



Análise da Viscosidade em diferentes sequências de branqueamento ECF Viscosity analysis in different ECF bleaching sequences

Sâmique Kyene de Carvalho Araújo Camargo¹

Bruno Silva Camargo²

Gustavo Ventorim³

Cristiane Karyn de Carvalho Araújo⁴

Resumo: Este trabalho tem por objetivo analisar a influência dos diferentes reagentes de branqueamento na viscosidade da polpa de branqueamento. Para evitar a redução da viscosidade da polpa faz-se necessário a combinação de reagentes de branqueamento que remova ou modifique os compostos cromóforos, com o mínimo de degradação dos carboidratos. Foram efetuados o branqueamento, D0(E+P)D1D2, D0(E+P)D1P, AHTD0(E+P)D1D2, AHTD0(E+P)D1P, das amostras de polpa deslignificada com oxigênio, em sacos de polietileno, objetivando alcançar alvura 90% ISO. Para controle da temperatura no branqueamento foi utilizado o banho termostatizado. As análises realizadas neste trabalho foram: viscosidade, alvura A.D., alvura O.D., e reversão de alvura. Os resultados mostraram a redução da viscosidade com a hidrólise ácida. O estágio de dioxidação é seletivo, pois sem a hidrólise ácida na sequência com dióxido de cloro final a perda de viscosidade foi menor. A peroxidação final foi prejudicial a viscosidade, mas proporcionou maior alvura e estabilidade.

Palavras-chave: Branqueamento ECF; viscosidade; resistência.

¹ Universidade Estadual Paulista- Unesp

² Universidade Estadual Paulista- Unesp

³ Universidade Estadual Paulista- Unesp

⁴ Universidade Estadual Paulista- Unesp

Abstract: This work aims to analyze the influence of different bleaching chemicals in the viscosity of the bleaching pulp. To avoid reducing the viscosity of the pulp it is necessary combination of bleaching chemicals that remove or modify the chromophoric compounds, with minimal degradation of carbohydrates. Were made bleaching, D0 (E + P) D1D2, D0 (E + P) D1P, AHTD0 (E + P) D1D2, AHTD0 (E + P) D1P, the pulp samples delignified with oxygen in polyethylene bags aiming to reach 90% ISO brightness. To control the temperature in the bleaching bath thermostated was used. The analyzes performed in this study were: viscosity, whiteness A.D., O.D. whiteness and brightness reversion. Results showed reduced viscosity by acidic hydrolysis. The chlorine dioxide stage is selective because without the acid hydrolysis in sequence with the final chlorine dioxide loss of viscosity was lower. The final peroxidation was detrimental viscosity, but provided greater brightness and stability.

Keywords: ECF bleaching; viscosity; resistance.

1. Introdução

Segundo Ibá (2014), a produção de papel para escrita e impressão, é a segunda maior produção de papel no Brasil ficando atrás somente da produção de papel para embalagem.

Na produção de papel para impressão e escrita, a matéria- prima utilizada é a polpa de celulose branqueada. A alvura é um dos parâmetros mais importantes da qualidade de polpas branqueadas para produção do papel, ao final do branqueamento a alvura deve atingir 90% ISO e deve se manter estável após o transporte e armazenamento, no entanto, os reagentes utilizados não podem prejudicar a resistência da polpa, diminuindo sua viscosidade.

A etapa de branqueamento tende a reduzir o número kappa da polpa, elevar a alvura, e como consequência da utilização de reagentes menos seletivos, a redução da viscosidade da polpa, de acordo com Comelato (2011), o peróxido de hidrogênio é um desses reagentes, e a combinação dele com reagentes seletivos, dióxido de cloro, promove a viabilidade de se produzir celulose branqueada de qualidade. Pois apesar dessa menor seletividade o peróxido de hidrogênio possui sua vantagem principalmente no estágio final, pois além de promover um maior alvejamento da polpa que o dióxido, de acordo com estudos realizados por diversos autores o peróxido remove as carbonilas a um nível de concentração que não afete a reversão de alvura da polpa.

A hidrólise ácida é de suma importância nas sequências de branqueamento, porque remove os ácidos hexenurônicos e os metais ligados aos mesmos, no entanto este estágio deve ser muito bem otimizado devido a degradação dos carboidratos.

De acordo com Loureiro et al (2012) as carbonilas e carboxilas causam reversão de alvura, sendo que o efeito da primeira é mais significativa, estes compostos são resultados da degradação dos carboidratos, e portanto, a redução da viscosidade além de afetar a resistência da polpa, devido a geração dessas insaturações, agravam a reversão de alvura.

A combinação de reagentes de branqueamento que remova ou modifique essas substâncias que causam o amarelecimento da polpa, sem reduzir a viscosidade é de suma importância.

Neste contexto, o presente estudo teve por objetivo avaliar o comportamento da celulose branqueada por diferentes reagentes e sua influência sobre a viscosidade.

2. Revisão de literatura

Na produção de derivados da madeira, embora de modo diferente, são necessários tratamentos físicos e químicos da matéria prima tanto para a utilização de seus componentes principais (celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos) quanto à transformação destes componentes, sem prévia separação, em produtos de maior valor agregado (CALDEIRA, 2007).

A indústria de celulose e papel está em constante adequação de suas tecnologias para aumento da produção de acordo com a demanda do mercado, o que gera altos investimentos. Em contrapartida a busca pela redução de custos também leva a investimentos em novas tecnologias, associadas ao processo e ao produto. Sendo assim é preciso ter uma infra estrutura eficiente e monitorar seus concorrentes e as tendências de mercado constantemente (CALDEIRA, 2007).

Segundo Ibá (2014), as duas principais fontes de produção de celulose no Brasil são as árvores provenientes de áreas reflorestamento: o pinus e o eucalipto, responsáveis por mais de 98% do volume produzido. Conforme a matéria-prima utilizada pode-se obter dois tipos de celulose, com diferentes características físicas e químicas:

1) Fibra longa – A celulose de fibra longa, é proveniente das coníferas como o pinus – possui comprimento entre 2 e 5 milímetro e é utilizada na fabricação de papéis de embalagens, camadas internas do papel cartão, ou seja, papéis que necessitam de maior resistência.

2) Fibra curta – A celulose de fibra curta, com 0,5 a 2 milímetros de comprimento, é proveniente do eucalipto, ideal para a produção de papéis como os de imprimir e escrever e de fins sanitários. Possui menor resistência, alta maciez e boa absorção.

2.1 Branqueamento

Os reagentes químicos mais utilizados são: dióxido de cloro, ozônio, oxigênio e peróxido. O cloro molecular assim como o hipoclorito foram substituídos por outros agentes de branqueamento como o peróxido, devido à formação de subprodutos clorados (AOX e OX), tóxicos ao meio ambiente (FRIGIERI, 2012).

O branqueamento tem por objetivo extrair, gradativamente, a lignina residual, carbonilas, carboxilas, os ácidos hexenurônicos, entre outros grupos cromóforos visando alvejar as fibras. Para que este alvejamento ocorra utiliza-se reagentes químicos, e para não agredir muito as fibras, deve-se conduzir o branqueamento de forma cuidadosa e em etapas, denominadas estágios (BONALDO, 1998), as substâncias químicas modificam as substâncias coloridas, descorando-as (DANILAS, 1985).

Durante o branqueamento eleva-se a alvura da polpa, no entanto, também ocorre perda de viscosidade. Estes dois fatores devem ser combinados de forma a atingir a alvura desejada e ao mesmo tempo atender ao nível pré- estabelecido de degradação do carboidrato, para ao final obter uma polpa estável que não fique amarela ou perca resistência ou alvura após o envelhecimento (NAVARRO, 2004).

Após cada estágio de branqueamento é necessária a lavagem da polpa, para remoção do material já oxidado, que ao sair junto com a água expõem novas superfícies à ação do oxidante

do estágio seguinte. O sistema de lavagem da polpa é em contracorrente, para economizar água, energia e reagentes químicos

Segundo Costa *et al.* (2003), o branqueamento deve ser feito com um mínimo de degradação da polpa por perda de viscosidade e/ou rendimento, de consumo de reagentes químicos, de formação de grupos carbonilas e carboxilas, que causam reversão de alvura, bem como de impacto ambiental.

Os principais processos de branqueamento segundo Brasileiro *et al.* (2001) são denominados ECF (Livre de Cloro Elementar, *Elemental Chlorine Free*), TCF (Totalmente Livre de Cloro, *Totally Chlorine Free*), sem o uso de cloro molecular e isento de compostos de cloro, respectivamente, e o processo convencional (produção da celulose *standard*). O processo ECF usa dióxido de cloro, complementado por estágios de extração alcalina, peróxido, oxigênio e ozônio (FRIGIERI, 2012) e, é um dos mais utilizados. As sequências utilizadas a mérito deste trabalho são: $D_0(E+P)D_1D_2$, $D_0(E+P)D_1P$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, e $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$, sequências de branqueamento ECF.

2.1.1 Dióxido de Cloro

O uso de dióxido de cloro no primeiro estágio (D_0) reduz a cor e a toxicidade do efluente do branqueamento quando comparado ao uso do cloro elementar (NAVARRO, 2004).

O uso industrial do dióxido de cloro iniciou-se visando à redução da formação de organoclorados no efluente de branqueamento, e o aumento da seletividade do processo, ou seja, efetuar um branqueamento eficaz, mas sem que os carboidratos fossem degradados (VENTORIM, 2004).

A deslignificação mais seletiva preserva os carboidratos e, mesmo a uma alta carga de dióxido de cloro, não há redução significativa da viscosidade da polpa (SMOOK, 1994).

Segundo Basta (1995) e seus colaboradores a degradação da celulose, diminuição do grau médio de polimerização das cadeias de celulose na fibra, pode acarretar em uma menor ou maior queda da resistência física desta fibra. De certa maneira a viscosidade também é um indicativo da resistência das fibras. Deste modo, espera-se que agentes mais seletivos, como é o caso do dióxido de cloro, apresente maior resistência físico-mecânica que os agentes menos seletivos.

2.1.2 Hidrólise ácida em alta temperatura

Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para remover aos ácidos hexenurônicos de maneira seletiva antes do branqueamento, de forma a minimizar sua influência no branqueamento da polpa, já que reagem com agentes comuns de branqueamento (AZEVEDO

apud COMELATO, 2011). Os ácidos hexenurônicos podem ser previamente removidos com uma hidrólise ácida em alta temperatura (A_{HT}) (VOURINEN *et al.* apud COMELATO, 2011).

A hidrólise ácida pode causar perdas de viscosidade e rendimento (SILVA, 2001) e, por isso, deve ser muito bem otimizada para cada polpa.

2.1.3 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um oxidante poderoso, mais forte do que o cloro elementar, e com a vantagem de não se decompor em produtos poluentes. O uso do peróxido como substituto parcial de reagentes clorados de branqueamento proporciona uma redução da quantidade de organoclorados formados.

Com a decomposição do peróxido ocorre a formação de radicais hidroxilas, que são altamente reativas deslignificam a polpa, mas também despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose, degradam a celulose, afetando assim, as propriedades físicas e mecânicas da polpa (COSTA *et al.*, 2002).

Metais de transição como o manganês, o ferro e o cobre comprometem a eficiência do branqueamento, pois podem participar das reações de degradação do peróxido de hidrogênio, formando radicais hidroxilas, causando a oxidação das cadeias celulósicas e contribuindo para o escurecimento da polpa (BRASILEIRO, COLODETTE, PILÓ-VELOSO, 2001).

2.2 Viscosidade

A viscosidade se relaciona com o grau de polimerização da celulose, e conseqüentemente com a resistência do papel. Durante o branqueamento ao mesmo passo que ocorre a remoção e modificação da lignina também ocorre certa degradação dos carboidratos. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio em que a alvura obtida seja satisfatória sem comprometer a viscosidade da polpa (NAVARRO, 2004).

Devido à decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre o ataque não seletivo no processo de branqueamento, resultando em degradação da celulose, ou seja, perda de viscosidade (FRIGIERI, 2012).

3. Material e Métodos

Os experimentos serão realizados no Laboratório de Tecnologia de Celulose da UNESP/Câmpus de Itapeva.

Neste estudo, a sequência $D_0(E+P)D_1D_2$ terá um estágio substituído ou acrescentado pelos estágios A_{HT} e P, gerando as sequências $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, $D_0(E+P)D_1P$, e $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$. A polpa deslignificada com oxigênio utilizada nas sequências de

branqueamento é proveniente da doação de uma indústria de celulose e papel. Posteriormente serão realizadas as análises, viscosidade, kappa, alvura A.D., alvura O.D., e reversão de alvura.

3.1 Branqueamento

Serão utilizadas neste trabalho oito amostras de polpa de celulose deslignificadas com oxigênio provenientes de uma indústria de celulose, destas amostras, as sequências de branqueamento são: 1-D₀(E+P)D₁D₂, 2-A_{HT}D₀(E+P)D₁D₂, 3-D₀(E+P)D₁P, e 4-A_{HT}D₀(E+P)D₁P seguindo as condições de branqueamento da Tabela 1.

Tabela 1: Condições de branqueamento das sequências

Variáveis	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO					
	D ₀	A _{HT}	E+P	D ₁	D ₂	P
Consis (%)	10	10	10	10	10	10
Temp (°C)	60	95	70	70	70	95
T (min)	30	120	60	180	180	120

Na Tabela 2, estão apresentadas as metodologias de cada análise.

Tabela 2: Métodos da TAPPI utilizados nas análises da polpa.

Parâmetro Utilizado	Metodologia
Número kappa	TAPPI - 236 om 99
Viscosidade	TAPPI - 230 om 99
Alvura	TAPPI - 525 om 92
Reversão de Alvura (Alvura O.D % ISO)	TAPPI - 525 om 92 (4 h, 105±3°C, 0% U.R.)

4. Resultados

Neste estudo, a sequência D₀(E+P)D₁D₂ teve um estágio substituído ou acrescentado pelos estágios A_{HT} e P, gerando as sequências A_{HT}D₀(E+P)D₁D₂, D₀(E+P)D₁P, e A_{HT}D₀(E+P)D₁P. Os resultados dos branqueamentos e dos ensaios realizados foram discutidos para as sequências realizadas. A viscosidade inicial da polpa é 21,8 cP.

4.1 Estágio final

Os resultados do estágio final, para reversão de alvura, viscosidade, e alvura, estão apresentados na Tabela 3, bem como a quantidade de reagente como cloro.

Tabela 3: Resultados do Estágio final

	1	2	3	4
Reversão	2,53	1,83	1,40	1,25
(%ISO)	(0,043)	(0,049)	(0,009)	(0,007)
Viscosidade	18,78	18,49	17,77	17,27
(cP)	(0,078)	(0,148)	(0,099)	(0,083)
Alvura A.D.	89,6	89,7	90,1	90,7
(%ISO)	(0,052)	(0,051)	(0,151)	(0,057)
% Cl*	38,3	35,7	38,5	35,3

% Cl*- quantidade de reagente como Cloro; média seguida de desvio padrão entre parênteses.

4.1.1 Viscosidade

A análise de variância mostrou diferença estatística dos valores de viscosidade entre os estágios finais das sequências de branqueamento $D_0(E+P)D_1D_2$, $D_0(E+P)D_1P$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1D_2$, $A_{HT}D_0(E+P)D_1P$. ($F_{3,12}=164,5$; $P\text{-value}(5,19e-10) < 5\%$). Para avaliar quais diferem entre si foi realizado o teste de Tukey, Tabela 4.

Tabela 4: Viscosidade final

	1	3	2	4
Média	17,27	17,77	18,49	18,78
	A*	B	C	D

*Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença estatística (Tukey, $\alpha = 0,05$).

De acordo com o teste de Tukey as viscosidades dos estágios finais de todas as sequências de branqueamento diferem entre si, essa diferença evidencia a seletividade dos reagentes de branqueamento, onde a viscosidade nos estágios de dioxidação é maior devido a sua seletividade. Já nos estágios de hidrólise ácida e de peroxidação final há diminuição da viscosidade.

A Imagem 1 explicita melhor a diferença entre a viscosidade das sequências de branqueamento.

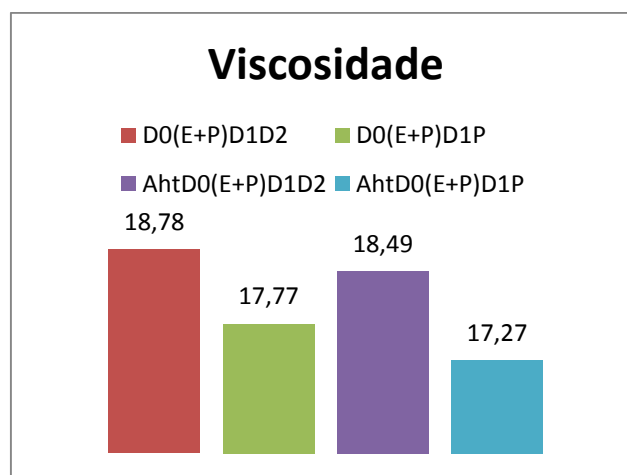


Imagem 1: Viscosidade final das sequências de branqueamento

A primeira comparação pode ser focada na presença do estágio de hidrólise ácida, ao observar as sequências de branqueamento que diferem apenas pela presença desse estágio pode-se afirmar que a viscosidade é menor para sequências com a hidrólise ácida, pois o estágio em questão causa além da remoção benéfica dos ácidos hexenurônicos e dos metais, em contrapartida a degradação dos carboidratos, consequência da baixa seletividade. Comelato (2011) relatou em seus estudos que maior viscosidade é encontrada em estágios sem a hidrólise ácida, e a viscosidade final obtida por essa autora foi maior que a obtida neste trabalho, entretanto a viscosidade inicial foi maior que a utilizada no presente estudo.

Outro parâmetro de comparação é a sequência de peroxidação ou dioxidação final, onde a presença da peroxidação evidencia uma queda da viscosidade, explicada pela baixa seletividade deste estágio. Com a decomposição do peróxido ocorre a formação de radicais hidroxilas que despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose (COSTA et al., 2002). Apesar dessa menor seletividade o peróxido é altamente oxidante, elevando a alvura da polpa e sua estabilidade. O peróxido de hidrogênio possui a menor reversão de alvura observada devido a remoção das carbonilas geradas no branqueamento. Diferente da dioxidação, pois o dióxido de cloro é além de altamente oxidante, seletivo, pois não degrada as cadeias de celulose. O dióxido de cloro possui a desvantagem de não remover as carbonilas geradas devido à degradação dos carboidratos no branqueamento, o que prejudica a reversão de alvura da polpa branqueada com este reagente.

No entanto, em todos os estágios de branqueamento não houve degradação excessiva dos carboidratos, pois a viscosidade mínima exigida é 14 cP, então a vantagem dos reagentes citados com relação a alvura, reversão de alvura e quantidade de reagente como cloro ainda é válida.

5. Conclusões

Com este trabalho pode-se concluir que a vantagem da hidrólise ácida e da peroxidação final na remoção dos grupos cromóforos é vantajosa, visto que a redução da viscosidade não prejudica a resistência da polpa, visto que ainda é superior a 14 cP para todos os casos.

6. Referências

BONALDO, M. R. 1998. *Estudo de branqueamento de polpa kraft de eucalipto utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante*. Tese (Doutorado) - Curso de Química Inorgânica, Unesp, Araraquara.

BRASILEIRO, L. B., COLODETTE, J. L., & PILÓ-VELOSO, D. 2001. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. *Química Nova*, Vol. 24, Nº 6, p.819-829.

CALDEIRA, A. F. 2007. *Efeito das condições de processo sobre a produção de ácidos hexenurônicos em polpas celulósicas*. Dissertação (Mestrado) - Físico-química, Usp, São Carlos.

COMELATO, J. S. 2011. *Efeito de reagentes de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose kraft de eucalipto*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

COSTA, M. M.; & COLODETTE, J. L. Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade da polpa kraft – O₂ de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 2001. São Paulo: ABTCP, 34.

COSTA, M. M.; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A., & LEOPORINI FILHO, C. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueada de *Eucalyptus* spp. Colloquium International on Eucalyptus Kraft Pulp, 2003. Viçosa: UFV, 4-5.

COSTA, M. M.; SANTOS, J. R. C.; SANTOS, C. A.; SHACKFORD, L. D.; LEOPORINI FILHO, C.; & VENTORIM, G. Minimizando investimentos na otimização de sequência ECF para aumento de capacidade de produção na Cenibra. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 2002. São Paulo: ABTCP, 34.

DANILAS, R. M.; BUGAJER, S. & CRUZ, J. A. Avaliação Comparativa do Peróxido de Hidrogênio e Oxigênio na Extração Alcalina. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL. 1985. São Paulo: ABCP.

FRIGIERI, T. C. 2012. *O efeito da redução de água na lavagem da polpa Kraft no branqueamento ECF*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Unesp, Guaratinguetá.

LOUREIRO, P.E.G.; DOMINGUES, M. R.; FERNANDES, A. & EVTUGUIN, D.V. 2012. Discriminating the brightness stability of cellulosic pulp in relation to the final bleaching stage. *Carbohydrate Polymers*, 88, 726–733

NAVARRO, R. M. S. 2004. *Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes*. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

SILVA, M. R. 2001. *Estudo laboratorial e industrial do estágio de hidrólise ácida no branqueamento de polpa kraft de eucalipto*. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa- MG.

SJÖSTRÖM, E.; & ERIKSSON, E. 1968. The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of leached pulps. *Tappi Journal*, 51,16-19.

SJÖSTRÖM, E. 1981 *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Orlando: Academic Press.

SMOOK, G. A. & GARY A., 1934. *Handbook for pulp & paper technologists /Gary A. Smook*. - Vancouver : Angus Wilde.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. 1994. Test methods. Atlanta.

VENTORIM, G. 2004. *Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio*. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa – MG.

VENTORIM, G.; OLIVEIRA, K. D.; COLODETTE, J. L. & COSTA, M.M. 2006. Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, 71, 87-97.