

BRANQUEAMENTO DE PASTAS DE ALTO RENDIMENTO

Jorge Luiz Colodette

Universidade Federal de Viçosa
Laboratório de Celulose e Papel

BRANQUEAMENTO DE PAR

- Preserva os altos rendimentos das pastas
- A remoção dos constituintes originais da madeira (celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos) é mínima
- Preserva as altas opacidades das pastas
- Resulta usualmente em baixos ganhos de alvura (?)
- Resulta em pastas de baixa estabilidade de alvura
- Necessidade de branqueamento depende muito da cor madeira
- Principais reagentes químicos → Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)
- Branqueamento ocorre pela modificação de grupos cromóforos da lignina e não pela remoção da mesma

FATORES QUE AFETAM O BRANQUEAMENTO DE PAR

- **Qualidade do branqueamento determinada através do valor final de alvura, que é influenciada pela:**
 - ✓ **Cor original da madeira utilizada no processo**
 - ✓ **Constituição química da madeira**
 - ✓ **Tipo de processo de polpação aplicado**
 - ✓ **Reagente químico utilizado no branqueamento**

ALVURA DA PASTA MECÂNICA DE REBOLO VS ESPÉCIE DE MADEIRA

| Nome | Espécie de madeira | Alvura (%ISO) * |
|--------------------------|------------------------------|-----------------|
| Europa | | |
| Norway spruce | <i>Picea abies</i> | 65 |
| Scots pine | <i>Pinus silvestris</i> | 65 |
| Aspen | <i>Populus tremula</i> | 70 |
| Canada - Nordeste | | |
| Hemlock western | <i>Tsuga heterophylla</i> | 48 |
| Spruce | <i>Picea sitchensis</i> | 56 |
| Balsan | <i>Abies amabilis</i> | 50 |
| Cottonwood | <i>Populus triocharpa</i> | 60 |
| Canada - Sudeste | | |
| Spruce | <i>Picea glauca</i> | 61 |
| Balsan | <i>Abies balsamea</i> | 60 |
| Pine | <i>Pinus banksiana</i> | 55 |
| Poplar | <i>Populus grandidentata</i> | 48 |
| Nova Zelândia | | |
| Radiata Pine | <i>Pinus radiata</i> | 63 |

ALVURA *versus* PROCESSO DE POLPAÇÃO

- Alta temperatura atingidas nos processos TMP, RMP e CMP, reduz a alvura da polpa não branqueada - condensação das estruturas de ligninas
- NaOH utilizado nos processos CTMP e CMP também ocasiona redução de alvura - reações de escurecimento

ALVURA DE PAR DE ABETO NORUEGUÊS VS PROCESSO DE POLPAÇÃO

| Processo de polpação | Sigla | Alvura (%ISO) |
|------------------------------|-------|---------------|
| Pasta mecânica de rebolo | SGW | 60 - 65 |
| Pasta de rebolo pressurizado | PGW | 60 - 63 |
| Pasta mecânica de refinador | RMP | 60 - 62 |
| Pasta termomecânica | TMP | 57 - 60 |
| Pasta quimiotermomecânica | CTMP | 60 - 67 |
| Pasta quimiomecânica | CMP | 45 - 55 |

ALVURA *versus* COMPOSIÇÃO QUÍMICA

- **Celulose e hemiceluloses: são praticamente brancos**
- **Lignina: principal fonte de geração de grupos cromóforos**
 - **Coniferaldeído, grupos α -carbonila e várias estruturas quinonas**

ALVURA *versus* COMPOSIÇÃO QUÍMICA

- **Extrativos: também contribuem para a cor da polpa, sendo os polifenóis os mais significativos**
- **Os grupos fenólicos da lignina da madeira não são coloridos, mas as elevadas temperaturas aplicadas durante a polpação converte alguns desses em cromóforos**

OUTROS FATORES QUE CONTRIBUEM PARA COR EM PASTA MECÂNICA

- Idade da árvore
- Tempo de estocagem
- Metais
- Resíduos de cascas
 - 3% de casca pode reduzir alvura em até 10%ISO (Loras, 1976)

INTRODUÇÃO - AÇÃO DOS REAGENTES COM A LIGNINA



Reação rápida

Agente Redutor

Não requer alta
energia

Menor ganho de
alvura (máximo de
10 pontos)



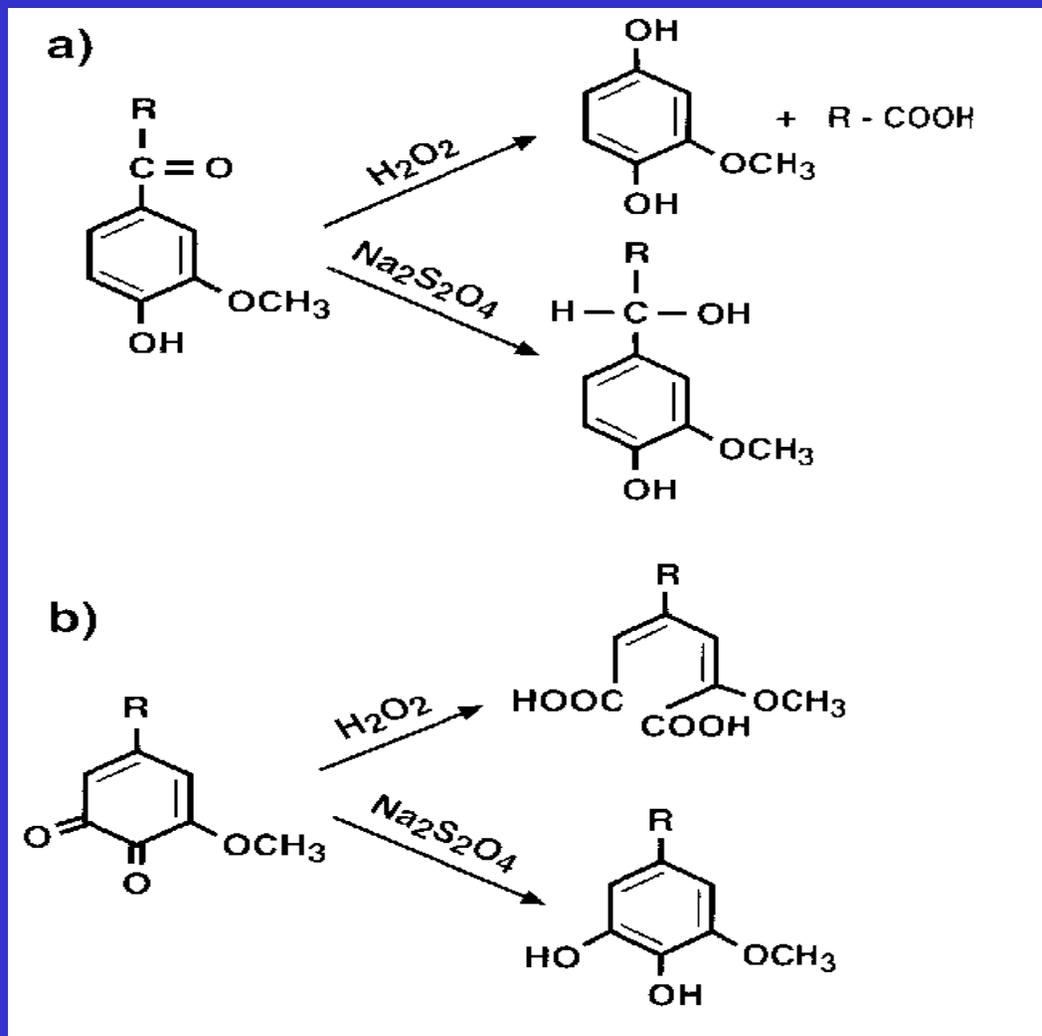
Agente oxidante

Requer alta energia

Possível alcançar
maiores ganhos de
alvura (até 30 pontos)



INTRODUÇÃO - AÇÃO DOS REAGENTES NOS PRINCIPAIS COMPOSTOS CROMÓFOROS



BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDOS

- Aplicações
 - SGW de alta qualidade
 - *Tissues* (toalhas, papel higiênico)
 - Catálogos
 - LWC
 - TMP (LWC)
 - CMP E CTMP (*fluff*, escrita, impressão fina, papel higiênico, etc.)

Química do branqueamento

- Reações de branqueamento
- Reações de decomposição
- Reações de escurecimento
- Outras (consomem H_2O_2 mas não branqueiam)

VARIÁVEIS DO BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDOS

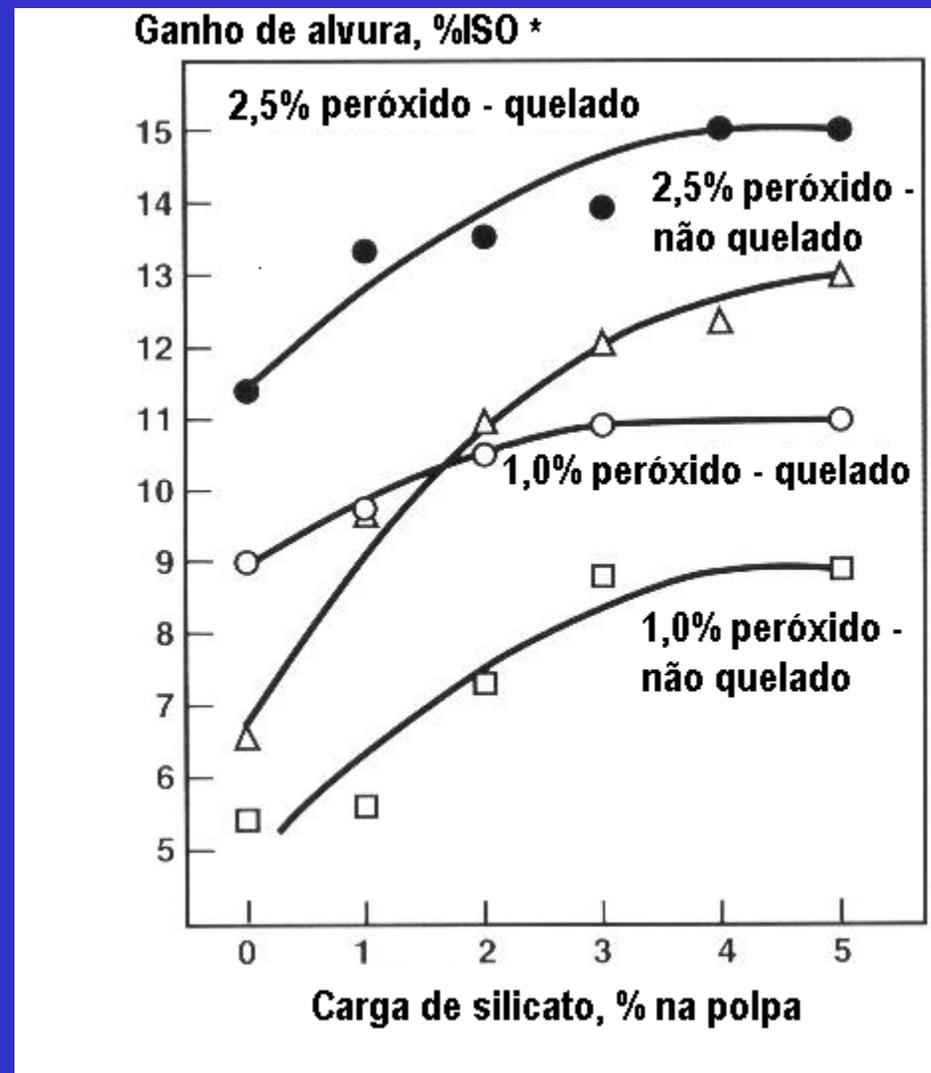
1. Espécie e qualidade da madeira
2. Qualidade da pasta
3. Uso de pré-tratamento
4. Uso de estabilizadores do peróxido
5. Dosagem de peróxido
6. Condições do processo (tempo, temperatura, consistência, alcalinidade, etc.)

4. USO DE ESTABILIZADORES DO PERÓXIDO – ADITIVOS AO LICOR DE BRANQUEAMENTO

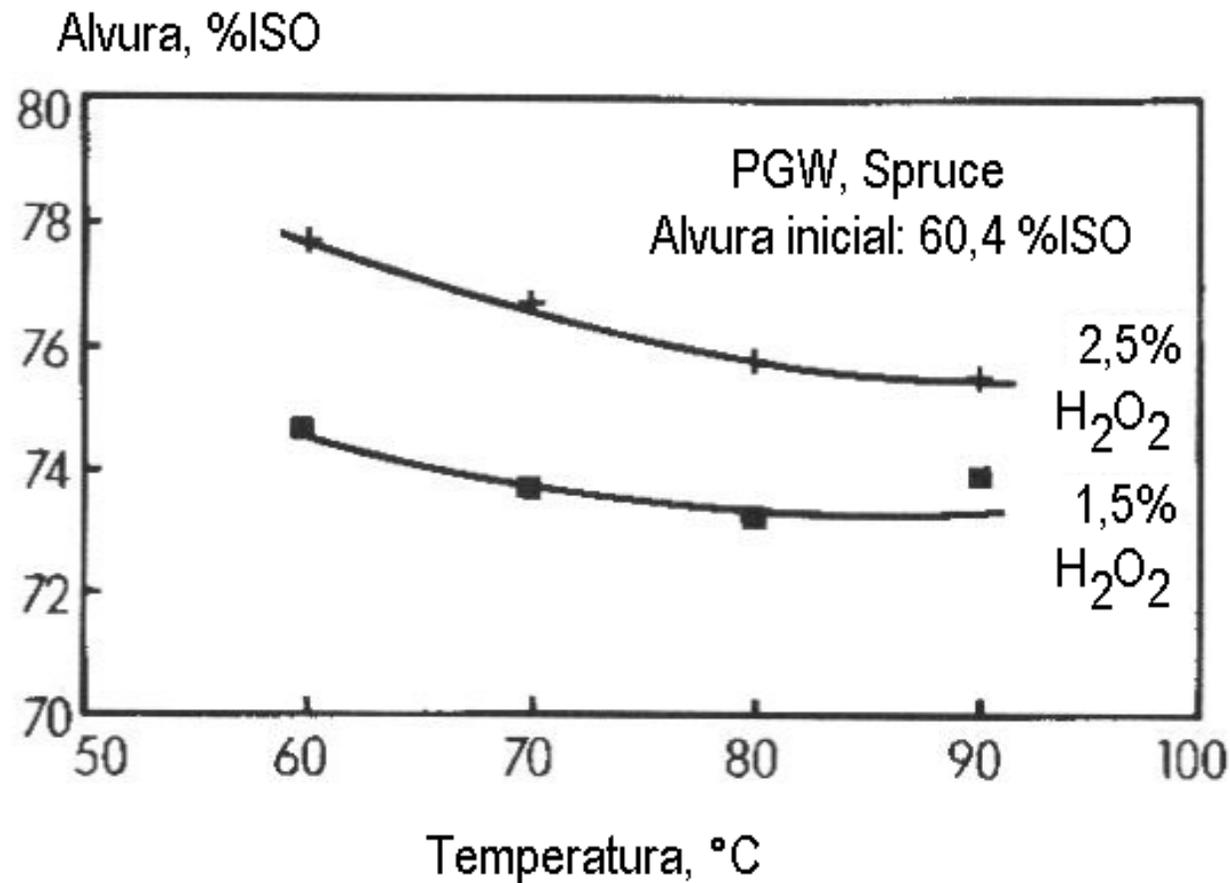
- Silicato de Sódio = Na_2SiO_3 (1-5%)
 - Solução 41 Bé, contendo 29% SiO_2 e 9,5% Na_2O (~11,5% NaOH)
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,01-0,05%)
- Na_5DTPA (0,1 - 0,5%)
- $\text{Na}_5\text{DTPA} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Nota: é muito difícil substituir o silicato totalmente dos licores de branqueamento com peróxido (PAR)

SILICATO DE SÓDIO E AGENTE QUELANTE *versus* GANHO DE ALVURA (pasta mecânica de rebolo)



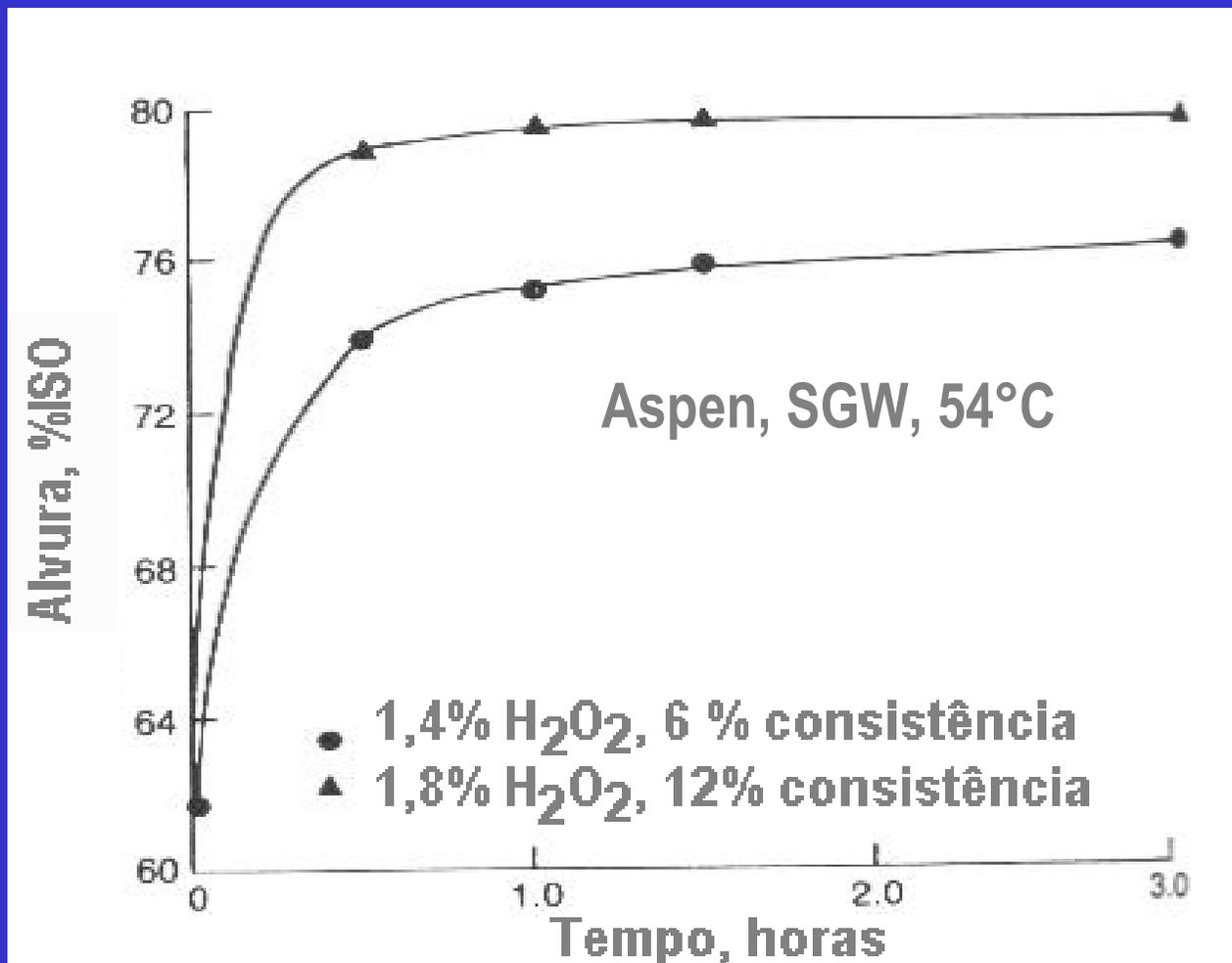
RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA, DOSAGEM DE H₂O₂ E ALVURA



TEMPO

- Indiretamente proporcional à temperatura
- A carga de peróxido e a consistência da pasta influenciam diretamente no tempo
- Influência direta na obtenção de residual de peróxido no final do branqueamento
- Tempo usualmente aplicado: 60 a 120 min

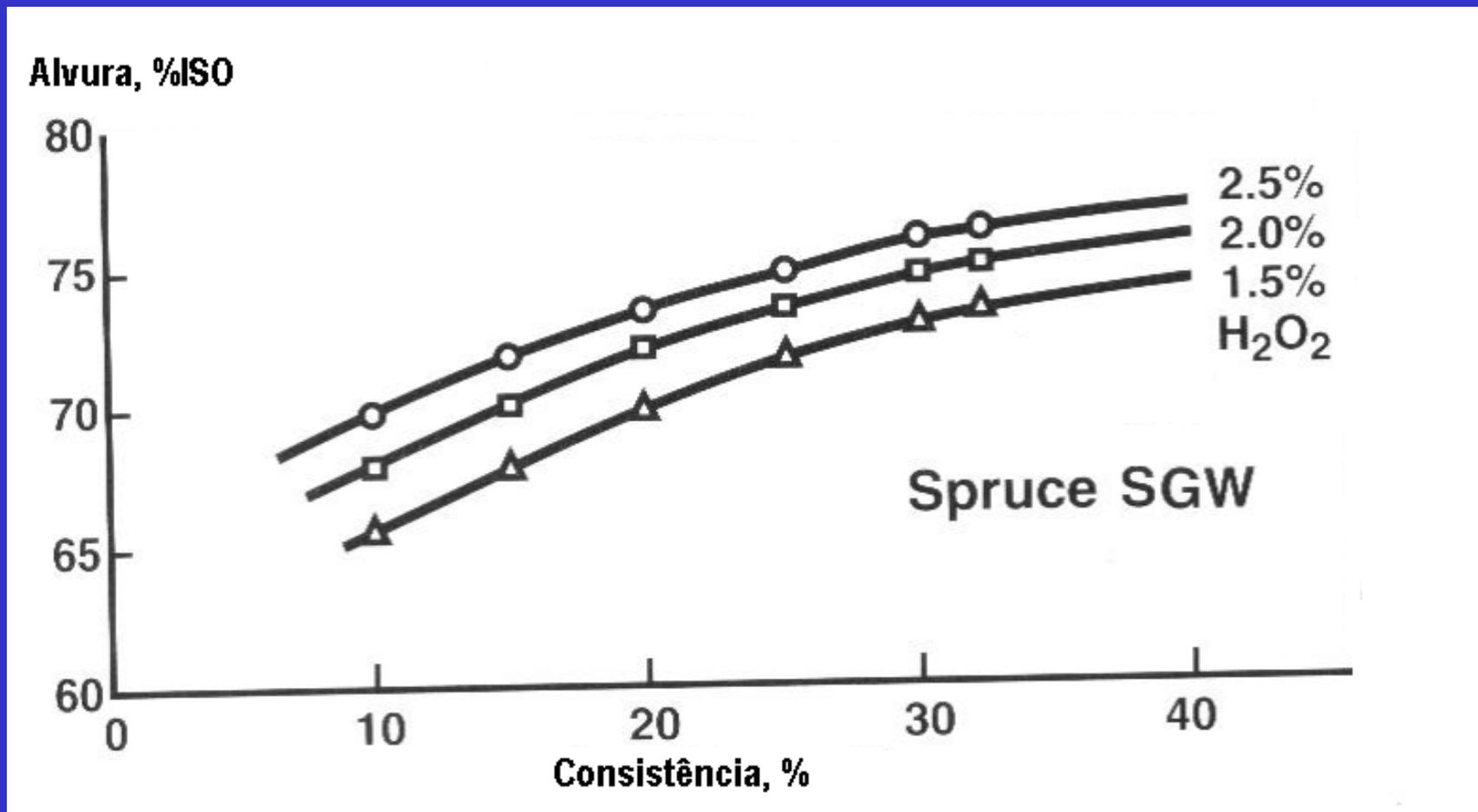
RELAÇÃO ENTRE O TEMPO, DOSAGEM DE H_2O_2 , CONSISTÊNCIA E ALVURA



CONSISTÊNCIA

- A eficiência do branqueamento aumenta com o aumento da consistência de reação
 - Aumento da concentração de reagentes do branqueamento na fase líquida
 - Redução da quantidade de impurezas solúveis na água (por exemplo: metais de transição)

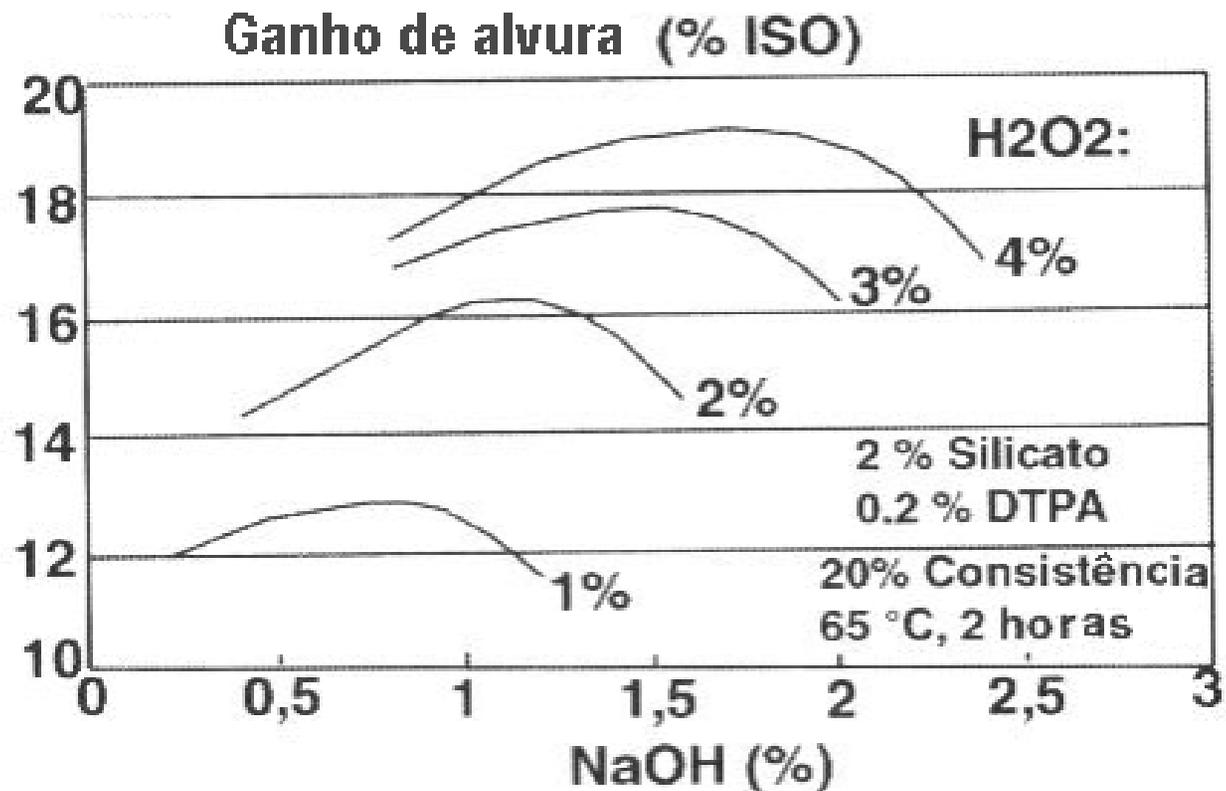
CONSISTÊNCIA E CARGA DE PERÓXIDO *versus* GANHO DE ALVURA



ALCALINIDADE (pH)

- Branqueamento realizado em condições alcalinas - formação do íon OOH^-
- > Alcalinidade > branqueamento > Reversão da alvura > Decomposição do peróxido
- pH não é uma boa medida de controle (difícil de medir precisamente): Máximo 11,5 no início da reação é boa prática para evitar amarelamento da polpa
- Alcalinidade (% álcali como NaOH) é uma medida ideal
- É função de outras condições do processo
- Em geral: muito dependente da dosagem de peróxido
- Deve ser levada em conta o álcali presente no silicato

CARGA DE PERÓXIDO E CARGA DE ÁLCALI *versus* GANHO DE ALVURA



O EFEITO DO TEOR RESIDUAL DE PERÓXIDO E ÁLCALI

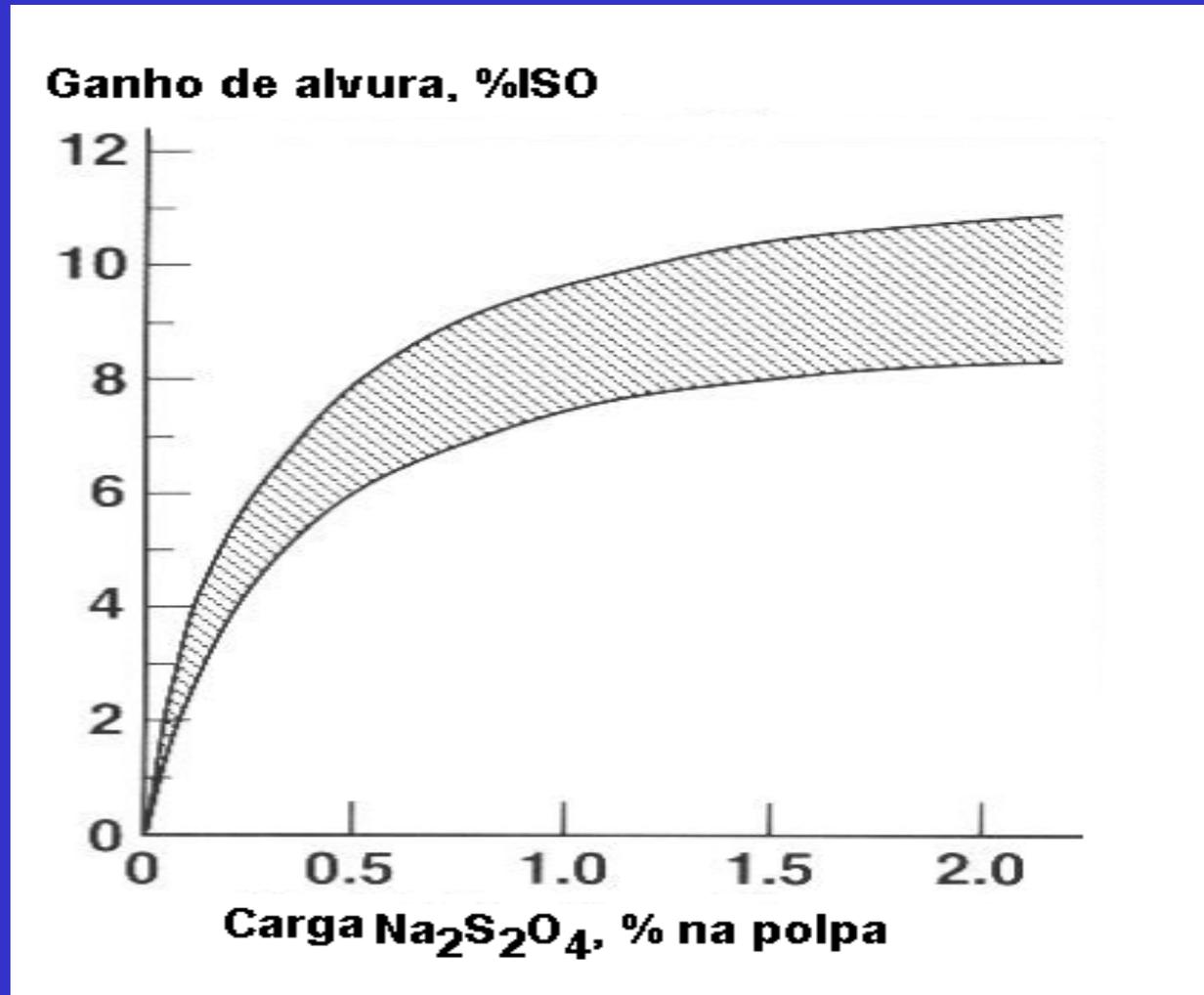
- A reação deve ser considerada completa antes que todo o peróxido seja consumido (o peróxido residual branqueia os produtos da reação de escurecimento enquanto existe álcali residual)
- Residual de H_2O_2 : 8 - 15%
- Residual de álcali: deve ser sempre menor que o de peróxido
- Neutralização e redução dos residuais de álcali e peróxido

BRANQUEAMENTO COM DITIONITOS (HIDROSULFITOS)

CARACTERÍSTICAS GERAIS

- Remoção dos grupos cromóforos por processo redutivo
- Resultam menor ganho de alvura, comparado ao estágio com peróxido – ganho em torno de 10%ISO
- São decompostos na presença de ar
- Utiliza-se $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e ZnS_2O_4 , sendo mais comum o uso do ditionito de sódio

CARGA DE $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ versus GANHO DE ALVURA



DITONITO DE SÓDIO

CARACTERÍSTICAS GERAIS

- Sólido branco cristalino
- Se decompõe facilmente na presença de ar e excesso de acidez
- A remoção dos grupos cromóforos ocorre pela redução de:
 - Quinonas; hidroquinonas; α -carbonila; coniferaldeídos e também pela provável redução de Fe^{+3} em Fe^{+2}

COMO EVITAR DECOMPOSIÇÃO DO DITIONITO ANTES DE ADICIONÁ-LO À PASTA

- Evitar armazenamento da solução
- Manter licor de branqueamento frio
- Evitar vazamentos de ar (bombas, válvulas, etc.)
- Adicionar NaOH ao ditionito (pH 8 - 9) para a estabilização, principalmente no caso da necessidade de armazenamento

VARIÁVEIS DO BRANQUEAMENTO COM DITIONITOS

- Qualidade e idade da madeira
- Pré-tratamento da pasta com agentes quelantes
- pH da polpa
- Dosagem de ditionito
- Temperatura e tempo de reação
- Consistência

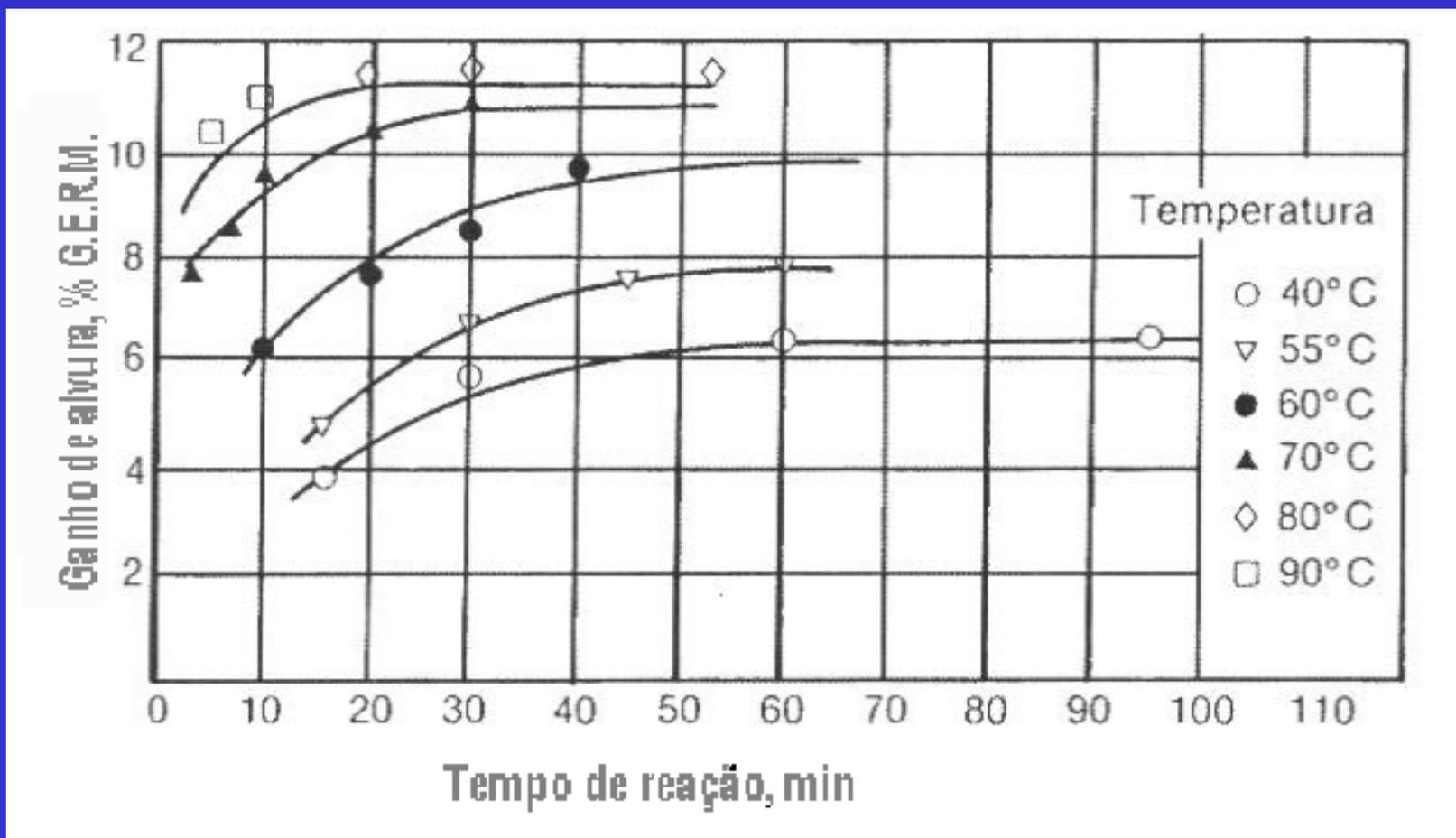
CONCENTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

- Alguns metais de transição são responsáveis pela degradação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, agindo como catalisador
- São responsáveis pela re-oxidação de alguns grupos cromóforos
- Principal controle - utilização de estabilizadores

CARGA DE DITIONITO DE SÓDIO

- A variável mais importante deste estágio
- A carga aplicada neste estágio é normalmente entre 0,5 a 1,0%
- Em carga superiores a 1% o ganho de alvura é pequeno

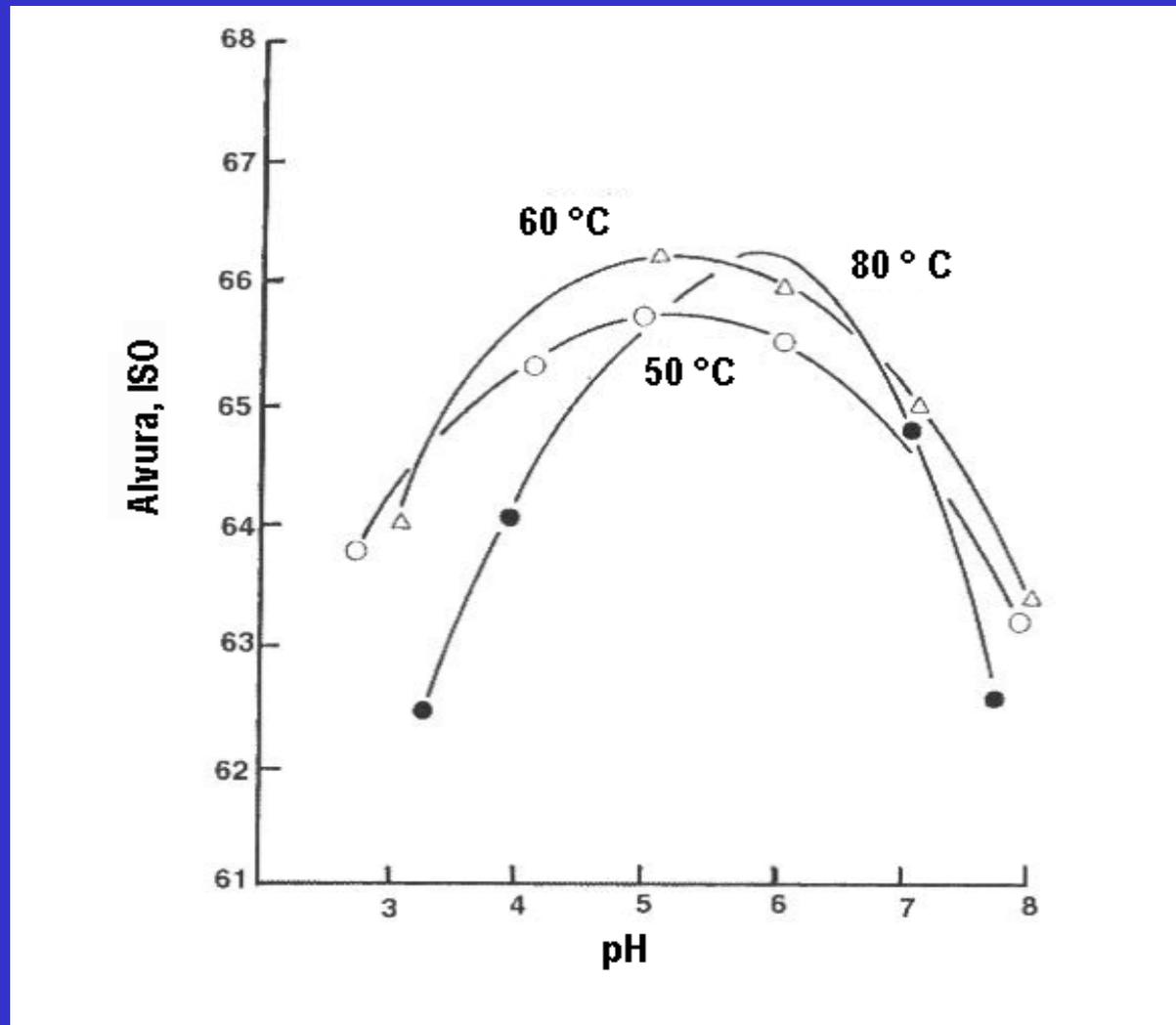
RELAÇÃO DA TEMPERATURA E DO TEMPO SOBRE O GANHO DE ALVURA



pH

- O controle do pH é essencial
 - Altos valores de pH, proporciona reações de escurecimento na pasta
 - Baixos valores, menor que 4, ocorre a degradação do ditionito
- O pH ideal para o estágio com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ é de 6 a 6,5 .

RELAÇÃO pH x TEMPERATURA x ALVURA



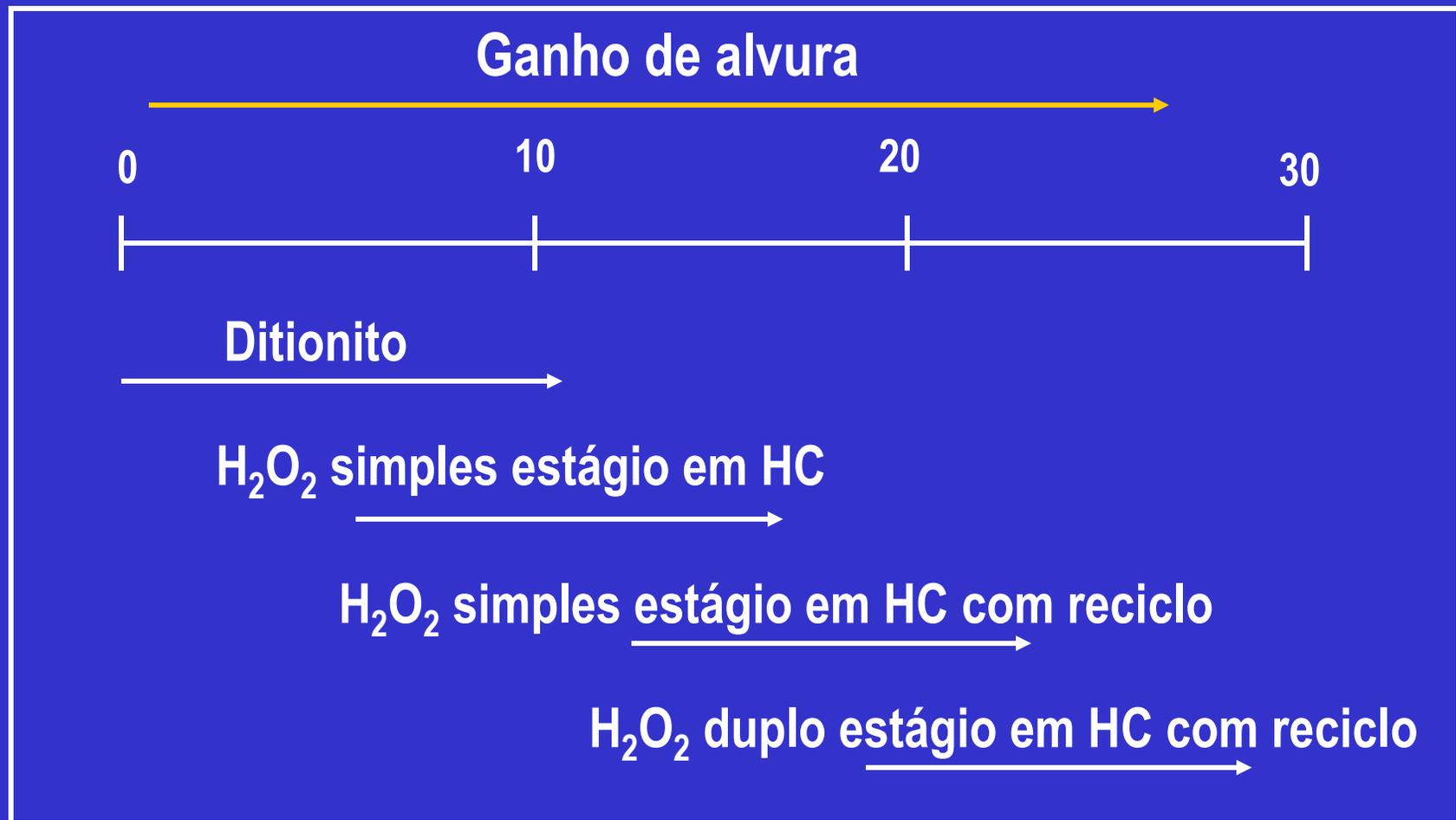
CONSISTÊNCIA

- Normalmente aplicado em baixa consistência (3 a 5%) - para minimizar contato com ar
- Consistência baixa facilita desaeração

PERÓXIDO versus DITIONITO

- Ganhos de alvura mais elevados
- Confere a pasta uma maior estabilidade de alvura
- Branqueamento pode ser executado em altas consistências (menor consumo de vapor)
- Não resulta em corrosão da tela formadora e outros equipamentos
- Branqueamento com peróxido melhora a maciez e absorvência das fibras (papéis absorventes)

BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 - AUMENTO DE ALVURA EM DIFERENTES SITUAÇÕES

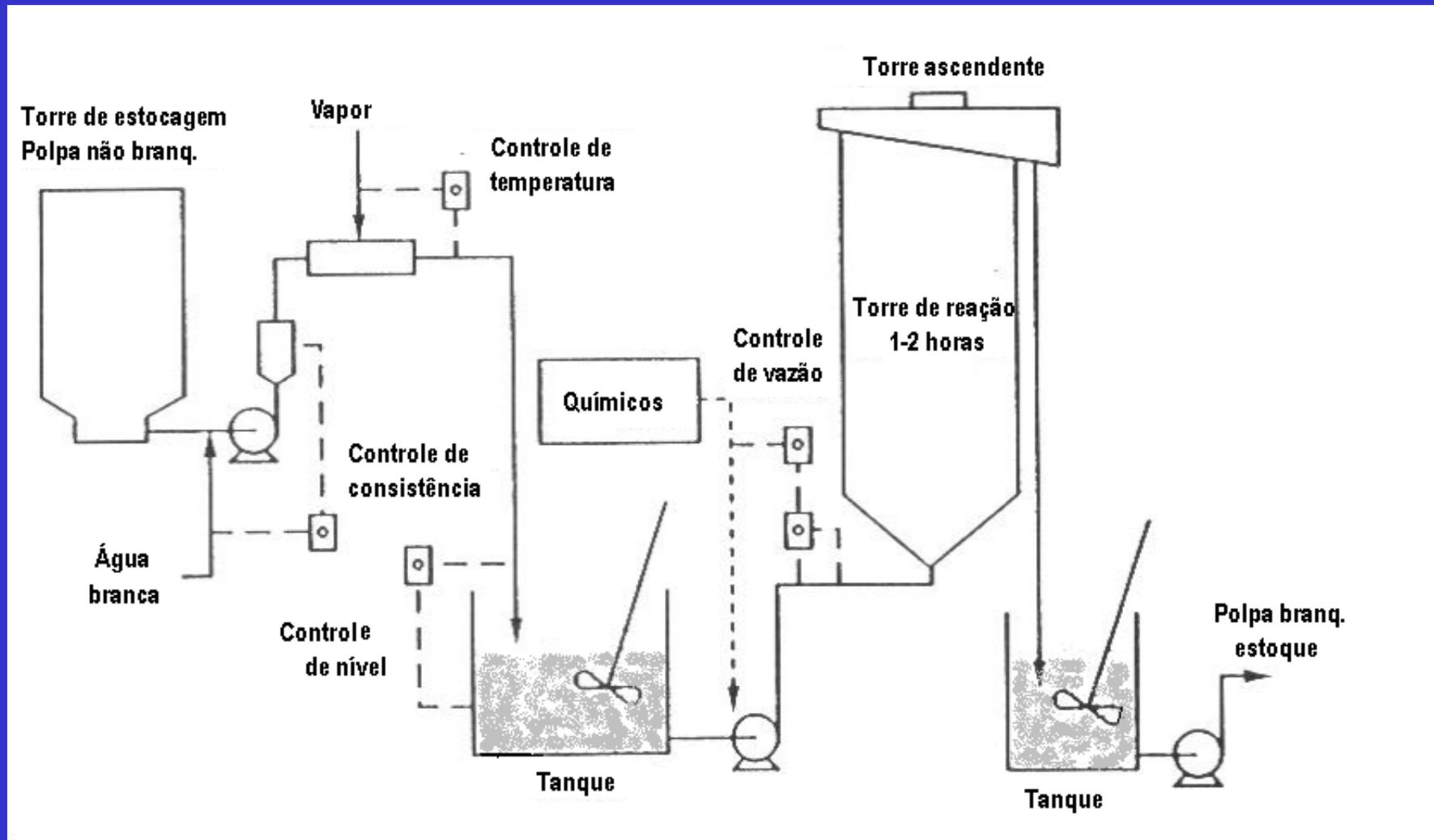


CUSTO DO BRANQUEAMENTO COM DITIONITOS (U\$/ton POLPA BRANQUEADA)

| GANHO DE ALVURA DESEJADO, %ISO | DITIONITO (Y) | PERÓXIDO (P) | 2 ESTÁGIOS (PY) |
|---|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 4 | 4,00 | 8,50 | 7,50 |
| 8 | 15,00 | 22,00 | 17,00 |
| 12 | - | 43,00 | 30,00 |
| 16 | - | 100,00 | 59,00 |

PLANTA DE BRANQUEAMENTO

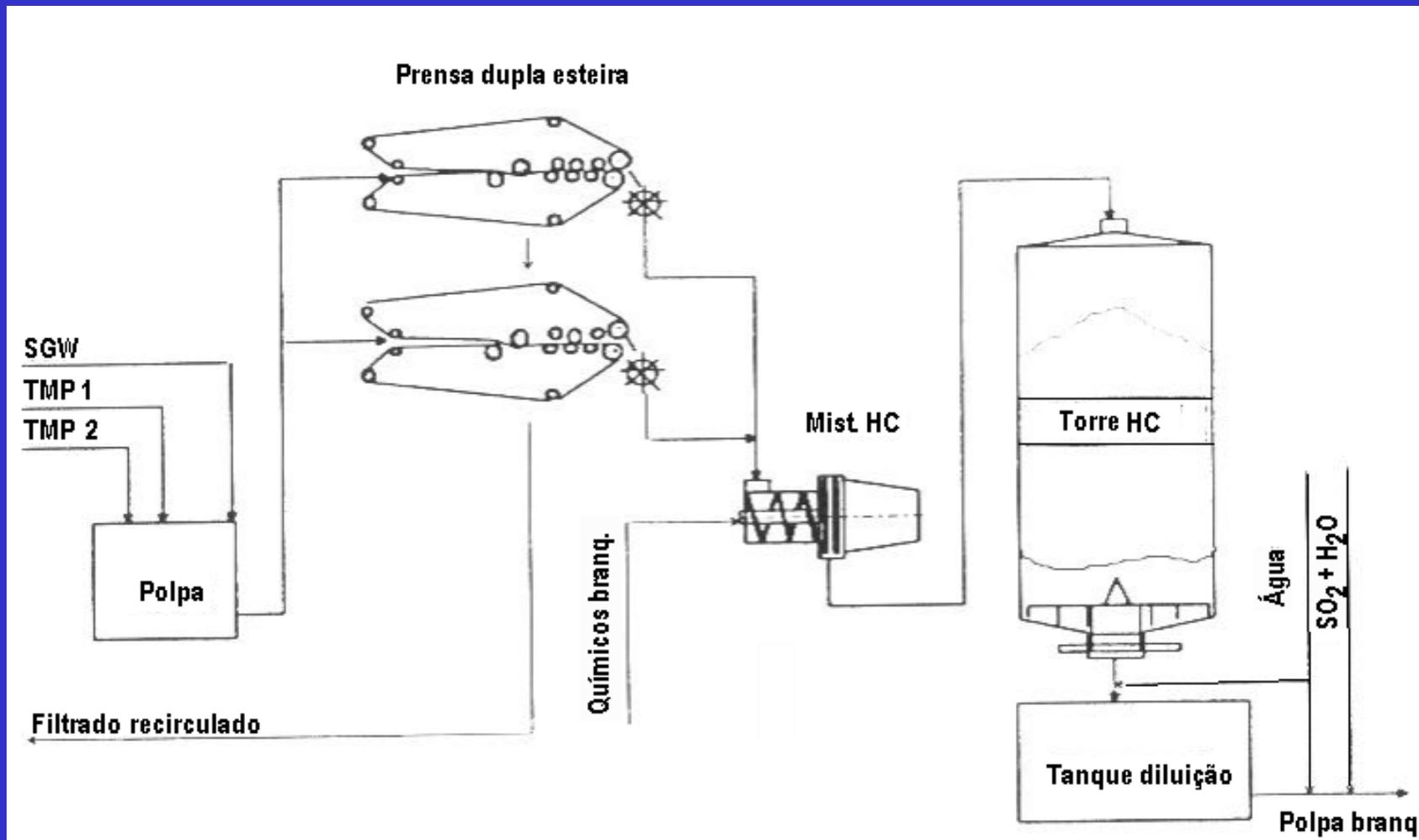
BRANQUEAMENTO COM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$



BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 EM ÚNICO ESTÁGIO EM ALTA CONSISTÊNCIA

- Ganhos de alvura superior ao estágio em média consistência
- Necessita de equipamentos mais sofisticados
 - Misturadores de alta consistência e
 - prensas desaguadoras

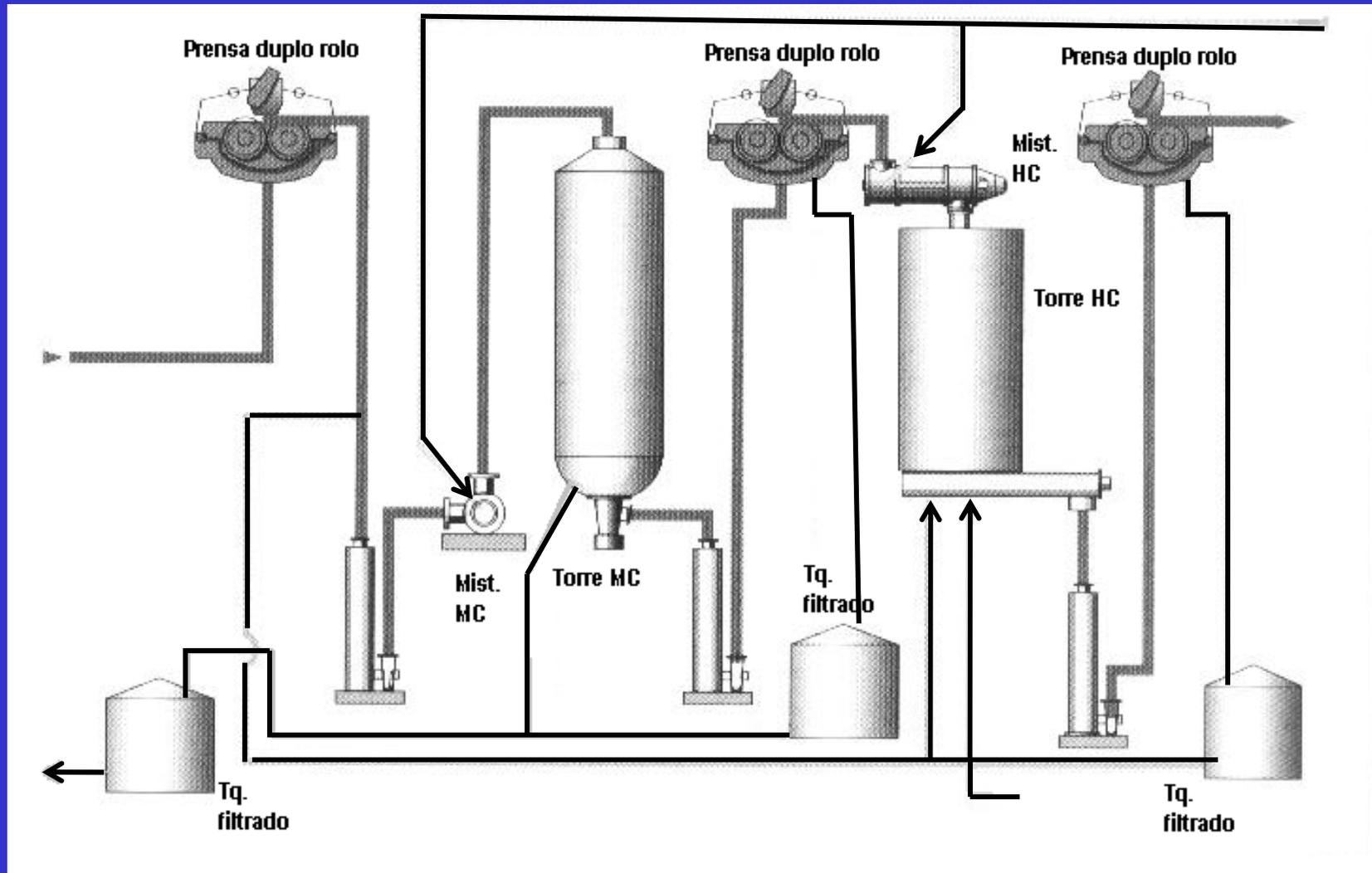
BRANQUEAMENTO COM H₂O₂ EM ÚNICO ESTÁGIO EM ALTA CONSISTÊNCIA



BRANQUEAMENTO COM H₂O₂ EM DUPLO ESTÁGIO

- Utilizado principalmente em pastas CTMP
- Há duas torres de reação
- Normalmente uma reação ocorre em média consistência e a outra em alta
- Há um melhor reaproveitamento do peróxido residual

BRANQUEAMENTO COM H₂O₂ EM DUPLO ESTÁGIO



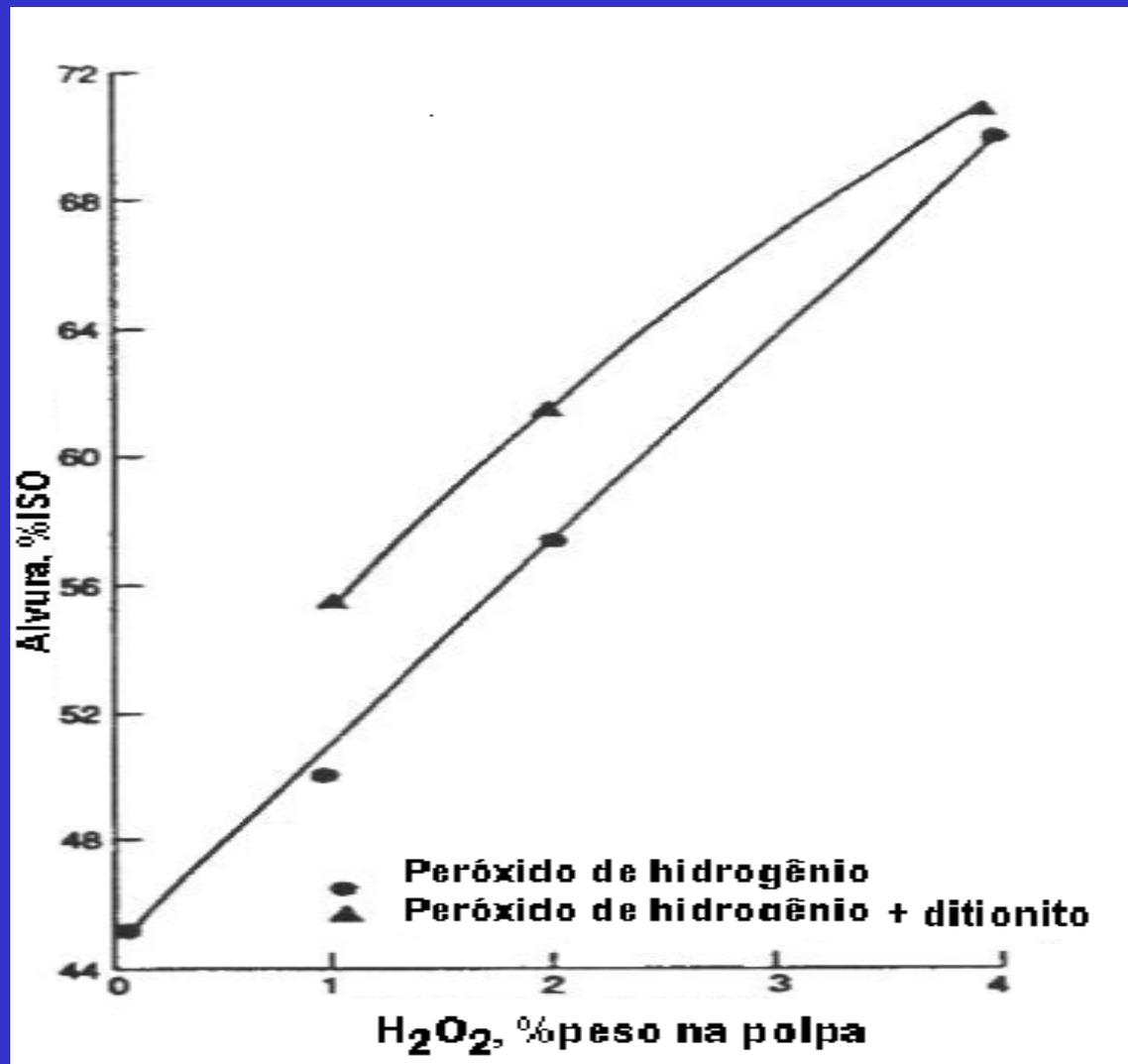
BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 E $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

- Ganhos de alvura superiores – efeito sinérgico
- Necessidade de eliminar o residual de peróxido, antes do estágio com ditionito de sódio
- Branqueamento em três estágios - ganho de alvura de 15 a 20 pontos
 - 1º estágio com H_2O_2 média consistência; 2º estágio H_2O_2 em alta e 3º estágio com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

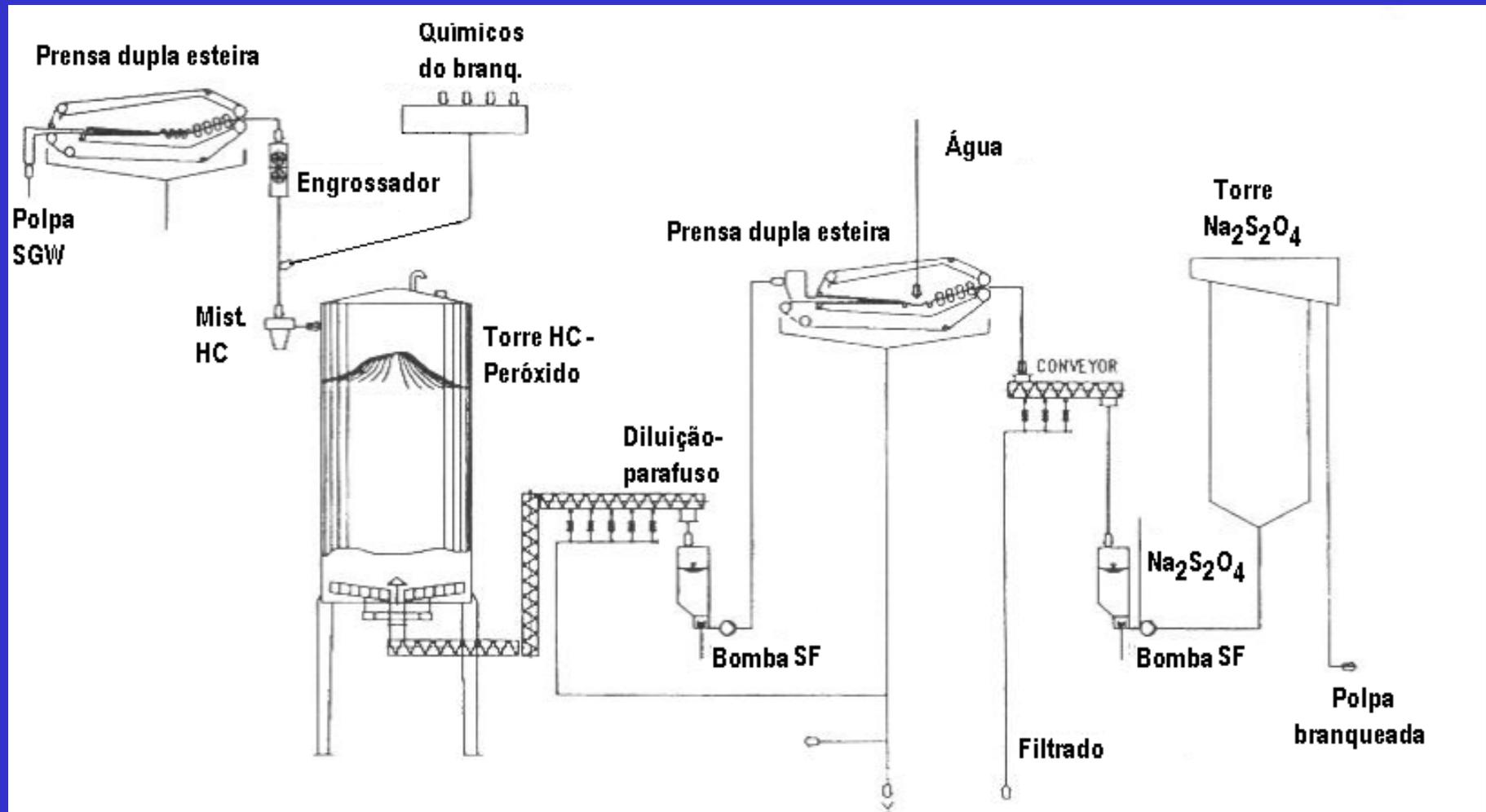
BRANQUEAMENTO EM DOIS ESTÁGIOS

- O efeito do branqueamento não é completamente aditivo (a contribuição do segundo estágio depende da alvura obtida no primeiro estágio)
- As condições de branqueamento devem ser semelhantes às utilizadas nos estágios individuais
- Utilizado quando alvuras mais altas são requeridas
- Propriedades de resistência, rendimento e drenagem não são praticamente afetadas
- Propriedades de impressão são melhoradas
- Absorvência é melhorada

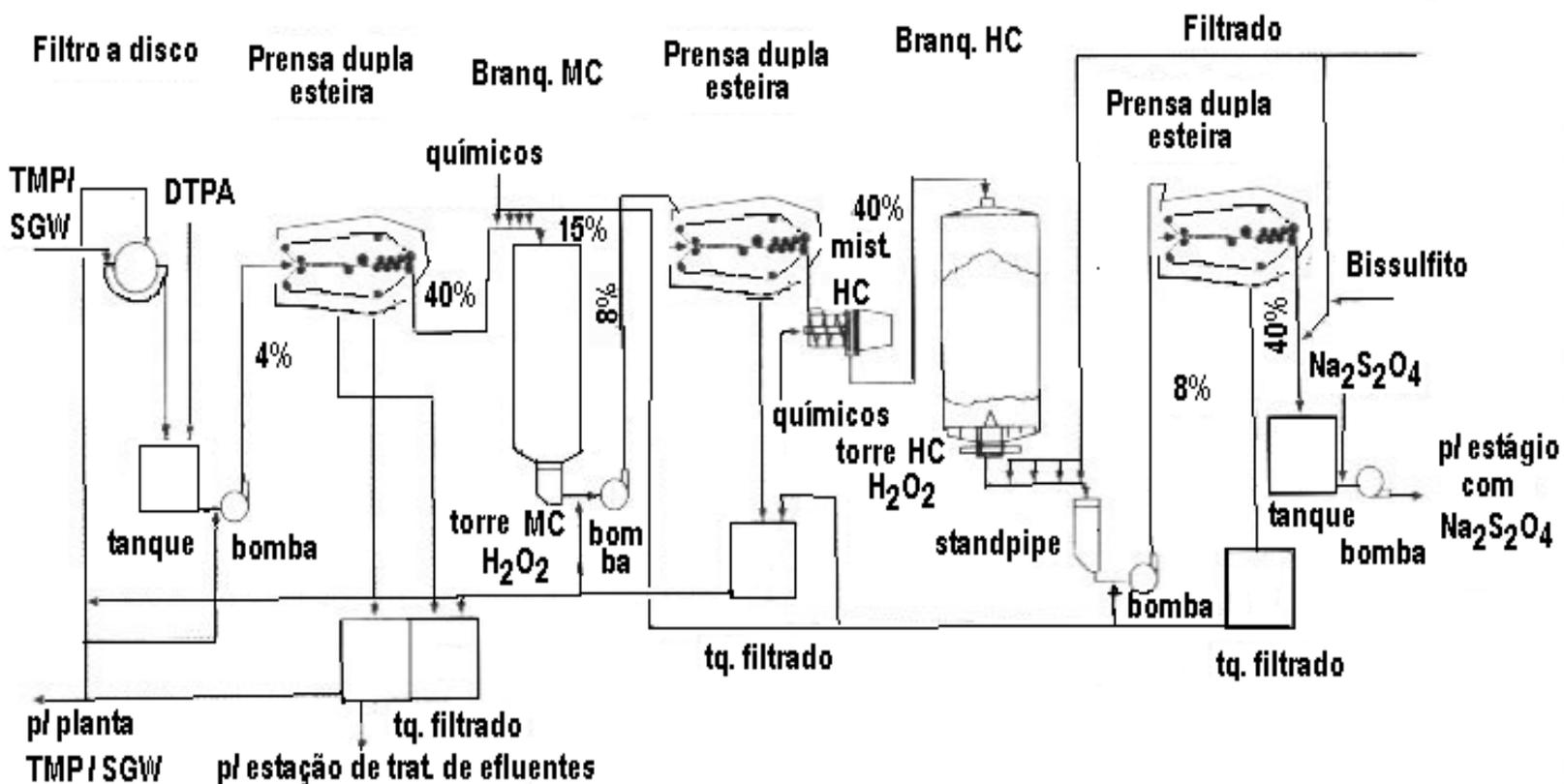
COMPARAÇÃO DO BRANQUEAMENTO P COM PY



BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 E $Na_2S_2O_4$



BRANQUEAMENTO EM 3 ESTÁGIOS (DUPLO H_2O_2 E $Na_2S_2O_4$)



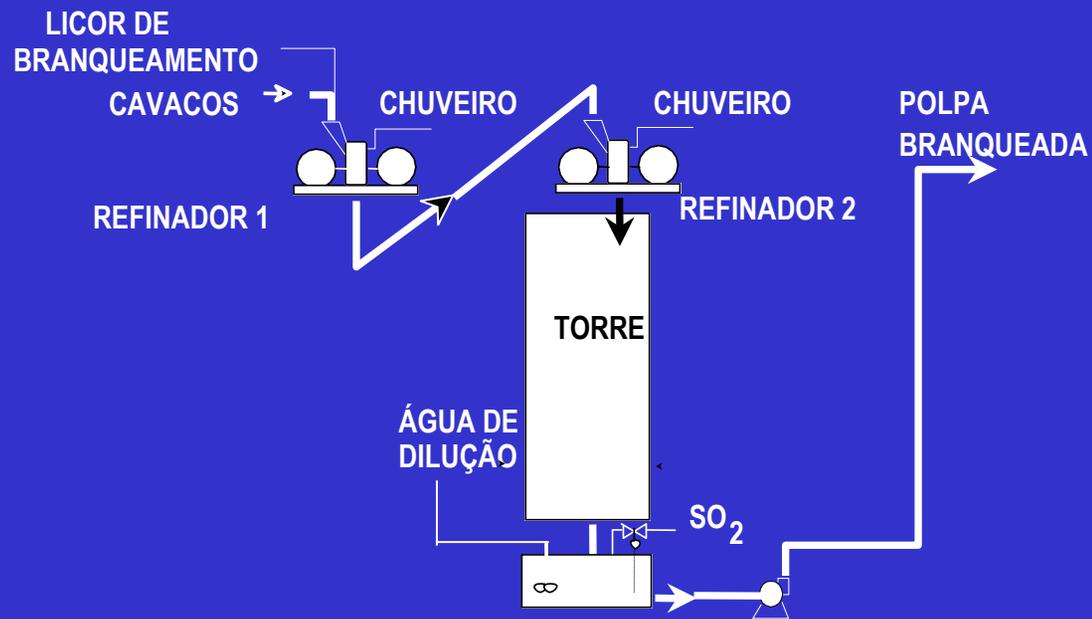
BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO NO REFINADOR

- Possui a grande vantagem de minimizar investimento
- Adição de peróxido na água de diluição do refinador de discos utilizado para o desfibramento de cavacos pré-tratados com NaOH ou não. O calor gerado durante desfibramento acelera a reação do peróxido
- Pré-tratamento dos cavacos com peróxido antes do desfibramento possui as vantagens de aumentar as resistências da pasta, reduzir poluição, reduzir consumo de energia, reduzir consumo de reagentes

NO REFINADOR

- A polpa é retida na temperatura de descarga (75-95°C) por 15 min e então neutralizada para pH 6 com SO₂
- É um processo menos eficiente que branqueamento em torre
- Cavacos que foram impregnados com Na₂SO₃ não devem ser branqueados por esse processo
- Silicato não deve ser utilizado para estabilizar o peróxido (abrasão dos discos do refinador). Usar DTPA, DTPMPA, STPP, etc.

BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 NO REFINADOR

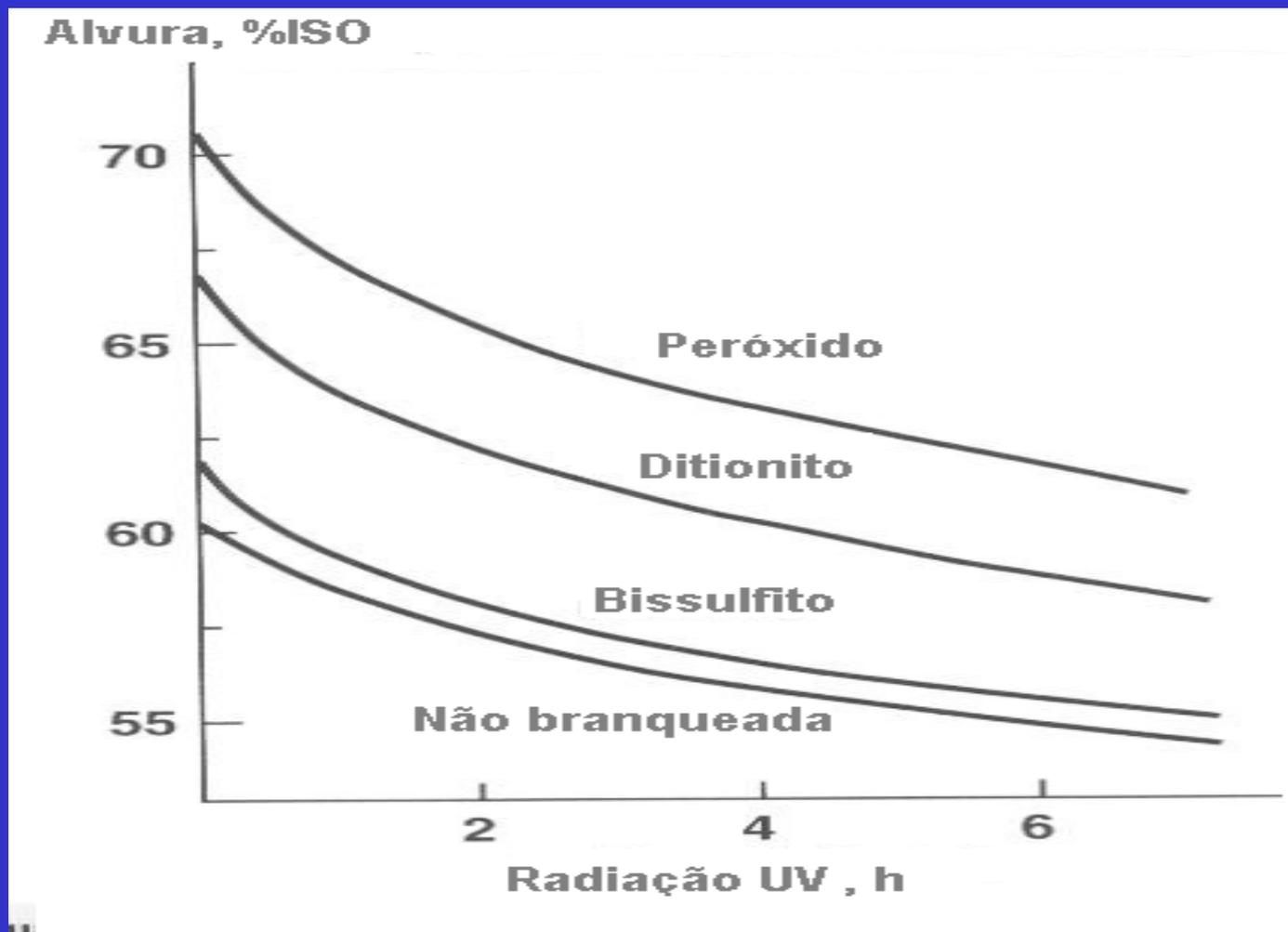


REVERSÃO DE ALVURA EM PASTA MECÂNICA

REVERSÃO DE ALVURA EM PASTA MECÂNICA

- Reversão de alvura significativa
- Reversibilidade dos compostos cromóforos
- Reações aceleradas pela luz, calor e umidade
- Reação da lignina remanescente com radicais, formando compostos coloridos
 - hidroxila ($\text{HO}\cdot$) E perhidróxido ($\text{HOO}\cdot$) são os principais

REVERSÃO DE ALVURA OCACIONADA PELA INCIDÊNCIA DA LUZ UV



ESTRATÉGIAS DE PREVENÇÃO

- Usar sequestrantes no branqueamento
- Não armazenar polpa em alta temperatura e por longo tempo
- Evitar ar quando possível
- Branqueamento controlado (pH, concentração, etc.)
- Controle do pH da polpa (ótimo 5,5)
- Boa secagem
- Não armazenar papel por longo tempo, especialmente em clima quente e úmido