

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

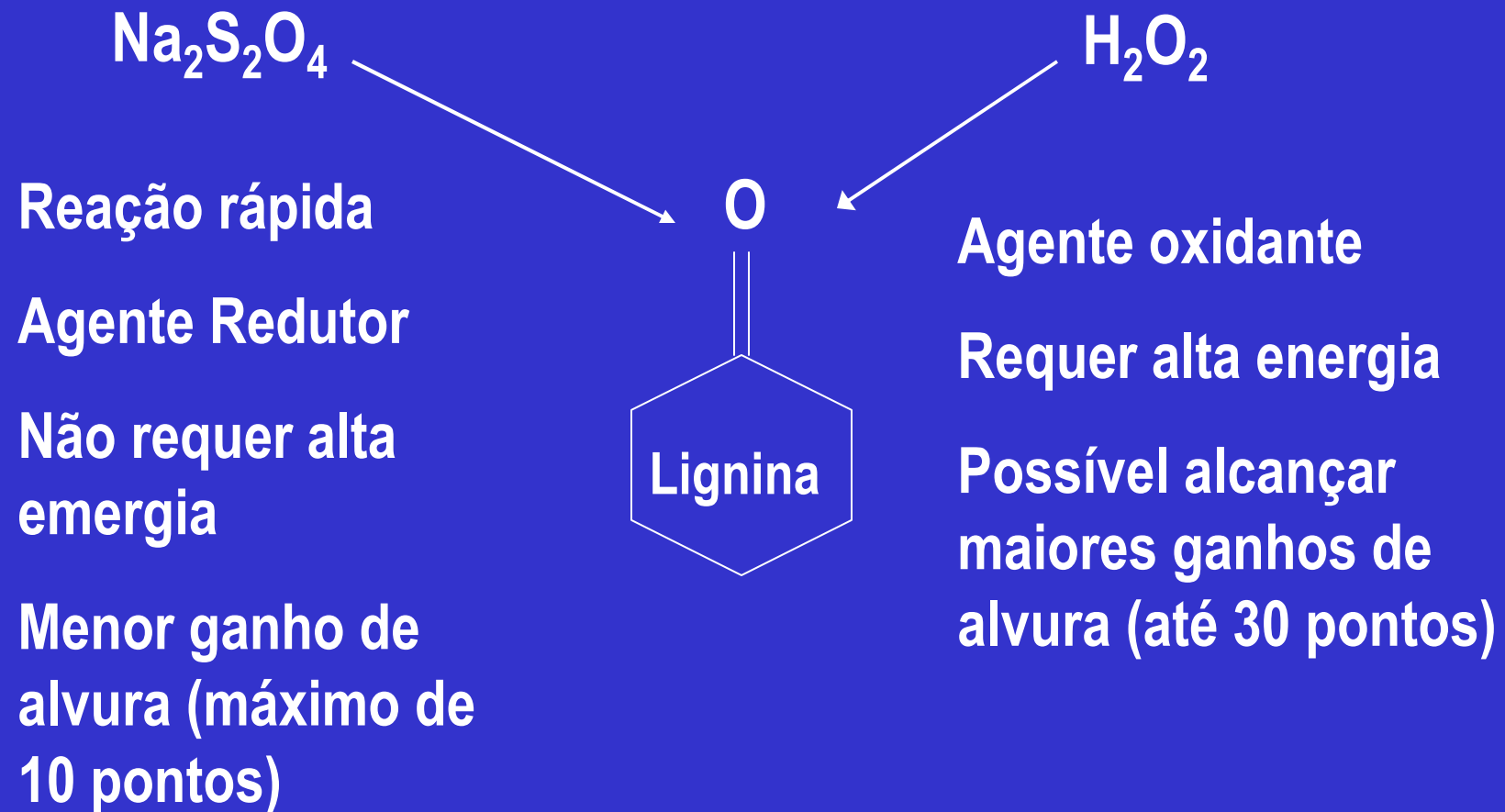
ALVURA *versus* COMPOSIÇÃO QUÍMICA

- **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**

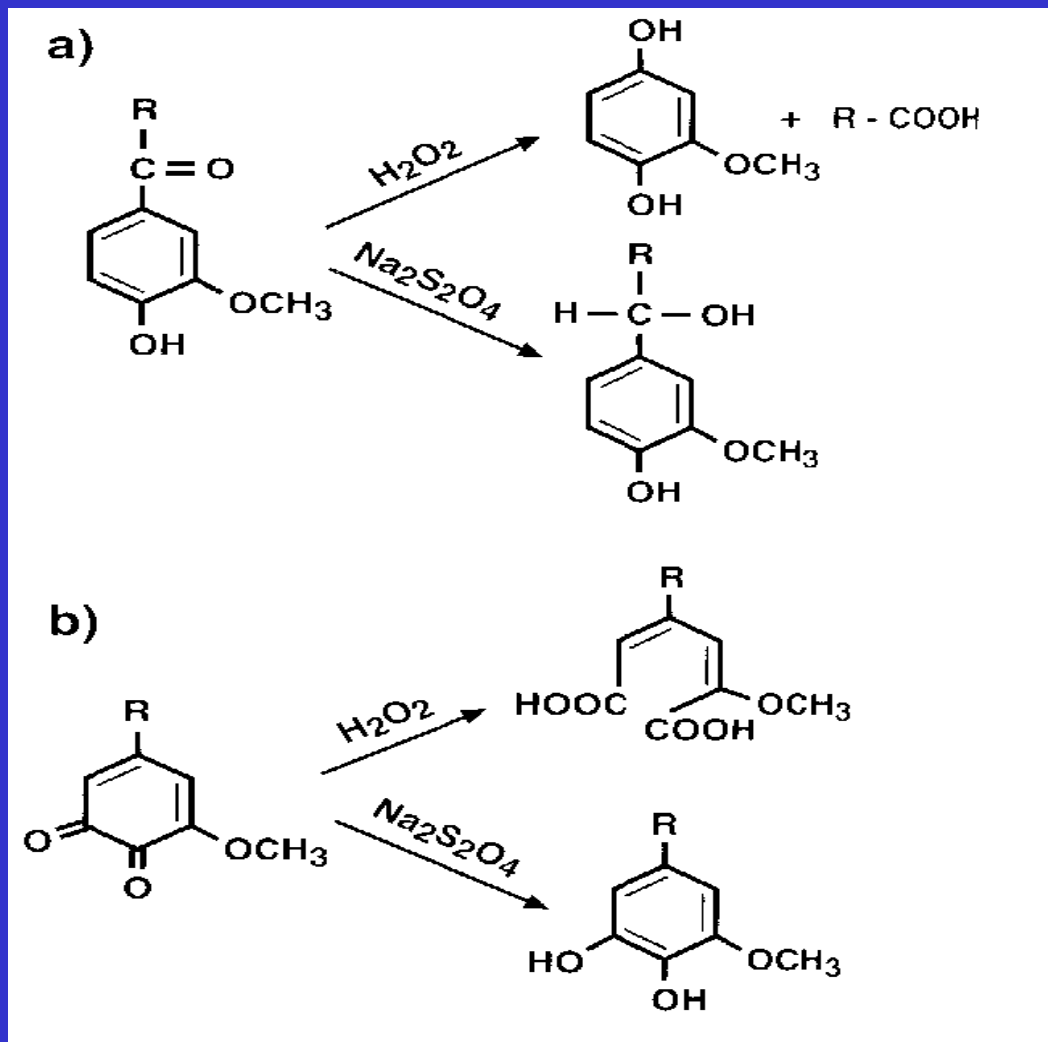
OUTROS FATORES QUE CONTRIBUEM PARA COR EM PASTA MECÂNICA

- 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



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

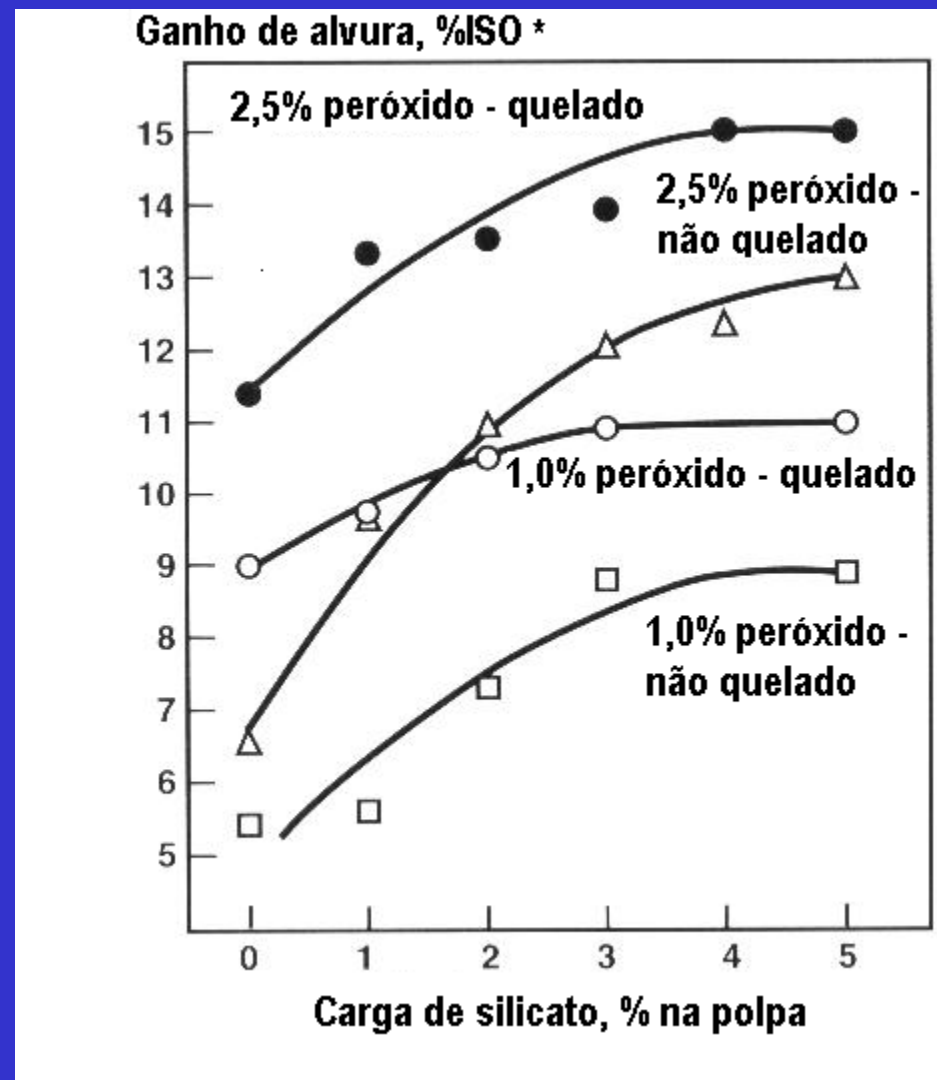
1. Espécie e qualidade da madeira
2. Qualidade da pasta
3. Uso de pré-tratamento
4. Uso de estabilizadores do peróxido
5. Dosagem de peróxido
6. Condições do processo (tempo, temperatura, consistência, alcalinidade, etc.)

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

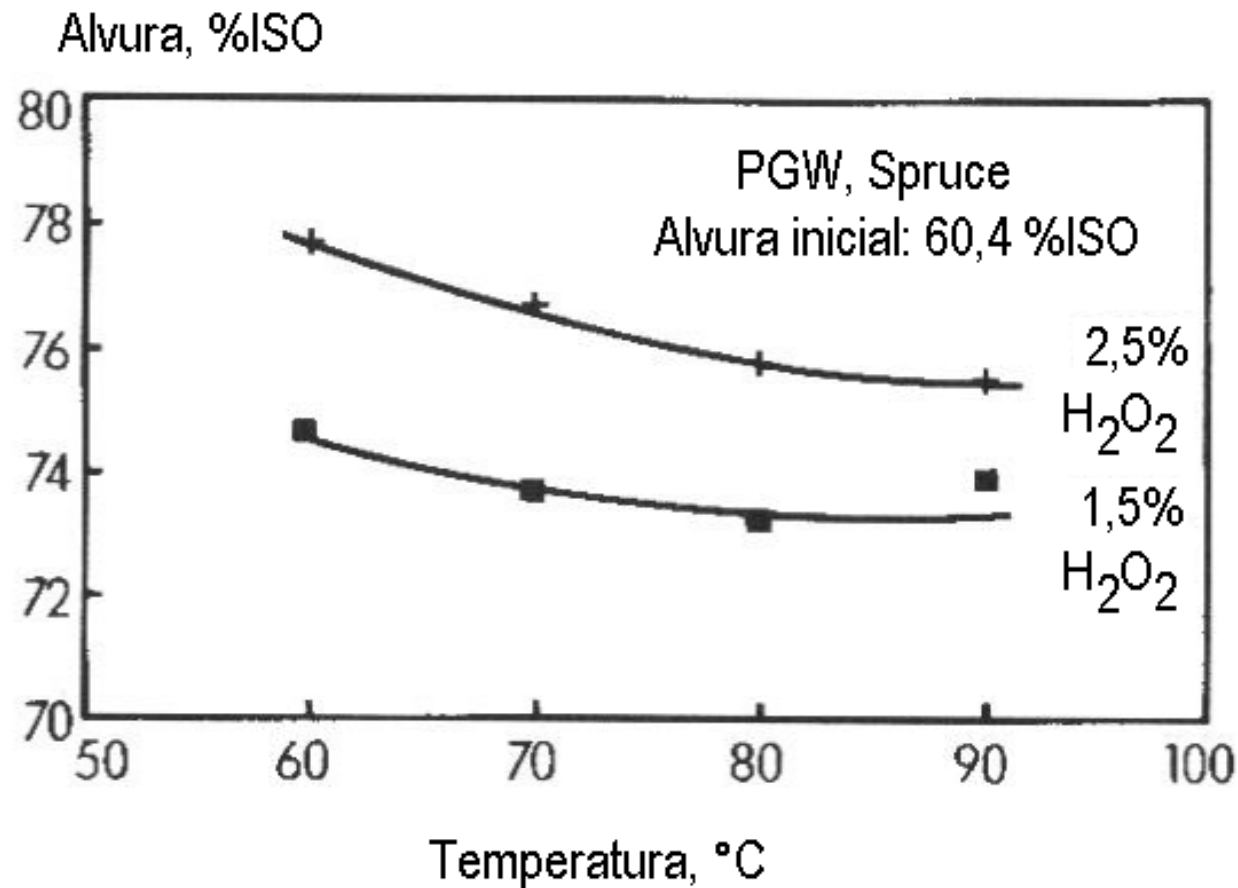
- Silicato de Sódio = Na_2SiO_3 (1-5%)
 - Solução 41 Bé, contendo 29% SiO_2 e 9,5% Na_2O (~11,5% NaOH)
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,01-0,05%)
- Na_5DTPA (0,1 - 0,5%)
- $\text{Na}_5\text{DTPA} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

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)



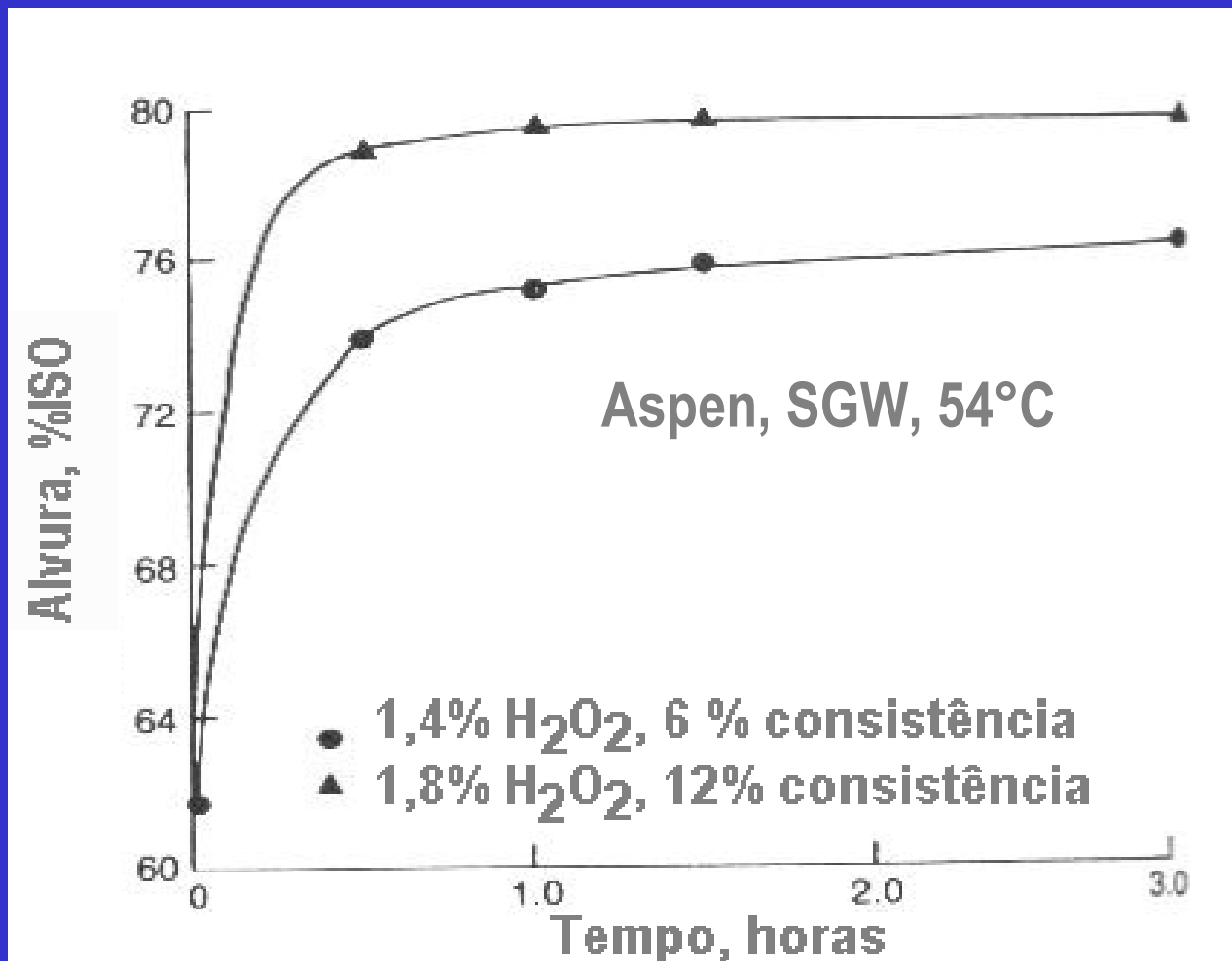
RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA, DOSAGEM DE H₂O₂ E ALVURA



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

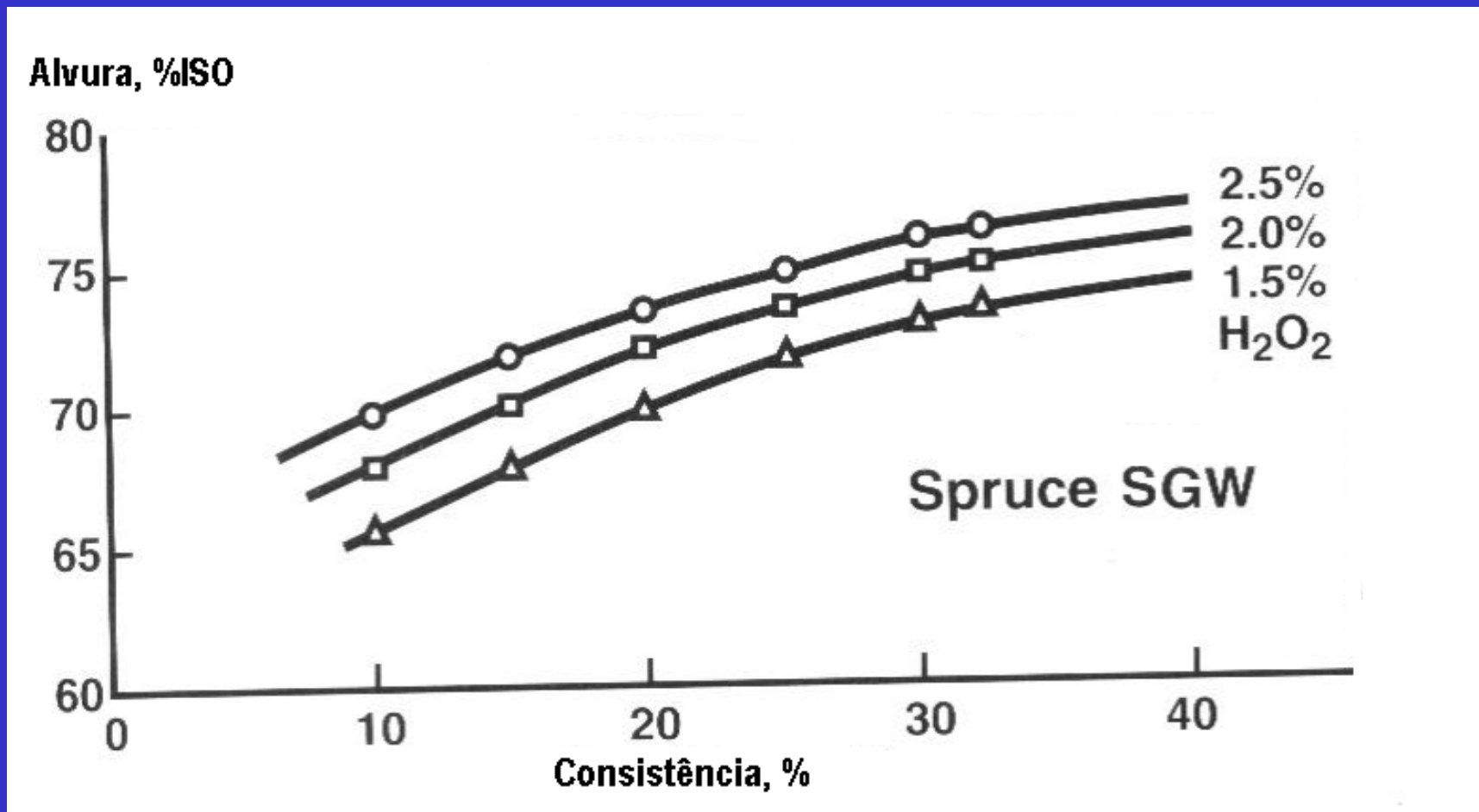
RELAÇÃO ENTRE O TEMPO, DOSAGEM DE H_2O_2 , CONSISTÊNCIA E ALVURA



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)

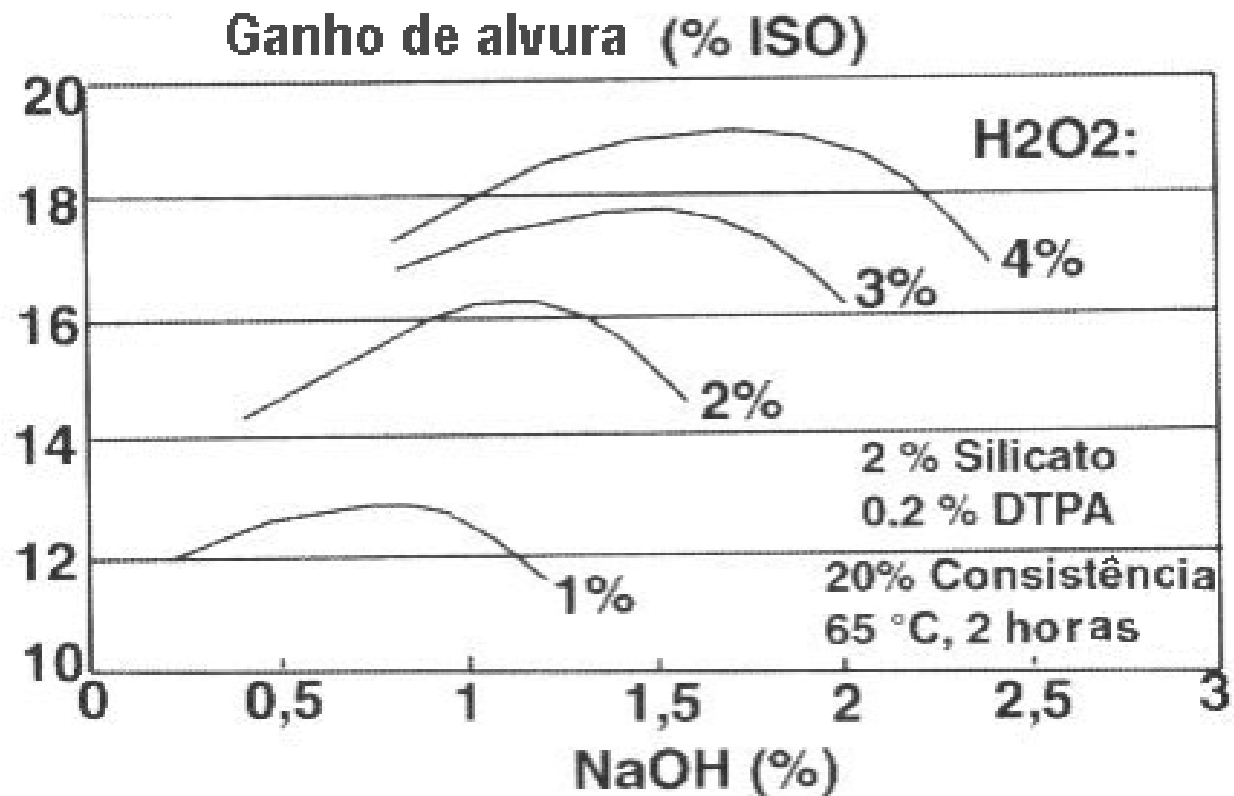
CONSISTÊNCIA E CARGA DE PERÓXIDO *versus* GANHO DE ALVURA



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

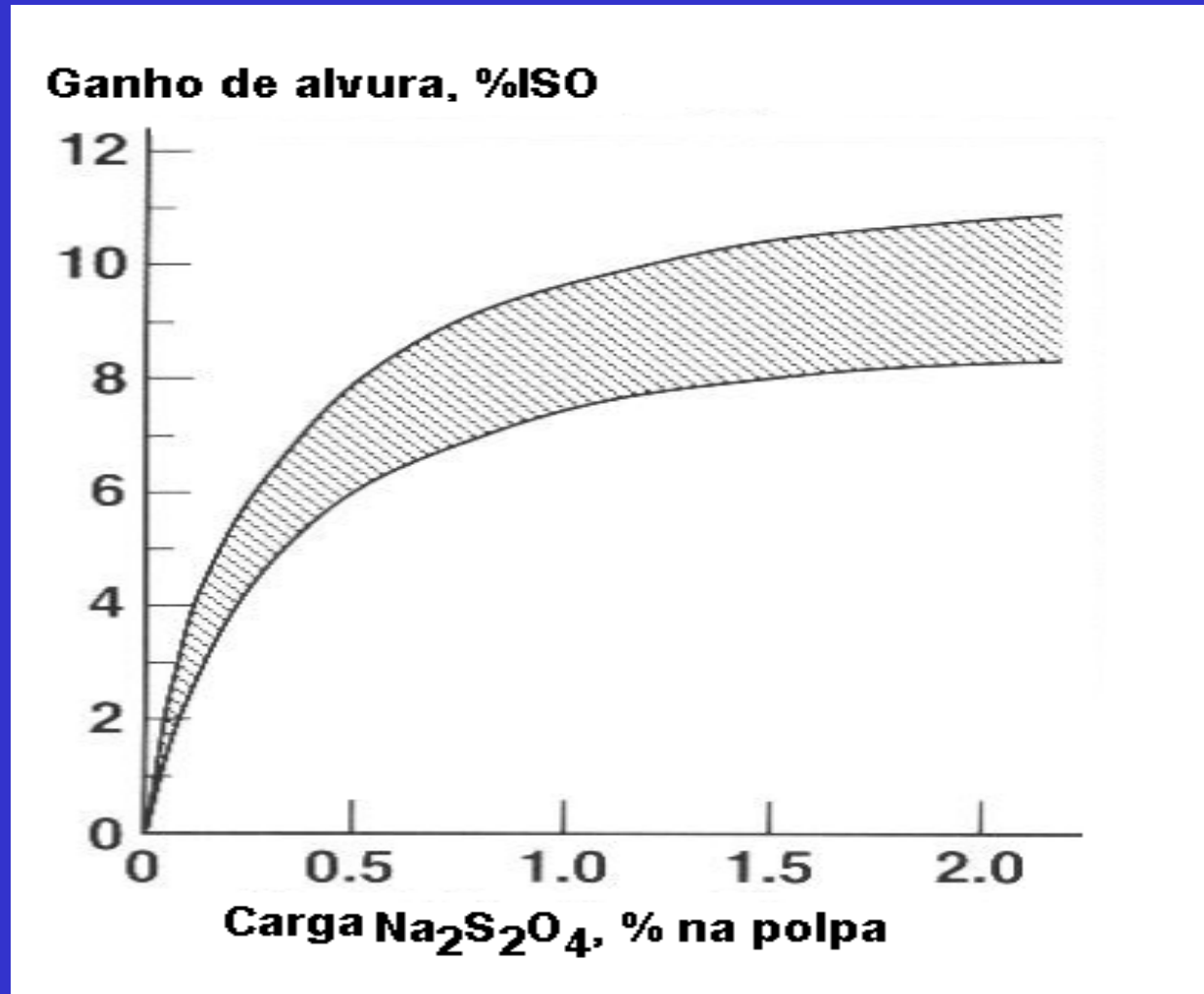
- A reação deve ser considerada completa antes que todo o peróxido seja consumido (o peróxido residual branqueia os produtos da reação de escurecimento enquanto existe álcali residual)
- Residual de H_2O_2 : 8 - 15%
- Residual de álcali: deve ser sempre menor que o de peróxido
- Neutralização e redução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

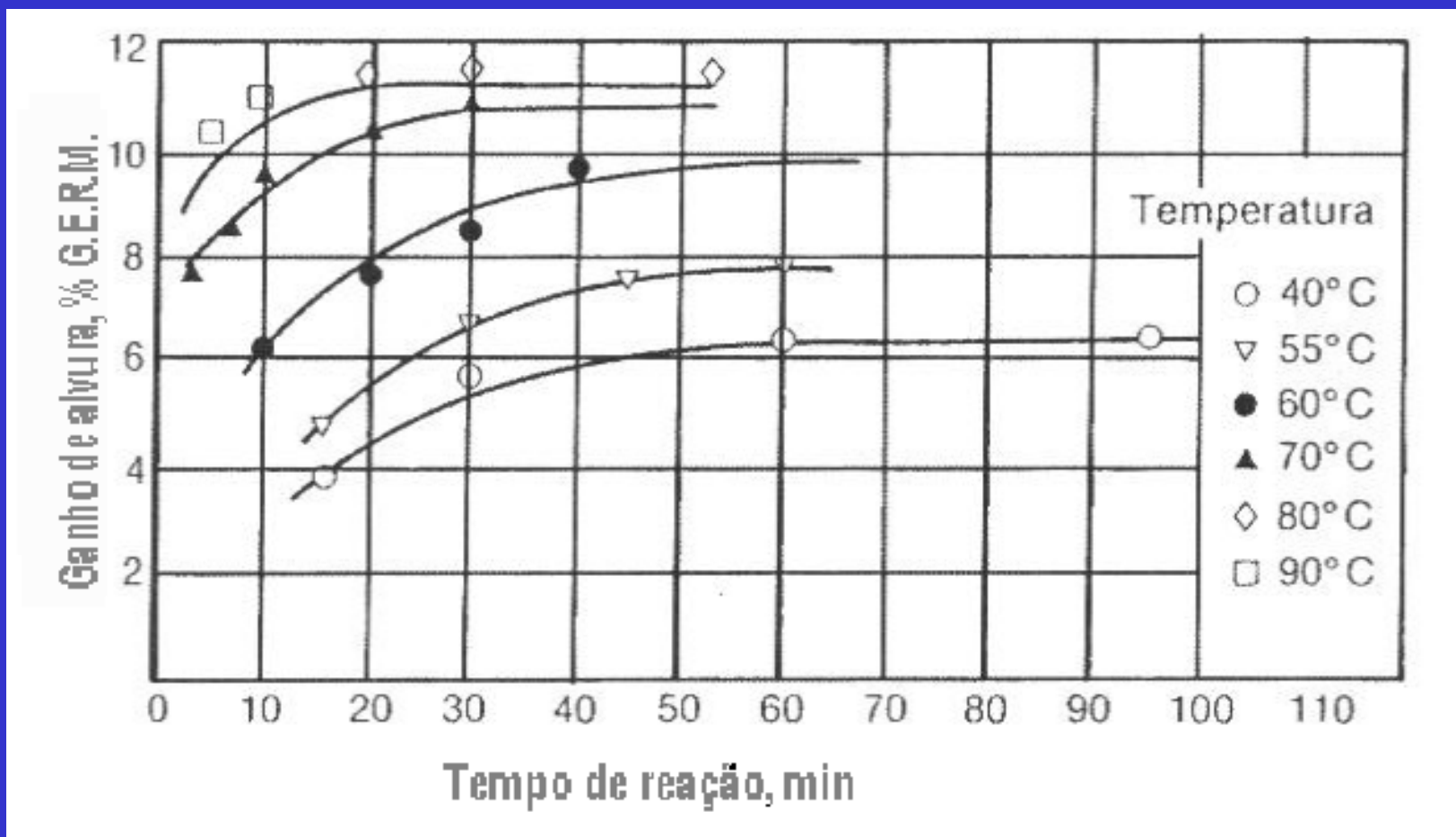
CONCENTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

- 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

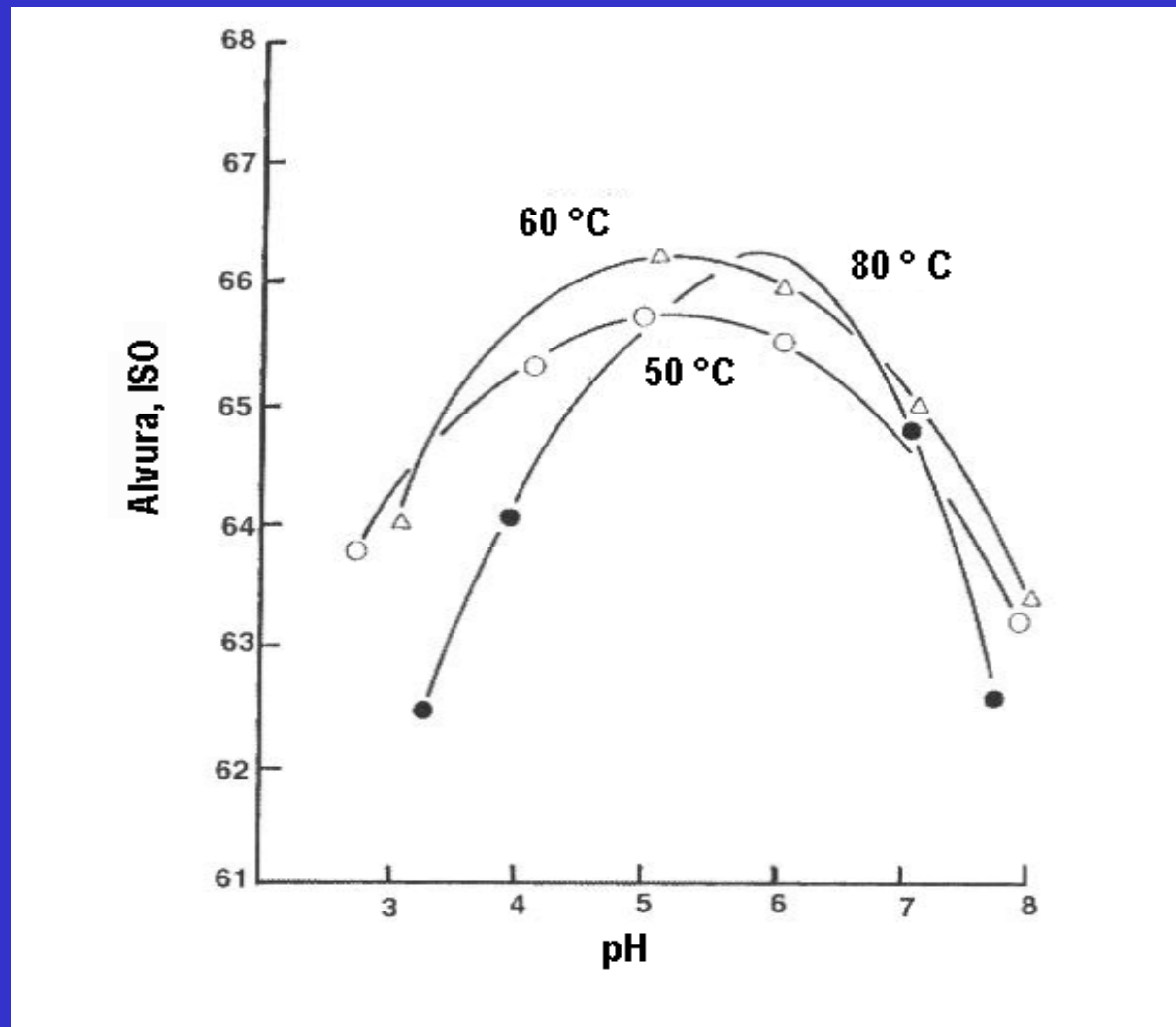
RELAÇÃO DA TEMPERATURA E DO TEMPO SOBRE O GANHO DE ALVURA



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



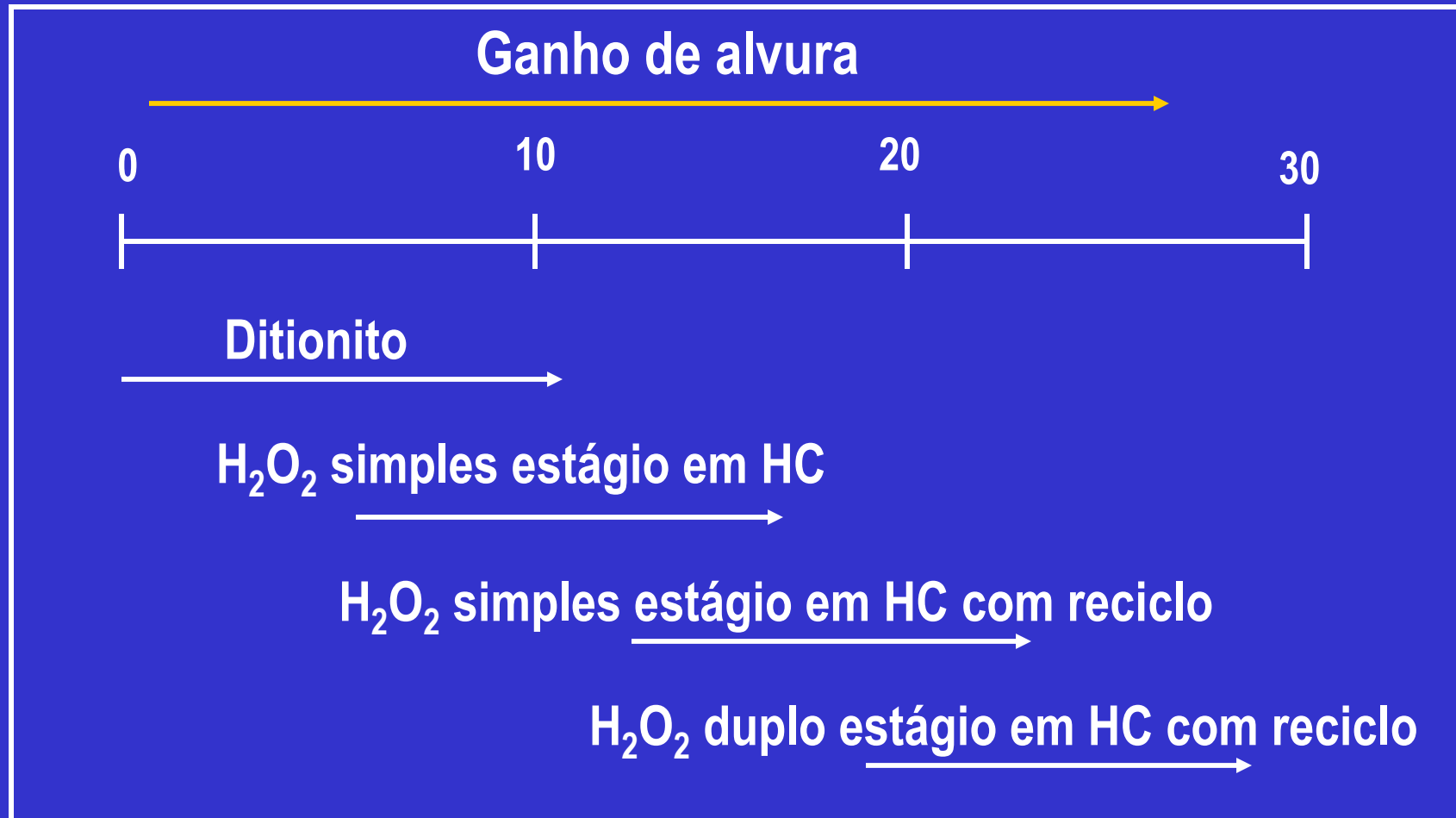
CONSISTÊNCIA

- 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

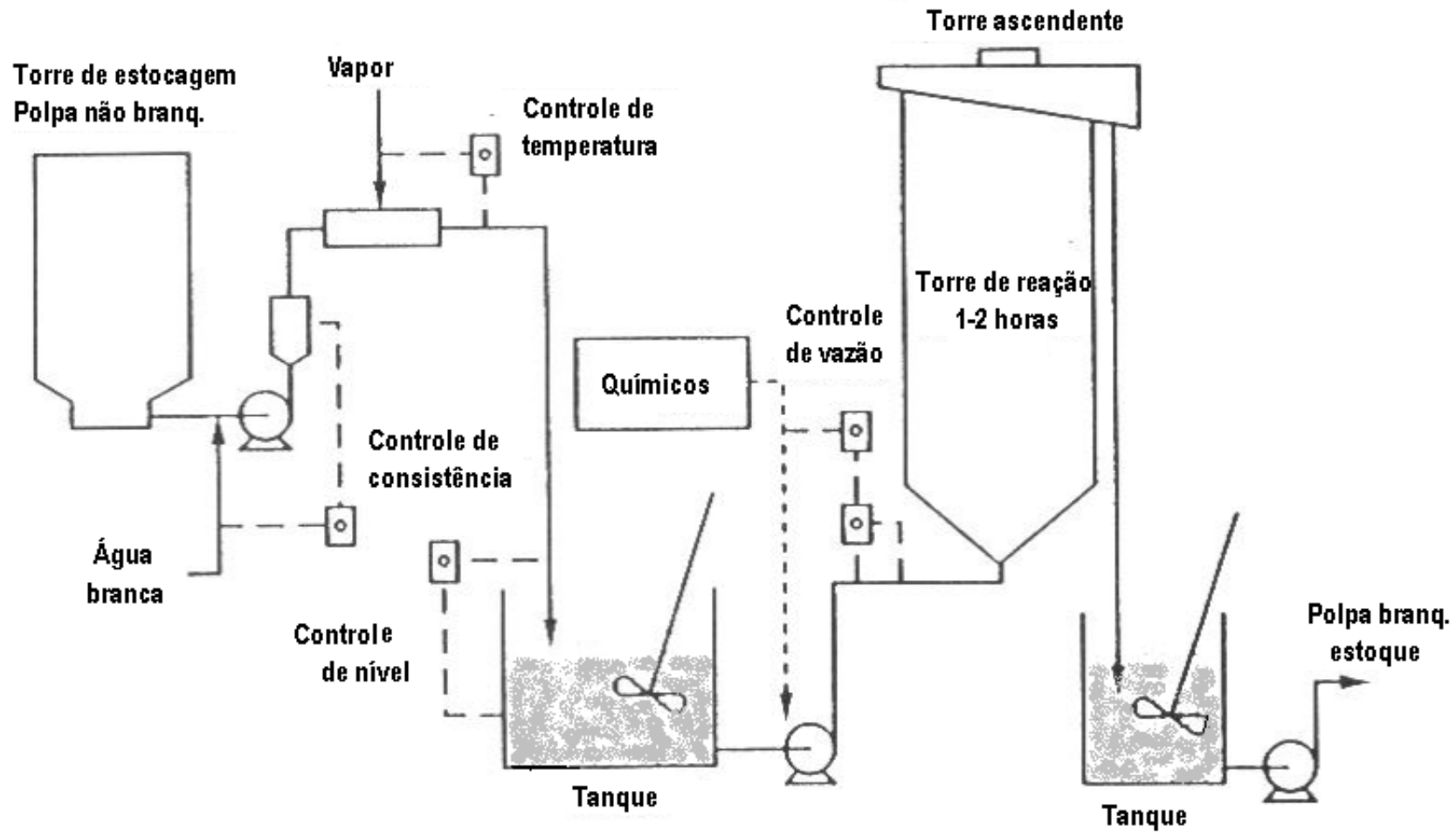


CUSTO DO BRANQUEAMENTO COM DITIONITOS (U\$/ton POLPA BRANQUEADA)

| 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

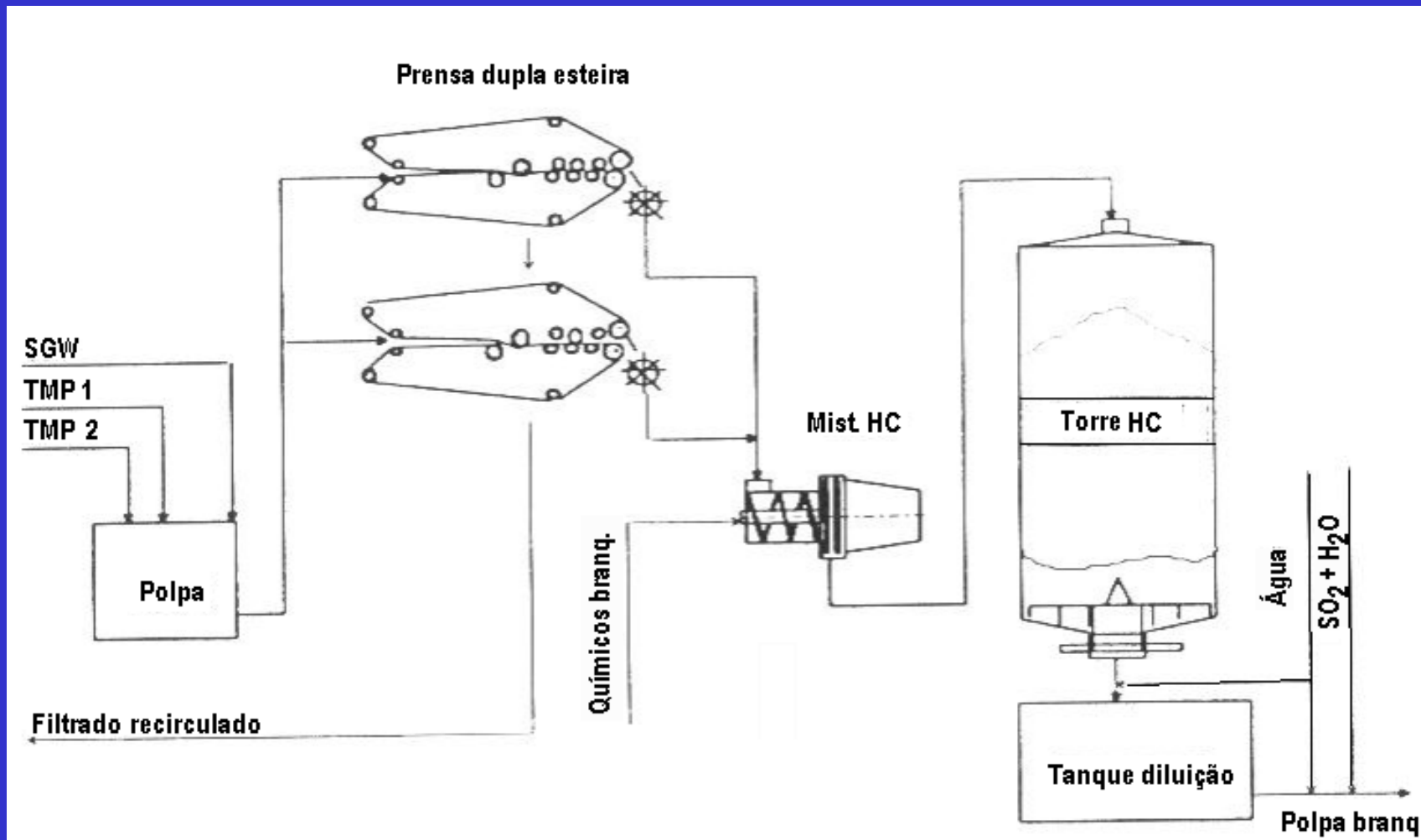
BRANQUEAMENTO COM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$



BRANQUEAMENTO COM H₂O₂ 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

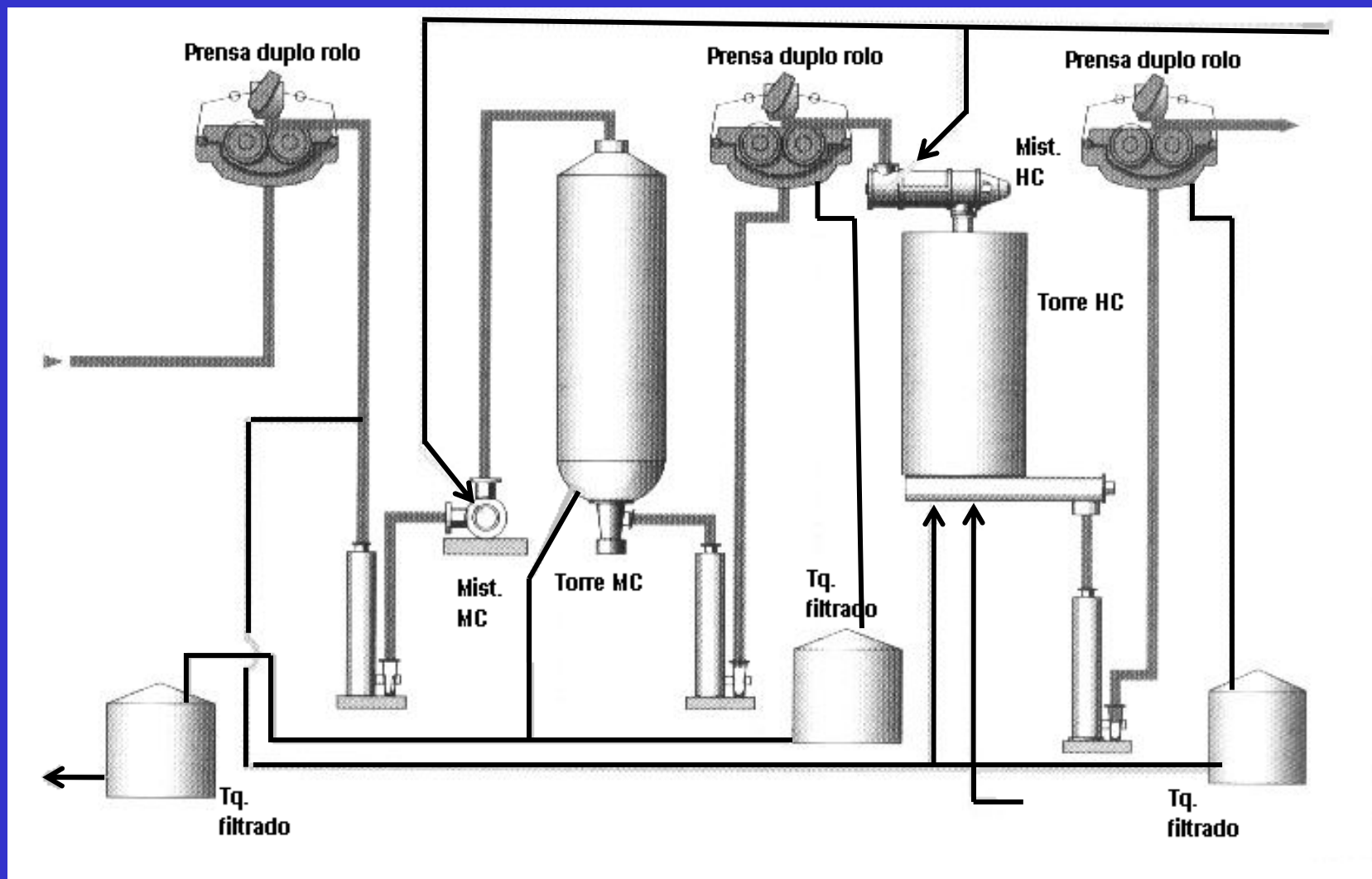
BRANQUEAMENTO COM H₂O₂ EM ÚNICO ESTÁGIO EM ALTA CONSISTÊNCIA



BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 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



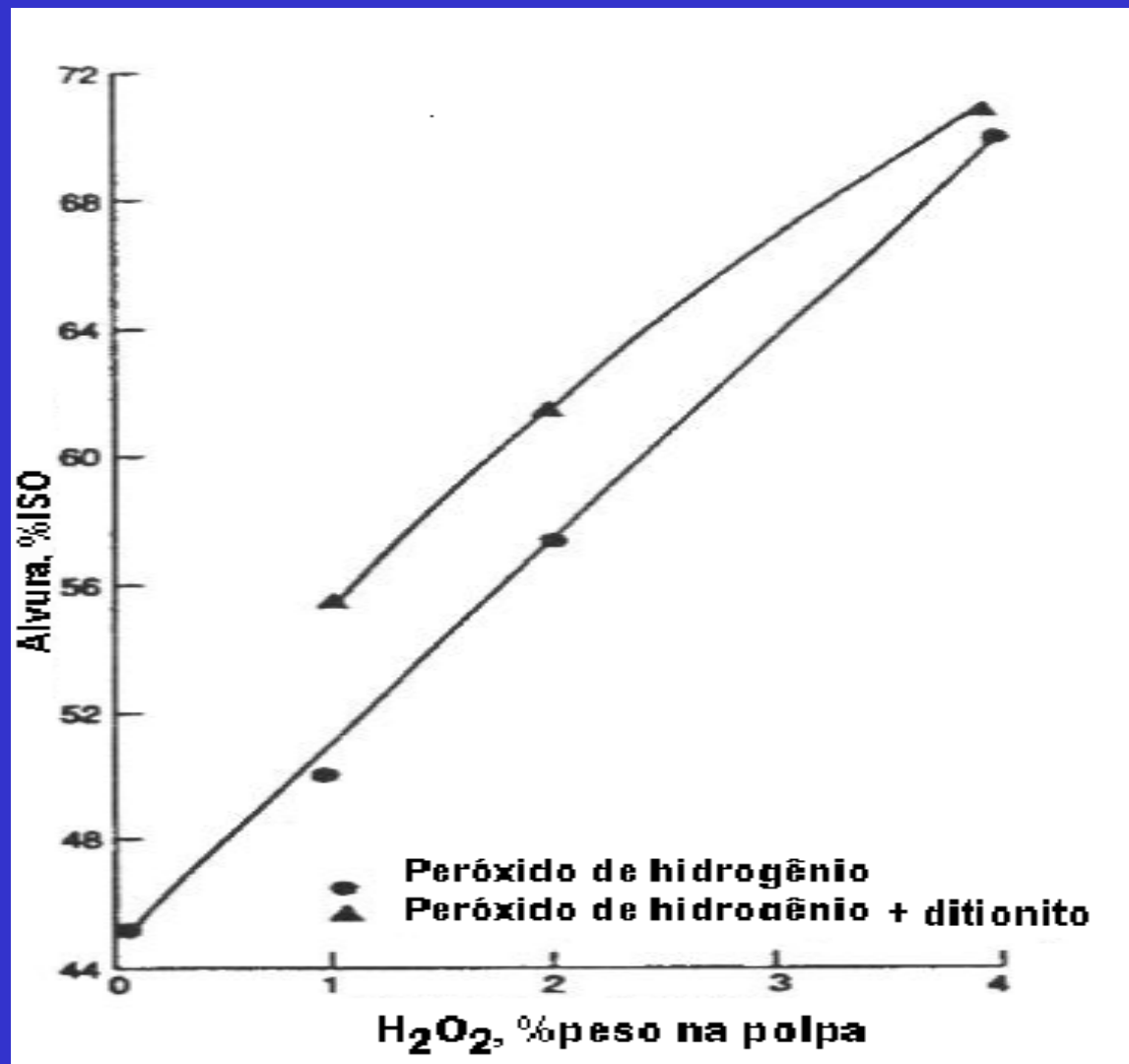
BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 E $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

- 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

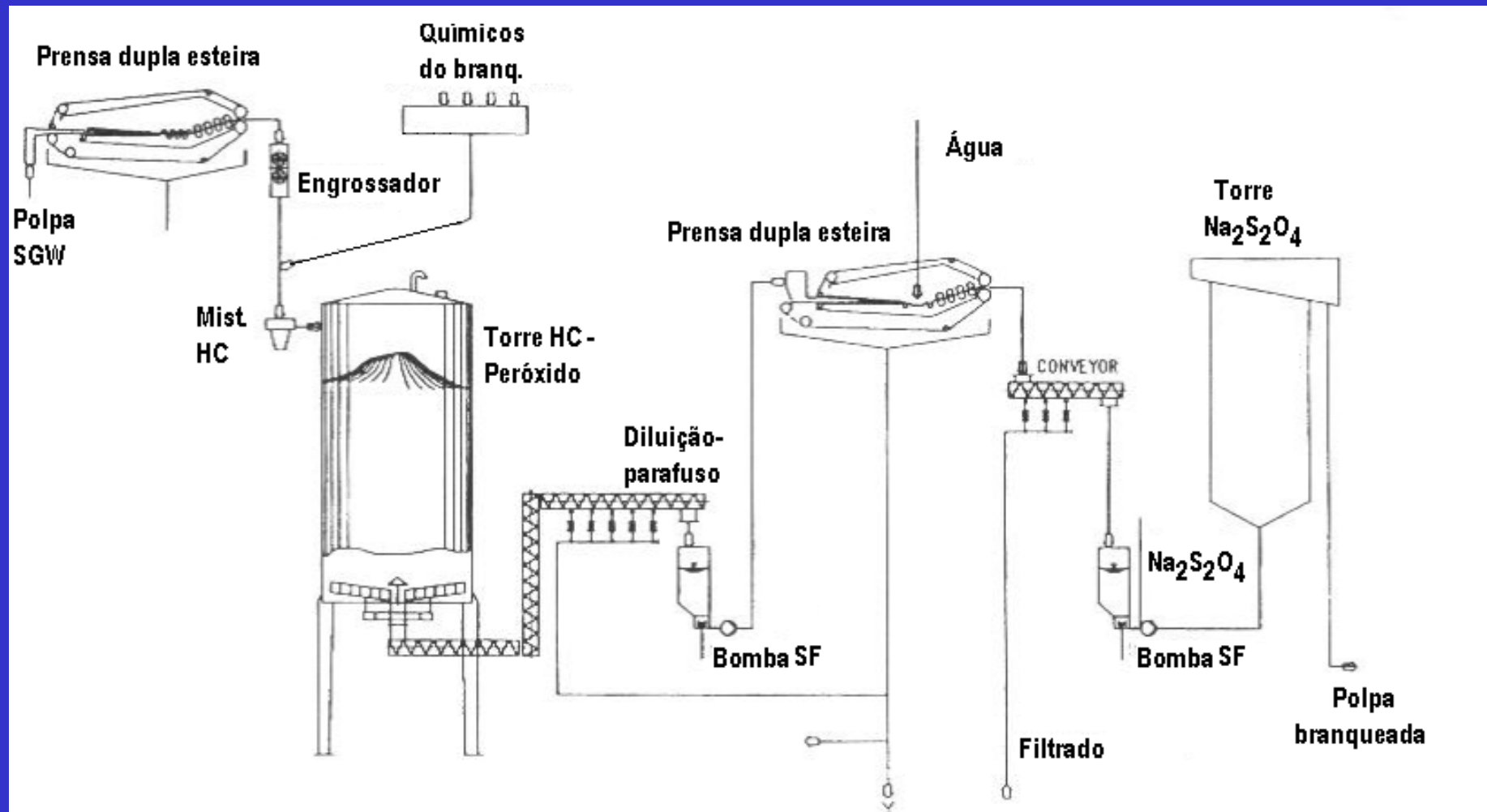
BRANQUEAMENTO EM DOIS ESTÁGIOS

- 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

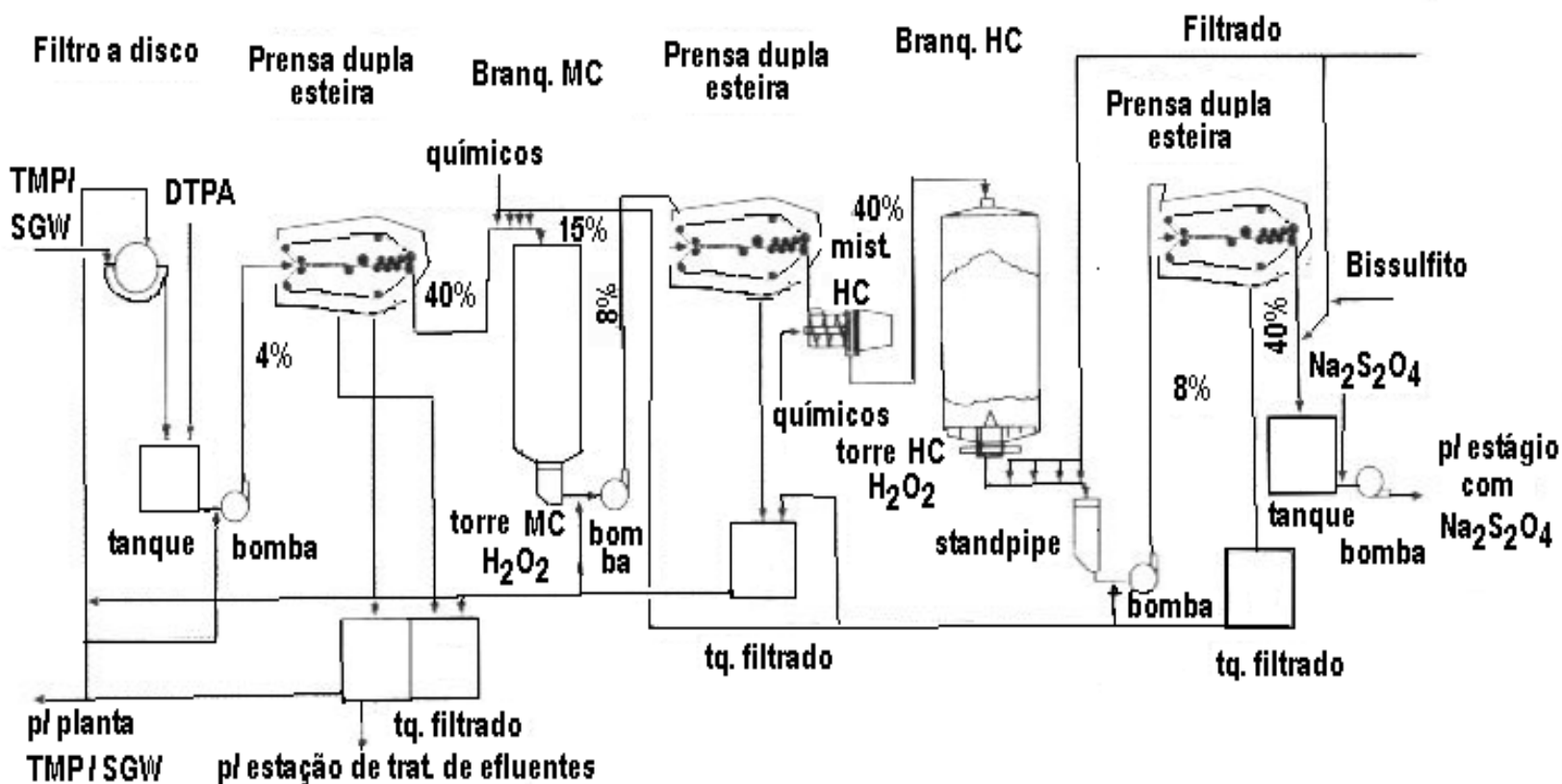
COMPARAÇÃO DO BRANQUEAMENTO P COM PY



BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 E $Na_2S_2O_4$



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



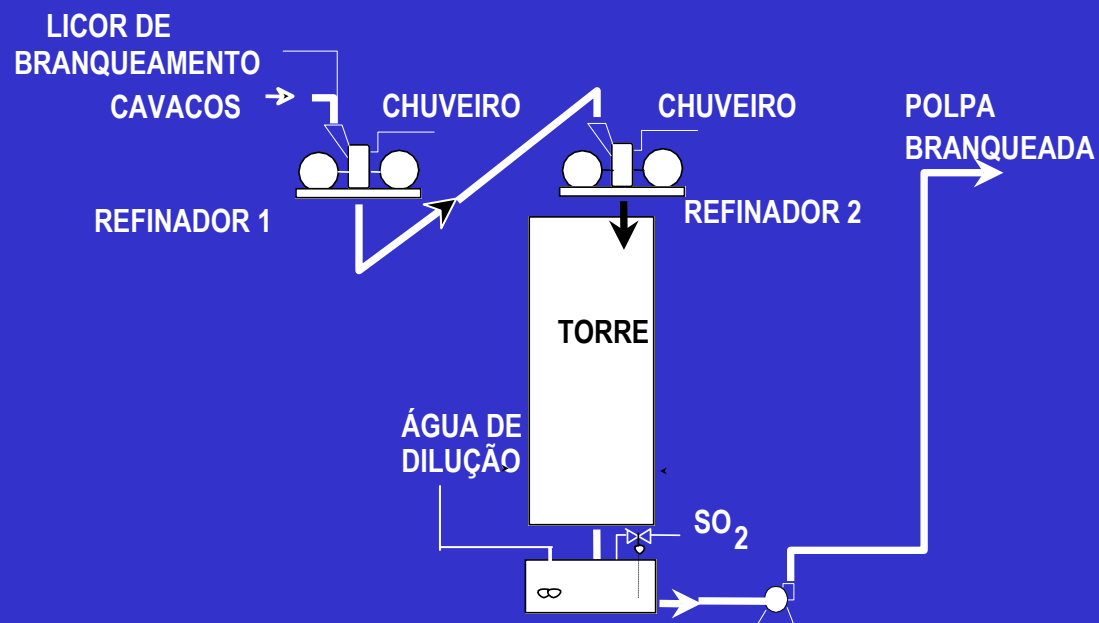
BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO NO REFINADOR

- 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

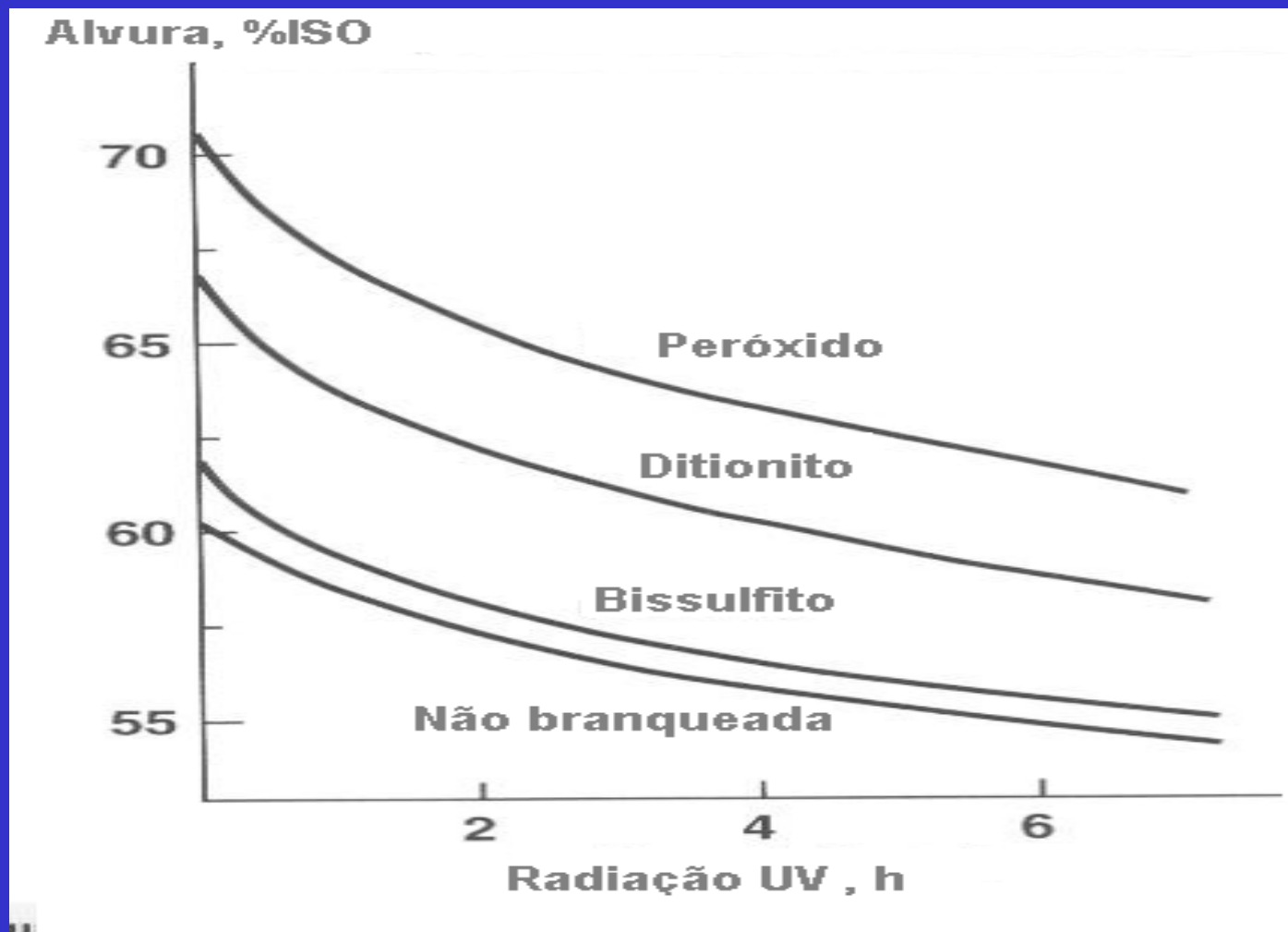


REVERSÃO DE ALVURA EM PASTA MECÂNICA

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