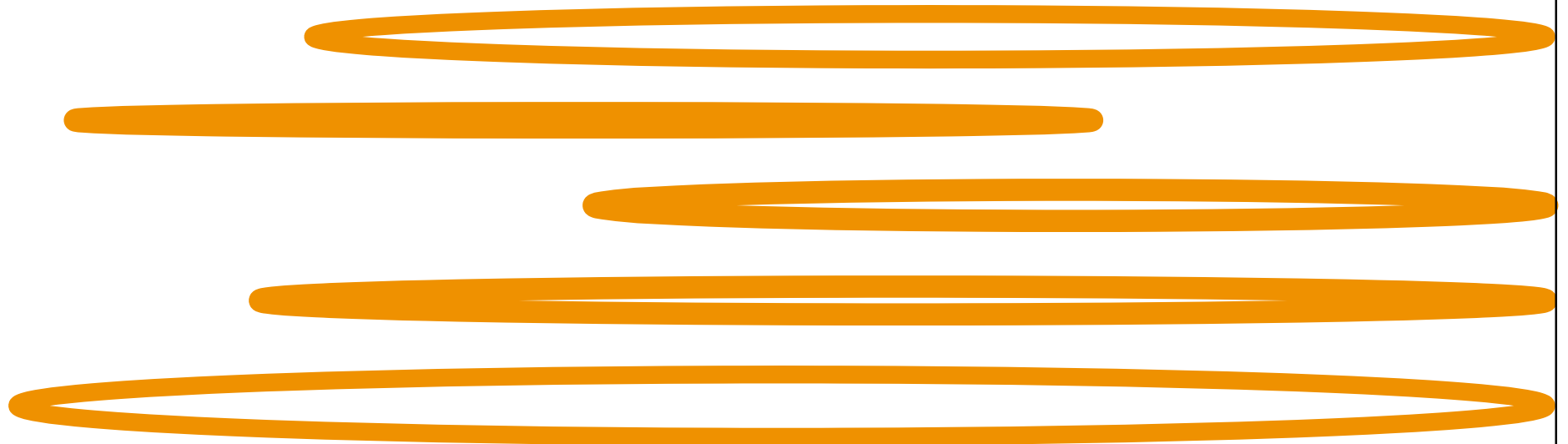
DEPOSITADOS NO INTERIOR OU NA
SUPERFÍCIE

Propriedades dos extrativos

Localização nos elementos componentes da madeira/
celulose

Coníferas:

Fibras



DIFUSOS NAS PAREDES DAS FIBRAS
EM PEQUENA QUANTIDADE

Propriedades dos extrativos

Localização nos elementos componentes da madeira/
celulose

Coníferas:

Raios e parênquimas resinosos



DEPOSITADOS NO INTERIOR OU
NA SUPERFÍCIE

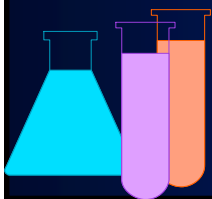
Propriedades da celulose

BRANQUEABILIDADE (CONTEÚDO DE LIGNINA)

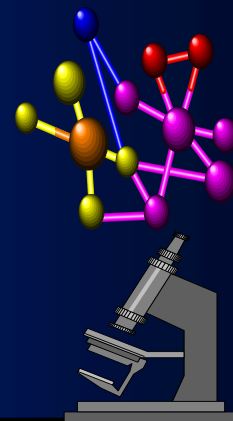
Número de permanganato = $n^{\circ} K$

Número Kappa = $n^{\circ} Kappa$

$$n^{\circ} K = \frac{2}{3} n^{\circ} Kappa$$



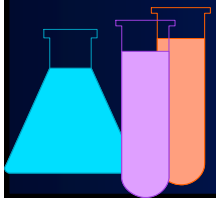
ADAPTADO DE REEVE, 1996



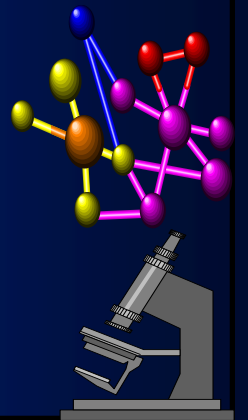
Propriedades da celulose

PROPRIEDADES ÓTICAS IDEAIS DO PAPEL

- ⇒ Alvo
- ⇒ Branco
- ⇒ Opaco
- ⇒ Homogeneo
- ⇒ Fosco
- ⇒ Sem direção principal
- ⇒ Estável
- ⇒ Não fluorescente



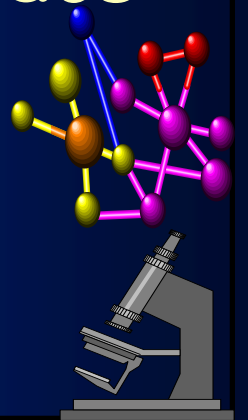
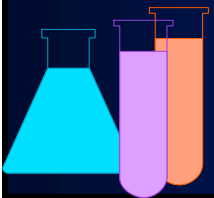
ADAPTADO DE REEVE, 1996



- Propriedades da celulose

A COR

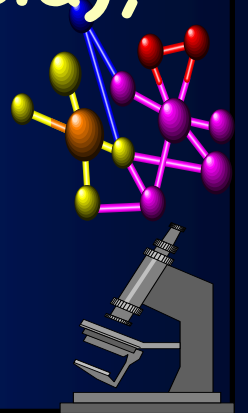
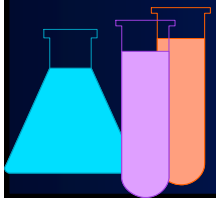
Algumas substâncias aparecem coloridas porque elas contêm grupos funcionais que são capazes de absorver a radiação de certos comprimentos de onda. Os outros componentes da luz branca são transmitidos, difundidos e refletidos para dar a sensação de cor ao observador.



- Propriedades da celulose

A COR

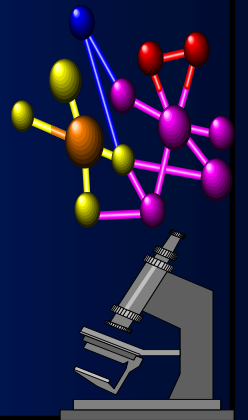
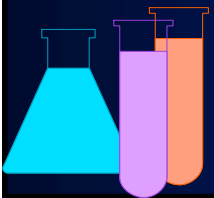
Uma substância parece azul a luz do dia, de comprimento de onda entre 4.000 e 8.000 $\text{\AA}$, porque ela tem um grupo ou grupos funcionais que absorvem as radiações de comprimento de onda entre 5.700 e 5.900 $\text{\AA}$ (luz amarela), e as converte em calor.



Propriedades da celulose

A COR

A luz transmitida, que agora está deficiente na luz amarela, dá o efeito da cor azul para o olho.

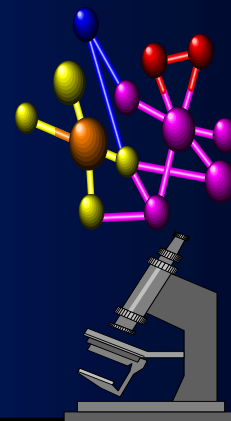
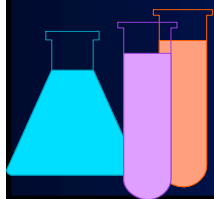


- Propriedades da celulose

A COR

Os grupos funcionais que conferem cor as substâncias são chamados de grupos cromóforos (cromo=cor).

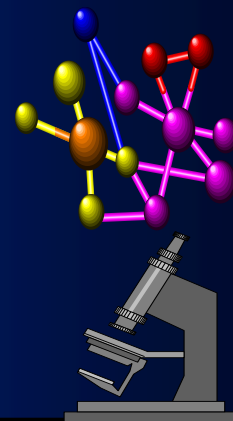
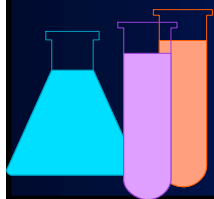
Grupos cromóforos causam a absorção da luz



- Propriedades da celulose

A COR

A maioria dos cromóforos possui ligações insaturadas como $C=O$, $C=C$, ou $N=N$, em sistemas de ligações conjugadas.

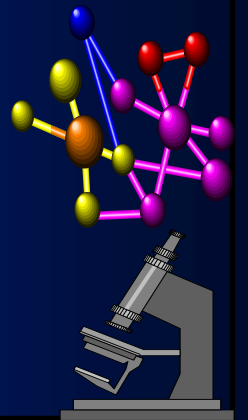
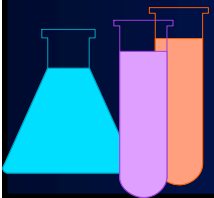


- Propriedades da celulose

A COR

Os polisacarídeos não absorvem luz no espectro visível.

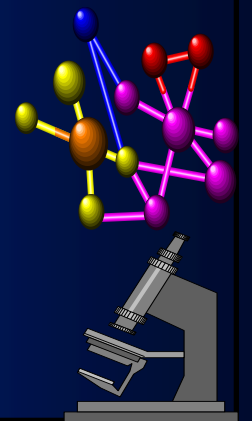
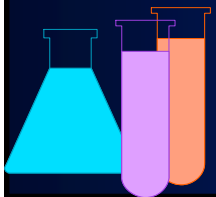
⇒ Uma pasta composta apenas de celulose e hemiceluloses deveria ser branca



- Propriedades da celulose

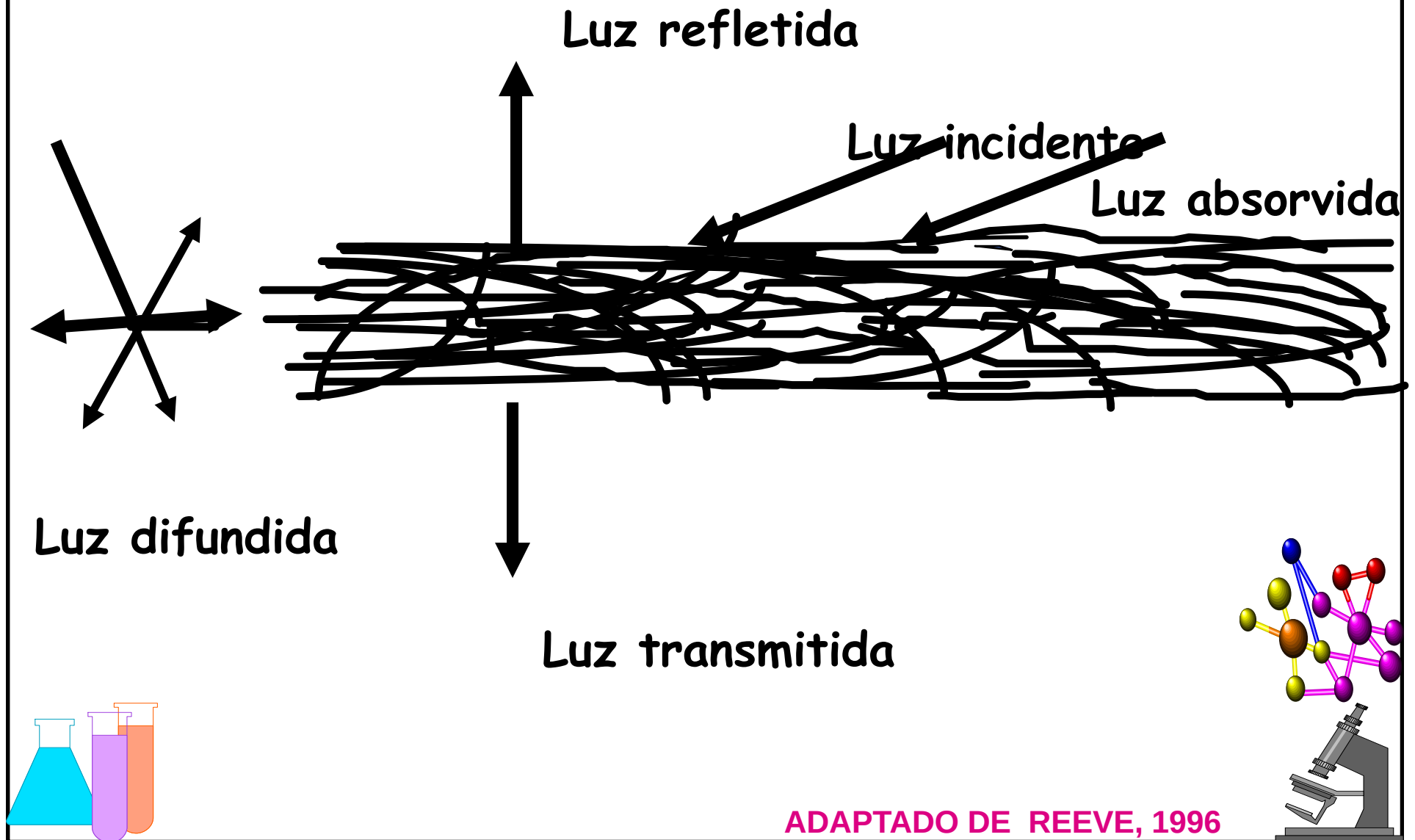
A COR

O escurecimento da celulose é causado pela lignina, por compostos de degradação da lignina e por grupos cromóforos formados durante o processo.



Propriedades da celulose

LUZ ATINGINDO FOLHAS DE PAPEL



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da celulose

AVALIAÇÃO DA REFLECTÂNCIA

A correlação entre k/s e reflectância é dada pela equação de KUBELKA - MUNK:

$$R_{\infty} = 1 + \frac{(k/s) - \sqrt{(k/s)^2 + 2(k/s)}}{2(k/s)}$$

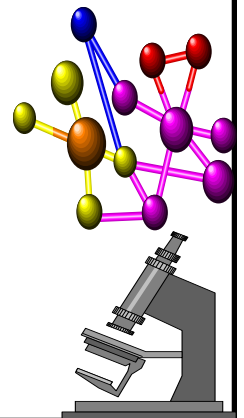
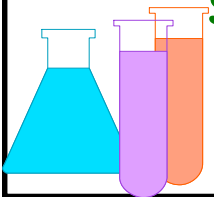
onde

R_{∞} = refletividade de uma pilha 'infinita' de folhas

por exemplo, a alvura

k = coeficiente de absorção, m^2/kg

s = coeficiente de difusão, m^2/kg

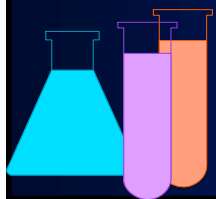


ADAPTADO DE REEVE, 1996

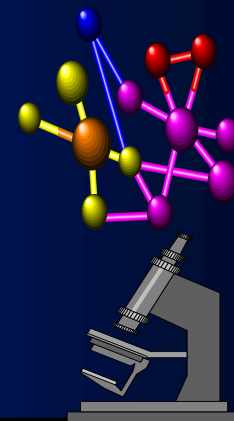
Propriedades da celulose

DEFINIÇÃO DE ALVURA

Alvura é a reflectância da luz azul com um pico a 457 nm que ocorre em uma superfície opaca de folhas de celulose comparada com uma superfície padrão refletora e difusora.

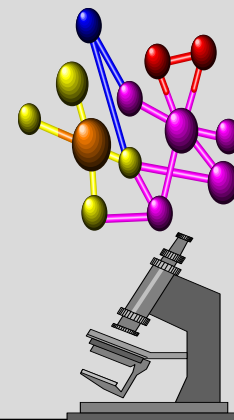
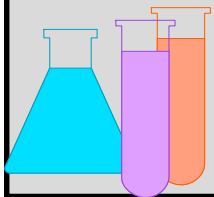
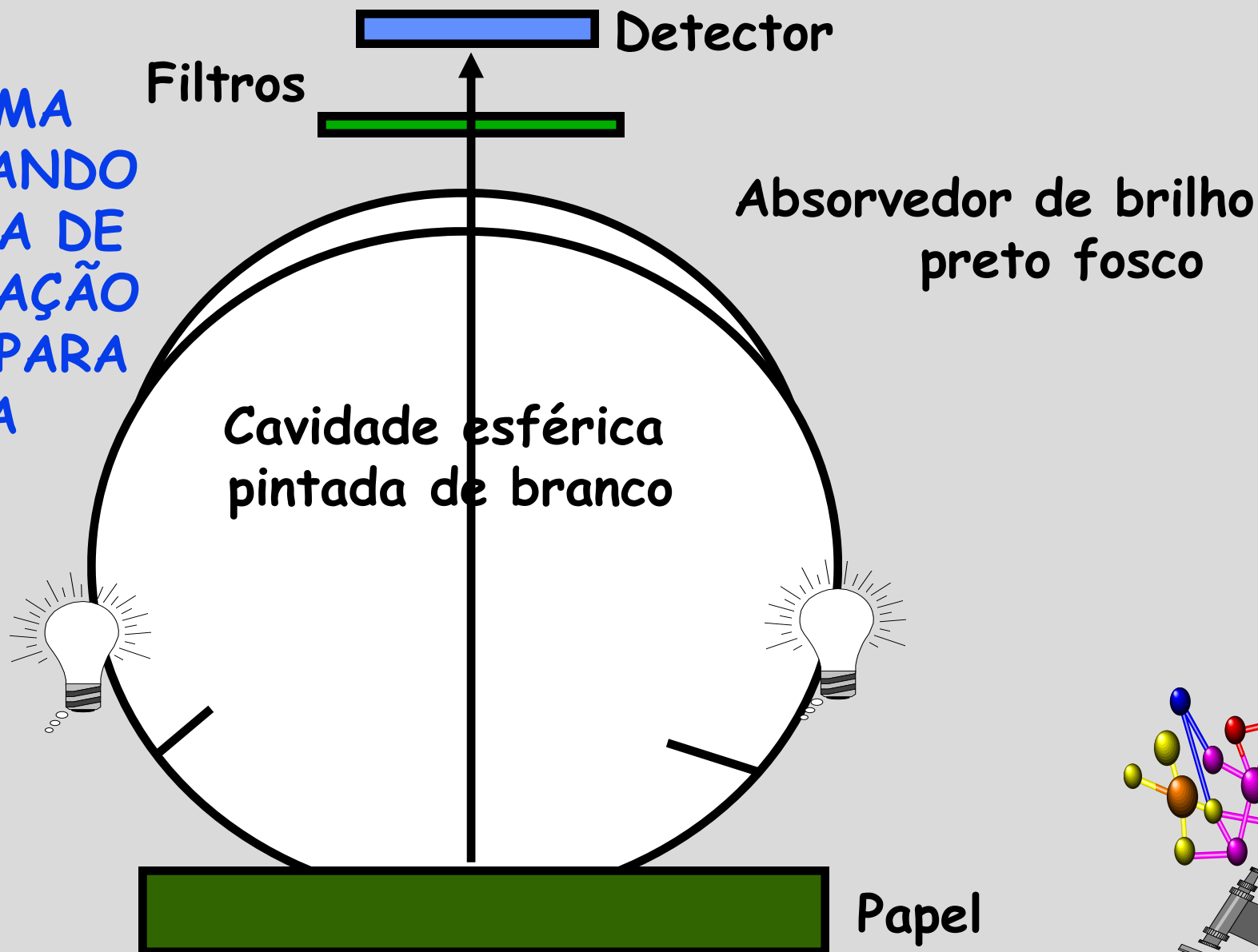


ADAPTADO DE REEVE, 1996

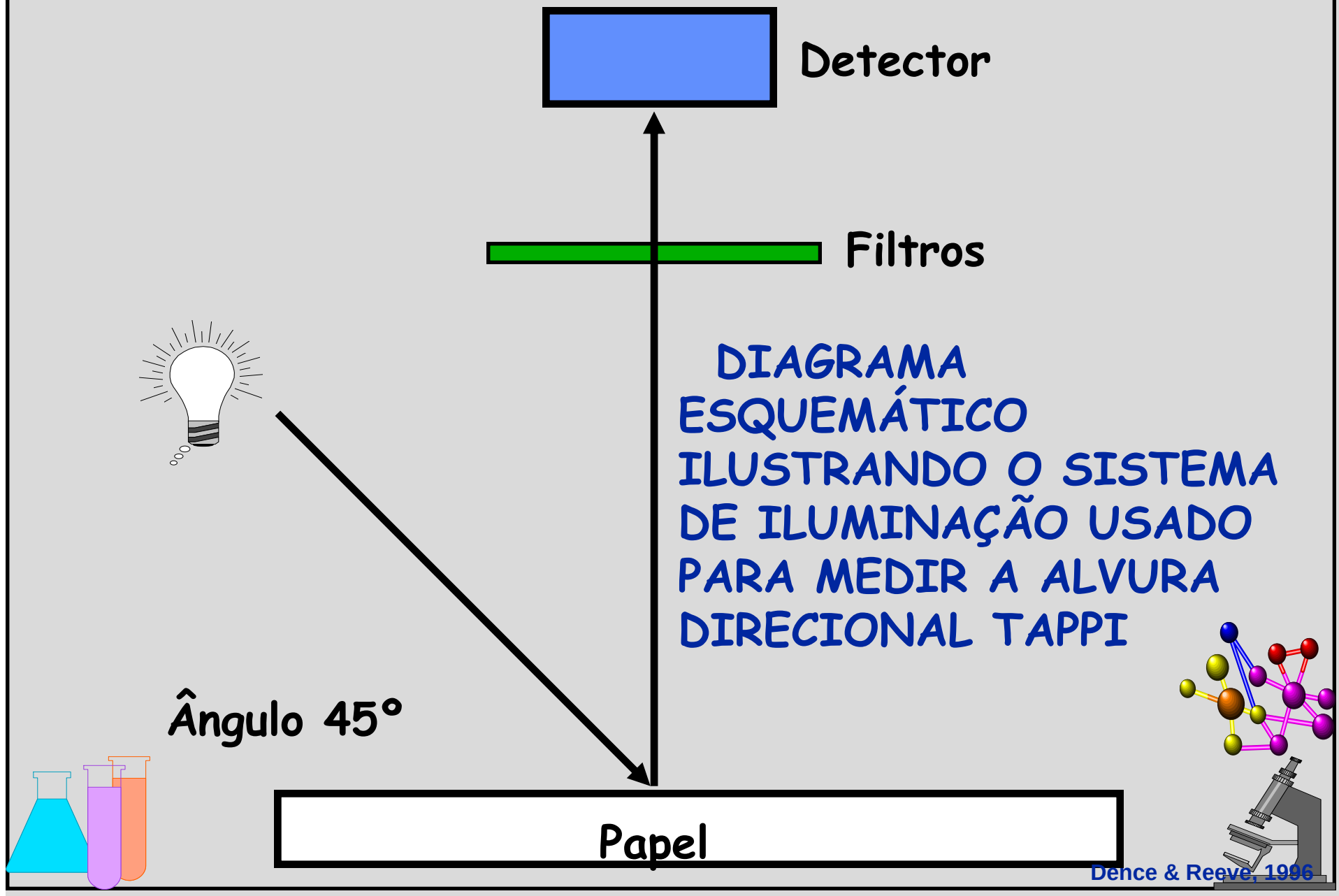


Propriedades da celulose

DIAGRAMA
ILUSTRANDO
SISTEMA DE
ILUMINAÇÃO
USADO PARA
MEDIR A
ALVURA
DIFUSA
ISO



Propriedades da celulose



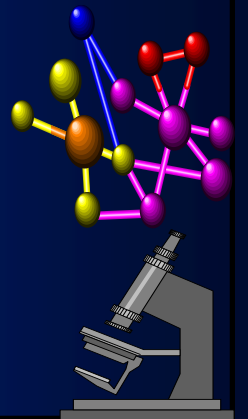
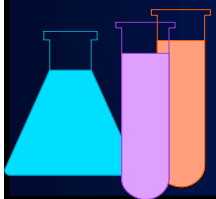
- Propriedades da celulose

A COR

A celulose branqueada tem valores de alvura entre 86 e 94.

Celulose não branqueada entre 20 e 30.

Papel jornal cerca de 55.



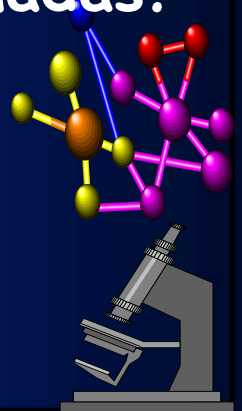
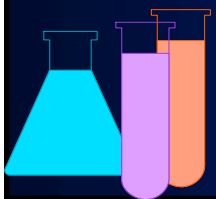
Propriedades da celulose

SUJEIRA



ASPECTOS IMPORTANTES

- O que é sujeira?
- Porque a sujeira cria um problema?
- De onde vem a sujeira?
- Como a sujeira pode ser controlada e avaliada?
- Quais os tipos mais comuns de sujeira?
- Como a sujeira pode ser identificada?
- Quais as medidas corretivas que podem ser tomadas?
- Que processo de seguimento é necessário?



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da celulose

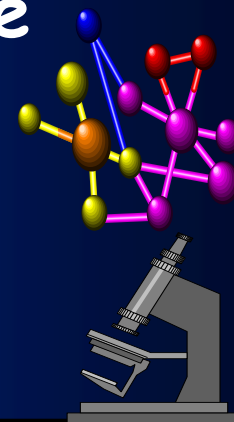
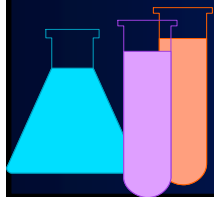


SUJEIRA

DEFINIÇÃO DE SUJEIRA

Norma TAPPI T 213 om-85

Sujeira é definida como qualquer material estranho, que tenha uma cor marcadamente contrastante com o resto da folha e que tenha uma área preta equivalente de 0,04 mm² ou mais.



ADAPTADO DE REEVE, 1996

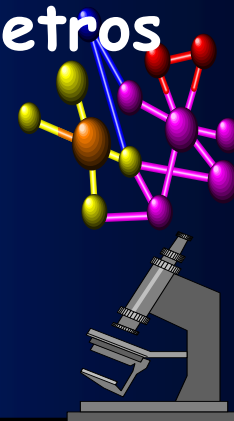
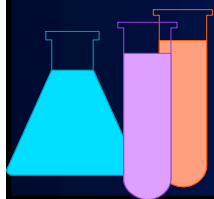
Propriedades da celulose

SUJEIRA



CALCULANDO O CONTEÚDO DE SUJEIRA

- Examinar os dois lados da folha
- Observar a folha em um ângulo reto com a superfície.
- Registrar qualquer área de sujeira maior que 0,04 mm².
- Calcular a área total de sujeira dos dois lados.
- Registrar a sujeira média em termos de milímetros quadrados da área preta de sujeira por metro quadrado de superfície.



ADAPTADO DE REEVE, 1996

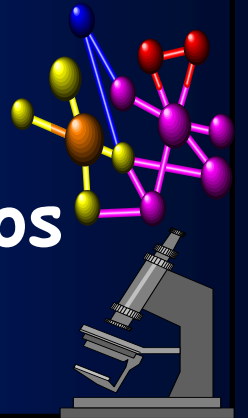
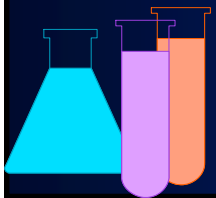
Propriedades da celulose

SUJEIRA



SUJEIRA PROVENIENTE DA MADEIRA

- * Casca
- * Material resinoso
- * Areia e terra
- * Shives (fibras sem branquear)
- * Escleróides e elementos de vasos



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da celulose

SUJEIRA

SUJEIRA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO

Partículas de carbono

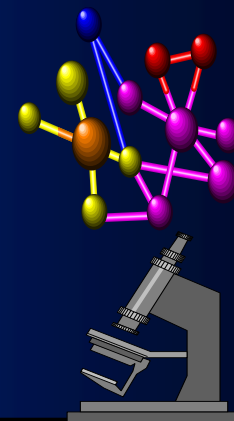
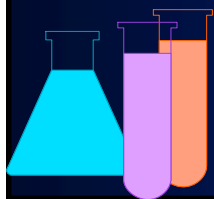
Areia

Ferrugem

Borracha

Aglomerados de fibras

PITCH



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da celulose

SUJEIRA



SUJEIRA DE FONTES EXTERNAS

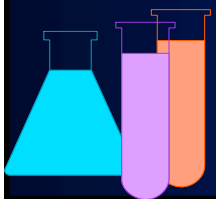
Plásticos

Graxa ou óleo

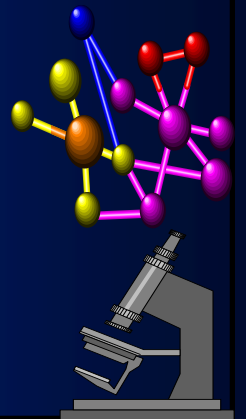
Depósitos de cálcio ou alumínio

Cinzas

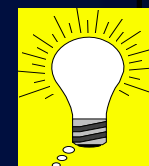
Madeira não cozida



ADAPTADO DE REEVE, 1996



Propriedades da celulose SUJEIRA



IDENTIFICAÇÃO DA SUJEIRA

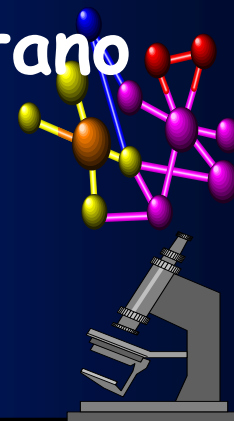
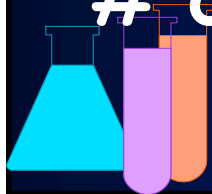
Observação visual e microscópica

Ferrugem: Torna-se azul quando tratada com Cl 10% e ferrocianato de potássio

Shives: De cor marrom, fibrosos, fáceis de identificar visualmente

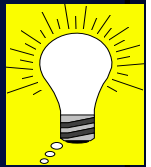
Pitch: Amolece ou dissolve em diclorometano

Casca: Resulta em teste positivo com floroglucinol



ADAPTADO DE REEVE, 1996

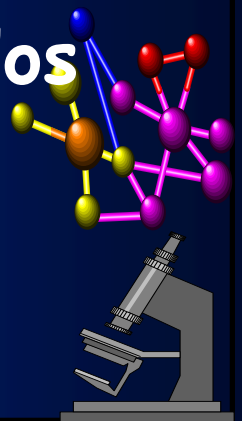
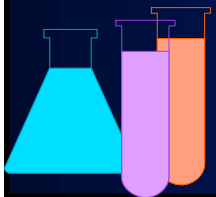
Propriedades da celulose SUJEIRA



ELIMINANDO O PROBLEMA

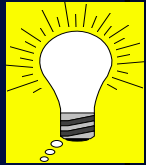
Ferrugem: Trocar \ reformar as tubulações ou equipamentos enferrujados, checar a água de alimentação e os equipamentos.

Shives: Checar a operação de peneiragem da massa marrom, checar a operação dos estágios de dióxido de cloro.



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da celulose SUJEIRA

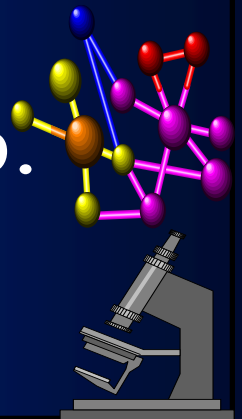
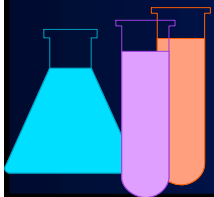


ELIMINANDO O PROBLEMA

Pitch: Minimizar os choques no sistema, usar agentes para controle de pitch.

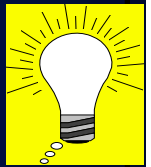
No pinho, verificar o tempo de estocagem.

Casca: Diminuir a casca que entra no sistema, aumentar o dióxido de cloro.



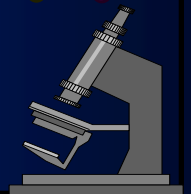
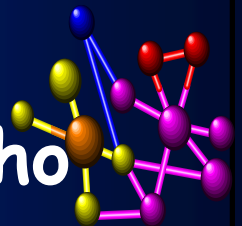
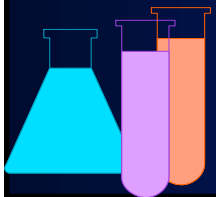
ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da celulose SUJEIRA



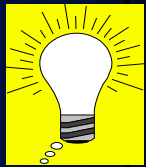
CONTAMINAÇÃO POR PLÁSTICO IDENTIFICAÇÃO

- ⇒ Observar microscópicamente por forma e dureza.
- ⇒ Comparar a cor, o ponto de fusão, a resistência química, a densidade e os resultados da queima com outros plásticos conhecidos.
- ⇒ Usar métodos instrumentais, infravermelho ou cromatografia de gases.



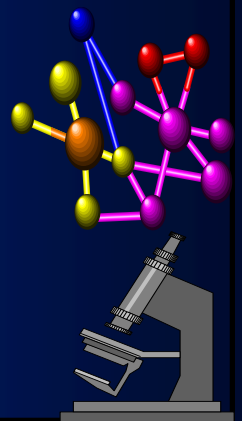
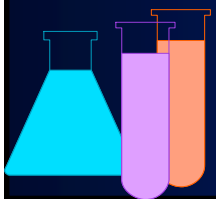
ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da celulose SUJEIRA



CONTAMINAÇÃO POR PLÁSTICO AÇÃO CORRETIVA

⇒ Tomar todas as precauções para que a água branca e as fibras contaminadas não estejam retornando para o sistema de circulação.



ADAPTADO DE REEVE, 1996

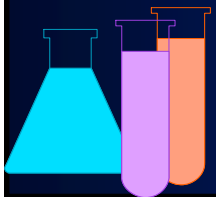
Propriedades da celulose

SUJEIRA

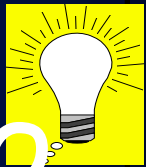
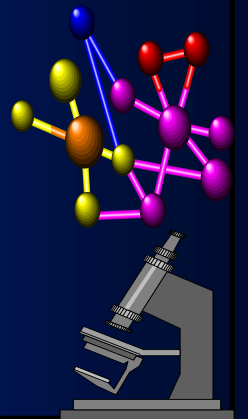
CONTAMINAÇÃO POR PLÁSTICO

AÇÃO CORRETIVA

- Certificar-se que os rejeitos das peneiras estão sendo retirados como rejeito sólido.
- Checar operação dos sistemas de peneiragem



ADAPTADO DE REEVE, 1996



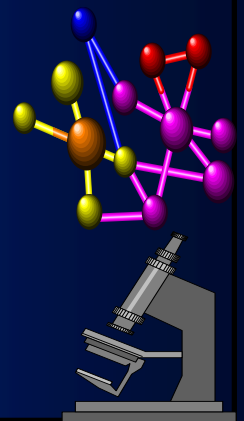
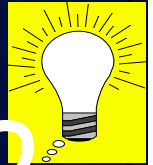
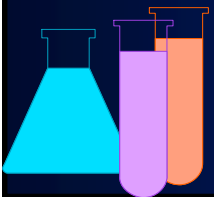
Propriedades da celulose

SUJEIRA

CONTAMINAÇÃO POR PLÁSTICO

AÇÃO CORRETIVA

- Reavaliar treinamento de conscientização dos funcionários e os programas de limpeza e conservação da fábrica.



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da celulose

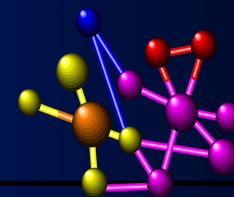
VISCOSIDADE DA CELULOSE

Viscosidade de uma solução de celulose

Solvente

- cuproetilenodiamina - CED
- cuproamonio - Cuam

Devem ser usadas concentrações adequadas de solvente e de celulose.



ADAPTADO DE REEVE, 1996

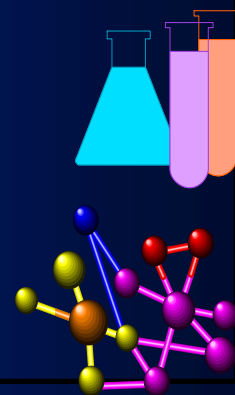
Propriedades da celulose

VISCOSIDADE DA CELULOSE

- # Viscosímetros ;
capilar, queda de bola
- # É uma medida indireta do comprimento de cadeia da celulose.



ADAPTADO DE REEVE, 1996



Propriedades da celulose

VISCOSIDADE DA CELULOSE

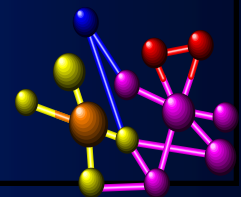
UNIDADES

Tappi T230

Concentração da celulose 0,5%
0,5 M CED

Unidades: centipoise, cp
ou milipascal segundo,
mPa s

$$1 \text{ cp} = 1 \text{ mPa s}$$



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Propriedades da celulose

VISCOSIDADE DA CELULOSE

UNIDADES

Viscosidade Intrínseca SCAN

Concentração da celulose,

$C = 0,3$ a $0,5\text{g}/100\text{cm}^3$

1,0 CED

Determinar a viscosidade relativa

Limite de viscosidade quando $C \rightarrow 0$

dividido por C

0,905

DP = $0,75 \times \text{Viscosidade Intrínseca}$

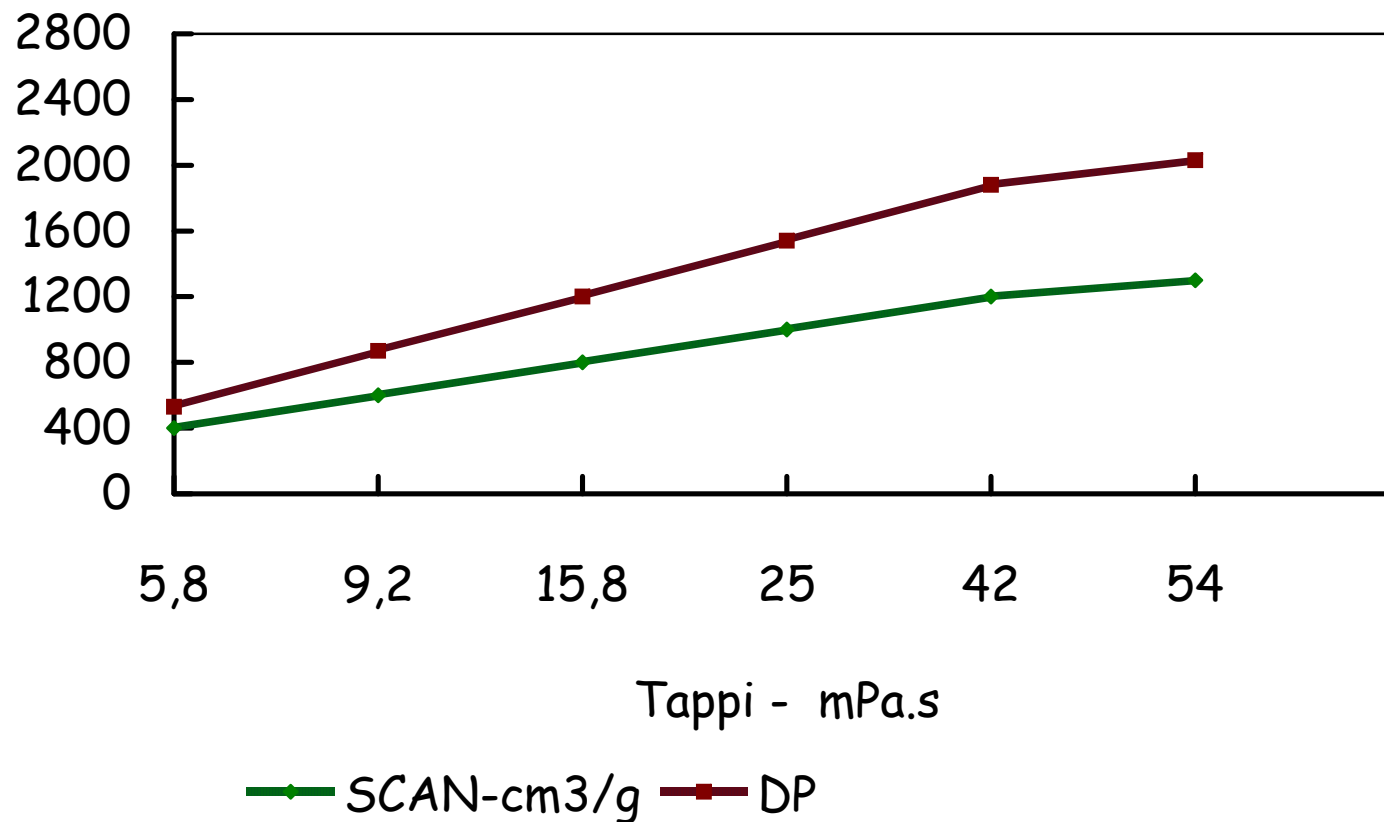
Unidades: cm^3/g de dm^3/g



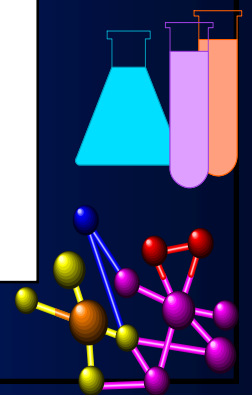
Propriedades da celulose

VISCOSIDADE DA CELULOSE

Comparação entre unidades de viscosidade de celulose

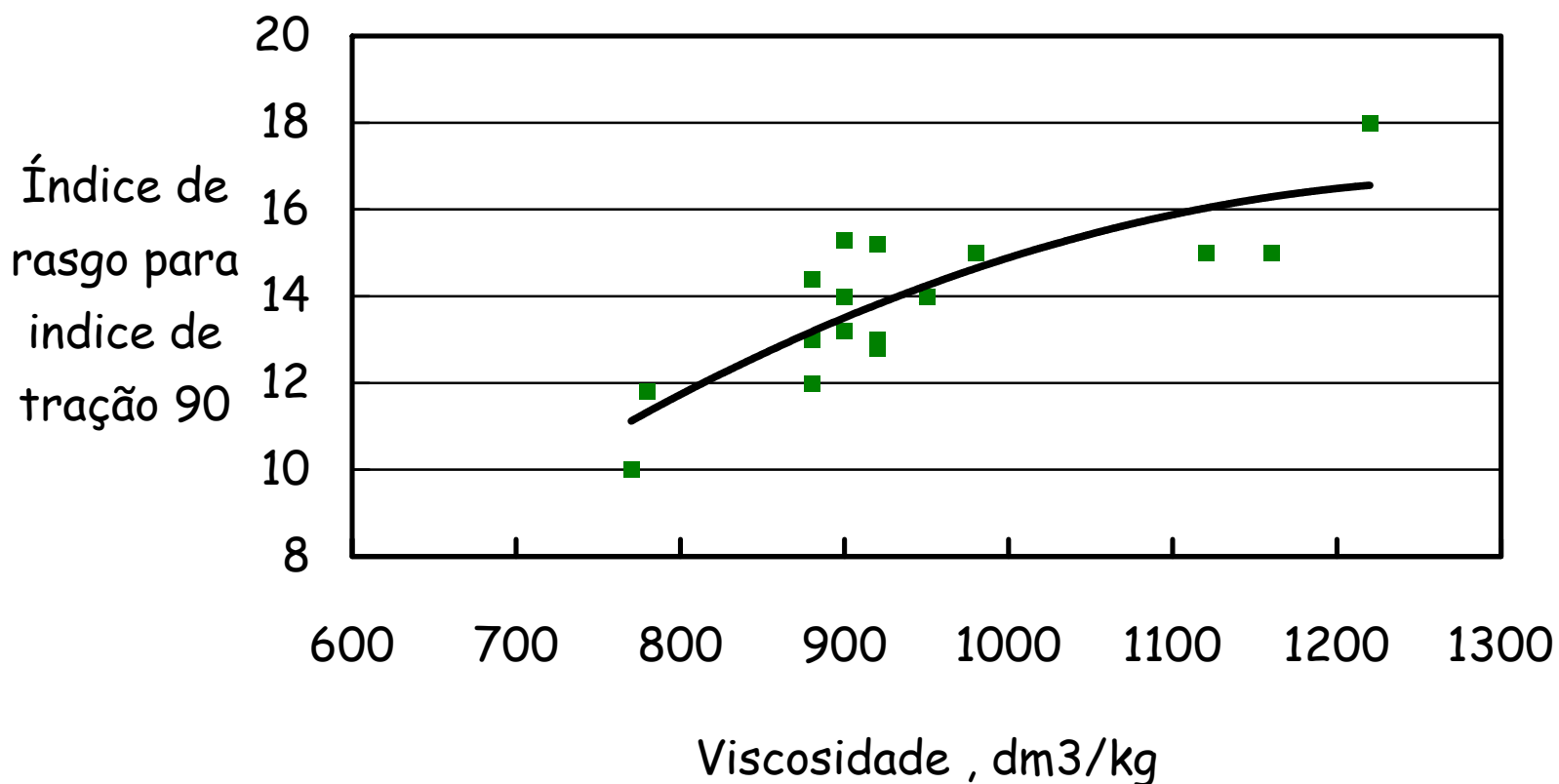


ADAPTADO DE REEVE, 1996



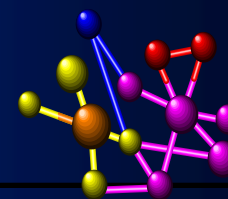
Propriedades da celulose

Influência da viscosidade da celulose na resistência ao rasgo



Fahey, 1992

ADAPTADO DE REEVE, 1996



Propriedades da celulose

VARIABILIDADE

Espécie

Folhosas

Coníferas

Fonte de madeira

Tipo de digestor

Tipo de controle

Sistemas de branqueamento

- Água
- Reagentes de branqueamento
- Reações de branqueamento
- Comparação entre reagentes
- Condições de processo



Sistemas de branqueamento

O reagente de branqueamento
mais importante:

ÁGUA

- transporta a massa
- dissolve os reagentes
- reage
- dissolve os resíduos
- lava a celulose
- aquece como vapor



Sistemas de branqueamento

Equipamentos fundamentais para o branqueamento

OS LAVADORES DO DIGESTOR

- removem por arraste os produtos das reações do interior das fibras.
- economizam reagentes evitando consumo desnecessário de oxidantes.



Sistemas de branqueamento

QUANDO EM
DÚVIDA:

COLOQUE UM
OUTRO LAVADOR!!!



Sistemas de branqueamento

REAGENTES

C	Cloro
H	Hipoclorito
D	Dióxido de cloro
O	Oxigênio
P	Peróxido de hidrogênio
E	Hidróxido de sódio
Z	Ozônio



Sistemas de branqueamento

HISTÓRICO

	Ar + Sol
1800	H, HH
1900	HEH
1930	CEH
1950	CEDED
1970	OCEDED
1980	C (E+O) DED
1990	DEDED
1992	OZED, OZP



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Sistemas de branqueamento

DESLIGNIFICAÇÃO

CE

(C+D) E

(DC) E

OCE

DE

OZE



Sistemas de branqueamento

BRANQUEAMENTO

Tradicionalmente

até 1970	H
até 1985	D, HD
até 1990	DED, D(E+P)D, DND



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

CEH

Sequência usada para a
produção de celulose kraft
semibranqueada



Dence & Reeve, 1996

Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

CECEHEHEDED

Sequência usada para
produzir papéis de alvuras
elevadas sem perda de
resistência



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

OCEDED

Sequência introduzida na
década de 1970 para
diminuir o consumo de
cloro



Dence & Reeve, 1996

Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

C/DEODED

Sequência clássica para
produção de celulose de
mercado na década de
1980



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

D (EO) DED

Sequência clássica para a produção de celulose ECF de mercado.

ECF - livre de cloro
elementar



Dence & Reeve, 1996

Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

O (DC) (E+O)D

Sequência destinada a diminuir o nível de AOX nos efluentes, sem aumentar a produção de ClO_2 .



Dence & Reeve, 1996

Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

OD (E+O+P) D (E+P) D

Sequência destinada a
diminuir o nível de AOX
nos efluentes.



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

OZ(EO)D

Primeira sequência que usou ozônio na produção comercial de celulose kraft nos Estados Unidos.



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

OQP

Primeira sequência
comercial de produção
de celulose TCF para
celulose sulfato branqueada.



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

OZED

Sequência curta e econômica.

Minimização de compostos organoclorados nos efluentes.



Sistemas de branqueamento

Compostos com cloro

Estados de oxidação do composto cloro

- ⇒ NaCl (cloreto de sódio) -1
- ⇒ Cl₂ (cloro) 0
- ⇒ NaClO (hipoclorito de sódio) +1
- ⇒ NaClO₂ (clorito de sódio) +3
- ⇒ ClO₂ (dióxido de cloro) +4
- ⇒ NaClO₃ (clorato de sódio) +5



Sistemas de branqueamento

Compostos com cloro

- ⇒ Cloreto de sódio e clorato de sódio são inúteis para o branqueamento devido a sua estabilidade inerente: a sua camada eletrônica exterior está completa.
- ⇒ Os compostos de cloro úteis para o branqueamento são os que tem estados de oxidação entre +4 e 0.



Sistemas de branqueamento

Compostos com cloro

- ⇒ A molécula de cloro possui um átomo com carga +1 e um átomo com carga -1.
- ⇒ Uma molécula de cloro quer obter 2 elétrons para atingir para chegar ao seu átomo de carga +1 atingindo o seu estágio de oxidação -1.



Sistemas de branqueamento

Compostos com cloro

⇒ Uma molécula de dióxido de cloro precisa de 5 eletrons para atingir o estado -1.

Cloreto de sódio é mais estável que clorato de sódio: um átomo de cloro com o intervalo de oxidação abrangendo entre +4 a + 1 vai tentar atingir o estágio -1 em vez do estágio +5



Sistemas de branqueamento

Compostos com cloro

⇒ O dióxido de cloro
é portanto um reagente
2,5 vezes mais eficiente
que o cloro molécula por
molécula.

⇒ Uma molécula de dióxido
de cloro reage como 2,5
moléculas de cloro.



Sistemas de branqueamento

REAÇÕES DE BRANQUEAMENTO - 1

OS OXIDANTES

- # fragmentam
- # criam grupos ionizáveis
- # descolorem
- # dissolvem



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Sistemas de branqueamento

REAÇÕES DE BRANQUEAMENTO -2

Os OXIDANTES tem características:

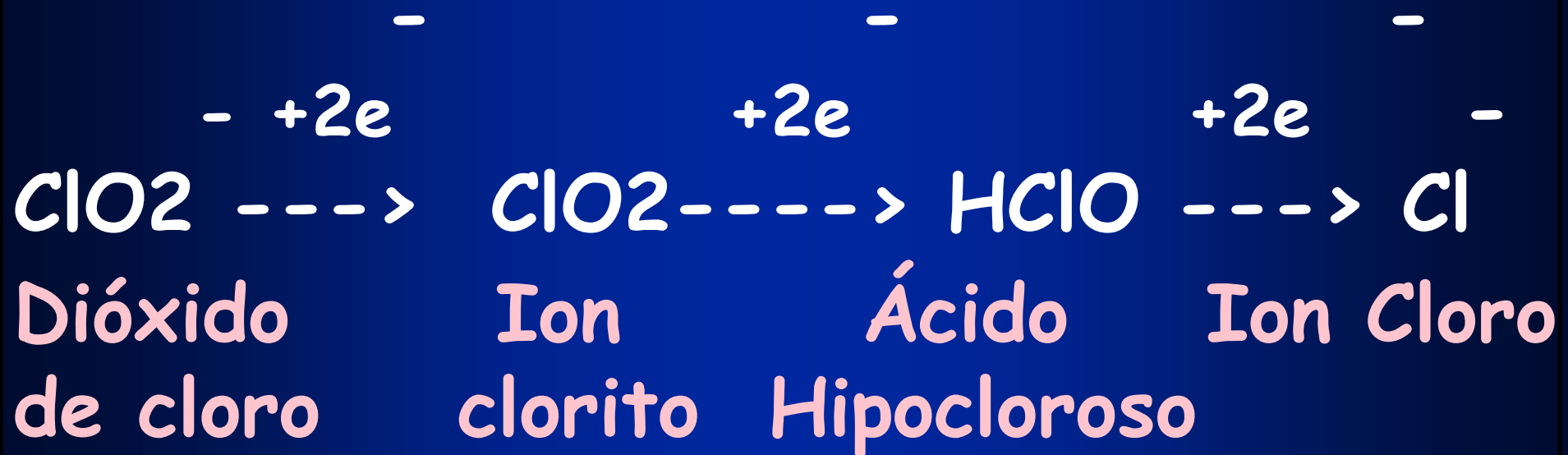
- rapidez, velocidade de reação
- poder de oxidação
- especificidade
- sensibilidade ao pH



Sistemas de branqueamento

REAÇÕES DE BRANQUEAMENTO -3

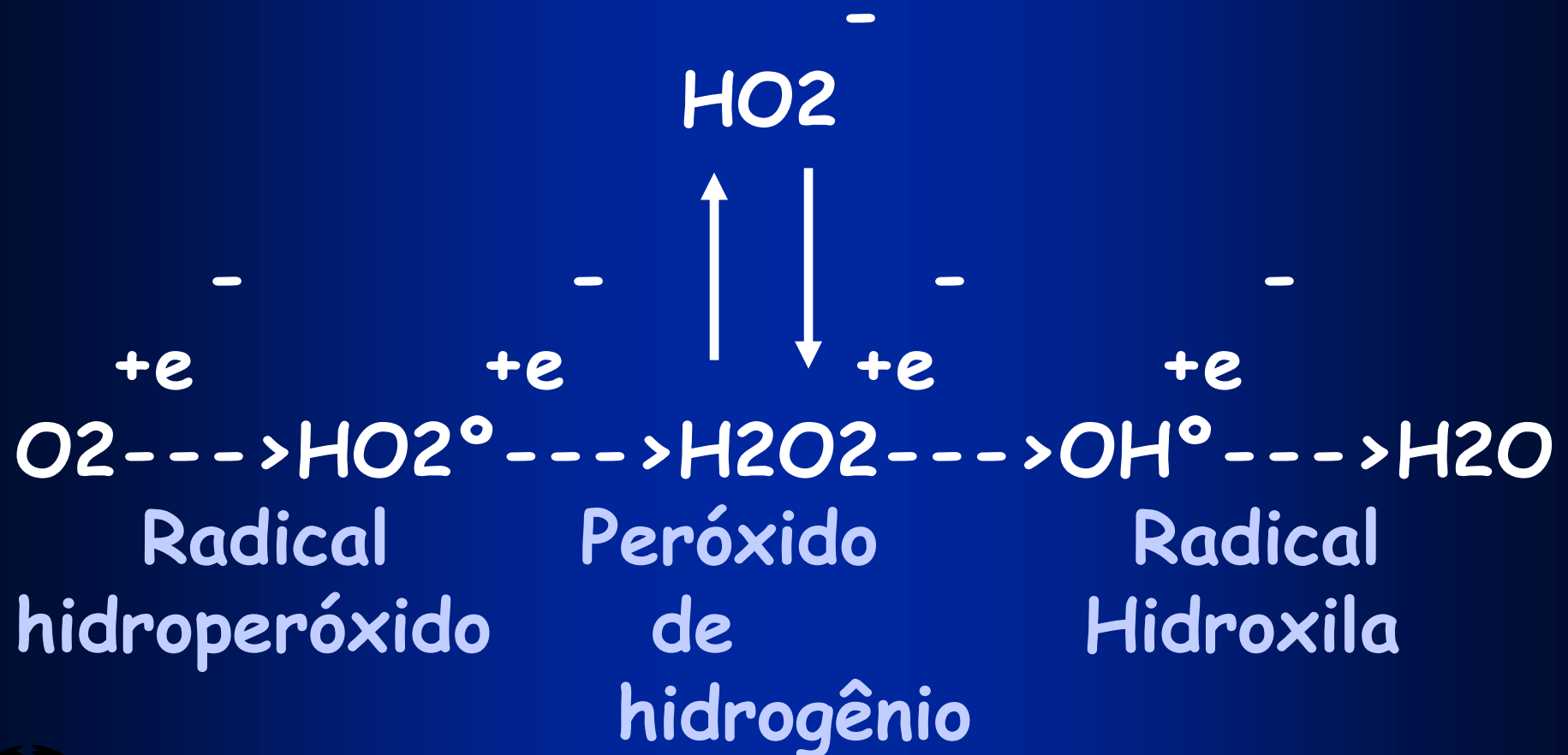
Os OXIDANTES reagem em degraus



Sistemas de branqueamento

REAÇÕES DE BRANQUEAMENTO -4

Os OXIDANTES reagem em degraus



Sistemas de branqueamento

REAÇÕES DE BRANQUEAMENTO -5

ÁLCALI

- Fragmenta
- Ioniza
- Dissolve



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

EQUIVALENTES DE OXIDAÇÃO - 1

OXE = Equivalente de oxidação

= usado em substituição
ao termo 'cloro ativo'

= o número de moles
transferidos ao oxidante
durante o branqueamento
oxidativo

ADAPTADO DE REEVE, 1998



Sistemas de branqueamento

EQUIVALENTES DE OXIDAÇÃO - 2



Sistemas de branqueamento

EQUIVALENTES DE OXIDAÇÃO - 3

	Cl_2	ClO_2
Peso molecular	71	67,5
Eletrons transferidos	2	5
Peso equivalente	35,5	13,5



Sistemas de branqueamento

EQUIVALENTES DE OXIDAÇÃO - 4

Peso equivalente
kg/kg mol

Cl_2	35,5
ClO_2	13,5
O_2	8
O_3	8
H_2O_2	17



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

CUSTOS DO BRANQUEAMENTO

1. Equivalentes de oxidação
2. Deslignificação ou eficiência de branqueamento
3. Preço por unidade de peso
4. Custo de capital
5. Rendimento em celulose
6. Outros reagentes necessários
7. Custos de meio ambiente

$$1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6 + 7 = \text{Custo por tonelada de celulose}$$



Sistemas de branqueamento

OUTROS FATORES PARA A COMPARAÇÃO DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO

- Seletividade
- Limpeza
- Riscos



Sistemas de branqueamento

SELETIVIDADE

Reação com lignina ou celulose?

Deslignificação $D > C > O > Z$

Alvejamento $D, P > H$

Fortemente dependentes das condições de processo



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

LIMPEZA

Capacidade de remover shives?
(aglomerados de fibras)

$D > H, C > O, P > Z$

*Fortemente dependente das
condições de processo*



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

CONDIÇÕES DE PROCESSO

- ⇒ Reagentes aplicados/consumidos
- ⇒ Tempo / Temperatura
- ⇒ Oxidante residual
- ⇒ Consistência
- ⇒ pH
- ⇒ Limites do estágio / parâmetros



Sistemas de branqueamento

CONSUMIDO

=

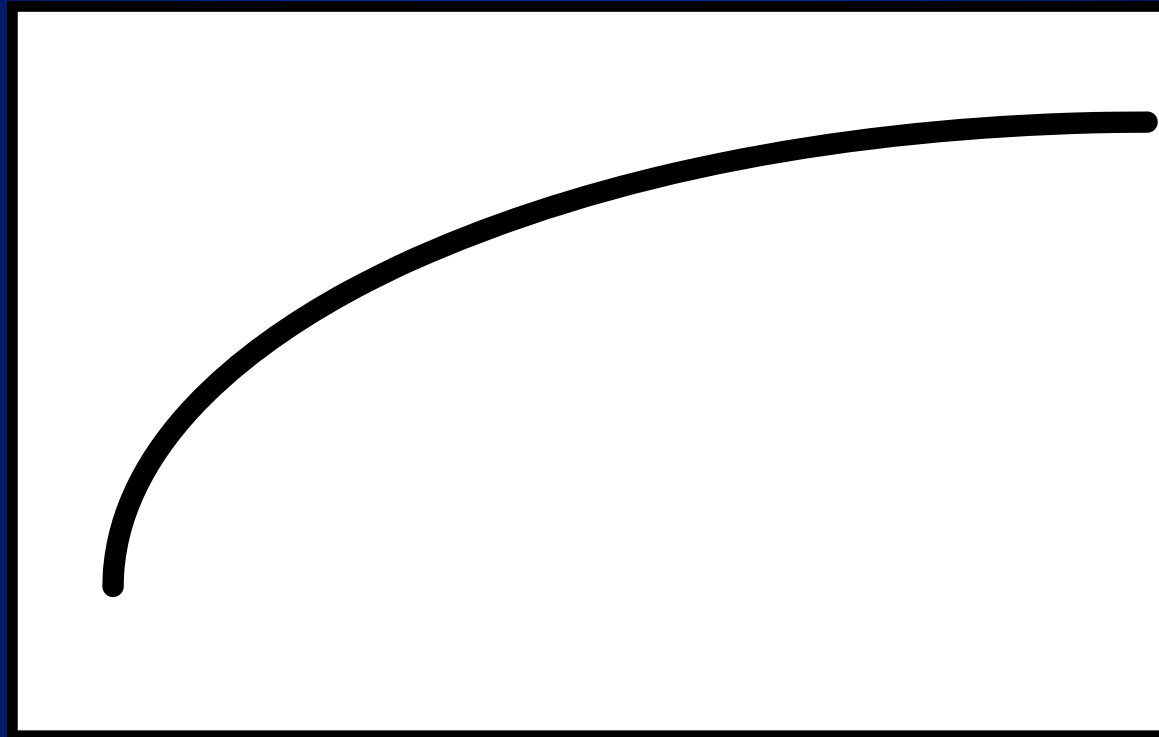
APLICADO - RESIDUAL



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

Alvura



Reagentes consumidos



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

Fator Kappa

CORO EQUIVALENTE, % NA CELULOSE

=

(FATOR KAPPA) $\times$ (NÚMERO KAPPA)



ADAPTADO DE REEVE, 1996

Sistemas de branqueamento

Fator Kappa

também conhecido como:

Múltiplo de cloro

Múltiplo de cloro equivalente

Múltiplo de cloro ativo



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

Referências:

Sequências A e B: C.A.Santos e C.A.A.Santos
Produção contínua de Celulose ECF na Bahiasul
Celulose - 29º congresso ABTCP-novembro 1996.

Sequências C e D: in Douglas Reeve, Bleaching
Principles - Short Course - TAPPI - New Orleans-
março 1996.



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIA A - CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO CELULOSE DE EUCALIPTO

Sequência	D	(E+O+P)	D	D
Fator kappa	0,20			
Dosagens, kg/tsa				
dióxido, como cloro ativo	17,3		17,1	0,9
peróxido de hidrogênio		2,7		
soda cáustica		11,7		
oxigênio		4,5		



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIA B - CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO OTIMIZADAS COM ESTÁGIO PO CELULOSE DE EUCALIPTO

Sequência	D	(PO)	D	D
Fator kappa	0,12			
Dosagens, kg/tsa				
dióxido, como cloro ativo	10,3		7,0	2,7
peróxido de hidrogênio		9,0		
sulfato de magnésio, como Mg		1,2		
soda cáustica		13,5		
oxigênio		10,8		



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIA A - CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO CELULOSE DE EUCALIPTO

Sequência	D	(E+O+P)	D	D
% da dosagem				
dióxido de cloro	100		100	98
peróxido de hidrogênio		97,7		



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIA B - CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO OTIMIZADAS COM ESTÁGIO PO CELULOSE DE EUCALIPTO

Sequência	D	(PO)	D	D
Reagentes consumidos				
% da dosagem				
dióxido de cloro	100		100	98
peróxido de hidrogênio		65,0		



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIA A - CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO CELULOSE DE EUCALIPTO

Sequência	D	(E+O+P)	D	D
pH inicial	3,7	11,6	5,9	4,9
pH final	2,6	11,0	3,9	4,0
<u>Caracterização da polpa final</u>				
alvura, % ISO	72,0	70,0	88,5	89,9
reversão TAPPI, % ISO				2,9
viscosidade, dm ³ /kg		832		768
número kappa		2,8		



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIA B - CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO OTIMIZADAS COM ESTÁGIO PO CELULOSE DE EUCALIPTO

Sequência	D	(PO)	D	D
pH inicial	3,0	10,1	4,7	4,4
final	2,8	9,5	3,9	3,8
<u>Caracterização da polpa final</u>				
alvura, % ISO	66,9	83,2	87,5	90.0
reversão TAPPI, % ISO				2,4
viscosidade, dm ³ /kg		835		812
número kappa		4,0		



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIA C - CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO
CONÍFERA, KAPPA 30, FATOR KAPPA 0,22, 50% SUBSTITUIÇÃO

	(DC)	Eo	D1	E2	D2
Reagente aplicado, kg/t					
Cl ₂	33				
ClO ₂	13		10		3
NaOH		30		4	
O ₂		5			
Temperatura °C	50	70	70	70	70
Oxidante residual	0	-	+ve	-	+ve
Consistência, % o.d.	3	12	12	12	12
Tempo, minutos	45	120	180	60	180
pH final	1,8	10,8	3,5	10,8	4
Kappa objetivo	-	3-4	-	-	-
Alvura objetivo		-	82	-	90



Sistemas de branqueamento

SEQUÊNCIA D - CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO
CONÍFERA, KAPPA 30, FATOR KAPPA 0,20

	O	D	E O	D
Reagente aplicado, kg/t				
O ₂	20	-	5	-
ClO ₂	-	10	-	10
NaOH	25	-	10	-
H ₂ O ₂	-	-	5	-
Temperatura °C	100			
Tempo, minutos	30			
Oxidante residual	+	0	+	+
Consistência, % seca	11+	3	10,6	4
Número Kappa objetivo	13	-	2-3	-
Alvura objetivo	-	-	-	90



Sistemas de branqueamento

Aspectos físicos:

- celulose, água e gases

Flowsheets

Equipamento

Outras exigências



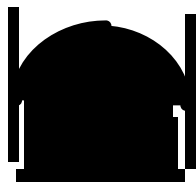
ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

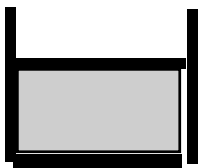
Misturas de celulose e água



Alta consistência



Média consistência



Baixa consistência



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

Consistência*

90 *Sêca ao ar*

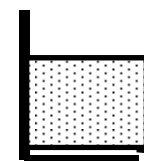
25-40 *Alta consistência*



10-20 *Média consistência*



2-5 *Baixa consistência*



* % de fibras sêcas na massa total



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

Volume relativo - água e celulose

3% Consistência

12% Consistência

30% Consistên.



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

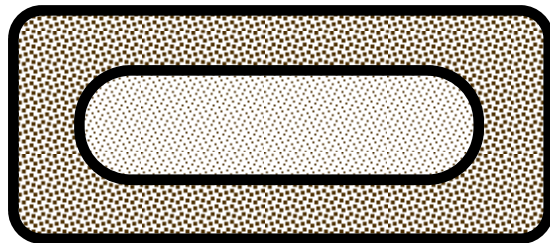
Volume relativo - água e celulose



fibra seca



fibra úmida

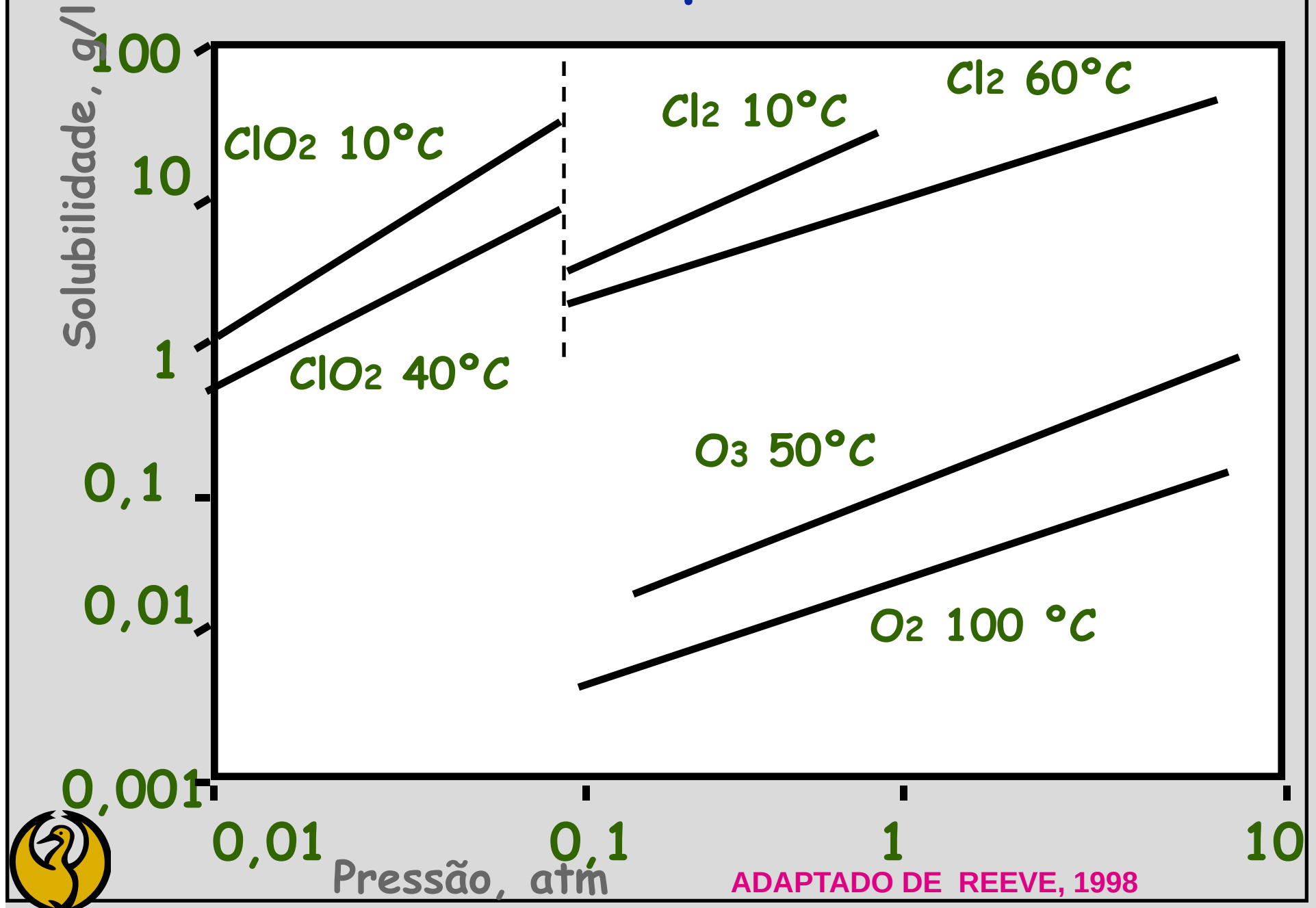


fibra úmida + 1,5 g
de água no lúmen
por g de fibra



ADAPTADO DE REEVE, 1998

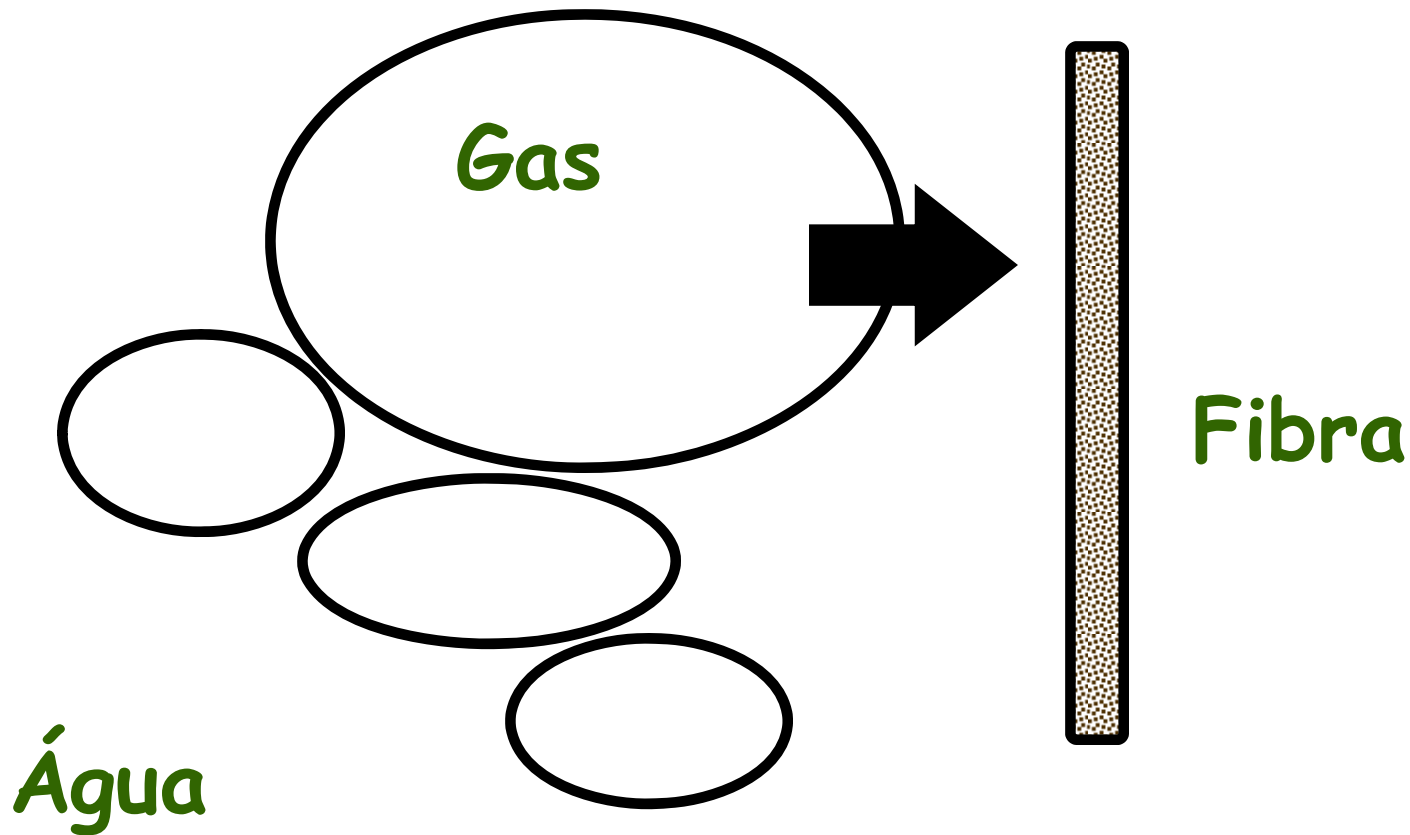
Sistemas de branqueamento



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

Difusão do gas da água para a fibra

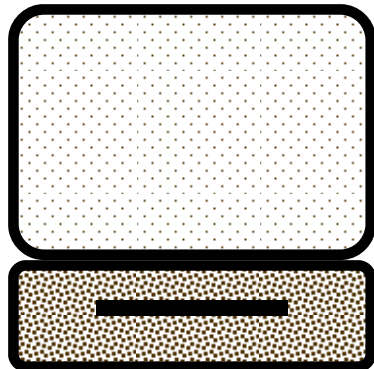


ADAPTADO DE REEVE, 1998

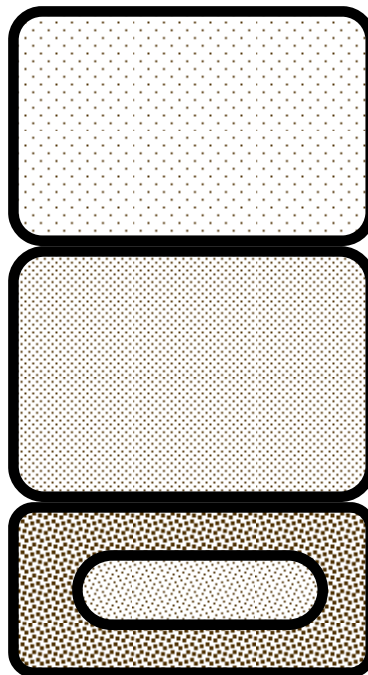
Sistemas de branqueamento

Deslignificação
com oxigênio-pré O

30%

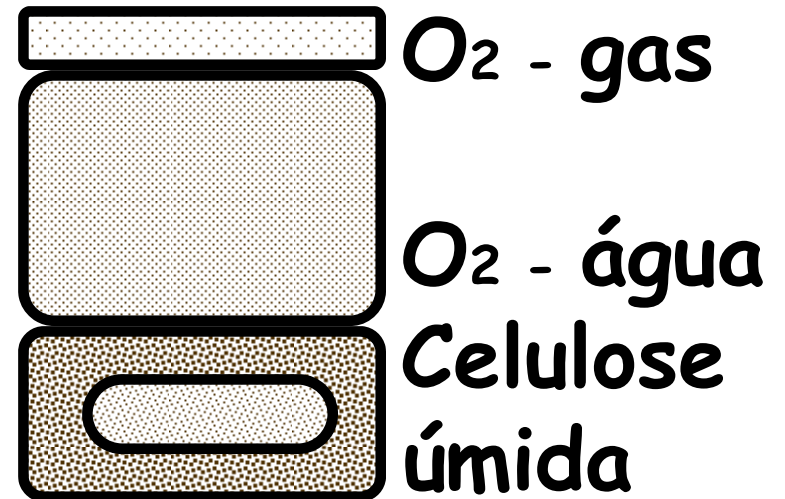


12%



Extração
alcalina - Eo

12% Consistência



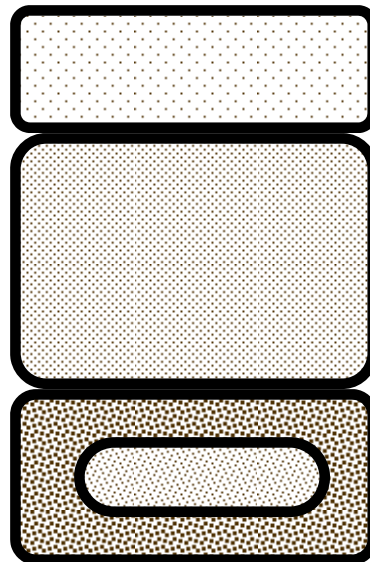
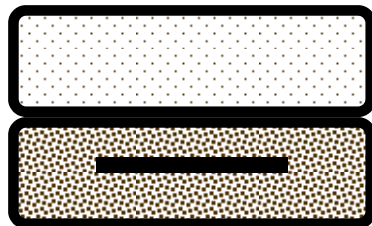
ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

Deslignificação com ozônio - O_3

30%

12% Consistência



O_3 - Gas

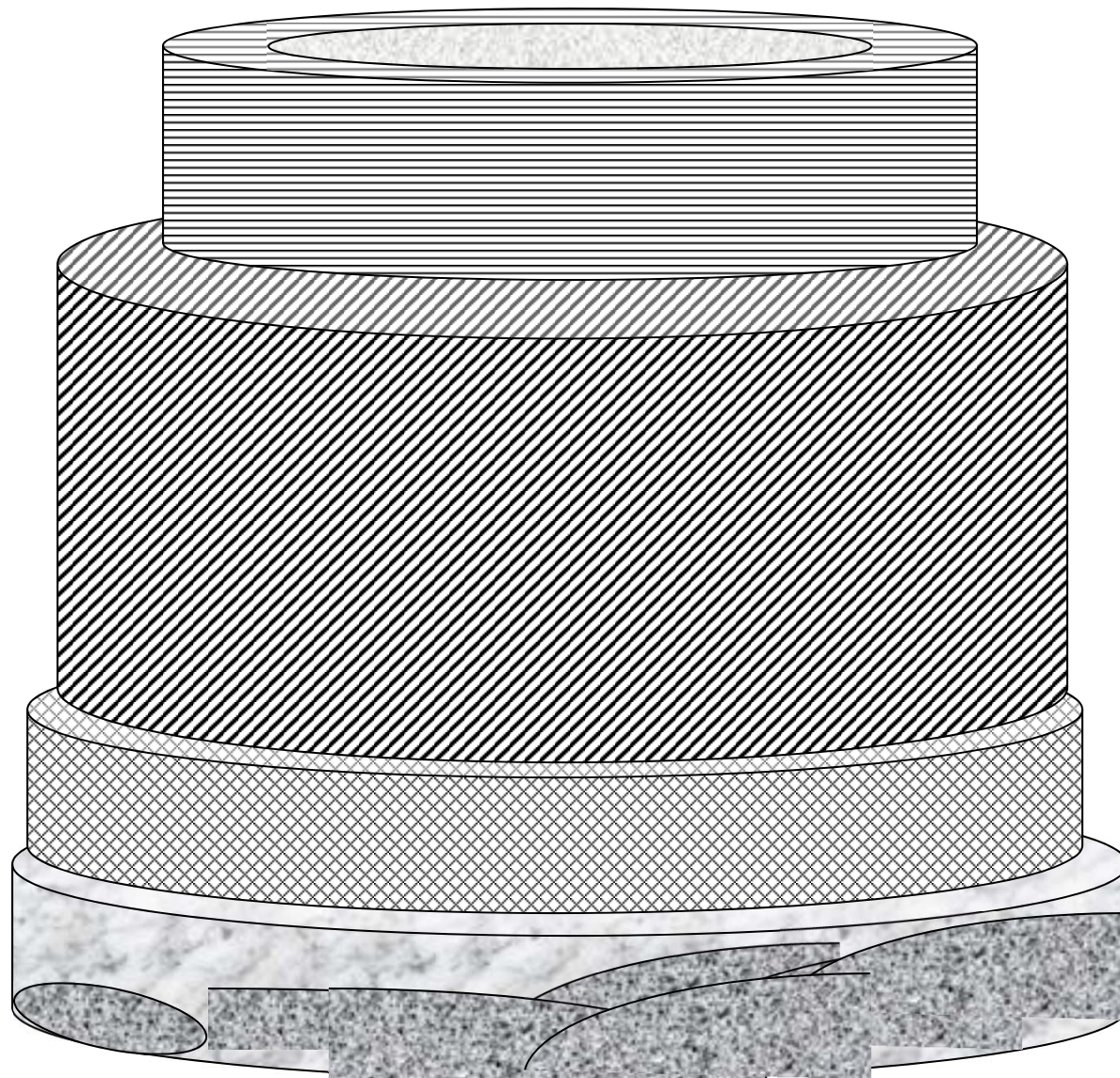
Água

Celulose
úmida



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Distribuição da lignina na fibra da madeira



70 a 80% no interior da fibra (parede secundária)

20 a 30% na lamela média

Sjonstrom, 1981

Propriedades da fibra

Durante o cozimento
a maioria da lignina
é removida.

A lamela média
desaparece

A lignina residual
fica distribuída no
interior da
parede celular

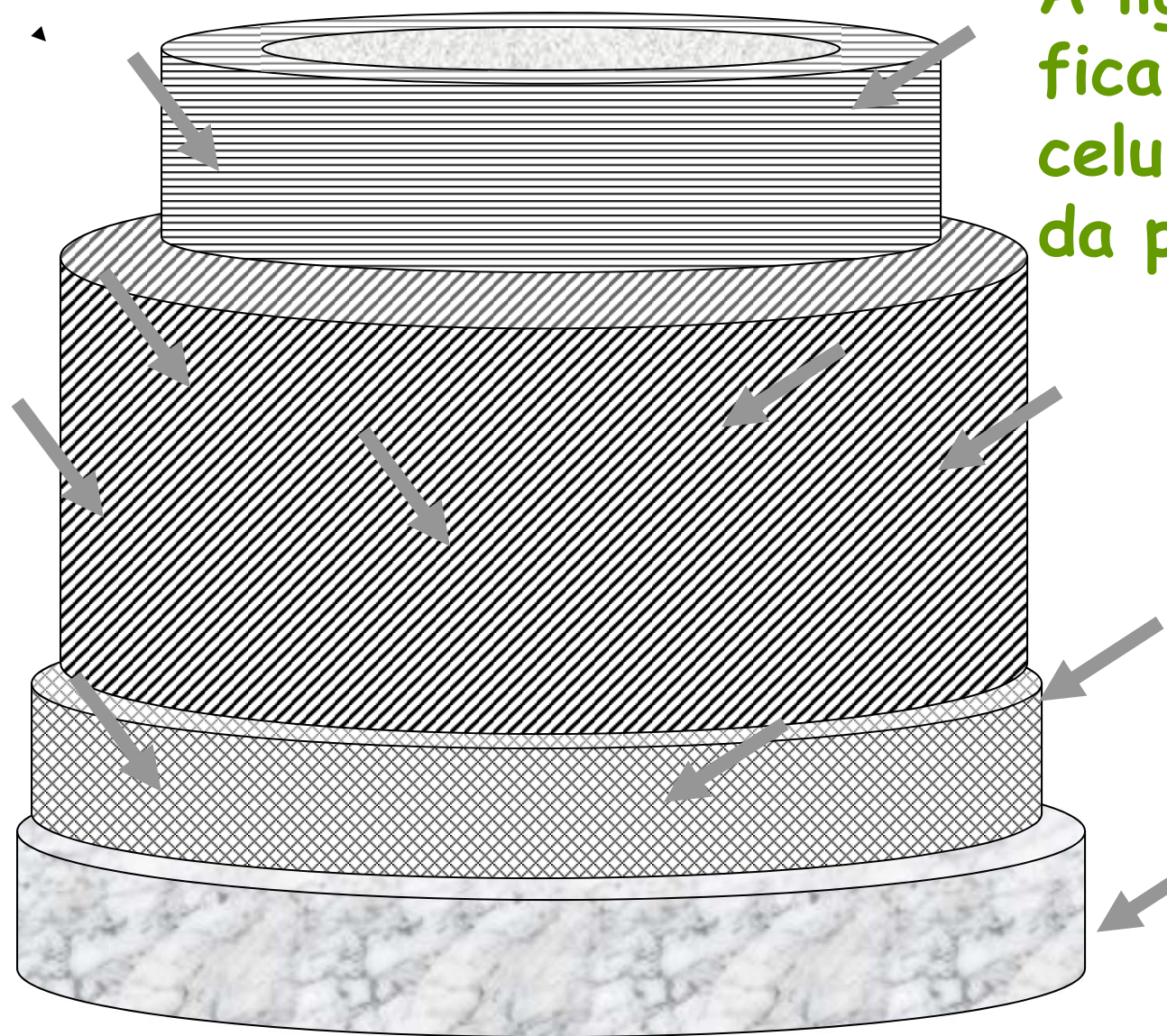
Propriedades da fibra

As macromoléculas da lignina residual ou são muito grandes para ser retiradas pela lixívia de cozimento através dos poros da parede celular, ou estão ligadas a cadeia de celulose.

Propriedades da fibra

Para que essa lignina possa ser retirada as suas macromoléculas devem diminuir de tamanho e ser arrastadas para fora das fibras. Esse é o papel dos reagentes usados para o branqueamento da celulose

Distribuição da lignina na fibra da celulose



A lignina residual fica ligada a celulose no interior da parede celular.

O reagente precisa penetrar na parede para poder atuar

Sjonstrom, 1981

Propriedades da fibra

Os reagentes penetram na parede celular através dos poros. Alguns compostos, como o cloro, fazem com que a parede celular inche e os poros se fecham, impedindo a entrada do reagente até o interior da fibra, que fica sem reagir.

Compostos lignoclorados são muito volumosos.

Propriedades da fibra

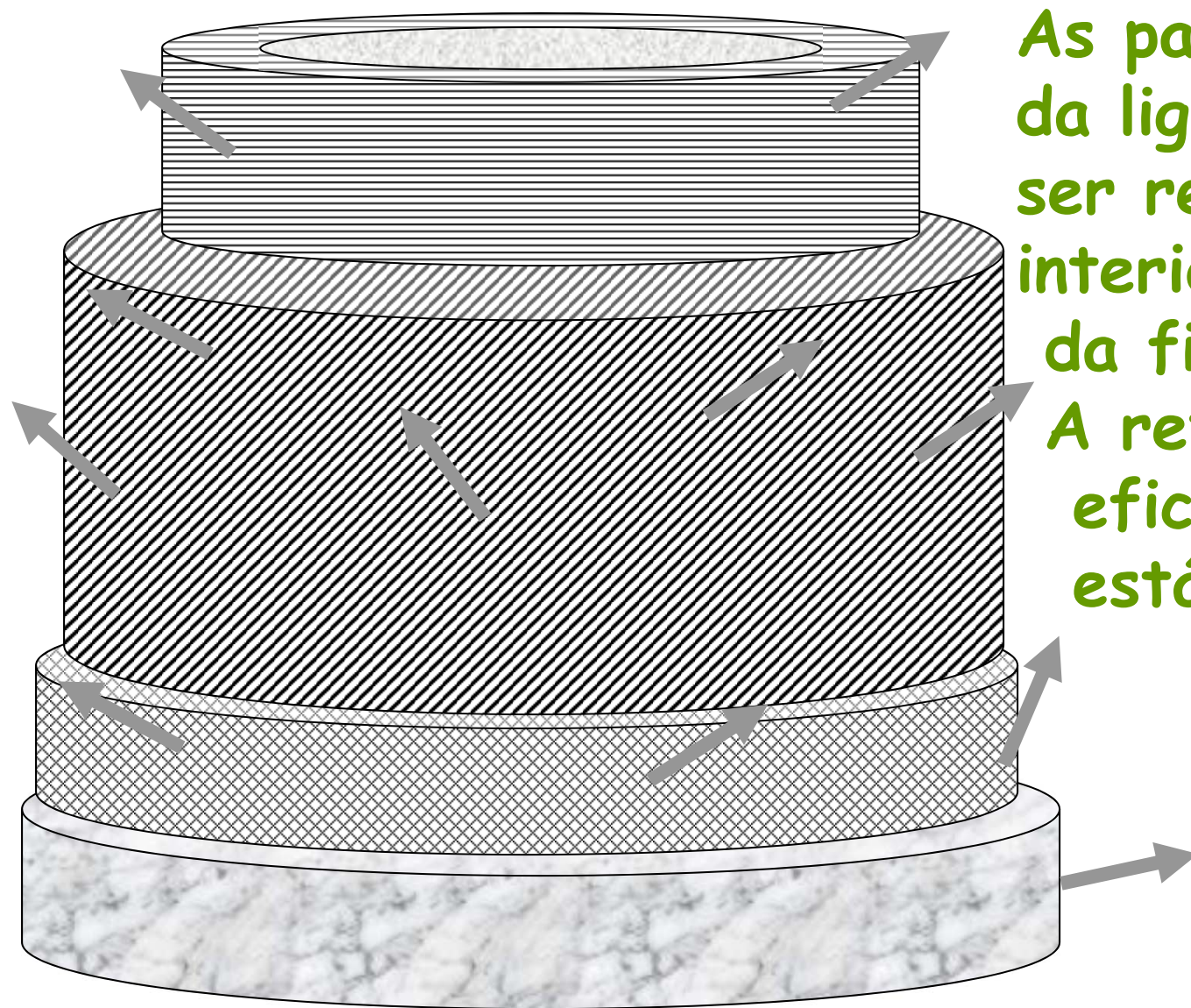
Todos os compostos, líquidos ou gasosos, devem penetrar até o interior da parede celular para poderem reagir com a lignina.

Para que os reagentes possam ser transportados até o interior da célula são necessários

misturadores

muito eficientes.

Distribuição da lignina na fibra da celulose



As partes residuais da lignina precisam ser retiradas do interior da parede da fibra.

A retirada é mais eficiente nos estágios alcalinos.

Propriedades da fibra

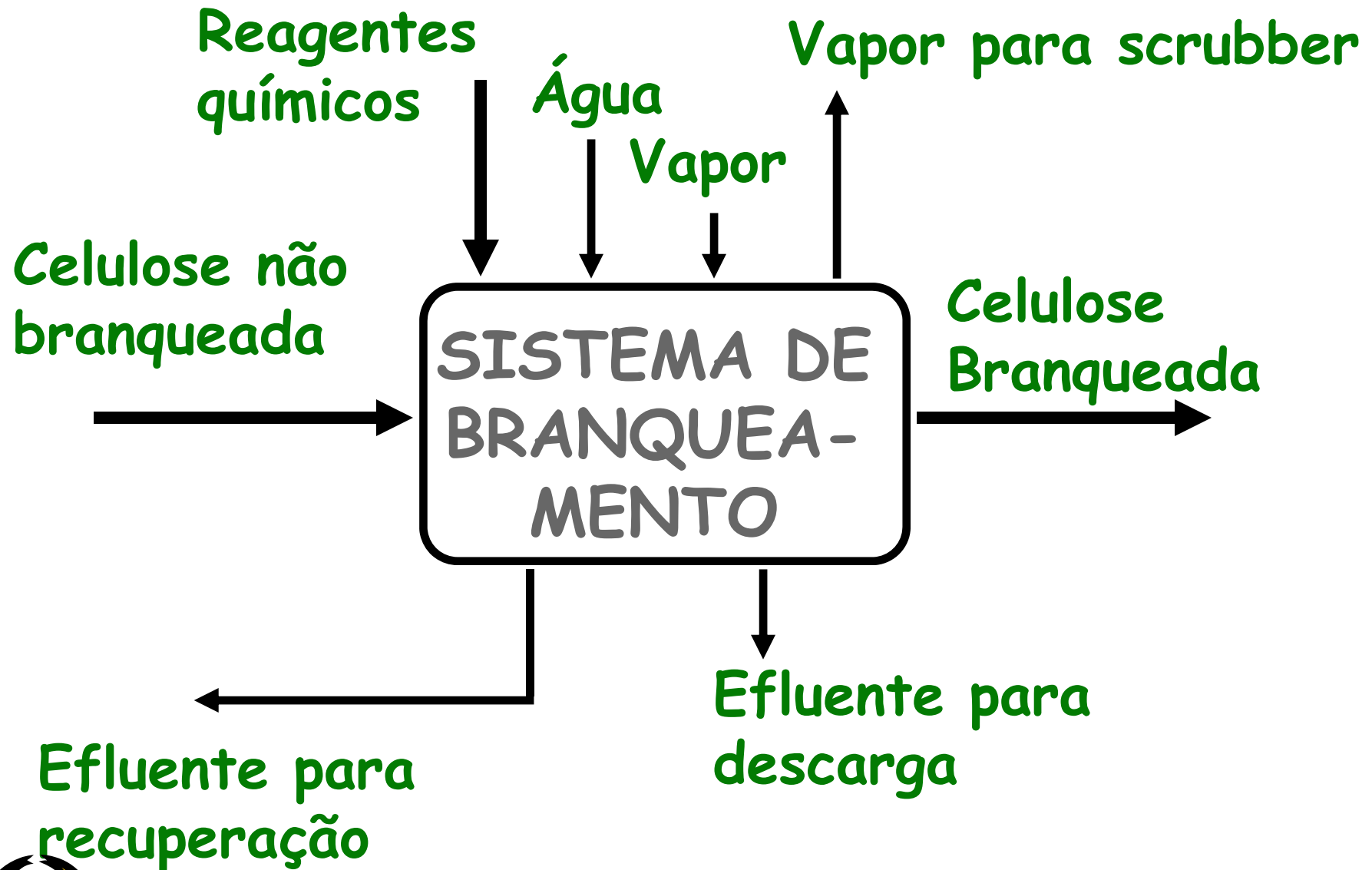
Para que a lignina
que reagiu seja
retirada de dentro da fibra
é necessário um

**sistema de lavagem
eficiente**

Propriedades da fibra

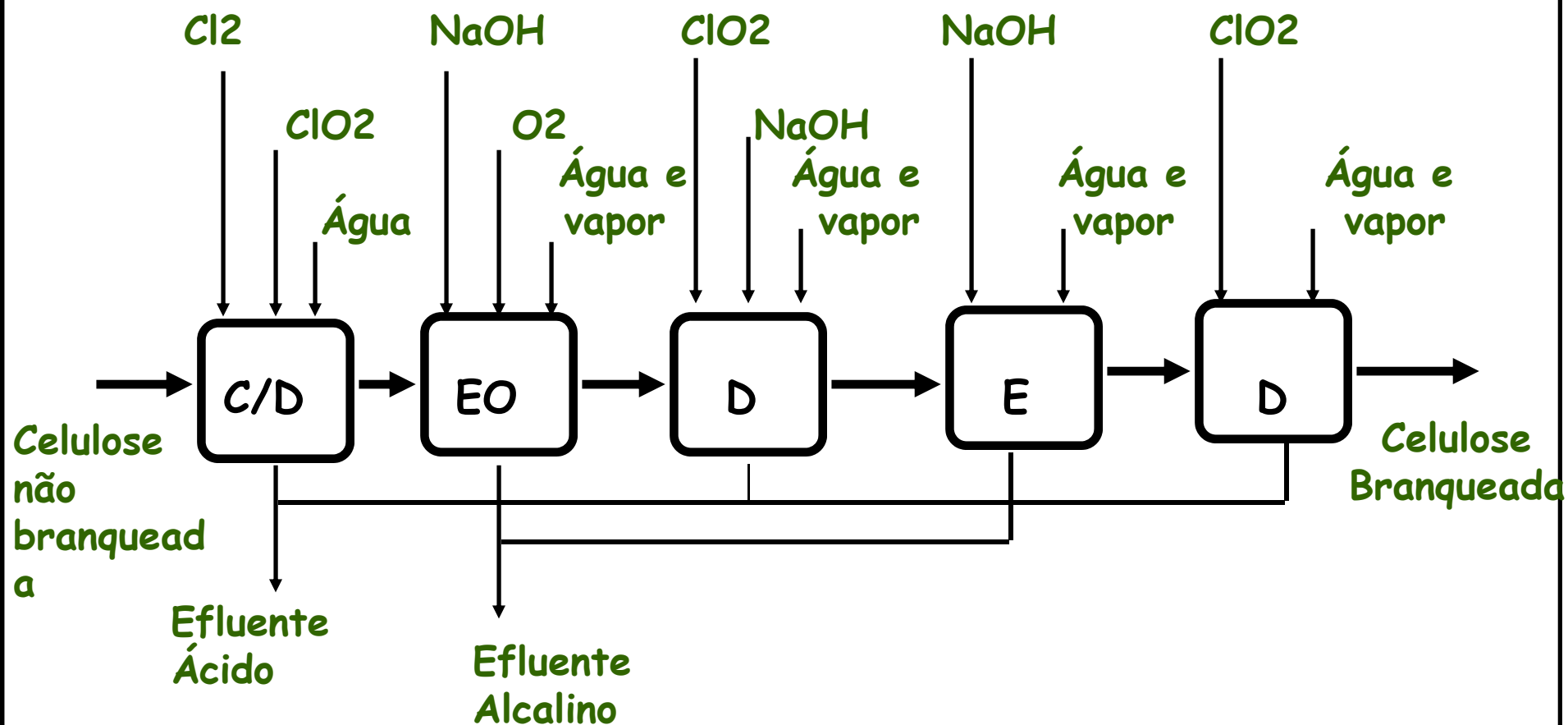
A eficiência da **lavagem**
após cada estágio de
branqueamento garante a retirada
das moléculas de lignina e
a economia de reagente no
próximo estágio e a economia
do processo como um todo.
Usando-se menos reagentes
a celulose tem menos degradação.

Sistemas de branqueamento



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

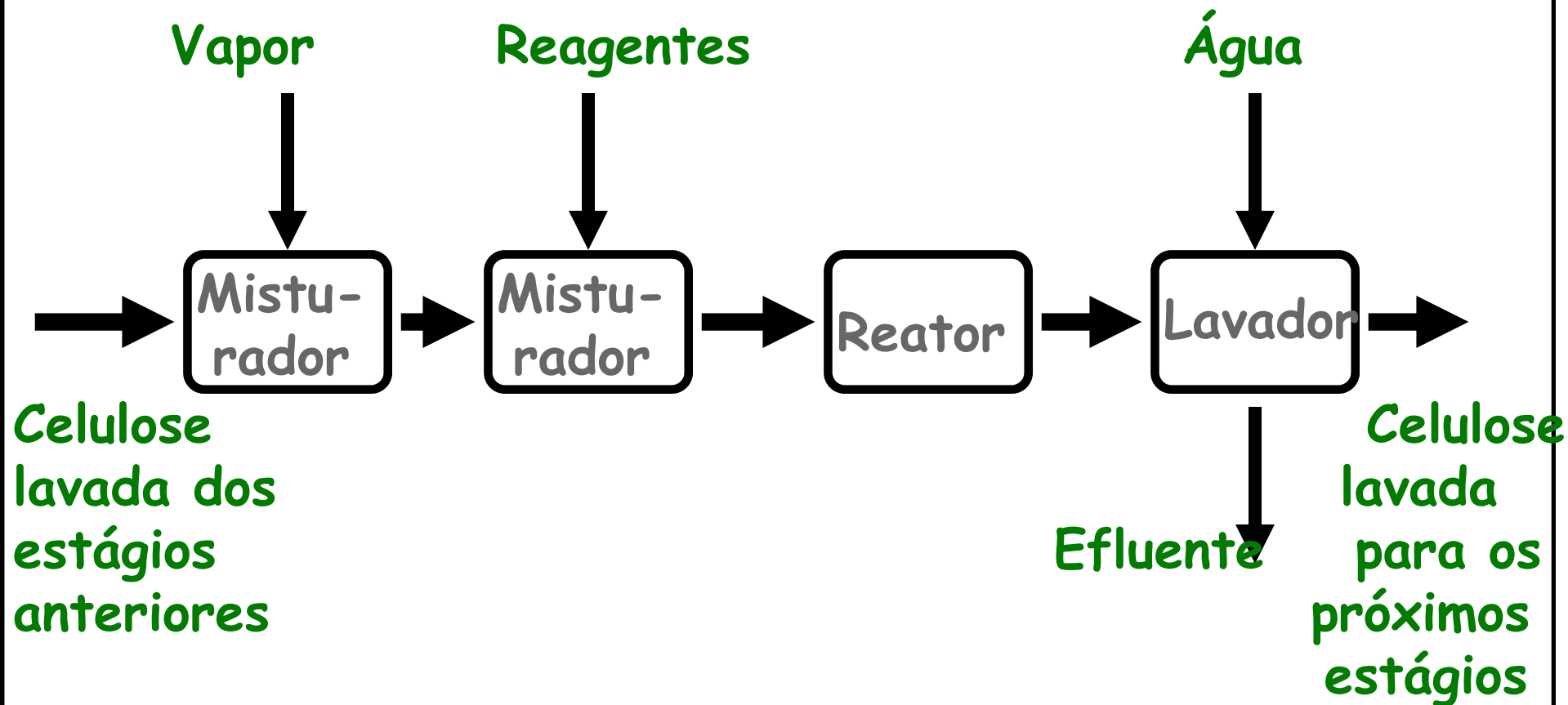


ESQUEMA DE UM BRANQUEAMENTO CONVENCIONAL



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento



ESQUEMA GERAL DE ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

EQUIPAMENTO

- Torres
- Bombas
- Lavadores
- Misturadores
- Tubulações
- Instrumentação
- Controles
- Esgotos



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

OUTRAS NECESSIDADES

Gerentes
Supervisores
Operadores
Ajudantes
Técnicos
Engenharia
Vendas



ADAPTADO DE REEVE, 1998

Sistemas de branqueamento

FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO - 1

Oxidante: Cloro - Cl

Função: Oxida e clora a lignina

Vantagens: Efetivo, deslignificação econômica; boa remoção de partículas e shives

Desvantagens: Formação de organoclorados; altamente corrosivo



Sistemas de branqueamento

FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO - 2

Oxidante: Hipoclorito - HClO

Função: Oxida, descolore e solubiliza a lignina

Vantagens: Fácil de fazer e de usar, custo baixo

Desvantagens: Pode causar a perda da resistência da celulose; formação de clorofórmio



Sistemas de branqueamento

FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO - 3

Oxidante: Dióxido de cloro, ClO_2

Função: 1. Oxida, descolore e solubiliza a lignina
2. Em pequenas quantidades com Cl_2 protege a celulose da degradação

Vantagens: Consegue elevados graus de alvura sem perda de resistência da celulose. Bom branqueamento de partículas

Desvantagens: Precisa ser feito no local, custo elevado, alguma formação de organoclorados, altamente corrosivo

Dence & Reeve, 1996



Sistemas de branqueamento

FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO - 4

Oxidante: Oxigênio - O₂

Função: Oxida e solubiliza a lignina

Vantagens: Baixo custo químico; fornece efluente livre de cloro para a recuperação

Desvantagens: Requer investimento de capital significativo em equipamento quando usado em grandes quantidades; perda potencial de rendimento em celulose.



Sistemas de branqueamento

FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO - 5

Oxidante: Peróxido de hidrogênio - H_2O_2

Função: Oxida e descolore a lignina

Vantagens: Fácil de usar, baixo custo de capital

Desvantagens: Alto custo de reagentes; branqueamento deficiente de partículas; pode causar a perda da resistência da celulose.



Sistemas de branqueamento

FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO - 6

Oxidante: Ozônio - O_3

Função: Oxida, descolore e solubiliza a lignina.

Vantagens: Eficiente, produz efluente livre de cloretos para o branqueamento

Desvantagens: Precisa ser feito no local; custo; baixa remoção de partículas, pouca resistência da celulose



Sistemas de branqueamento

FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO - 7

Enzima: Xilanase

Função: Cataliza a hidrólise da xilose e na remoção da lignina

Vantagens: Fácil de usar, baixo custo de capital

Desvantagens: Efetividade limitada; custo



Sistemas de branqueamento

FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO - 8

Álcali: Hidróxido de sódio - NaOH

Função: Hidrolisa a clorolignina e a lignina solúvel

Vantagens: Efetivo e econômico

Desvantagens: Escurece a celulose



Sistemas de branqueamento

FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO - 9

Quelantes: EDTA ou DTPA

Função: Remove íons metálicos

Vantagens: Melhora a seletividade e eficiência dos peróxidos

Desvantagens: Custo



Sistemas de branqueamento

DESCRIÇÃO DOS REAGENTES

Nome: Cloro

Fórmula: Cl_2

Designação do estágio: C

Manufatura: Produto da hidrólise de solução de NaCl.
Manufaturado no local ou transportado
em forma líquida sob pressão.

Modo de aplicação no sistema: Gas pressurizado.



Sistemas de branqueamento

DESCRIÇÃO DOS REAGENTES

Nome: Hipoclorito

Fórmula: NaOCl

Designação do estágio: H

Manufatura: Por reação de Cl_2 com NaOH, usualmente na própria fábrica.

Modo de aplicação no sistema: Solução, até 40 g/l como equivalente de Cl_2 .



Sistemas de branqueamento

DESCRIÇÃO DOS REAGENTES

Nome: Dióxido de cloro

Fórmula: ClO_2

Designação do estágio: D

Manufatura: Na fábrica por redução de clorato.

Modo de aplicação no sistema: Solução,
aproximadamente 10 g/l



Sistemas de branqueamento

DESCRIÇÃO DOS REAGENTES

Nome: Oxigênio

Fórmula: O_2

Designação do estágio: O

Manufatura: Por separação do ar.

Transportado como líquido criogênico
ou separado no local.

Modo de aplicação no sistema: Gas pressurizado



Sistemas de branqueamento

DESCRIÇÃO DOS REAGENTES

Nome: Peróxido de hidrogênio

Fórmula: H_2O_2

Designação do estágio: P

Manufatura: Por redução de oxigênio com intermediários orgânicos.
Transportado como solução a 50%.

Modo de aplicação no sistema: Solução, 2-5%



Sistemas de branqueamento

DESCRIÇÃO DOS REAGENTES

Nome: Ozônio

Fórmula: O_3

Designação do estágio: Z

Manufatura: No local, por descarga elétrica silenciosa em oxigênio gasoso.

Modo de aplicação no sistema: Mistura de gas pressurizado de até 12% O_3 em O_2 .



Sistemas de branqueamento

DESCRIÇÃO DOS REAGENTES

Nome: Enzimas

Fórmula: Diversas

Designação do estágio: X

Manufatura: Isoladas a partir de processos de fermentação.

Modo de aplicação no sistema: Solução



Sistemas de branqueamento

DESCRIÇÃO DOS REAGENTES

Nome: Hidróxido de sódio

Fórmula: NaOH

Designação do estágio: E

Manufatura: Por eletrólise de solução de NaCl,
muitas vezes no local.

Transportado como solução
a 50%.

Modo de aplicação no sistema: Solução,
aproximadamente 10%.



Sistemas de branqueamento

Reações dos oxidantes usados no branqueamento



Incluir NaOCl e NaCl porque:



Dence & Reeve
1996



Branqueamento com cloro e ECF

Reações durante o branqueamento com dióxido de cloro

Estados de
oxidação

5

4

3

1

0

-1

Reações da
celulose



8 9 10

3

4

6

2

1

4

5

7

Organoclorados



REEVE, 1998

Branqueamento com cloro e ECF

Reações durante o branqueamento
com dióxido de cloro

- ⇒ O dióxido de cloro reage com a celulose, transferindo um elétron durante a reação, para produzir o íon clorito (ClO_2^-). O íon clorito não reage diretamente com a celulose (1).
- ⇒ O dióxido de cloro reage com a celulose para formar HClO (2).



Reeve, 1996

Branqueamento com cloro e ECF

Reações durante o branqueamento com dióxido de cloro

- ⇒ O HClO é parcialmente convertido a Cl_2 por hidrólise (3).
- ⇒ O HClO , ácido hipocloroso e o cloro reagem com a celulose produzindo o íon cloreto (Cl^-) e material orgânico clorado (4, 5, 6, 7).

Reeve, 1996



Branqueamento com cloro e ECF

Reações durante o branqueamento com dióxido de cloro

- ⇒ O ácido hipocloroso (HClO) reage com o ion clorito (ClO_2^-) para formar o íon clorato (ClO_3^-) (8).
- ⇒ Em condições ácidas, o ion clorito (ClO_2^-) se decompõe em dióxido de cloro e no ion cloreto (Cl^-) (9).

Reeve, 1996



Branqueamento com cloro e ECF

Reações durante o branqueamento
com dióxido de cloro

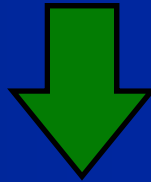
⇒ O cloro reage com o ion clorito(ClO_2^-)
para regenerar o dióxido de cloro (10).

Reeve, 1996



Branqueamento com cloro e ECF

Quando o número Kappa da
extração
alcalina diminui



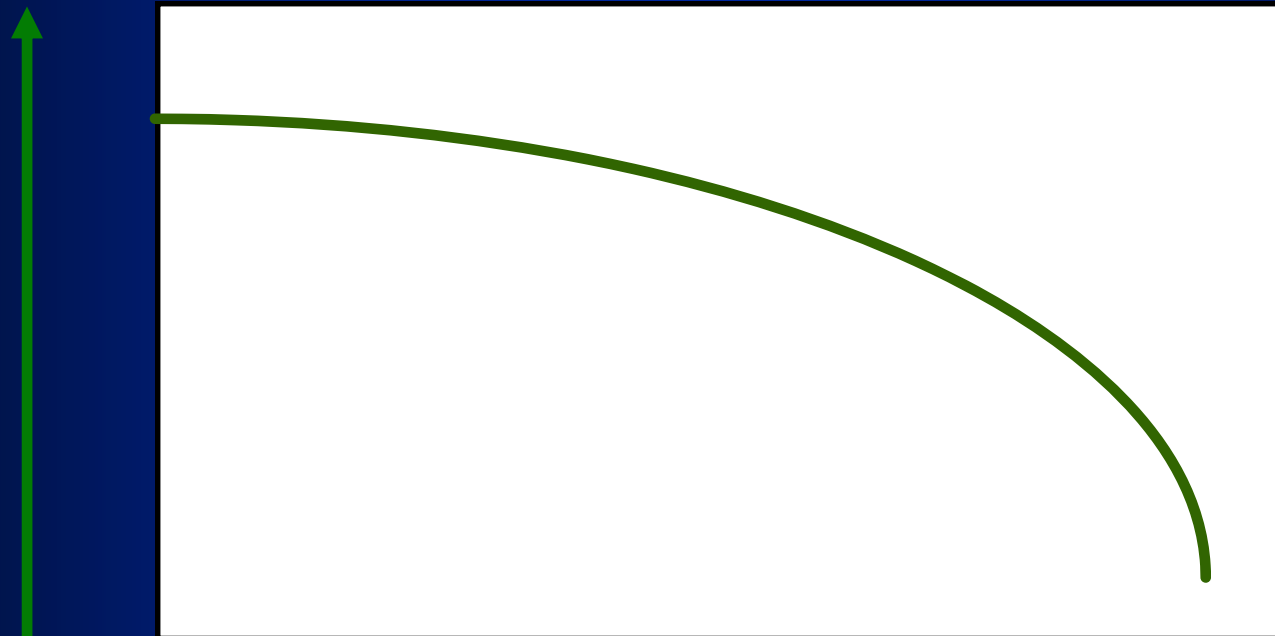
- A alvura final do estágio aumenta
- A alvura da celulose final aumenta



Branqueamento com cloro e ECF

Efeito da diminuição do número Kappa no primeiro estágio de extração alcalina

Aumento de alvura no estágio



Aumento do número Kappa do estágio alcalino



Branqueamento com cloro e ECF

Aumentando a alvura
da
celulose final



DIMINUI A ÁREA
DE SUJEIRA
VISÍVEL



Branqueamento com cloro e ECF

Impacto do aumento de uso de dióxido de cloro no primeiro estágio:

- Deslignificação menos eficiente
- O tempo de residência curto impede o aumento do fator kappa sem aumento de residual



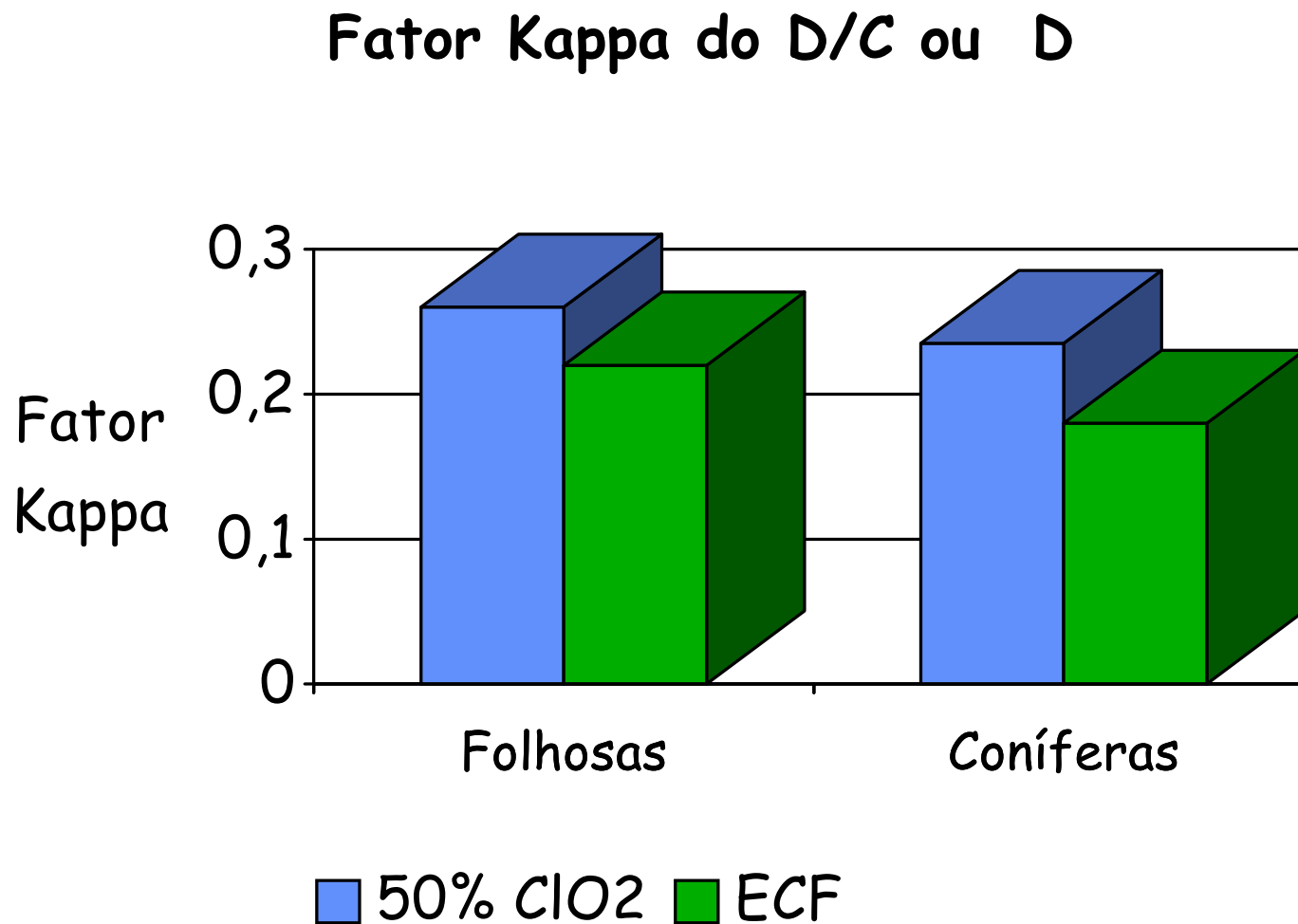
Branqueamento com cloro e ECF

Impacto do aumento de uso de dióxido de cloro no primeiro estágio:

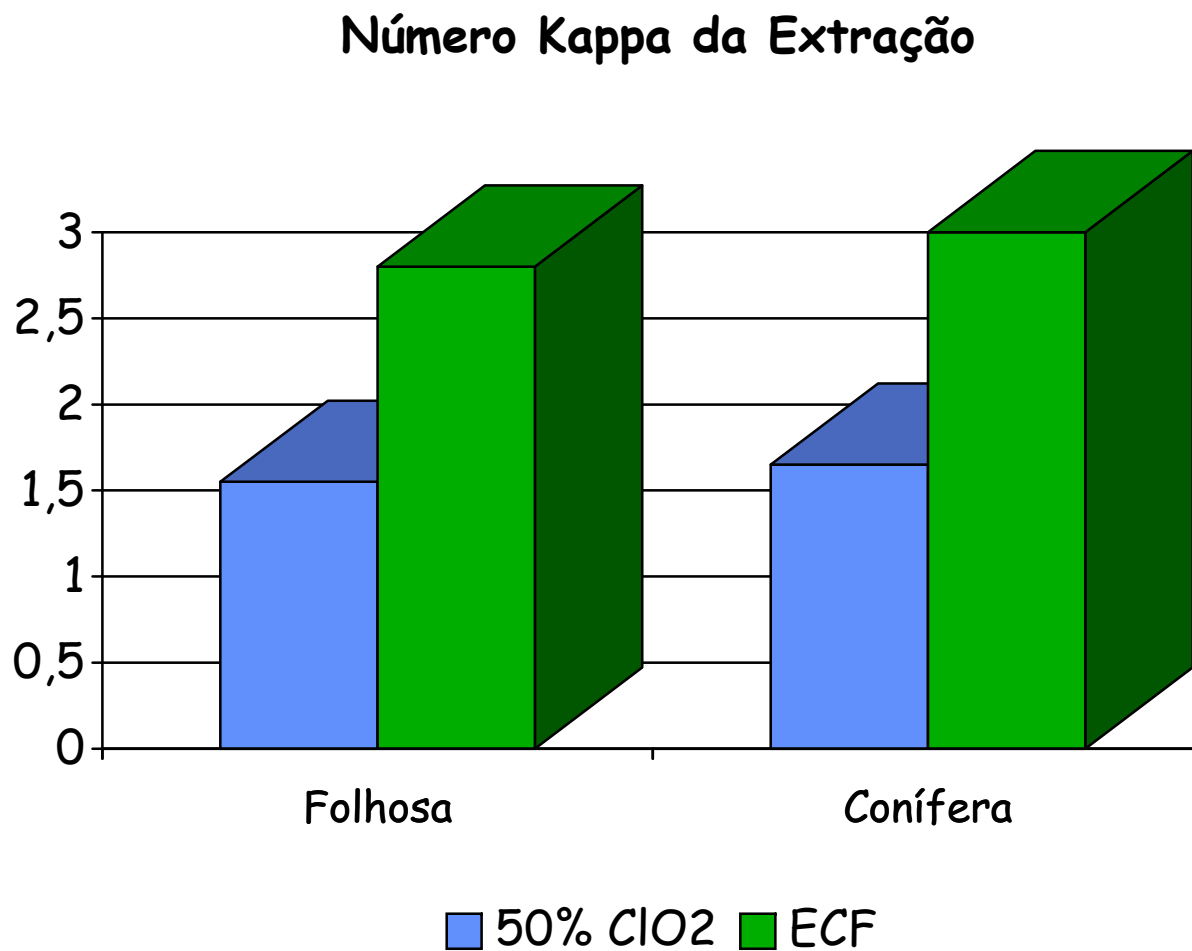
- Problema solucionado com a diminuição do fator kappa e aumento de temperatura.



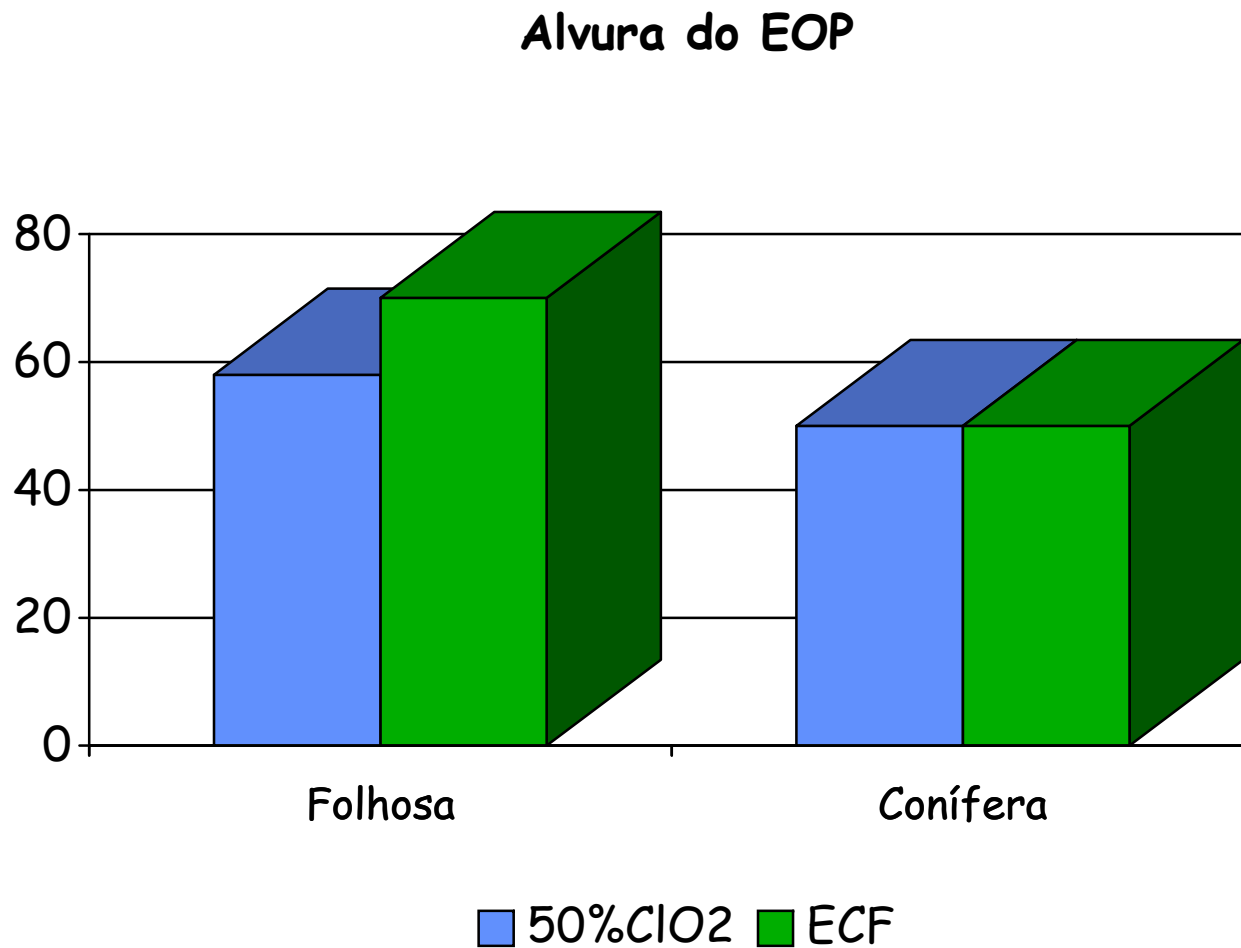
Branqueamento com cloro e ECF



Branqueamento com cloro e ECF



Branqueamento com cloro e ECF



Branqueamento com cloro e ECF

Impacto do ECF na designificação

- FOLHOSA

Aumento do H_2O_2 para
o estágio EOP para
compensar o fator Kappa
mais baixo.



Branqueamento com cloro e ECF

Impacto do ECF na deslignificação

- CONÍFERA
Decréscimo do fator
Kappa depois
dos primeiros dois
estágios.



Branqueamento com cloro e ECF

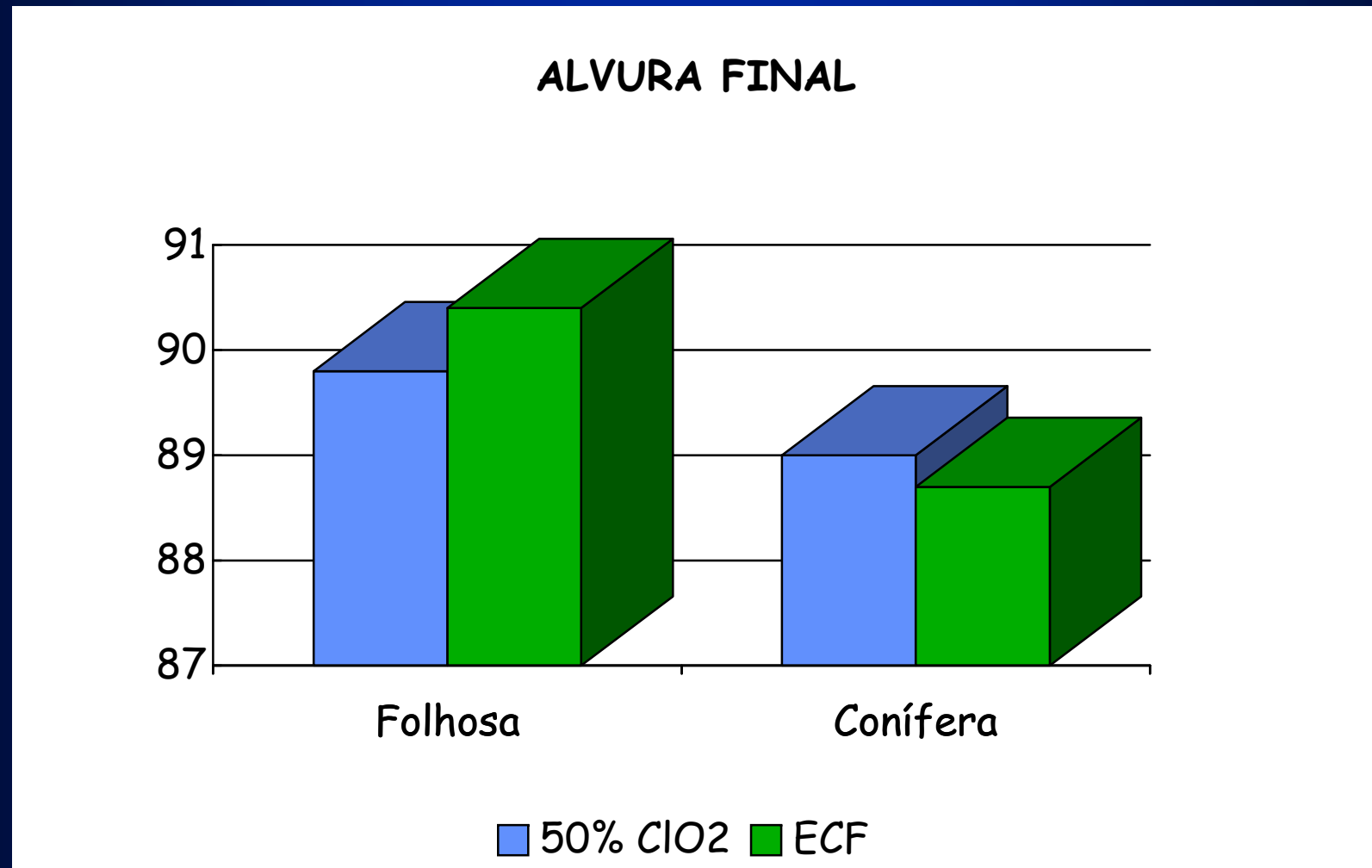
Impacto do ECF

FOLHOSAS E CONÍFERAS

- Com o ECF o número Kappa da extração alcalina foi mais alto, refletindo a menor eficiência de deslignificação dos primeiros dois estágios.
- Foi necessário mais dióxido para atingir a mesma alvura no último estágio de dióxido.



Branqueamento com cloro e ECF



Branqueamento com cloro e ECF

QUALIDADE DA CELULOSE

	50%ClO ₂	ECF
Folhosa		
Alvura	89,8	90,4
Viscosidade	18,6	19,3
Sujeira	2	2
Conífera		
Alvura	89,0	88,7
Viscosidade	18,4	19,3
Sujeira	2	2



Branqueamento baseado em oxigênio

⇒ Deslignificação extendida

⇒ Reagentes de branqueamento baseados em oxigênio

- oxigênio
- peróxido
- ozônio
- outros

⇒ Sequências de branqueamento TCF

⇒ Qualidade e economia do processo



Branqueamento baseado em oxigênio

Deslignificação extendida

Coníferas: Kappa 16-18
Folhosas: Kappa 8 - 12

Contínuos

EMCC - Ahlstrom Kamyr

ITC - Kvaerner

Descontínuos (batch)

Superbatch - Sunds

Enerbatch-Voest-Alpine/Andritz

RDH



Branqueamento baseado em oxigênio

Reações de oxigênio com a lignina

Álcali



- Fragmentação
- Oxidação
- Ionização
- Solubilização

Notar a baixa solubilidade do oxigênio em água



Branqueamento baseado em oxigênio

Reações do oxigênio com a celulose

- Oxidação e hidrólise no meio da cadeia, levando a quebra da cadeia e a perda de resistência.
- Descascamento (peeling) e dissolução, levando a perda de rendimento.



Branqueamento baseado em oxigênio

Condições de processo da deslignificação com oxigênio

- * Objetivo da deslignificação: 40-60%
- * Carga de oxigênio: 0,15% da celulose como O_2 para cada unidade de decréscimo de $n^\circ\text{kappa}$
- * Carga alcalina: 0,13 - 0,16% NaOH em celulose para cada unidade de decréscimo de $n^\circ\text{kappa}$
- * Adição de Mg^{++} : 0,05% em celulose
- * Tempo: 30 - 60 min
- * Pressão: 50 - 100 psi



Branqueamento baseado em oxigênio

Deslignificação por oxigênio
a alta consistência melhorada usada
pela Union Camp

- * O álcali é adicionado a celulose a baixa consistência e depois a celulose é pressionada até 30%.
- * A deslignificação aumenta para maior do que 60%.
- * A viscosidade e a resistência não mudam.



Branqueamento baseado em oxigênio

Deslignificação com oxigênio a média consistência melhorada

- * Adição de oxigênio em dois estágios
- * Deslignificação melhorou:
Coníferas: 44 a 54%
Folhosas: 40 a 47%
- * Com capital baixo e a pressão atmosférica se consegue 25% de deslignificação.



Branqueamento baseado em oxigênio

Branqueamento com peróxido

- * Química
Branqueamento
Deslignificação
- * Sequências e condições de processo



Branqueamento baseado em oxigênio

Química do branqueamento com peróxido

Álcali



Mg++ e silicato de sódio podem ser adicionados.



Branqueamento baseado em oxigênio

Química do branqueamento com peróxido

Álcali

H_2O_2 -----> ° OH, ° O_2^-

M+ catalizador

+ lignina -----> fragmentada/oxidada
ionizada/solubilizada

+ celulose ----> fragmentada/oxidada
ionizada/solubilizada

- ° Íons metálicos (Mn, Fe, Cu) são controlados por quelação e lavagem (para evitar perda de viscosidade)



Branqueamento baseado em oxigênio

Branqueamentos com peróxido (EPO), (EP)

Tradicionalmente

- * Adicionados ao E2 - 0,2% H_2O_2 em peso da celulose
- * Adicionado ao E1 ou (EO) - 0,4%
- * Aumenta alvura, diminui ClO_2
- * Adicionado a estocagem em alta densidade - 0,2%



Branqueamento baseado em oxigênio

Designificação e branqueamento com peróxido - I

OQP, OXQPPP

Q: quelante, X: xilanase

- * Quelação com EDTA ou DTPA
- * Ajudada por enzimas
- * 40 a 60 kg H_2O_2 por tonelada de celulose
- * Tempos de retenção de até 16 horas



Branqueamento baseado em oxigênio

Peróxido Pressurizado

- * São aumentados
 - temperatura, 110°C
 - razão de consumo de H_2O_2
 - razão de branqueamento
- * Adição de O_2 é benéfica
- * Não tem impacto na eficiência ou na viscosidade
- * Beneficia as sequências ECF e TCF

Operação com muitos gastos de capital



Branqueamento baseado em oxigênio

Deslignificação e branqueamento com
peróxido - II

A eficiência é aumentada a partir de:

- Adição de Mg^{++}
- Aumento da consistência de 10 até 30%



Branqueamento baseado em oxigênio

Branqueamento com ozônio

- Reações do ozônio
- Manufatura do ozônio
- Fluxogramas e equipamentos
- Condições de processo
- Desenvolvimento em fábricas



Branqueamento baseado em oxigênio

Reações do ozônio com a lignina

$O_3 + \text{lignina} \text{-----} \rightarrow (\text{lignina oxidada})$

Intermediários

O_2

HO_2°

H_2O_2

OH°



Branqueamento baseado em oxigênio

Reação de ozônio com a celulose

$O_3 + \text{celulose} \longrightarrow (\text{celulose oxidada})$

Celulose de cadeia mais
curta



REEVE, 1996

Branqueamento baseado em oxigênio

Geração de ozônio

e^- Alta ----- $\rightarrow$ e^- Baixa

O_2 ----- $\rightarrow$ $2O$

$O + O_2$ ----- $\rightarrow$ O_3

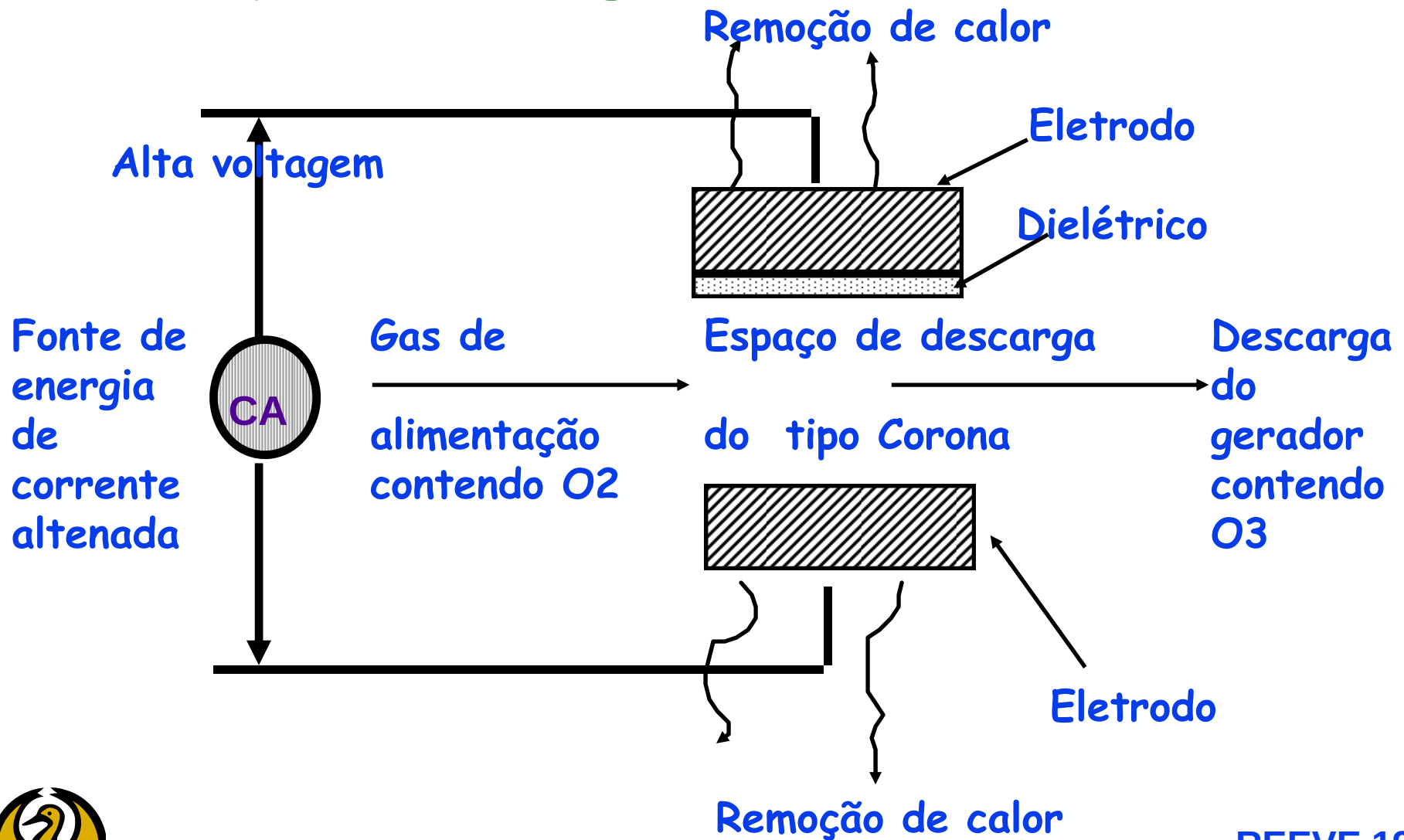
* Por descarga elétrica silenciosa
tipo corona

* 9 -15 kWh/kg O_3



Branqueamento baseado em oxigênio

Esquema de geração de ozônio



REEVE, 1996

Branqueamento baseado em oxigênio

Decomposição e destruição de ozônio



Acelerada por

- * Calor
- * Metais de transição
- * Catalizadores
- * Alta concentração



Branqueamento baseado em oxigênio

Condições de processo para ozônio

- * Carga de ozônio: 4 a 10 kg/ton
- * Abaixamento de Kappa: 1 unidade por quilo de O_3
- * pH: 2
- * Necessário adicionar H_2SO_4
- * Temperatura: $40^\circ C$
- * Tempo: 0,1 - 2 min
- * Consistência: 12 a 35%



Branqueamento baseado em oxigênio

Equipamento para branqueamento com ozônio

- * Média consistência

Kvaerner (Kamyr Suécia)

Ahlstrom Kamyr

- * Alta consistência

Sunds - Union Camp

Impco



Branqueamento baseado em oxigênio

Outros reagentes TCF

- Ácido peracético PAA - CH_3COOOH
- Ácido de Caro - H_2SO_5
- Oxigênio ativado - dimetildioxirane
 CH_3COOCH
- Enzimas - xilanase, lacase



Branqueamento baseado em oxigênio

Sequências de branqueamento TCF

OQP

O(ZQ)(PO)*

OZ*ZP*

* Pressurizada



REEVE, 1996

Branqueamento baseado em oxigênio

Sequências de branqueamento TCF

OQP

OXQPPP

Q: Quelação e remoção do íon
metálico

P: 30-50 kg H_2O_2 , 12-18 horas

X: enzima xilanase



Alvura de conífera: 70 - 85

REEVE, 1996

Branqueamento baseado em oxigênio

Sequências de branqueamento TCF
Baseadas em Ozônio

OZQ(EOP)P
OQPZP
OQPZPZP
OOQPZP
O(QZ)Q(PO)



REEVE,1996

Aspectos técnicos e econômicos da celulose TCF

- Resistência da celulose
- Alvura da celulose
- Limpeza da celulose
- Custo dos reagentes químicos
- Custos de capital
- Rendimento em celulose
- Custos de capital

