

# CAPÍTULO 03

## O PROCESSO *KRAFT* DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE

### O cozimento ou processo de polpação sulfato ou *Kraft*

**A**s primeiras fábricas de celulose utilizando digestores com cozimentos por batelada ou *batch* pelo processo *Kraft*, na América do Norte, foram construídas no Canadá, em East Angus, Quebec, pela Brompton Pulp and Paper Co., em 1907, e nos Estados Unidos, em 1911. Por outro lado, existe certa incerteza com relação à primeira fábrica que produziu polpa *Kraft* nos EUA (37).

A Halifax Paper Co. em Roanoke Rapids, N.C., iniciou em 1907 a construção de uma fábrica de 12 t de polpa/dia, que veio a realizar o primeiro cozimento de polpa *Kraft* de pinheiro do sul, em 26 de fevereiro de 1909. Essa fábrica de polpa consistia de dois digestores rotatórios, soldados, de 30 m<sup>3</sup>, e de seis difusores soldados, de 32 m<sup>3</sup>, feitos na Alemanha, servindo esses últimos para lavar a polpa até deixá-la isenta de licor residual (37).

Pouco antes da fábrica de Roanoke Rapids entrar em operação, uma fábrica de polpa pelo processo soda foi construída em Pensacola, Flórida, a qual não teve êxito em produzir uma boa pasta comercial. Finalmente, a Letcher-Moore Lumber Co. comprou a fábrica e a deslocou para Orange, Texas. Em 1911, o processo foi mudado de soda para *Kraft* e, a partir daí, a fábrica teve êxito em obter um produto comercial e seguro (37).

Uma polpa de adequada qualidade pode ser produzida usando-se digestores por bateladas

(*batch*) ou contínuos, e a escolha apropriada leva em consideração fatores relevantes. Entretanto, ao longo do tempo, os digestores por bateladas foram dando lugar aos digestores contínuos, devido principalmente à praticidade e economicidade desses equipamentos e pela obtenção de polpas com características estáveis (37).

Nos digestores contínuos, a matéria-prima e os cavacos são introduzidos ininterruptamente por meio de válvulas especiais, sendo os produtos descarregados de maneira simultânea – em função da carga contínua de cavacos, a descarga de polpa também o é. Os digestores contínuos cilíndricos verticais são os predominantes no mercado. O ciclo de operação do cozimento nesses digestores é iniciado com a introdução dos cavacos e do licor no digestor, seguido do aquecimento do conjunto até a temperatura estabelecida, comumente em torno de 160-170 °C, sob pressão (37).

A primeira instalação comercial de um digestor contínuo do tipo Kamyrr foi concretizada em 1950. Esse primeiro digestor contínuo, instalado em uma fábrica da Suécia, tinha a capacidade de 30 t/dia. Quando os digestores contínuos tornaram-se operacionais no final da década de 1950 e o início da década de 1960, inúmeras vantagens tornaram-se conhecidas, dentre as quais se destacaram o menor custo de energia e a redução da poluição (253).

A partir de 1960, observou-se um crescente aumento no número de unidades contínuas em

uso (37). Para se ter uma referência sobre a evolução da capacidade produtiva do digestor contínuo, após se terem passados 55 anos da primeira instalação, um digestor com capacidade de produção cem vezes maior (3.000 t/dia) foi iniciado (*start up*) na ilha Hainan, no sul da Província de Cantão, China. Na época (2005), o projeto Jiang Lin para a Asia Pulp & Paper's (APP) orgulhava-se em ser a maior fábrica com uma só linha de fibras (*single-line fiber line*) do mundo (231). Atualmente, modernas fábricas de celulose de mercado de eucalipto no Brasil são desenhadas com base em digestores contínuos que operam produzindo mais de 4.000 toneladas de celulose por dia.

A partir da década de 1980, as fábricas passaram a demandar produções maiores de celulose com mais baixo custo. Isso foi possível ser concretizado aumentando-se o rendimento em polpa celulósica, buscando-se assim solucionar os problemas de restrições de produção do digestor.

Essas melhorias foram possíveis a partir de (248):

1. Modificações na distribuição do licor de cozimento e extrações de licor residual ao longo do cozimento (cozimentos modificados);

2. Adição de produtos químicos auxiliares do cozimento *Kraft*, originando os cozimentos modificados e catalisados, pela inclusão de substâncias químicas, como antraquinona (AQ) ou polissulfeto de sódio (PS).

Essas adições de químicos deram origem aos processos *Kraft-AQ*, *Kraft-PS*, ou com as duas substâncias juntas como o *Kraft-AQ/PS*, por exemplo. Mais recentemente começaram a existir barreiras ambientais e relacionadas à saúde dos usuários da celulose pela presença de residuais de antraquinona, o que está reduzindo o seu uso, apesar das inúmeras vantagens operacionais na polpação *Kraft*. O uso de AQ, PS e os cozimentos modificados mostraram, em alguns casos, benefícios à durabilidade dos papéis produzidos com esta celulose, devido às fibras menos degradadas e com maior índice de viscosidade, mas representava um custo muito alto que parecia não compensar o custo-benefício desejado – principalmente no caso da AQ que, atualmente, não tem sido usada nos processos de cozimento. Entretanto,

a vantagem de aceleração do processo de polpação era vista como muito positiva por permitir aumentos de produção nas fábricas (248).

Por outro lado, tanto nos processos contínuos como descontínuos, surgiram desenvolvimentos direcionados a estender a deslignificação dentro do digestor, seguido por estágios separados de deslignificação por oxigênio e fases de lavagem e prensagem de alta eficiência (44). Também surgiram com sucesso as etapas de pré-impregnação dos cavacos com uma mistura de licores de cozimento e licor preto, o que reduziu a geração de rejeitos da polpação e aumento dos rendimentos. Também foi possível se reduzir as temperaturas e pressões dentro do digestor, o que resultou em menores níveis de degradação dos constituintes da madeira e maiores rendimentos na polpação.

O resultado destes avanços tecnológicos tem propiciado também uma queda no número *kappa* (que mede indiretamente o conteúdo residual de lignina na polpa e, portanto, a eficiência da deslignificação) para ofertar uma polpa mais adequada para a área de branqueamento. No início, esses ganhos permitiram às fábricas reduzirem e mesmo eliminarem o uso de cloro molecular no branqueamento, atendendo assim progressivamente a legislação rigorosa de AOX (nível de organoclorados) em países ao redor do mundo (44).

A metodologia de melhoria da polpação *Kraft* com baixos custos e maiores rendimentos foi conseguida por cozimento *Kraft* contínuo, em condições mais suaves, ou seja, com menores temperaturas ou concentrações de químicos, como nos processos MCC (*Modified Continuous Cooking* – Cozimento Contínuo Modificado), EMCC (*Extended Modified Continuous Cooking* – Cozimento Contínuo Modificado Estendido), ITC (*IsoThermal Cooking* – Cozimento Modificado Isotérmico), Lo-Solids, RDH (*Rapid Displacement Heating* – Aquecimento com Rápido Deslocamento) etc.; os quais fornecem polpas com maior rendimento e menor número *kappa*; adequando-se às restrições ambientais da época (anos 1990). Nesses processos também ocorrem benefícios à qualidade das celuloses, que se transmitem aos papéis produzidos a partir das mesmas (248).

Um digestor contínuo do tipo MCC tem capacidade normal de cozinhar simultaneamente na porção de cima do vaso reator (cavacos e licor movem-se na mesma direção) por mais ou menos uma hora. Os cavacos se movem então para dentro da seção do MCC, que é uma zona contracorrente de cozinhar, isto é, o licor move-se para cima, enquanto os cavacos movem-se para baixo, por aproximadamente mais uma hora. Este é seguido por uma zona de lavagem *Hi-Heat* (por volta de uma hora) (37).

Com as características de cozimento modificado, o licor branco pode ser também adicionado no meio ou no fundo do digestor e flui para cima. Assim, usa-se o digestor completo para o cozimento e primeira etapa de lavagem, o que produz um cozimento mais suave, resultando em uma celulose com um número *kappa* mais baixo e em uma resistência maior do que a produzida por cozimento convencional *Kraft* (37).

Os números *kappa*, resultantes dos digestores contínuos modificados com tecnologias EMCC-ITC, variam de acordo com a espécie de

madeira e condições específicas de operação, mas as fábricas assim equipadas têm condições de garantir uma operação estável e números *kappa* mais constantes e menores. Esses números baixos de *kappa* podem ajudar para reduzir a demanda de reagentes químicos no branqueamento, ao mesmo tempo mantendo adequadas as resistências da polpa celulósica (ou várias outras combinações dos dois) (37).

O objetivo básico do processo *Lo-Solids*® (Figura 5) é minimizar a concentração de sólidos presentes e dissolvidos durante a deslignificação principal e final, enquanto se mantêm as condições requeridas para o cozimento modificado. Estas condições são atingidas com múltiplos pontos de injeção e extração de licor ao longo do digestor, aliados ao uso de informações para aumento da seletividade do processo, como manter concentrações mínimas de álcali e mínimas temperaturas de cozimento, mínimas concentrações de lignina no final do cozimento e máxima sulfidez no início do cozimento (37).

Na produção de pasta química também foram desenvolvidos alguns outros processos, como

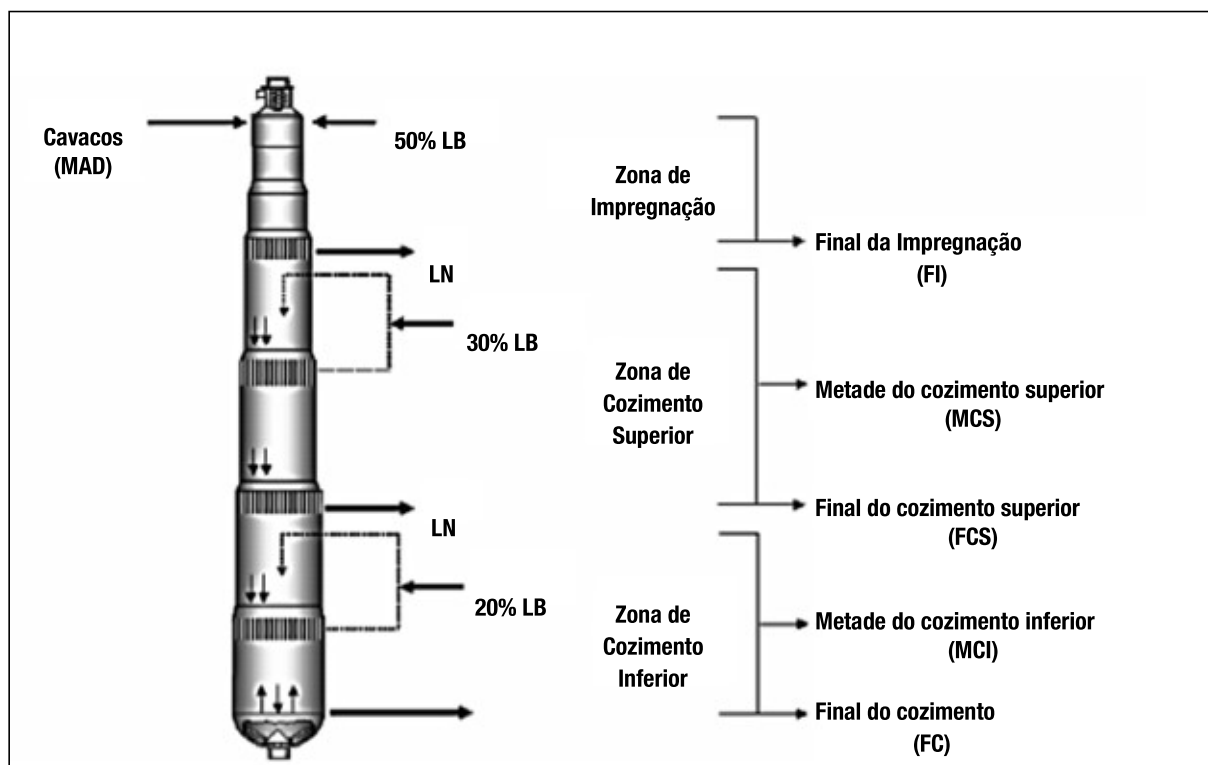


Figura 5 – Regiões do digestor *Lo Solids*®  
(Fonte: Ahlstrom Machinery Processes – 1997)



Digestores para polpação: dos reatores tipo bola aos modernos e eficientes digestores contínuos

*Organosolv* ou ASAM (*Alkaline Sulfite Anthraquinone Methanol* – Sulfito Alcalino Antraquinona e Metanol), mas um avanço realmente significativo não pôde ser ainda atingido, principalmente devido aos problemas de recuperação e de qualidade da celulose, que não foram ainda solucionados de forma efetiva, apesar dos inúmeros estudos neles colocados (128).

### Lavagem e depuração da polpa não branqueada

A polpação e o branqueamento, com um processo intermediário de lavagem e depuração, têm como objetivo principal a remoção da lignina. Essa lignina ou ainda está presente aderida nas paredes celulares das fibras ou dissolvida no licor residual de cozimento, que deve ser removido com a melhor e mais alta eficiência.

A partir da segunda metade do século XX, iniciaram-se os desenvolvimentos de processos menos agressivos ao ambiente e à celulose. O processo de polpação ao sulfito, que restringia a recuperação dos produtos químicos utilizados, foi sendo substituído pelo processo *Kraft* para reduzir os impactos ambientais das fábricas de celulose, por meio da adoção da recuperação do licor preto (248).

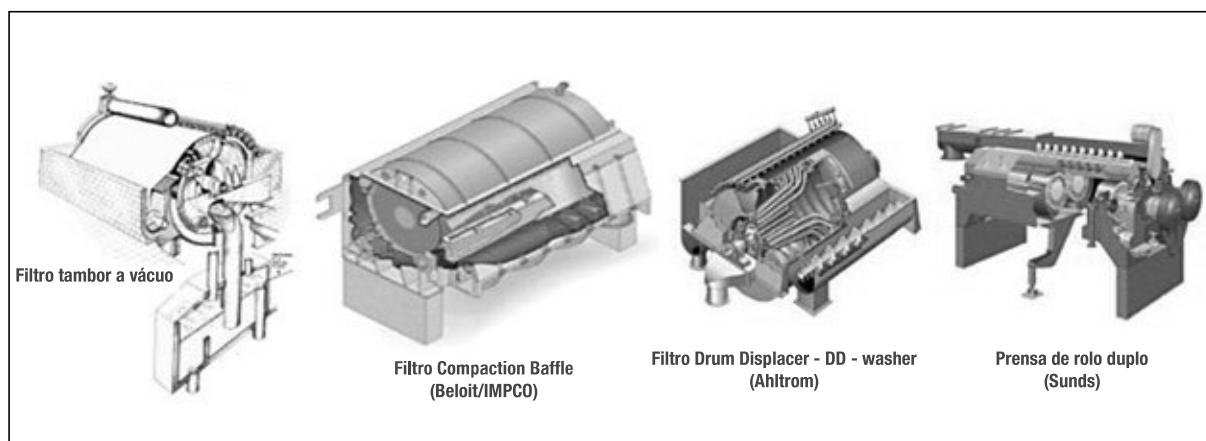
Os licores usados ou residuais, que contêm em forma solúvel os derivados de lignina e carboidratos da madeira, são eliminados da polpa mediante a operação de lavagem das fibras com água e com

licores mais limpos, vindos em contracorrente no processo. Os componentes solúveis, que estão próximos à superfície, são eliminados facilmente. Entretanto, os componentes solúveis, que estão no interior das fibras (lúmen e paredes), devem se difundir durante a lavagem para fora da fibra, necessitando um tempo adequado que permita que este fenômeno, relativamente lento, seja levado a cabo de maneira mais completa possível (11).

A lavagem pode ser feita em diferentes tipos de equipamentos, dependendo da natureza dos materiais a lavar e da necessidade de que a lavagem seja mais ou menos rigorosa. Depois da lavagem, ainda que também possa ser praticada anteriormente, às vezes se requer uma operação de prensagem da pasta, com a finalidade de eliminar a maior quantidade possível de licores ou “filtrados”, tanto as residuais de cozimento como as procedentes da lavagem em contracorrente. Isso pode ser conseguido mediante a utilização de filtros do tipo prensa com uso de pressão ou de vácuo (11).

O lavador convencional de tambor a vácuo permanece sendo usado numa grande variedade de aplicações, em especial em fábricas de pequeno e médio porte, apesar do sucesso de outros tipos de lavadores com muito maior grau de eficiência.

Os equipamentos de lavagem desenvolvidos a partir dos anos 1970 incluem os lavadores por difusão Kamyra à pressão constante que eram instalados logo após o digestor contínuo e, a partir de 1980, passaram a ser seguidos pela etapa de



**Figura 6 – Filtros típicos de lavagem de polpa marrom**  
(Processo *Kraft* – Fonte: Fundamentos de Lavagem da Polpa – Alfredo Mokfienski) (188)

deslignificação com oxigênio. Lavadores de difusão atmosférica e tambores lavadores, pressurizados ou não, ainda são usados extensivamente em aplicações de lavagem de branqueamento da celulose (44).

Um grande sucesso comercial foi o lavador DD (*Drum Displacer*) que pode ser configurado para incluir de um a quatro estágios de lavagem. Entretanto, parece ser uma tendência mundial utilizar em toda a lavagem, incluindo branqueamento, as prensas lavadoras, com maior efetividade na remoção de licor, exatamente pelo efeito de prensagem. A Figura 6 ilustra alguns tipos de lavadores (44).

A operação de depuração de pastas é realizada normalmente depois das operações de cozimento, desagregação e lavagem. O objeto dessa purificação é eliminar as possíveis impurezas que acompanham a suspensão fibrosa, sejam elas pesadas (com peso específico superior ao das fibras e que podem ser separadas mediante depuradores dinâmicos, baseados na força centrífuga sobre as partículas), sejam volumosas (com um volume específico maior do que os das fibras e que podem ser retidas por uma peneira). Assim, a depuração pode usar ciclones, centrífugas, peneiras, crivos etc. (188).

Na depuração também se removem feixes de fibras (*shives*) e cavacos mal cozidos, areia, plásticos, resinas, fragmentos metálicos etc. Com isso, a celulose poderá ter melhor desempenho para a

fabricação das folhas de papel, seja durante o próprio processo de fabricação, seja na qualidade dos papéis resultantes (188).

### **A recuperação química e energética do licor preto *Kraft***

O maior objetivo das várias etapas no processo de recuperação química do processo de polpação *Kraft* é minimizar, da forma mais eficiente possível, as perdas e a subsequente reposição de químicos usados na preparação do licor de cozimento (licor branco). Os químicos utilizados são hidróxido de sódio, enxofre, sulfeto de sódio e cal (óxido de cálcio). A Figura 7 mostra, de forma simplificada, o sistema de recuperação de químicos, que inclui como partes principais: evaporação, caldeira de recuperação e caustificação (incluindo a calcinação). Todo o processo se inicia no digestor, no qual é misturado o licor branco com os cavacos da madeira (160).

As etapas seguintes têm como objetivo recuperar o catalisador da reação (Sulfeto de sódio –  $\text{Na}_2\text{S}$ ) e o reagente cáustico (Hidróxido de sódio –  $\text{NaOH}$ ). A reposição de enxofre costuma ser na forma de sulfato de sódio, porém, também pode ser feita na forma de enxofre elementar (S). O enxofre de reposição pode ser inserido no tanque de dissolução ou diretamente no licor preto (como sulfato de sódio) que vai ser enviado à caldeira de recuperação (160).

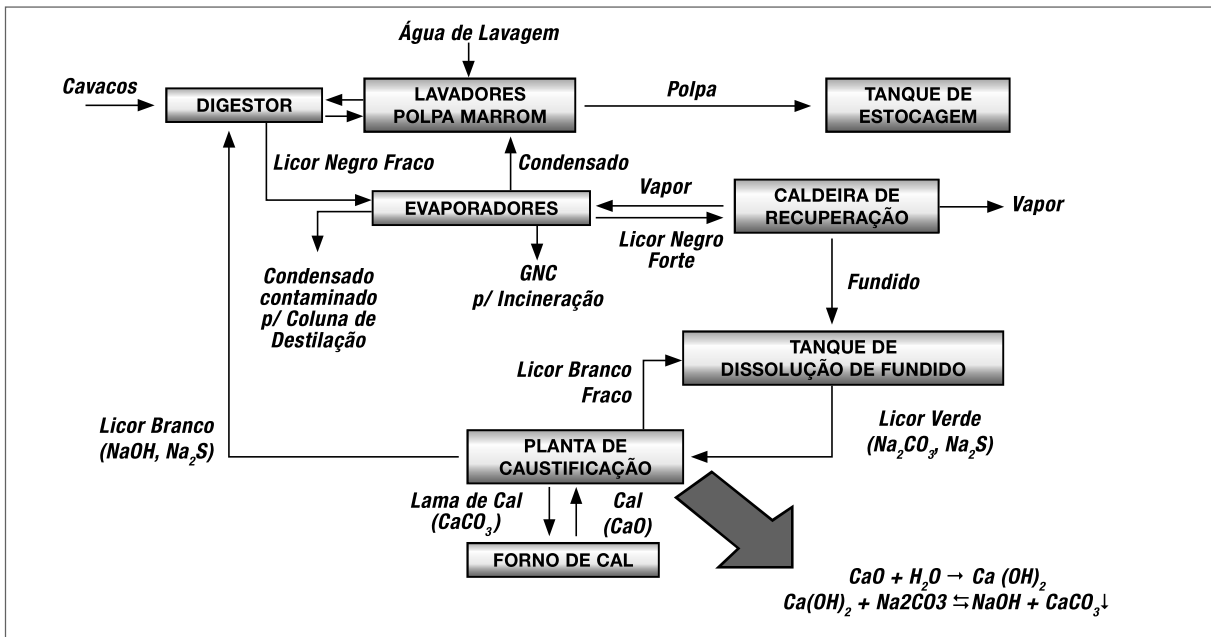


Figura 7 – Diagrama de cozimento e recuperação de químicos no processo Kraft (Fonte: Tecnologia e Química da Produção de Celulose – José Lívio Gomide) (118)

A Figura 8 mostra um fluxograma do processo Kraft incluindo a recuperação de reagentes químicos e da energia primária disponível nesse biocombustível que é o licor preto Kraft (44).

A outra vantagem excepcional desse processo de recuperação é que a queima do licor na caldeira de recuperação se vale do combustível renovável e

de origem florestal, que é o licor preto Kraft. Esse licor residual é rico em uma fase orgânica resultante da dissolução de aproximadamente 50% do peso seco da madeira, que é convertida em polpa celulósica no digestor. Com isso, e apenas com essa fonte de biocombustível, muitas das modernas fábricas de celulose conseguem a autonomia energé-

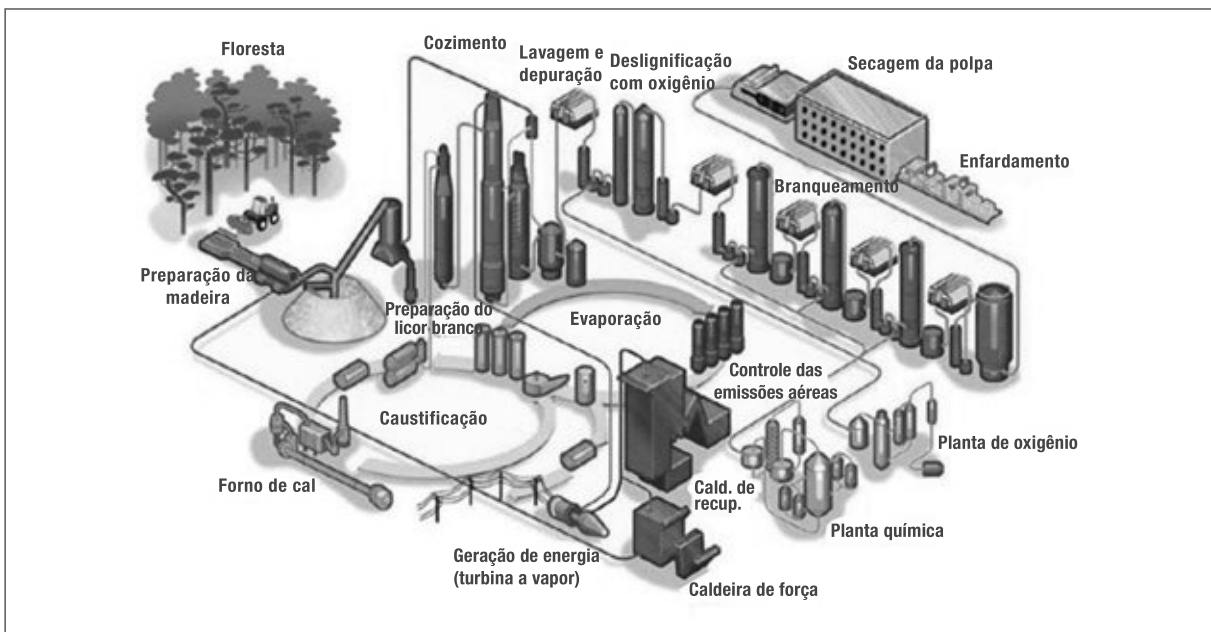


Figura 8 – Componentes principais do processo Kraft (Fonte: Fabricação de celulose Kraft – Alfredo Mokfienski) (187)

tica na produção de vapor e eletricidade, por meio de processos conhecidos como cogeração (produção simultânea de calor e eletricidade).

Esse sistema de recuperação do licor talvez seja o principal fator de competitividade que o processo *Kraft* oferece ao setor de produção de celulose e papel, permitindo o atingimento de custos competitivos e minimização dos riscos ambientais em geração de poluentes.

De forma simplificada, estão apresentadas a seguir algumas considerações sobre as principais etapas do sistema de recuperação do licor no processo *Kraft* e como tem acontecido sua evolução tecnológica.

### **A evaporação do licor preto**

A primeira etapa da recuperação do licor preto tem como objetivo converter o licor ainda bastante diluído em um combustível capaz de ser queima-

do de forma sustentável em um queimador ou caldeira. Quando o licor preto sai das operações de lavagem da polpa, sua concentração costuma estar entre 14% a 16% de sólidos secos, portanto, sem nenhuma condição de ser queimado. A solução é a remoção de grandes quantidades de água, para trazer o mesmo a uma concentração acima de 60% de sólidos, quando ele já consegue ser queimado isoladamente ou com o auxílio de algum outro combustível mais calorífico, o que garante queimas mais estáveis e de melhores rendimentos.

Os sistemas mais comuns de evaporação do licor preto são baseados em efeitos múltiplos, nos quais o licor vai sendo concentrado aos poucos passando por 4 a 7 unidades de evaporação ou efeitos concentradores. Costuma-se adicionar vapor vivo para aquecer e evaporar o licor em apenas um ou dois desses efeitos. Nos demais, a evaporação se faz com o vapor gerado pela evaporação em outros efeitos. Esse efeito é obtido a partir do con-



**Sistema de evaporação do licor preto**

trole do vácuo na cabeça dos efeitos evaporadores – o que permite o abaixamento das temperaturas de ebulição do licor em cada um dos efeitos. Esse conceito oferece a excepcional possibilidade de se evaporar entre 4 a 6 toneladas de água por tonelada de vapor vivo oferecido ao sistema.

Nas últimas décadas, os sistemas de evaporação evoluíram substancialmente a ponto de se obter licores concentrados com teores de secos acima de 80%. Essa evolução foi conseguida não apenas nos próprios efeitos, mas também nos sistemas de bombeamento e transferências de licores com elevadas concentrações de sólidos secos, além de altíssimas viscosidades. Tecnologias alternativas de evaporação existem, com mesmos níveis de eficiência, como a evaporação baseada em filmes descendentes.

Essas tecnologias, orientadas para elevadas concentrações de sólidos secos nos licores concentrados, colaboraram para melhores eficiências térmicas no processo de recuperação como um todo, redução de poluentes aéreos e aproveitamentos dos condensados ou como fonte de calor ou águas de lavagem nos processos de produção da celulose.

### Caldeira de recuperação *Kraft*

Até o ano de 1925, o tipo mais popular de equipamento utilizado para a operação de recuperação de reativos era composto de um forno rotatório e um dispositivo de fundição. O forno rotatório era grande, incômodo, poluente e ineficiente. Durante os anos de 1925 a 1930 foi introduzido o forno Wagner e isto constituiu uma melhora substancial sobre a combinação de forno rotatório com o dispositivo de fusão. O forno Wagner representou uma melhora efetiva sobre a prática anterior (155).

Entretanto, a recuperação de produtos químicos (sódio e cálcio) e de energia térmica, se bem que datando de 1887, teve como seu grande impulsionador o americano Tomlinson que, a partir de 1927, colocou em operação fornos rotativos e caldeiras de recuperação de licor preto e instalações eficientes de caustificação e calcinação em Cornwall, Ontario (254; 155). Estas tecnologias pioneiras foram precursoras das práticas modernas para a recuperação

eficiente e em larga escala dos reagentes químicos e do poder calorífico presente nos licores residuais dos processos de polpação. (155).

As modernas caldeiras de recuperação permitem o aproveitamento da energia presente na fase orgânica do licor preto, reduzem de forma expressiva o potencial de contaminação de água e ar, produzem vapor superaquecido para geração de eletricidade e vapor de processo, bem como também permitem o fechamento do circuito de produtos químicos utilizados para o processo de polpação dos cavacos de madeira.

Particularmente, desde os anos 1960, a caldeira de recuperação tradicional tem experimentado uma significativa evolução, ainda que basicamente inalterada na teoria geral e prática. A maioria dos desenvolvimentos está concentrada em:

1. Aumento da capacidade de produção;
2. Melhoria metalúrgica;
3. Melhoria nos dispositivos de injeção de licor (144).

Isto é devido principalmente à necessidade de uma maior eficiência térmica e pela redução do impacto ambiental. Outros fatores que agregaram vantagem e eficiência tem sido a redução de perdas



Caldeira de recuperação Kraft

de cinzas, a redução de incrustações, a melhoria na prevenção de impactos de explosão, bem como o aumento da temperatura e do vapor superaquecido produzido e enviado aos turbogeradores.

A principal característica de evolução das caldeiras de recuperação são indiretamente medidas pelo aumento de sua capacidade de queima. Durante os anos 1970, as caldeiras queimavam quando muito 1.500 toneladas de sólidos secos por dia. Já em meados dos anos 2010, a capacidade de queima tem atingido cerca de 8.000 toneladas de sólidos secos diários, e isso continua crescendo. Também a evolução aconteceu na geração de vapores superaquecidos a maiores temperaturas e pressões de vapor, o que eleva os rendimentos na geração de eletricidade.

Enquanto as unidades baseadas nos conceitos de Tomlinson continuam a ser melhoradas, tecnologias alternativas também estão sendo desenvolvidas. Várias destas abordagens novas envolvem as técnicas de gaseificação do licor preto (*Black Licor Gasification* – BLG) e a circulação do leito fluidizado (*Circulating Fluidized Bed* – CFB). Talvez essas novas tecnologias possam ser alavancadas em função dos novos negócios que surgiram no setor através da integração com as biorrefinarias para produção de outros produtos a partir da biomassa florestal, como lignina, gás de síntese, hemiceluloses etc. (93).

### Caustificação e forno de cal

Essa etapa tecnológica finaliza o processo de recuperação do licor. Seus equipamentos têm a missão de converter o carbonato de sódio presente no licor verde, que é produzido pela caldeira de



Caustificação e forno de cal

recuperação, em soda cáustica. Isso acontece no setor de caustificação, através da reação desse carbonato de sódio com hidróxido de cálcio. Como resultados se obtêm: soda cáustica ou hidróxido de sódio e carbonato de cálcio – que se precipita como lama. Para que se consiga um licor para cozimento em condições adequadas, esse licor, agora de cor branca, precisa ser filtrado e ter suas impurezas removidas.

O precipitado de carbonato de cálcio se mostra bastante contaminado com reagentes do licor branco, como soda cáustica e sulfeto de sódio. Para sua eficiente recuperação, esse carbonato de cálcio, conhecido como lama de cal, é lavado, secado e depois queimado em um forno de cal, para se converter em cal virgem. A cal obtida, após hidratação em um apagador de cal, recompõe o hidróxido de cálcio requerido para continuar cumprindo seu papel na caustificação do licor verde.

Os principais avanços nesse setor se localizam na capacidade dos fornos de cal, na lavagem da lama e na secagem da mesma. Originalmente, a secagem da lama acontecia dentro do próprio forno de cal, mas isso gerava instabilidades operacionais, perdas de continuidade operacional e aumento de cargas poluentes nas emissões aéreas liberadas pelo forno de cal. Atualmente, as instalações modernas possuem secadores de lama externamente ao forno, no que se denomina de LMD, ou *Lime Mud Dryer*. Definitivamente, essa solução tecnológica tem permitido aos fornos de cal atingir melhores valores em eficiências térmicas e também em se habilitarem a queimar múltiplos combustíveis gerados como gases de processo (metanol, hidrogênio, terebintina etc.) e capazes de serem também incinerados no forno de cal, liberando energia para a calcinação da lama de cal.

### O branqueamento das polpas celulósicas

Outro processo importante relacionado com a matéria-prima para a fabricação de inúmeros tipos de papel é o de branqueamento das polpas (ou das fibras). No segmento têxtil, os panos de fibras de algodão e linho já eram branqueados desde

tempos antigos. Theophrastus, 300 anos a.C., relata uma história de um navio carregando cal para branqueamento sendo destruído quando a água, acidentalmente, foi infiltrada na cal. Plínio, 100 anos d.C., descreveu a virtude do linho branco e sua produção por limpeza alternativa com álcali de cinzas vegetais ou cal, seguido por lavagem e exposição ao sol. O leiteiro (leite ácido semidesnatado) e sucos ácidos de frutas eram usados para algum tipo de tratamento ácido. Esta prática continuou inalterada até o ano de 1800 (63).

O branqueamento era um assunto sério nos tempos medievais. Em certo ponto, os regulamentos proibiram o uso de cal e os violadores pagavam com a penalidade máxima: “qualquer branqueador (profissional do branqueamento) que usasse materiais impróprios seria considerado culpado de crime e deveria ser morto” (63).

Os panos eram dispostos em prados gramíneos (*bleaching-greens*) para exposição à luz solar; o processo era, às vezes, referido como *grassing* (arrelvamento). Os roubos nos prados gramíneos eram um problema sério, assim a Sociedade dos Branqueadores criou uma proteção contra tais roubos. Os ladrões eram, vez por outra, executados com a pena de morte (63).

O processo de branqueamento com cloro foi descoberto pelo químico sueco Karl Wilhelm Scheele em 1774 (254). Scheele observou que o gás cloro tinha uma poderosa ação branqueadora sobre as fibras vegetais (155). Depois do descobrimento de Scheele, o químico francês Claude Louis Berthollet (em 1785) concluiu que o cloro podia ser absorvido em soluções de potássio ou carbonatos cáusticos para dar origem a soluções que teriam uma ação branqueadora satisfatória e que seriam mais facilmente manuseados e menos perigosos (a qual ele deu o nome de *eau de Javelle*, fabricando, a partir disso, os hipocloritos de cálcio, sódio e potássio, usados no branqueamento de trapos tingidos). (63; 254). O primeiro branqueamento com cloro em escala industrial foi realizado em 1804 (62). Experimentos no qual o cloro em estado gasoso era adicionado diretamente à água resultavam em tragédias em muitos casos, devido à extrema toxicidade desse gás. Há relatos de cien-

tistas famosos que morreram durante experimentos, ou anos após, por exposição ao cloro (63).

Muitos cientistas ingleses foram envolvidos em desenvolvimentos posteriores da utilização do cloro para branqueamento. Davie, por exemplo, mostrou que o novo gás era um elemento e deu-lhe o nome de *chloros* (cloro), significando verde (63). Do ponto de vista de um branqueamento prático e econômico, também fez sucesso o descobrimento de Charles Tennant, de Glasgow, Escócia. Tennant não desfrutou do monopólio a que teria direito pela publicação de sua patente em 1798, e chegou a estar profundamente implicado em litígios de patente (155). Contudo, em 1799, obteve uma patente sobre a produção de um pó branqueador de hipoclorito de cálcio, pela ação do cloro sobre a emulsão de cal. Dessa maneira, ele assegurou transportar cloro em forma sólida (em tonéis de madeira, em barris grandes, ou em outras formas) desde as fábricas de produtos químicos até as fábricas têxteis e papeleiras (63).

Este pó branqueador tornou-se o agente branqueador padrão no século seguinte (1800). No início, ele foi usado em combinação com a exposição à luz solar e estava apto para diminuir dramaticamente o tempo de exposição, de muitas semanas para poucos dias. Até hoje o pó de hipoclorito tem mercados e utilização para inúmeras finalidades, como alvejante, bactericida, oxidante etc.

## Desenvolvimento de equipamentos para o branqueamento

Os primeiros sistemas de branqueamento estavam limitados a consistências de 3% a 4%, e qualquer intenção para branquear mais rapidamente ou para tratar as polpas cozidas a rendimentos satisfatórios requeria elevação de temperatura de grandes volumes de polpa, a valores entre 38 °C e 50 °C (155).

Já em 1895, os irmãos Bellmer, na Alemanha, desenvolveram um novo tipo de tina de branqueamento que leva seu nome: o reator *Bellmer*. Neste equipamento, a operação a 7% de consistência era possível se as cubas forradas com cerâmicas tivessem formas hidrodinâmicas apropriadas (155).

Pouco depois da introdução da pia ou tina

*Bellmer*, um trabalho experimental realizado na fábrica Burgess de polpa ao sulfito, em Berlin, N. H., convenceu o grupo de operações dessa fábrica que consistências ainda maiores teriam vantagens bem definidas. A polpa, perfeitamente mesclada com o licor de branqueamento, era alimentada a uma consistência de aproximadamente 12% ao primeiro tanque de branqueamento e, a essa consistência, transportadores alimentavam o sistema com esta polpa (155).

No entanto, a notável melhoria em limpeza, cor e qualidade de polpa branqueada a esta maior consistência, dirigiu os esforços a se conseguirem consistências ainda maiores. Isto conduziu ao desenvolvimento do branqueador horizontal Wolf, no qual foi possível operar a consistências de 15% a 25%. Posteriores ao desenvolvimento do branqueador Wolf e às vantagens comprovadas do branqueamento a altas consistências, construíram outros tanques branqueadores que usavam este princípio, entre os que se contavam o Fletcher, o Collins e o Thorne (155).

No período em torno de 1900 até 1930, novos equipamentos foram desenvolvidos para tornar o branqueamento mais eficiente (63). Torres, bombas e sistemas mais eficientes de mistura e de lavagem entre estágios passaram a ser desenvolvidos para branqueamentos sendo executados em consistências entre 3% a 15% e em temperaturas variando de 35 °C a 80 °C.

### **As sequências de branqueamento**

Por muitos anos, o processo de branqueamento tinha apenas um estágio. Porém, no ano de 1920, concluiu-se que as vantagens do branqueamento em várias etapas eram ainda maiores no caso da polpa de madeira. Não somente se conseguia um maior grau de alvura, como também que o consumo de produtos químicos de branqueamento fosse muito menor (155).

Os sistemas em duas etapas tornaram-se especialmente vantajosos para o branqueamento de polpas feitas pelos processos à soda ou *Kraft*, nos quais a quantidade de reativos requerida para alcançar um grau de padrão de alvura podia ser reduzida até mesmo para a metade em comparação

com o branqueamento em uma só etapa; e as polpas produzidas estavam menos degradadas (155).

Finalmente, concluiu-se que era conveniente empregar ainda mais de duas etapas no processo de branqueamento; a prática posterior chegou a utilizar até sete etapas com diferentes combinações, em várias faixas de consistências, com frequência utilizando cloro somente na primeira etapa, seguida por uma etapa de extração alcalina com lavadores, e terminando com uma série de passos de hipoclorito com eficientes lavagens com água, intermediárias e finais (155).

Como exemplo, pode-se citar a sequência onde o hipoclorito (H) era aplicado primeiro, seguido pelo estágio de extração alcalina (E) e, então, por outro estágio de hipoclorito (H), em sequência HEH. Esta abordagem, junto com a lavagem entre os estágios, diminuía muito os requisitos por produtos químicos (63). A extração alcalina (E) da polpa pode ser considerada uma parte integral de uma sequência de branqueamento de múltiplos estágios por ela ter o objetivo de remover os componentes coloridos da polpa parcialmente branqueada, que se tornam solúveis em soluções alcalinas diluídas mornas (248).

Numa sequência de branqueamento o estágio E, no geral, é realizado após um tratamento ácido ou oxidante para remover os compostos modificados e coloridos, formados anteriormente. Esta metodologia promove uma limpeza de preferência nas superfícies das fibras de modo a expor novas regiões aos reagentes empregados na etapa seguinte (248). Foram descobertas maneiras de usar cloro como gás em vez de hipoclorito e, depois, economias resultaram da aplicação da sequência CEH de branqueamento (63). A polpa, que era obtida pelo processo sulfito-ácido, era facilmente branqueada por esta metodologia (248).

O branqueamento de polpas celulósicas sulfato e sulfito com cloro correspondiam ao estado da arte por volta de 1920. Já o branqueamento em dois ou mais estágios era o que de mais desenvolvido ocorria no final da década de 1940 (128).

O cloro elementar (gás cloro) é um produto eficiente na deslignificação, no entanto, ele não ataca só a lignina, pois produz radicais que são os

principais responsáveis pela degradação dos carboidratos no estágio de cloração (248). Soma-se a isto, a formação de compostos organoclorados (AOX), alguns do grupo das dioxinas e furanos, que possuem elevada toxidez e são mutagênicos e carcinogênicos em efluentes de fábricas de celulose química branqueada, que gerou a procura por um branqueador substituto do cloro elementar. Nas décadas de 1980 a 1990, uma restrita legislação de proteção ambiental começou a aparecer levando as fábricas de polpa a gradualmente eliminarem o gás cloro como um agente de branqueamento (248).

Para reduzir a deterioração da celulose pelo cloro molecular, o primeiro alvejante utilizado para esta finalidade foi o dióxido de cloro (D), descoberto por Humphrey Davy em 1811. Entretanto, o crédito de sua descoberta foi dado a Schimidt e aos descobridores da polpação alcalina, Watt e Burgess, por eles mencionarem na sua patente o uso de cloro e dióxido de cloro como agentes branqueadores da polpa (248).

Embora a substancial vantagem na substituição do gás cloro pelo dióxido de cloro, que é gerado a partir do clorato de sódio, fosse conhecida desde a metade dos anos 1960, ela só teve um tremendo aumento de popularidade nos anos 1970. Isso ocorreu devido à sua habilidade em reagir com a lignina sem atacar a celulose. Outra vantagem do dióxido de cloro sobre o cloro tornou-se plenamente evidenciada em meados dos anos 1990 devido ao melhor resultado em relação aos compostos organoclorados formados durante o branqueamento com cloro (276). Entretanto, assim como o cloro, o dióxido de cloro também produz compostos organoclorados, porém, em uma concentração muito menor e de menor nível de periculosidade.

A fabricação e o branqueamento com dióxido de cloro (D) em fábricas de celulose foram inicialmente praticadas nos anos 1940 (63). Relata-se que o primeiro uso comercial do dióxido de cloro em fábricas de celulose ocorreu em 1946. Com isso, a sequência CEH foi substituída pelo método CEDH que causa menor deterioração nas fibras e conseqüentemente no papel, devido à maior eficiência do dióxido de cloro em atuar como protetor da degradação dos carboidratos, no início do tratamento (248).

Isso levou ao desenvolvimento nos anos 1950 da sequência de branqueamento com cinco estágios CEDED, a qual permitiu a fabricação de produtos de alta alvura de polpa *Kraft* com a mínima perda de resistência da polpa (63). Ainda em 1975, era comum o branqueamento por deslocamento para a sequência CEDED (62).

O aumento do uso de dióxido de cloro nas sequências de branqueamento também causou considerável redução no uso de hipoclorito (usado ainda em alguns casos), por possuir diversas características adversas. Esse produto necessitava de um rigoroso controle das condições operacionais, como pH, tempo, temperatura e concentração, para atuar principalmente como clareador, sem degradar a celulose e sem produzir papéis com baixas propriedades físico-mecânicas (248).

Confirmados os benefícios do dióxido de cloro em proteger os carboidratos, a primeira e fundamental etapa de branqueamento CE foi inicialmente substituída pela etapa C<sub>D</sub>E (pela adição de pequena quantidade de dióxido de cloro ao cloro), visando à redução do uso do cloro e da toxidez do efluente. Posteriormente, as etapas CE e C<sub>D</sub>E foram completamente substituídas por um método no qual o dióxido de cloro passou a ser o produto principal, originando a sequência DEDED (248). Atualmente, existem diversas variações nas sequências de branqueamento, com alterações de tempos, cargas, etapas e pH. Há ainda etapas iniciais de purificação ácida de compostos consumidores de reagentes químicos (ácidos hexenurônicos) e etapas finais para estabilização maior da alvura final da pasta celulósica.

### **O grande impacto da utilização do oxigênio na deslignificação da polpa**

As restrições ambientais a partir da década de 1970 obrigaram as fábricas de celulose a se tornarem mais limpas, reduzindo a toxidez e a quantidade de poluentes em seus efluentes. Uma tecnologia encontrada para reduzir a emissão e geração de produtos tóxicos foi estender a deslignificação para auxiliar na remoção da lignina residual presente nas polpas após digestor, com mínima degradação dos carboidratos (248). Essa tecnologia

permitia ainda reter parte dessa lignina removida no processo, impedindo-a de ir aos efluentes.

Dos métodos desenvolvidos os mais importantes foram: a deslignificação com oxigênio, antes do início do branqueamento, a chamada Pré-O<sub>2</sub>, e a extração alcalina reforçada (E<sub>o</sub>, E<sub>p</sub>, E<sub>op</sub> ou E<sub>H</sub>). Na deslignificação com oxigênio, a remoção da lignina é realizada por um produto oxidante (oxigênio) mais seletivo que o processo de cozimento (248).

Nesta etapa (Pré-O<sub>2</sub>), consegue-se remover cerca de 40% a 50% da lignina residual da polpa não branqueada. Isso possibilita uma redução tanto do número *kappa* da polpa como do consumo de químicos no branqueamento. Por possibilitarem maior limpeza da polpa e atuar na remoção das substâncias coloridas, estas ações promovem significativa redução na carga tóxica do efluente das fábricas. Com isso, a partir do final da década de 1970 surgiram sequências do tipo OCE<sub>o</sub>DED, OCE<sub>p</sub>DED ou OCE<sub>H</sub>DED, por exemplo (248).

Ao final dos anos 1970, o branqueamento com oxigênio (O) já era comercializado e crescia em importância também no Brasil. A primeira instalação de branqueamento em alta consistência com oxigênio teve lugar na África do Sul em 1970. Uma década mais tarde, o uso de oxigênio nos estágios de extração alcalina era comercializado em muitos locais e países. Nos anos 1980, muitos outros desenvolvimentos tiveram lugar: a introdução dos misturadores de polpas com médias a altas consistências, bombas centrífugas de média consistência e sensores residuais *on-line* óticos e químicos (62; 63).

A deslignificação com oxigênio possui alguns aspectos negativos, pois durante o processo são gerados alguns radicais extremamente reativos, que podem degradar os carboidratos e conseqüentemente reduzir a viscosidade da polpa. Mesmo assim, não ocorre redução sensível nas propriedades de resistência mecânicas da polpa, porque a cisão das moléculas de carboidratos é mais ou menos homogênea. Além disso, o oxigênio oxida também o grupo terminal redutor da celulose, bloqueando as reações de degradação dos carboidratos (63).

No princípio dos anos 1980, o peróxido de hidrogênio passou a ser muito utilizado para o bran-

queamento de polpa *Kraft* livre de cloro elementar atuando de forma complementar ao estágio de pré-deslignificação com oxigênio (63).

### Os processos ECF e TCF

No início dos anos 1990, as inquietudes dos mercados consumidores estimularam o desenvolvimento das sequências de branqueamento que não usavam cloro elementar para produzir polpas branqueadas. A completa substituição do cloro por dióxido de cloro – o assim chamado processo de branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free* – livre ou isento de cloro elementar) – desenvolveu-se rapidamente, tornando-se a tecnologia de branqueamento dominante, primeiro na Suécia, depois no Canadá e em muitos outros países, inclusive no Brasil (63).

Um desenvolvimento simultâneo, mas sem tanto sucesso comercial, levou ao processo de branqueamento que não usa cloro nem compostos contendo cloro, denominado como processos TCF (*Totally Chlorine Free* – totalmente livre de cloro). O desenvolvimento de tecnologias de branqueamento com peróxido de hidrogênio (P) e ozônio (Z) foram fatores essenciais para o surgimento dessas novas rotas de processo (63). Estes processos, que substituem o dióxido de cloro por ozônio, ácidos (A) e outros oxidantes enérgicos, podem contribuir para o fechamento pleno do circuito hídrico das fábricas de celulose devido à possibilidade de completa recuperação dos efluentes gerados no setor de branqueamento. Porém, alguns destes químicos oxidantes podem colaborar ainda mais para a degradação da celulose durante o branqueamento, devido à sua baixa especificidade em degradar apenas a lignina (seletividade). Isto pode originar polpas e papéis com menores propriedades de resistência e durabilidade (248).

Na década de 1990, o dióxido de cloro estava sendo gradualmente substituído por peróxido à medida que as fábricas estavam interessadas em utilizar sequências TCF, principalmente pelas empresas suecas e finlandesas. Em 1992, as sequências OZED e OZP foram praticadas em diversas empresas. Os estágios ácidos surgiram em 1994. O uso de peróxido tem crescido bastante em tempos recentes (2000 a 2015) (221).

As Figuras 9 e 10 mostram exemplos de uma sequência de branqueamento ECF e uma TCF, respectivamente.

A Figura 11 mostra as tendências de evolução da química de branqueamento de celulose desde 1990 a 2012, como uma projeção feita em 1993. Como se pode notar, uma tendência importante começou entre os anos 1970 e 1989, com o crescente uso de oxigênio, peróxido de hidrogênio, ozônio e dióxido de cloro e um correspondente colapso no consumo de cloro e hipoclorito. Espera-se que o consumo específico do dióxido de cloro para se branquear uma tonelada de celulose decline, frente ao possível desenvolvimento de novos químicos para o branqueamento e de formas mais eficientes de se branquear e lavar as polpas (44).

Já na Figura 12, veem-se detalhes do crescimento do branqueamento ECF na produção global de celulose branqueada no planeta, confirmando a rápida conversão dos branqueamentos para as dominantes sequências ECF. Apesar disso, as polpas obtidas por sequências TCF ainda mantêm certo nicho em mercados especiais. Já as demais

sequências, contendo cloro elementar, estão praticamente em extinção.

Algumas fábricas de celulose estão também experimentando tratamentos enzimáticos para melhorar o branqueamento da celulose e nos laboratórios industriais estão sendo feitas investigações sobre enzimas mais específicos e resistentes a condições extremas de alcalinidade e temperaturas altas (257). Há registro, por exemplo, que as

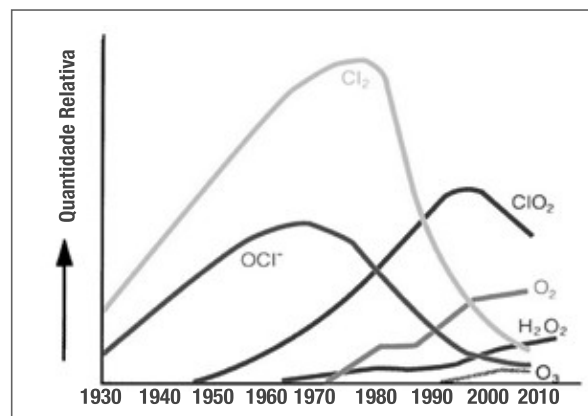


Figura 11 – Utilização ao longo do tempo dos principais químicos do branqueamento (Fonte: P&P/PPI Celulose e Papel Panorama Mundial – 1993) (44)

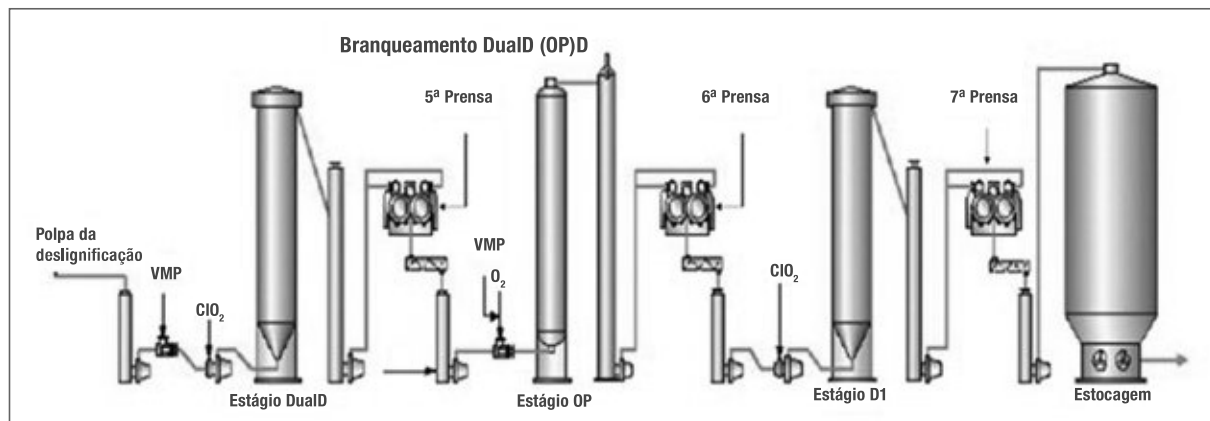


Figura 9 – Exemplo de uma sequência ECF (Fonte: Redução do consumo de água na etapa de branqueamento via reutilização de efluentes industriais – Alexandre Augusto de Andrade) (13)

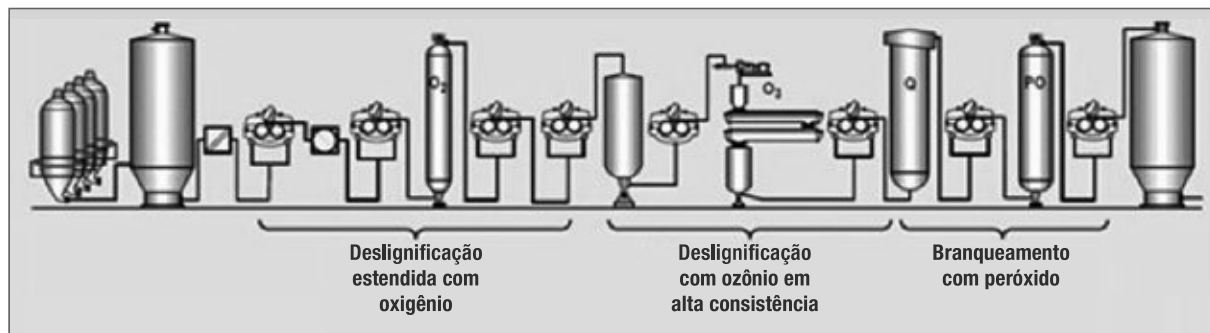


Figura 10 – Sequência TCF (Fonte: Tappi Journal – Outubro, 1995 – pg. 56 – Modificada pelos autores) (43)

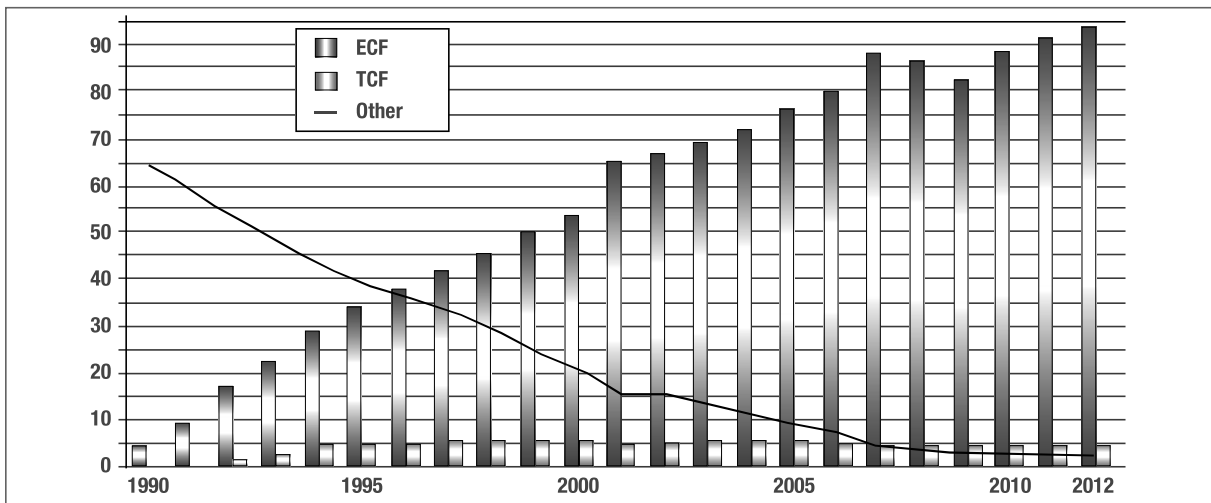
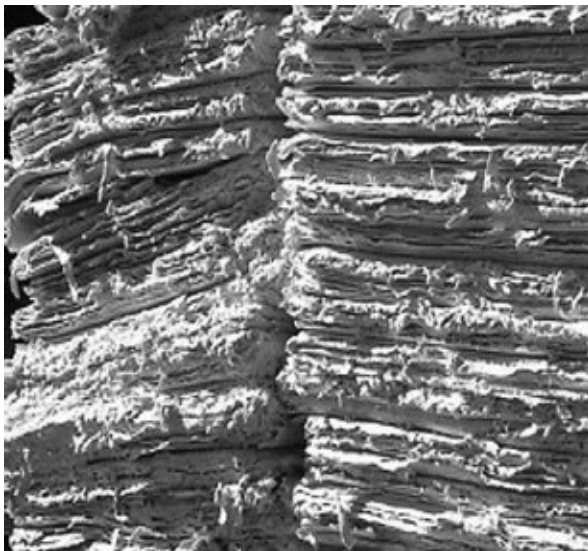


Figura 12 – Milhões de toneladas de celulose branqueada produzidas anualmente por diversos tipos de sequências de branqueamento (Fonte: AET – Alliance for Environmental Technology, 2013 – [http://www.aet.org/science\\_of\\_ecf/eco\\_risk/2013\\_pulp.html](http://www.aet.org/science_of_ecf/eco_risk/2013_pulp.html))



Celuloses não branqueadas (folhas úmidas prensadas)

enzimas xilanase foram empregadas pela primeira vez em 1980 (25). As enzimas, porém, são caras, exigentes em condições processuais e muito difíceis de controlar, até o momento (257).

O branqueamento enzimático necessita um processo muito estável e admite modificações mínimas. Uma troca brusca de pH ou temperatura pode eliminar as enzimas e chegar a perder grande parte do produto. Nos dias atuais, as altas temperaturas e os circuitos de filtro fechados também limitam as probabilidades dos tratamentos enzimáticos. Porém, estes obstáculos podem ser solucionados com o tempo, de modo que tais tratamentos possam voltar muito efetivos na melhor preparação da madeira para o processo de fabricação de celulose (257).



Celuloses plenamente branqueadas prontas para consumo papelero. (folhas úmidas prensadas)



Fardos de celulose branqueada de mercado





# A EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA DO SETOR DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL

EDISON DA SILVA CAMPOS  
GELSO FOELKEL



Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel