

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO FILIPE ZIMMERMANN PIVATTO

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DA IMPLEMENTAÇÃO
INDUSTRIAL DO OZÔNIO PARA O BRANQUEAMENTO DE PAPEL E
CELULOSE**

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

EDUARDO FILIPE ZIMMERMANN PIVATTO

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DA IMPLEMENTAÇÃO
INDUSTRIAL DO OZÔNIO PARA O BRANQUEAMENTO DE PAPEL E
CELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química – DAENQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador(a) Prof^(a). Dr^(a). Fernanda Batista de Souza

Coorientador Prof^(a). Dr^(a). Douglas da Costa Ferreira

FRANCISCO BELTRÃO
2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

EDUARDO FILIPE ZIMMERMANN PIVATTO

AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DA IMPLEMENTAÇÃO INDUSTRIAL DO OZÔNIO PARA O BRANQUEAMENTO DE PAPEL E CELULOSE

Trabalho de Conclusão de Curso
Obtenção do título de Engenheiro Químico
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Francisco Beltrão
Engenharia Química

Data de aprovação: 4 de julho de 2019

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Fernanda Batista de Souza
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro da Banca Prof(a). Dr(a). Douglas da Costa Ferreira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro da Banca Prof(a). Dr(a). Claiton Zanini Brusamarello
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química

Dedico à minha família e amigos queridos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Lauri e Juvaní, por todo o incentivo, apoio e suporte fornecido, tanto financeiro quanto emocional, o mais importante. Nunca mediram esforços para me dar do melhor possível. Ensinarão-me a valorizar as coisas mais simples da vida e a importância da persistência em trabalhar e lutar pelo que queremos, servindo-me de muita inspiração, exemplo e orgulho. Agradeço também ao meu irmãozinho Léo, por todos os momentos de brincadeira e de alegria, com uma ligação muito especial entre nós, essencial para me fazer mais feliz.

Agradeço a minha família por ser tão incrível, por todos os momentos de felicidade compartilhados, nutrindo-me de muito amor, união e humildade, sempre buscando motivos e se esforçando para se reunir.

Aos “Blodes” e a todos os meus amigos que se fizeram presente durante essa jornada, por toda a amizade e ligação forte criada. Por toda a parceria, tanto em momentos de festa e alegria quanto em momentos de estudo, os quais não deixavam de ser divertidos. Proporcionaram-me algumas risadas das mais duradouras e melhores da vida, tenho certeza. Amigos fundamentais para passar por essa etapa, dos quais sentirei saudades do convívio diário.

Agradeço também à querida amiga Isa, muito especial e presente em quase toda essa fase, a qual sempre me deu apoio em momentos de dificuldade, assim como compartilhou comigo muitas ocasiões de alegria e distração.

Obrigado a todos os professores e servidores da UTFPR, muito importantes para minha graduação. Em especial ao trio: André Zuber, Douglas Junior Nicolin e Fernanda Batista de Souza, que além de professores sensacionais, sempre foram muito amigos e profissionais com brilho no olho, me servindo de muita admiração e inspiração.

Em particular à Fernanda, imprescindível para minha formação, a qual foi minha orientadora de Iniciação Científica – juntamente com a querida prof. Silvane Morés – e de TCC. Agradeço por tanta dedicação, paciência, amizade e por sempre dar o seu melhor para me ensinar e me auxiliar em tudo que precisasse.

*“Todos os dias quando acordo
Não tenho mais
O tempo que passou
Mas tenho muito tempo
Temos todo o tempo do mundo”
(RUSSO, 1986).*

RESUMO

O ozônio é um composto químico conhecido por seu alto poder oxidante. Ele é uma alternativa ambientalmente amigável para a substituição de compostos clorados utilizados no branqueamento de papel e celulose, os quais geram subprodutos altamente tóxicos e recalcitrantes, podendo ser até cancerígenos. Este estudo tem o intuito de verificar a viabilidade da sua implementação como agente branqueador, avaliando aspectos técnicos, socioambientais e econômicos. Foram elaborados questionários online para serem enviados a indústrias de papel e celulose, para coleta desses dados. Respostas de três empresas foram obtidas, sendo que uma delas utiliza o ozônio na sua sequência de branqueamento e todas possuem característica de grande porte e destaque no mercado produtivo de papel e celulose, em nível nacional e mundial. Desse modo, os parâmetros coletados foram analisados comparativamente e, assim, discutidos fundamentados pela literatura. O uso do ozônio, apesar de resultar numa qualidade mecânica inferior, obtém melhores resultados de qualidade óptica da polpa. Além disso, como seu contato com a polpa celulósica deve ser mínimo, o tempo total de processamento é reduzido, o que permite à indústria uma maior capacidade produtiva. Em relação aos aspectos ambientais, a utilização do ozônio reduz drasticamente o volume de efluentes gerados, além de apresentarem a mínima toxicidade possível e, conseqüentemente, um menor dano à sociedade, ainda mais se nenhum composto clorado for utilizado na sequência de branqueamento. Já para o caso dos âmbitos econômicos, o uso do ozônio demanda menor consumo de energia elétrica, ponderado pela capacidade produtiva, contrariando o senso comum de que consome mais energia devido ao seu sistema de geração, o qual está constantemente se adaptando e melhorando. Além disso, reduziu muito o consumo de água e apresenta boa economia de reagentes químicos, com destaque à redução da dose aplicada de dióxido de cloro (se presente na sequência de branqueamento) e do consumo de oxigênio, único subproduto da sua geração, o qual pode ser reaproveitado, devido a sua grande utilização na indústria de papel e celulose. Dessa maneira, conclui-se que a utilização do ozônio como agente branqueador é viável e de grande interesse para a sociedade, sendo, de qualquer forma, necessária uma avaliação prévia pela indústria para realizar sua implementação.

Palavras-chave: Ozonização. Compostos organoclorados. Processos Livres de Cloro Molecular. Agente branqueador.

ABSTRACT

Ozone is a chemical compound known for its high oxidizing power. It is an environmentally friendly alternative for the substitution of chlorinated compounds used in the bleaching of paper and cellulose, which generate highly toxic and recalcitrant byproducts and may even be carcinogenic. This study intends to verify the viability of its implementation as a bleaching agent, evaluating technical, socioenvironmental and economic aspects. Online questionnaires were prepared to be sent to the paper and pulp industries to collect these data. Responses from three companies were obtained, one of which uses ozone in its bleaching sequence and all of them have a large and prominent feature in the pulp and paper production market, both nationally and globally. Thus, the collected parameters were analyzed comparatively and, therefore, discussed based on the literature. The use of ozone, despite resulting in inferior mechanical quality, obtains better optical quality results of the pulp. In addition, as their contact with cellulosic pulp must be minimal, total processing time is reduced, which allows the industry a greater productive capacity. With regard to environmental aspects, the use of ozone drastically reduces the volume of effluents generated, as well as presenting the minimum possible toxicity and, consequently, less harm to society, especially if no chlorine compounds are used in the bleaching sequence. In the case of economic areas, the use of ozone demands lower consumption of electricity, weighted by the productive capacity, contrary to the common sense that consumes more energy due to its generation system, which is constantly adapting and improving. Besides that, it greatly reduces water consumption and shows a good saving of chemical reagents, in particular the reduction of the applied dose of chlorine dioxide (if present in the bleaching sequence) and the consumption of oxygen, the only by-product of its generation, which can be reused because of its great use in the pulp and paper industry. In this way, it is concluded that the use of ozone as a bleaching agent is feasible and of great interest to society, and, in any case, a prior evaluation by the industry is required to carry out its implementation.

Keywords: Ozonation. Organochlorine compounds. Molecular Chlorine Free Processes. Bleacher agent.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação da celulose	16
Figura 2 – Geração do ozônio	25
Figura 3 – Capacidade de branqueamento de polpa com ozônio ao longo dos anos	26
Quadro 1 – Parâmetros de análise para cada aspecto	30
Gráfico 1 - Capacidade produtiva em toneladas de celulose seca ao ar por dia	31
Quadro 2 – Sequências de branqueamento	32
Figura 4 – Representação dos estágios de branqueamento da empresa A em diagrama de blocos	32
Figura 5 – Representação dos estágios de branqueamento da empresa B em diagrama de blocos	33
Figura 6 – Representação da primeira linha de branqueamento da empresa C em diagrama de blocos	33
Figura 7 – Representação da segunda linha de branqueamento da empresa C em diagrama de blocos	33
Quadro 3 – Dados ambientais coletados de cada empresa	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempo total de processo	34
Tabela 2 – Qualidade da polpa	35
Tabela 3 – Comparação do ganho de alvura no branqueamento	37
Tabela 4 – Volume de efluente e sua relação com a capacidade produtiva	39
Tabela 5 – Consumo de reagentes químicos de cada empresa em ton/dia	42
Tabela 6 – Consumo de água	44
Tabela 7 – Consumo de energia elétrica	45

LISTA DE SIGLAS

A	Hidrólise ácida a quente
AOX	Halogênios Orgânicos Adsorvíveis
BAT	Melhor Tecnologia Disponível
C	Estágio de branqueamento com cloro elementar
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTMP	Processo Quimiotermomecânico de Polpação
D	Estágio de branqueamento com dióxido de cloro
D _{HT}	Estágio de branqueamento com dióxido de cloro em alta temperatura
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECF	Tecnologia de branqueamento de celulose sem o uso de cloro elementar
ECF- <i>light</i>	Tecnologia de branqueamento ECF com um estágio de ozônio prévio
EP	Extração oxidativa com Peróxido de Hidrogênio
EPN	<i>Environmental Paper Network</i>
EUA	Estados Unidos da América
FT	Fator Toxicidade
IBÁ	Instituto Brasileiro de Árvores
O	Deslignificação ou Branqueamento com Oxigênio
ONGs	Organizações não-governamentais
P	Estágio de branqueamento com Peróxido de Hidrogênio
PIB	Produto Interno Bruto
POAs	Processos Oxidativos Avançados
Q	Estágio de branqueamento de Quelação
STD	Processo tradicional de branqueamento que utiliza cloro elementar
TCF	Tecnologia de branqueamento sem o uso de qualquer composto clorado
ton_R	Toneladas de Reagentes Químicos
ton_P	Toneladas de Polpa Branqueada
tsa	Tonelada de celulose seca ao ar, unidade comercial de celulose
Z	Estágio de branqueamento com Ozônio
Ze	Estágio de branqueamento com ozônio seguindo de extração alcalina sem lavagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE	16
3.1.1	Polpação	17
3.1.2	Branqueamento	18
3.2	CLORAÇÃO	20
3.2.1	Problemas da Cloração	20
3.3	ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS COMPETITIVAS	21
3.3.1	Método ECF	21
3.3.2	Método TCF	22
3.3.3	Método ECF- <i>light</i>	24
3.4	OZÔNIO	24
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1	DADOS DAS EMPRESAS	30
5.1.1	Aspectos Técnicos	31
5.1.1.1	Qualidade da polpa	35
5.1.2	Aspectos Ambientais	38
5.1.3	Aspectos Econômicos	41
5.2	TENDÊNCIA DE MERCADO	46
6	CONCLUSÃO	48
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICE A – Questionário completo	54
	APÊNDICE B – Questionário resumido	55

1 INTRODUÇÃO

O setor produtivo de papel e celulose contribui de forma muito relevante para o desenvolvimento do Brasil. O IBÁ (Instituto Brasileiro de Árvores) elabora relatórios anuais que descrevem e analisam indicadores econômicos, sociais e ambientais desse setor. O relatório atual (2017) mostra um comportamento crescente na produção e na exportação de papel e celulose nacional, o que mantém um balanço comercial com saldo positivo desde 2003. Conforme o IBÁ (2017), a receita bruta da indústria de papel e celulose representou, em 2015, 6% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional.

Em 2016, a produção brasileira de celulose cresceu 8,1% em relação a 2015 e levou o Brasil a subir duas posições no ranking de produção da *commodity*, alcançando a segunda posição entre os maiores produtores mundiais de celulose. Apesar do volume de papel fabricado ficar praticamente estável em relação ao ano anterior, o Brasil subiu também uma posição neste segmento e ocupou o oitavo lugar no ranking dos maiores produtores de papel (INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES, 2017).

Apesar de toda essa situação econômica favorável, a indústria de papel e celulose tem sido apontada como uma das que mais tem causado danos ambientais. Tem sido estimada como fonte de 50% dos resíduos depositados em águas do Canadá e como a terceira indústria mais poluidora dos Estados Unidos (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

Este setor apresenta muitas fontes de poluição, pois cada processo utiliza grandes volumes de água, gerando assim uma alta quantidade de efluentes. As mais significativas são a preparação da madeira, lavagem de polpa, branqueamento de papel e operações de revestimento. O branqueamento da polpa, dentro de todos os processos existentes na fabricação do papel, é o que mais gera substâncias tóxicas, quando o cloro é utilizado como agente branqueador (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

Entre as décadas de 1970 a 1980, evidências de que o branqueamento utilizando cloro era prejudicial ao meio ambiente cresceram. Compostos organoclorados, como dioxinas e furanos – compostos altamente tóxicos que são recalcitrantes e bioacumulativos – são subprodutos deste processo (POPP; HAFNER; JOHNSTONE, 2011).

A utilização de gás cloro como agente de branqueamento não gera somente compostos tóxicos nos efluentes da indústria de papel, mas também, afeta os produtos finais que são destinados ao consumidor. Compostos organoclorados são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (REINSTALLER, 2005).

Devido ao aumento da preocupação com o âmbito ambiental, tecnologias alternativas ao processo de cloração começaram a surgir, sendo elas: as que não utilizam o gás cloro, mas que ainda possuem cloro em sua estrutura (ECF – do inglês *Elemental Chlorine Free*) e as que eliminam completamente o uso do elemento cloro (TCF – do inglês *Totally Chlorine Free*) (POPP; HAFNER; JOHNSTONE, 2011).

Entre o final da década de 80 e início da década de 90, devido ao crescimento tecnológico, peróxido de hidrogênio e ozônio começaram a ser usados como principais substitutos ao gás cloro (REINSTALLER, 2005).

O ozônio é capaz de reagir com uma vasta classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação (2,07 V), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 (1,77 V) e o próprio cloro (1,36 V) (ALMEIDA et al., 2004; SOUZA, 2009).

O método TCF proporciona um desempenho ambiental muito melhor do que o ECF, porém esse fator é acompanhado de custos mais altos e uma qualidade menor no produto final, visto que para atingir o nível de branqueamento necessário, a resistência das fibras do papel fica comprometida (POPP; HAFNER; JOHNSTONE, 2011).

Além dos métodos já mencionados, existe também o ECF-*light* – mais recente processo de branqueamento – baseado em um estágio de branqueamento de ozônio prévio a uma sequência ECF, o qual tem se mostrado tecnicamente adequado, além de ecologicamente e economicamente mais avançado (GERMER; MÉTAIS; HOSTACHY, 2012).

A fim de analisar a viabilidade socioambiental e técnico-econômica de processos que contêm ozônio para o branqueamento de papel, este trabalho propõe um estudo comparativo entre esses e um método sem a sua presença, no qual o principal agente branqueador é o dióxido de cloro. Os principais pontos abordados são: características de qualidade do produto final, custo operacional e redução de agressão ao meio ambiente.

Este estudo tem caráter de busca por inovação tecnológica e ambiental, visto que essa abordagem, na maioria das vezes, não é feita em sala de aula, de modo que há preocupação maior para que os métodos tradicionais de cada processo sejam ensinados. Além disso, estudar as condições de viabilidade entre diferentes processos é de extrema relevância e contribuição, não somente para a ciência, mas também para a indústria – como forma de possível aprimoramento – e sociedade, visto os impactos ambientais e à saúde humana que a presença de cloro em agentes de branqueamento pode causar.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a viabilidade de branqueamento de papel por processos contendo ozônio, fazendo uma análise comparativa dos métodos de branqueamento utilizados em indústrias atualmente, considerando características socioambientais, técnicas e econômicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que se atinja o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos são estabelecidos:

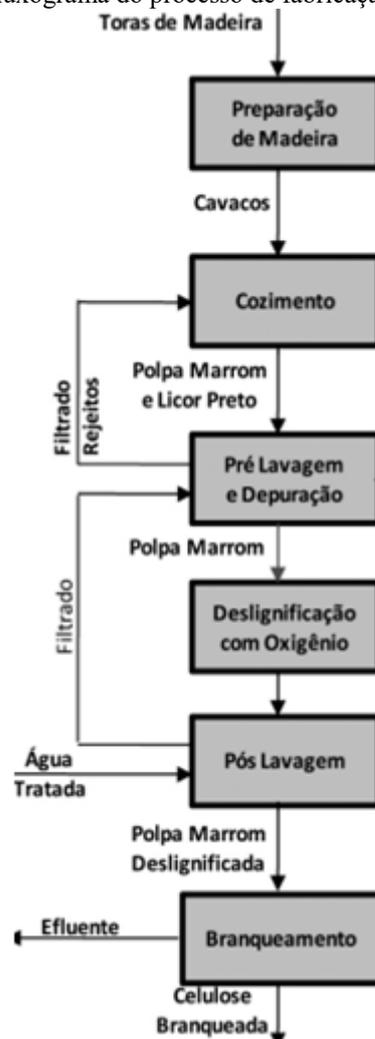
- Revisar na literatura os métodos de branqueamento: os totalmente livres de cloro (TCF), principalmente os que utilizam ozônio como agente branqueador do papel, os que utilizam cloro em sua estrutura (ECF) e os que utilizam ozônio prévio a uma sequência ECF (*ECF-light*);
- Coletar dados técnicos (alvura e queda de viscosidade da polpa pós-branqueamento, taxa de remoção de lignina e tempo do processo de branqueamento);
- Reunir dados socioambientais (volume e aspectos danosos dos efluentes – volume gerado, DQO (Demanda Química de Oxigênio) e AOX (halogênios orgânicos adsorvíveis) – avaliando os riscos que podem causar ao meio ambiente e para a sociedade);
- Colher dados econômicos (custos operacionais) referentes à etapa de branqueamento;
- Realizar a análise econômica operacional da etapa de branqueamento, comparando-se os dados coletados;
- Analisar comparativamente os dados coletados, proporcionais a sua respectiva capacidade produtiva média de branqueamento;
- Determinar, com base na análise feita, o método mais viável de branqueamento, dentre os analisados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

O processo de fabricação do papel pode ser dividido em várias etapas. A primeira delas é a obtenção de celulose. De forma sucinta, pode-se dizer que sua principal função é dissolver e extrair a lignina da madeira, com o objetivo de liberar as fibras com o mínimo de degradação dos carboidratos (celulose e hemicelulose) (MORAES; PIRATELLI; ACHCAR, 2014). Um fluxograma do processo de obtenção da celulose, o qual consiste a linha de fibras da indústria, está esboçado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação da celulose



Fonte: Adaptado de Moraes (2011).

Como pode ser observado na Figura 1, a primeira etapa para realizar a obtenção da celulose é a preparação da madeira, a qual consiste em várias seções de pré-processamentos.

Os galhos das árvores e a casca dos troncos são removidos visando utilizar as toras de madeira descascadas. Essas são lavadas e picadas em forma de cavacos com dimensões específicas, a fim de facilitar a difusão dos reagentes químicos a serem utilizados (CAMPOS, 2011).

3.1.1 Polpação

Dessa forma, a madeira está preparada para o processo de polpação, também conhecido como cozimento, no qual ocorre a preparação da pasta celulósica propriamente dita. Essa etapa consiste na separação das fibras celulósicas presentes na madeira dos demais componentes do organismo vegetal, em particular a lignina (deslignificação), que atua como um cimento, ligando as células entre si, conferindo firmeza e rigidez à madeira (NAVARRO, NAVARRO; TAMBOURGI, 2007).

O grau do cozimento depende de uma série de condições, como: o tipo e a qualidade da madeira, a quantidade de reagentes químicos aplicados e o tempo de cozimento. Isso é função da lignina residual remanescente nas paredes das fibras e é determinado por um teste químico, expresso como número kappa, importante fator como forma de avaliação do processo de cozimento (CAMPOS, 2011).

Existem vários métodos para realizar a preparação da pasta celulósica. Os principais utilizados pelas indústrias são o processo *Kraft* e o CTMP (CAMPOS, 2011).

Nos processos químicos, no qual o *Kraft* está inserido, os cavacos de madeira são cozinhados com soluções de reagentes químicos em elevadas temperaturas e pressões em equipamentos chamados digestores. No *Kraft*, especificamente, os cavacos de madeira são tratados com uma solução de soda cáustica (NaOH) e Sulfeto de Sódio (NaS₂), conhecida como licor branco. A lignina é dissolvida com a resistência das fibras preservada, obtendo-se assim, uma pasta celulósica mais forte e que, por consequência, é utilizada para produzir papéis mais resistentes (sacolas de supermercados e sacos para cimento, por exemplo). Esta técnica apresenta um rendimento baixo (50-60%). Apesar disso, é amplamente utilizada nas indústrias do mundo todo por gerar a polpa de melhor qualidade (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; NAVARRO, 2004).

O funcionamento do digestor consiste em o licor e os cavacos serem alimentados na parte superior do equipamento e o cozimento se estende até a seção central. Do centro até a parte inferior, realiza-se uma operação de lavagem, a fim de se retirar o licor preto formado –

solução residual do licor alimentado e da lignina dissociada da madeira – que é utilizado como fonte energética na caldeira de recuperação (CAMPOS, 2011).

O processo quimiotermomecânico (CTMP) é uma combinação de métodos químicos, térmicos e mecânicos. Os cavacos de madeira sofrem um pré-aquecimento com vapor e após isso, são tratados com sulfito de sódio (Na_2SO_3). Por fim, seguem para o processo de desfibramento mecânico em um refinador a disco. Um rendimento alto é alcançado (85-90%), assim como ótima qualidade da polpa (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; NAVARRO, 2004).

O cozimento consiste em submeter os cavacos a uma ação química do licor de cozimento e de vapor d'água em até 170°C no digestor, a fim de dissociar a lignina existente entre a fibra e a madeira. Ainda no digestor, as fibras dissociadas (celulose industrial) são lavadas e, em seguida, submetidas à nova lavagem nos difusores, para então serem depuradas. Também no digestor, há a retirada de solução residual, denominada licor negro, soma do licor de cozimento com a lignina, utilizada como combustível na caldeira de recuperação em que será calcinada para voltar a ser licor de cozimento, gerando energia e vapor para a fábrica (BIAZUS; HORA; LEITE, 2010).

A depuração consiste em submeter a celulose industrial à ação de peneiramento, com intuito de retirar os cavacos não cozidos e serem retornados ao processo de polpação, uma vez que durante a lavagem somente as impurezas solúveis são removidas. Essa etapa é fundamental para a obtenção de uma celulose de alta qualidade (BIAZUS; HORA; LEITE, 2010).

3.1.2 Branqueamento

Após esses processos de polpação, depuração e lavagens, a pasta segue para o branqueamento, o qual pode ser considerado como sendo uma continuação da deslignificação iniciada no cozimento. Isto não pode ser feito por completo no digestor, porque se o cozimento for muito prolongado ocorrerão degradação e dissolução dos carboidratos. A deslignificação final é, portanto, efetuada no branqueamento com agentes oxidantes e com as condições dos tratamentos ajustados para proteger os carboidratos (NAVARRO, 2004).

Além de branquear, este processo reduz simultaneamente a viscosidade da polpa até um nível pré-estabelecido, tornando-a estável para que não perca resistência e/ou alvura após o envelhecimento (NAVARRO, 2004).

O branqueamento da polpa se dá por meio de uma sequência de estágios, os quais podem ser divididos em duas etapas. A primeira consiste em remover a maior parte da lignina residual, envolvendo pouco aumento de alvura da polpa. O verdadeiro branqueamento ocorre na etapa posterior, pela aplicação de oxidantes (NAVARRO, 2004).

Existem dois fatores principais que precisam ser atendidos para que a qualidade da polpa desejada seja alcançada: alvura e resistência. O primeiro é medido na escala ISO (%) e se refere a uma qualidade visual, visto que, principalmente, os papeis destinados à impressão necessitam de um mínimo de brilho necessário para atender as condições impostas do mercado consumidor. Já o segundo, refere-se à força das fibras que a polpa precisa ter para que o papel produzido possua a resistência necessária de acordo com a sua especificação e aplicação final (REINSTALLER, 2005).

Enquanto que, para que a alvura seja atendida (superior a 88% ISO), necessita-se de um agente branqueador poderoso, a resistência da polpa requer um tratamento que não danifique as fibras. O estágio prévio ao branqueamento de deslignificação por oxigênio, implementado nos anos 70 na Suécia e nos anos 80 nos EUA, auxilia nesses requerimentos. Além disso, reduz o número kappa, o que favorece o processo de branqueamento pela redução de custos, sendo essencial para o método TCF. A implementação da deslignificação com oxigênio pré-branqueamento favorece em aspectos econômicos, técnicos e ambientais, devido a diminuir a carga necessária de reagentes químicos (REINSTALLER, 2005; BAJPAI, 2005; POPP; HAFNER; JOHNSTONE, 2011).

Ozônio, por exemplo, apesar de possuir vantagens sobre o oxigênio, só deve ser aplicado em conjunto a ele. Sendo assim, o oxigênio deve ser usado previamente para deslignificar a polpa até o ponto em que a dose necessária de ozônio seja mínima, suficiente para tornar o processo economicamente competitivo (BAJPAI, 2005).

Obtida a celulose branqueada, ela deve passar pelo processo de secagem, etapa necessária às indústrias de celulose de mercado. Ela consiste na desidratação da celulose industrial até o equilíbrio com a umidade relativa típica (90% de fibras e 10% de água) (BIAZUS; HORA; LEITE, 2010).

Na parte final da máquina secadora existe a cortadeira, a qual reduz a folha contínua em outras menores, de formato padrão, 67 cm x 92 cm. Essas folhas formam fardos com 250 kg de celulose, oito dos quais constituem uma unidade de carga (duas toneladas) para fins de transporte e carregamento (BIAZUS; HORA; LEITE, 2010). A produção de celulose é mensurada em unidade de tsa (tonelada seca ao ar) (MORAES; PIRATELLI; ACHCAR, 2014).

3.2 CLORAÇÃO

No processo tradicional, conhecido como *Standard* (STD), muitas indústrias utilizavam gás cloro (Cl_2) como primeiro estágio do branqueamento, denominado como C. O cloro é um oxidante barato e poderoso, que degrada grande parte da lignina residual e reage com ela, formando assim, clorolignina, uma substância facilmente removida por extração alcalina (E). Sendo esta, o estágio seguinte, pela adição de soda cáustica (NaOH), a qual também serve para eliminar quaisquer resíduos alcalinos restantes do processo de polpação – caso o processo *Kraft* tenha sido utilizado. O terceiro estágio é feito com Dióxido de Cloro (ClO_2), denotado como D, para atingir maior alvura. Os estágios de extração alcalina e de Dióxido de Cloro são repetidos, formando o quarto e quinto estágios, respectivamente. A sequência de estágios que prevalecia até o final dos anos 80 era, então, da forma: CEDED ou OCEDED, sendo O correspondente ao estágio de pré-deslignificação por oxigênio. Essas sequências colhiam ótimos resultados, com um rendimento de 87-90% e fibras resistentes (REINSTALLER, 2005; NAVARRO, 2004; POPP; HAFNER; JOHNSTONE, 2011).

3.2.1 Problemas da Cloração

A partir da década de 90, este método de branqueamento começou a ser substituído, devido ao crescimento de evidências de que o uso de cloro como agente branqueador era prejudicial ao meio ambiente e à sociedade. Entre as décadas de 70 e 80, foi descoberto que compostos organoclorados, como halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX), mais conhecidos como dioxinas – compostos altamente tóxicos, recalcitrantes e bioacumulativos – eram subprodutos do branqueamento com cloro (REINSTALLER, 2005; POPP; HAFNER; JOHNSTONE, 2011). Utilizando cloro como agente branqueador, as indústrias liberavam, em média, até 8 toneladas de AOX por dia (STEFFENS; GEMGARD, 1995).

Devido ao efeito de acumulação, estes compostos podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALMEIDA et al., 2004).

O grupo *Greenpeace* criou uma campanha, em 1985, com intuito de alertar os consumidores sobre o uso de cloro, publicou estudos revelando a descoberta de traços de compostos organoclorados em peixes encontrados em lagos onde os efluentes de indústrias de

papel eram despejados. E também, encontraram esses compostos em vários produtos finais de higiene pessoal como fraldas, algodão, absorventes femininos e até em produtos alimentícios, como embalagens de leite e filtros de café (REINSTALLER, 2005).

Reinstaller (2005) discute o papel chave do *Greenpeace* em todo o processo de substituição da cloração e difusão do método TCF ao redor do mundo, destacando-se os países Nórdicos (maior adesão à tecnologia TCF) e alguns europeus, em especial Suécia e Alemanha. Isto ocorreu devido à intensa publicação de acidentes causados pela emissão de dioxinas, comprovando maiores incidências de câncer nessas áreas.

Estas descobertas e a dinâmica social que elas causaram, além da pressão ambiental do grupo *Greenpeace*, induziram as indústrias de papel e celulose do mundo todo a buscarem por alternativas mais amigáveis ao meio ambiente.

3.3 ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS COMPETITIVAS

Para reduzir e eliminar a formação de compostos organoclorados, as principais alternativas que as plantas industriais encontraram foram, respectivamente, ECF (livre de cloro elementar) e TCF (totalmente livre de cloro), nas quais a mudança ocorre na sequência de estágios para o branqueamento da polpa (REINSTALLER, 2005). Por outro lado, o método ECF-*light* – mais recente processo de branqueamento – baseado em um estágio de branqueamento primário de ozônio prévio a uma sequência ECF, tem se mostrado tecnicamente adequado, além de ecologicamente e economicamente mais avançado (GERMER; MÉTAIS; HOSTACHY, 2012).

3.3.1 Método ECF

A sigla ECF, oriunda do inglês *Elemental Chlorine Free*, significa que cloro elementar gasoso (Cl_2) não é utilizado como agente branqueador. Dessa forma, Dióxido de Cloro (ClO_2) o substitui no primeiro estágio de branqueamento. Essa mudança só foi possível graças ao aperfeiçoamento do cozimento e à introdução da deslignificação por oxigênio como tratamento prévio, já visto que esse processo favorece o branqueamento. Portanto, a sequência de estágios foi alterada de OCEDED para ODEDED (REINSTALLER, 2005).

Devido ainda existir cloro na composição, compostos organoclorados altamente tóxicos, como as dioxinas, ainda são sintetizados, porém ocorrem em níveis exigidos pela legislação (POPP; HAFNER; JOHNSTONE, 2011). A medida de dioxinas é feita através dos

halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX), por serem fatores correlacionados (NORBERG-BOHM; ROSSI, 1998).

As descargas de AOX foram reduzidas a 0,4 kg por tonelada de polpa branqueada, alcançando polpas altamente resistentes e com um grau de alvura entre 87-90% ISO (REINSTALLER, 2005), sendo então, o principal método de branqueamento utilizado pelas indústrias atualmente (ENVIRONMENTAL PAPER NETWORK - EPN, 2018).

3.3.2 Método TCF

O método TCF, do inglês *Totally Chlorine Free*, corresponde a não utilização total do cloro como agente branqueador. O seu desenvolvimento requer uma maior redefinição da planta industrial, sendo o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – P – e o ozônio (O_3) – Z – como os principais substituintes do cloro. Uma sequência típica de estágios TCF conhecida é OQPZP, sendo Q usado para representar o estágio de quelação – adição de compostos que evitam a formação de radicais livres e que retardam a decomposição de peróxido de hidrogênio. Nota-se que esta sequência não possui mais um estágio de extração alcalina por soda cáustica, etapa em que mais compostos tóxicos eram formados. Caso a polpação utilizada seja a *Kraft*, a qual utiliza NaOH como reagente, e tenha algum residual, este é degradado pelo ozônio (REINSTALLER, 2005).

O branqueamento por TCF fornece um desempenho ambiental muito melhor do que por ECF (POPP; HAFNER; JOHNSTONE, 2011) e é a alternativa em locais onde as legislações ambientais são mais exigentes (EPN, 2018). As descargas de compostos organoclorados são indetectáveis e a eliminação do dióxido de cloro permite mais economia de reagentes químicos, além de alcançar um nível de alvura de 87-90% ISO, similar ao ECF (REINSTALLER, 2008).

O método TCF tem sido cada vez mais adotado, especialmente nos países nórdicos, sendo que no começo da década de 2000, mais de 20% das plantas industriais nórdicas já haviam implementado a tecnologia TCF (REINSTALLER, 2005). Suécia e Finlândia possuem grande destaque no desenvolvimento da difusão do método TCF devido as regulações e normas ambientais serem mais rigorosas (POPP; HAFNER; JOHNSTONE, 2011).

Entretanto, em nível mundial, a difusão do método TCF não é a mesma. Em 2010, a produção de polpas branqueadas por TCF correspondia a apenas 5% de todas as plantas industriais de branqueamento do mundo. Este baixo mercado pode ser explicado pelo maior

custo de branqueamento, menor resistência das fibras do produto final e maior perda de brilho do papel, em relação ao método ECF (MIRI et al., 2015).

As indústrias de papel e celulose persistem em reivindicar que o método ECF é ambientalmente amigável, porém dois estudos independentes que fizeram testes laboratoriais contradizem isso. Tarkpea et al. (1999) realizaram testes toxicológicos dos efluentes ECF e TCF com várias espécies (peixes, invertebrados, plantas e bactérias) de diferentes níveis tróficos. Foi concluído que o efluente ECF era muito mais danoso e tóxico às espécies do que o efluente TCF. Sandström et al. (2016) também fizeram testes toxicológicos em peixes e concluíram que apenas as plantas industriais ECF mais modernas e que utilizam as melhores tecnologias disponíveis que conseguem manter os níveis de emissão de AOX baixos.

Environmental Paper Network é uma rede mundial de mais de 140 organizações não-governamentais (ONGs) que trabalham juntas no projeto *Global Paper Vision*. Esse projeto tem como objetivo criar uma mudança transformadora na indústria de papel e celulose, de modo que a produção contribua para um futuro limpo e sustentável do meio ambiente. Em 2018, foi realizado um relatório sobre como está o desempenho socioambiental das indústrias de papel e celulose atualmente, além de discutir os riscos e oportunidades socioambientais da indústria para o futuro.

De acordo com este relatório, o método TCF é o processo de branqueamento menos danoso ao meio ambiente disponível atualmente, por oferecer benefícios ecológicos e sociais. Elimina o risco de escape de organoclorados tóxicos nos cursos de água, ajudando a proteger os ecossistemas e as comunidades. Além disso, o relatório traz como fundamental promover o TCF como alternativa tecnológica de branqueamento, na seção em que aborda medidas imediatas a serem tomadas.

O branqueamento TCF dá a oportunidade de reduzir os efluentes completamente. O efluente, que não contém organoclorados, pode ser evaporado e os materiais orgânicos dissolvidos nele podem ser utilizados como fonte energética na caldeira de recuperação, permitindo que o branqueamento de papel e celulose tenha zero impacto ambiental (WENNERSTRÖM et al., 2007; EPN, 2018).

Apesar de poucas indústrias aplicarem esta tecnologia em suas instalações, pesquisas recentes têm corroborado para que o interesse desse processo aumente cada vez mais, como Wennerström et al. (2007), Métais, Germer e Hostachy (2011) e Kaur et. al (2019). Isto ocorre devido a maiores avanços da técnica de branqueamento por ozônio, a qual tem mostrado gerar um produto de alta qualidade, além de economicamente competitivo (EPN, 2018).

3.3.3 Método ECF-light

O processo de branqueamento ECF tradicional tem sido usado na indústria desde fins dos anos 80 sem quaisquer modificações essenciais, o que sugere que realmente esgotou seus próprios recursos. O advento do processo ECF-light deu-se há quase 20 anos e vem melhorando significativamente desde então. Além disso, tem demonstrado consideráveis vantagens em relação ao processo de branqueamento ECF convencional, tanto para o branqueamento de celulose de fibra curta quanto de fibra longa. Atualmente, especialistas em branqueamento o consideram como a Melhor Tecnologia Disponível (BAT - *Best Available Technology*) (GERMER; MÉTAIS; HOSTACHY, 2012).

Uma sequência de branqueamento muito comum deste método é O-Ze-D₁.P: pré-deslignificação com oxigênio, ozônio seguindo de extração alcalina sem lavagem, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, respectivamente. Algumas alterações que podem ser encontradas são a adição de uma etapa de hidrólise ácida a quente (A) prévia ao ozônio, uma etapa de extração oxidativa com peróxido (EP) entre Z e D₁ ou também a substituição do peróxido (P) por outra etapa de dióxido (D₂) (MÉTAIS; GERMER; HOSTACHY, 2011).

Wennerström et al. (2007) reuniram dados de indústrias e concluíram que uma sequência ozônio-ECF (ECF-light) já é suficiente para reduzir o volume de efluente gerado, o consumo de água e os custos operacionais em relação a uma sequência ECF convencional, resultando em propriedades de polpa similares ou até melhores. Hostachy, van Wyk, Métais, (2012) relataram ainda que o método ECF-light reduz em 20% os custos operacionais, diminui as cargas de AOX, DQO e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), além de resultar em uma polpa com menor reversão de alvura.

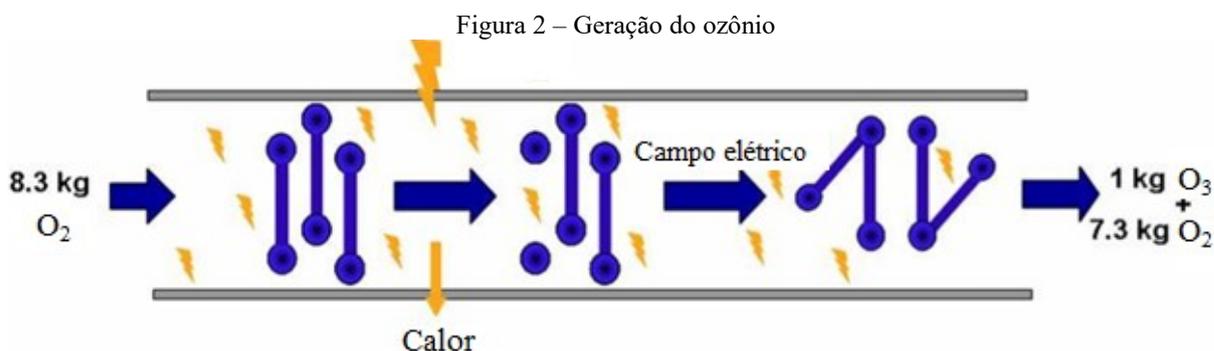
Porém, em locais onde se deseja reduzir o volume de efluente gerado ao máximo, devido a legislações mais restritivas, Wennerström et al. (2007) apontam o método TCF como escolha mais adequada.

3.4 OZÔNIO

O ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação (2,08 V), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H₂O₂ (1,77 V), cloro (1,36 V) e dióxido de cloro (1,56 V). No entanto, muitos compostos orgânicos como os organoclorados reagem

lentamente com o ozônio molecular. Contudo, em determinadas condições, o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado (2,80V). Os processos que implicam na formação do radical hidroxila são denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs) (SOUZA, 2009; MORAIS, 2006).

O ozônio pode ser gerado de diversas maneiras. Quando se necessita de grandes quantidades de ozônio e maiores concentrações desse gás, como em aplicações industriais, a tecnologia da descarga corona deve ser aplicada. É uma descarga elétrica silenciosa, que fornece aos elétrons energia cinética suficiente para dividir a dupla ligação do oxigênio-oxigênio no impacto com a molécula de oxigênio. Os dois átomos de oxigênio, produtos dessa colisão, reagem quase imediatamente em outra colisão de oxigênio para formar o ozônio (MONDARDO, 2004). Esse processo de geração de ozônio está representado na Figura 2.



Fonte: Adaptado de Métails, Germer, Hostachy (2011).

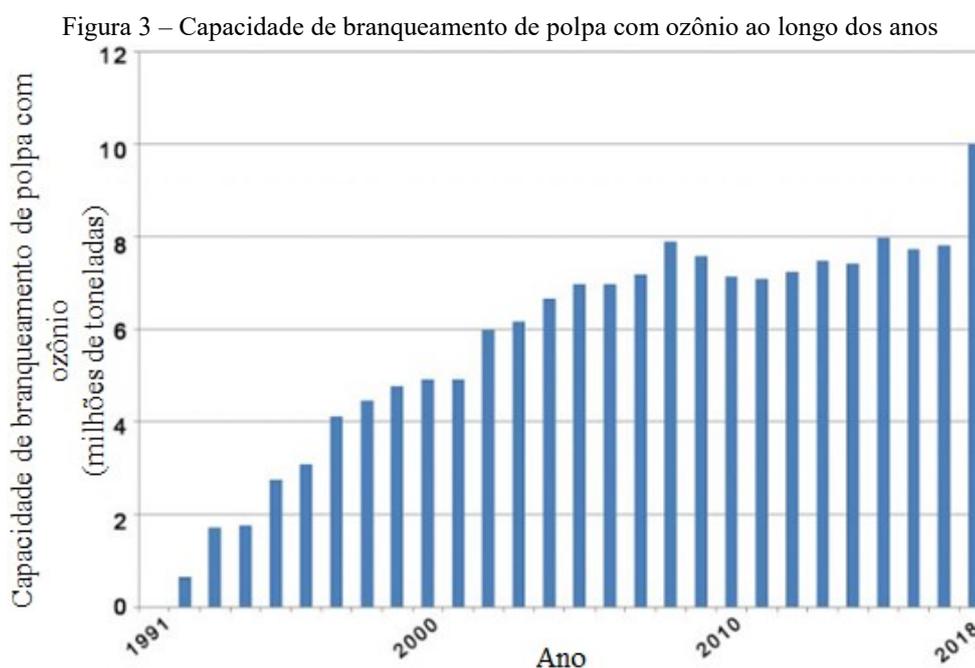
O principal fator no custo do processo de ozonização é relacionado ao seu sistema de geração (PRAT; VICENTE; ESPLUGAS, 1989). Avanços e aprimoramentos nos sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia necessária para o processo. Isso resulta numa considerável redução nos custos envolvidos para sua aplicação, o que vem tornando a utilização deste método cada vez mais atrativa (ALMEIDA et al., 2004).

Devido ao aumento de preocupação cada vez maior sobre o meio ambiente e as necessidades de se diminuírem as emissões de efluentes, as indústrias de papel e celulose têm substituído/reduzido os compostos clorados pelos métodos TCF/ECF-*light*, os quais ambos utilizam ozônio para o branqueamento da polpa.

O branqueamento com ozônio dá a oportunidade de reduzir a descarga de DQO, o volume e a cor do efluente gerado, em comparação ao branqueamento ECF convencional (WENNERSTRÖM et al., 2007).

Apesar de o ozônio ser usado há anos nas indústrias como agente de branqueamento, ainda é necessário uma melhor compreensão das reações químicas e um ajuste refinado das condições utilizadas no processo (GOMES; COLODETTE, 2017).

A qualidade de celuloses branqueadas com ozônio é equivalente ou superior àquela de celuloses branqueadas por processo ECF tradicional, sendo que, em 2011, 22 fábricas situadas em várias partes do mundo produziram mais do que 8 milhões de toneladas de celulose branqueada com ozônio, com uma representação de 8% da celulose produzida no mundo (HOSTACHY; VAN WYK; MÉTAIS, 2012). Quatro novas instalações de branqueamento com ozônio no mundo foram realizadas em 2018 e duas a mais já estão planejadas para 2019, alcançando uma capacidade de 10 milhões de toneladas de celulose branqueada com ozônio e representando 10% de toda a celulose produzida no mundo (MÉTAIS; GERMER, 2018). Esse comportamento crescente ao longo dos anos da capacidade de branqueamento de polpa celulósica utilizando ozônio, tanto nos métodos ECF-*light* quanto no TCF, pode ser visualizado na Figura 3.



Fonte: Adaptado de Métais, Germer (2018).

Wennerström et al. (2007) fizeram um estudo com testes laboratoriais e simulação de custos com o intuito de fazer comparações com três sequências diferentes (todas incluindo ozônio) e a sequência padrão ECF. Foram analisados custos operacionais (consumo de reagentes químicos e energia), custos de investimento, impacto ambiental e qualidade da

polpa produzida. Com porcentagens de alvura desejáveis alcançadas, os autores concluíram que o método TCF em geral apresenta muitas vantagens, como: menor perda de alvura, menor consumo de água, efluente menos colorido e com menores níveis de AOX, além de menores custo de investimento e operacional.

Pesquisas recentes da implementação de estágios prévios inovadores às sequências que contêm ozônio têm possibilitado maior viabilidade econômica e técnica. O estágio de hidrólise ácida a quente (A) é o principal estudado. Wennerström et al. (2007), Gomes e Colodette (2017) e Santos (2017) realizaram testes com a implementação deste estágio. Todos concluem que a adição dessa etapa prévia ao branqueamento resulta em significativa economia de reagentes químicos devido à remoção dos ácidos hexenurônicos (HexA's) que essa técnica promove. Esse estágio se baseia no tratamento da polpa com solução de ácido (sulfúrico, clorídrico ou nítrico) em pH 2,5-4 e temperaturas em torno de 85-105 °C (GOMES; COLODETTE, 2017). Wennerström et al. (2007) propõem a sequência OAZP – pré-deslignificação com oxigênio, hidrólise ácida a quente, ozônio e peróxido de hidrogênio, alcançando uma alvura 89,5 % ISO.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Primeiramente, foi realizada uma revisão da literatura com o intuito de estudar os processos ECF convencional, ECF-*light* e TCF, de modo a verificar as características de cada um dos métodos a fim de compará-los.

Com intuito de estudar a viabilidade de branqueamento de papel por processos contendo ozônio, foi proposta uma análise comparativa dos métodos de branqueamento utilizados nas indústrias atualmente.

Para o estudo de viabilidade, desejou-se levar em conta os fatores relevantes aos aspectos ambientais – atinge diretamente a sociedade e, por isso, é tratado como socioambiental –, técnicos e econômicos, além de avaliar as tendências do mercado.

Do ponto de vista socioambiental, foram analisados os riscos de como os processos podem afetar o meio ambiente e a sociedade. Volume, cor, descarga de DQO, fator de toxicidade do efluente e níveis de AOX, além da possibilidade de seu reúso, estão inclusos neste quesito.

Tecnicamente, os processos foram avaliados nos seguintes fatores: remoção da lignina – correlacionada à redução de kappa –, ganho de alvura e queda da viscosidade (atrelada à perda de resistência) da polpa, além do tempo de processamento.

Do panorama econômico, foi realizada uma análise comparativa, na qual os custos operacionais foram abordados. Os parâmetros avaliados foram o consumo de reagentes químicos, água e energia elétrica, proporcionais à capacidade média de produção referente a cada método.

Para reunir todas essas informações, em todos os âmbitos mencionados, além da busca na literatura, foram elaborados questionários online para serem enviados às indústrias e assim, realizar a coleta de dados. Para empresas que já havia um contato mais próximo, visto que em uma delas já havia sido realizada uma visita técnica, foi enviado um questionário robusto, contemplando todas as informações requeridas (Apêndice A).

Já para empresas, que ainda não havia tido um contato inicial mais próximo e que se obteve somente um contato geral em sites das próprias empresas, foi enviado um questionário mais compacto e resumido (Apêndice B). Caso houvesse o retorno desejado, o questionário mais completo seria encaminhado posteriormente. Esta estratégia foi tomada, de modo a tentar conseguir mais respostas possíveis, dado que um questionário mais compacto teria maior probabilidade de ser respondido.

Foi realizado o contato com 16 empresas do setor de papel e celulose nacionais e quatro internacionais, visando à obtenção de dados reais para o estudo. Essas empresas, das quais se obteve um retorno positivo e colaboraram para o projeto, são tidas como referências em níveis nacional e internacional no mercado produtivo de papel e celulose. Para preservação dos dados dessas empresas, seus nomes foram mantidos em sigilo, sendo tratadas como letras alfabéticas ordinárias (A, B, C) neste documento.

Após executadas as análises em todos os aspectos desejados, os métodos foram comparados a nível proporcional com base nas capacidades produtivas das empresas, para que pudesse ser concluído qual o método mais viável no mercado atual e como tendência futura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a proposta de se fazer um estudo de viabilidade da aplicação industrial do ozônio em processos de branqueamento de papel, foi realizada uma análise de caráter comparativo, tendo em vista aspectos socioambientais, técnicos e econômicos. Como já mencionado na metodologia, foram elaborados questionários online para serem enviados a empresas. Desse modo, visou-se a coleta de dados mais próximos da realidade industrial.

Dentre todas as empresas contatadas, três foram solícitas e responderam ao questionário, contribuindo para o desenvolvimento deste estudo. Essas indústrias possuem característica de grande porte e são referências a nível nacional e internacional no mercado produtivo de papel e celulose. Para preservação dos dados dessas empresas, seus nomes foram mantidos em sigilo, sendo tratadas como letras alfabéticas ordinárias (A, B, C) neste documento.

Apesar do contato com as indústrias, alguns dados ainda da literatura foram utilizados para complementar o estudo comparativo. Isso foi devido à necessidade de preenchimento de algumas informações necessárias para que o estudo pudesse ser realizado, abrangendo todos os parâmetros requeridos. Entretanto, estes dados não deixam de ser qualificados para a análise, visto que foram retirados de artigos científicos confiáveis adequados à realidade industrial, além de relatórios técnicos industriais.

5.1 DADOS DAS EMPRESAS

De acordo com o Questionário Completo (Apêndice A), foram selecionados diversos parâmetros de cada aspecto desejado para análise. Os parâmetros referentes aos aspectos técnicos, socioambientais e econômicos estão dispostos no Quadro 1.

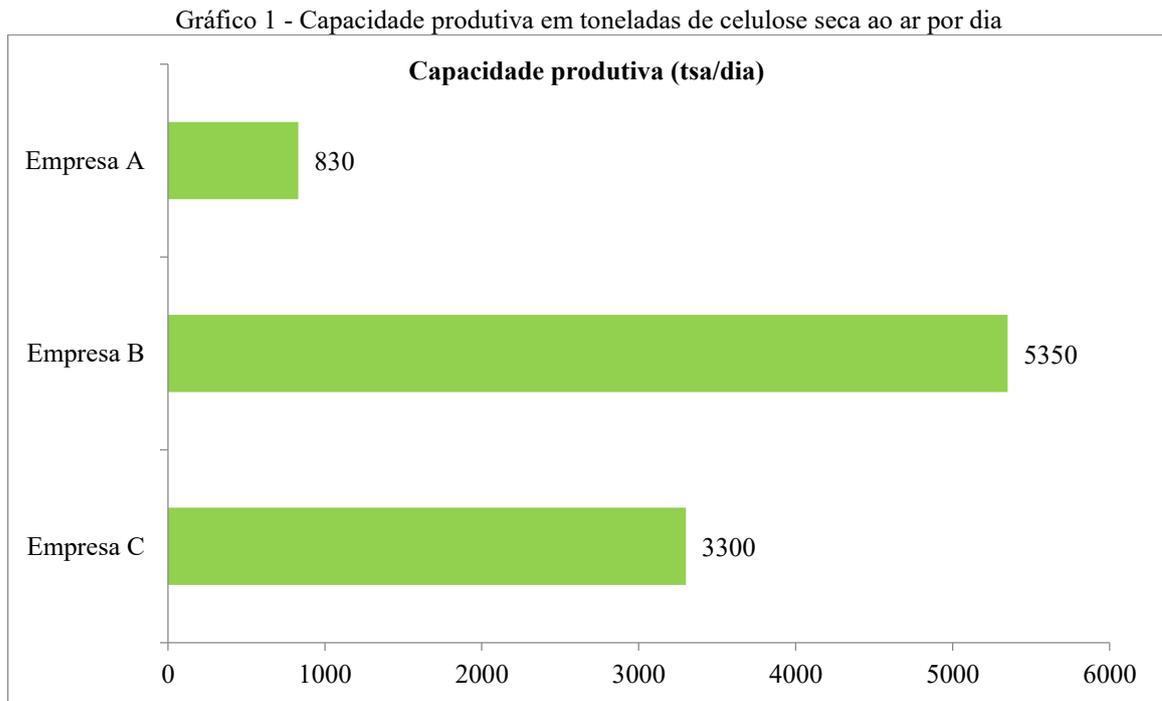
Quadro 1 – Parâmetros de análise para cada aspecto

Aspectos Técnicos	Aspectos Socioambientais	Aspectos Econômicos
Capacidade produtiva	Volume de efluente	Consumo de reagentes químicos
Sequência de Branqueamento	Fator toxicidade (FT)	Consumo de água
Taxa de remoção de lignina	AOX	Consumo de energia elétrica
Alvura	DQO	–
Tempo total de processo	Cor	–
Queda de viscosidade da polpa	Possibilidade de reuso	–

Fonte: Autoria própria (2019).

5.1.1 Aspectos Técnicos

No Gráfico 1 estão presentes os dados de capacidade produtiva para cada uma das empresas, expressos em tonelada seca ao ar (tsa) – unidade mensurável de produção de celulose – por dia.



Fonte: Autoria própria (2019).

Apesar de haver uma grande diferença na capacidade produtiva das empresas, todas podem ser classificadas como empresas de grande porte. Além disso, todos os outros parâmetros a serem comparados, que são dependentes da quantidade produzida, foram analisados proporcionalmente de acordo com a capacidade produtiva referente a sua empresa.

No Quadro 2, estão dispostas as sequências de branqueamento referente a cada empresa.

Quadro 2 – Sequências de branqueamento

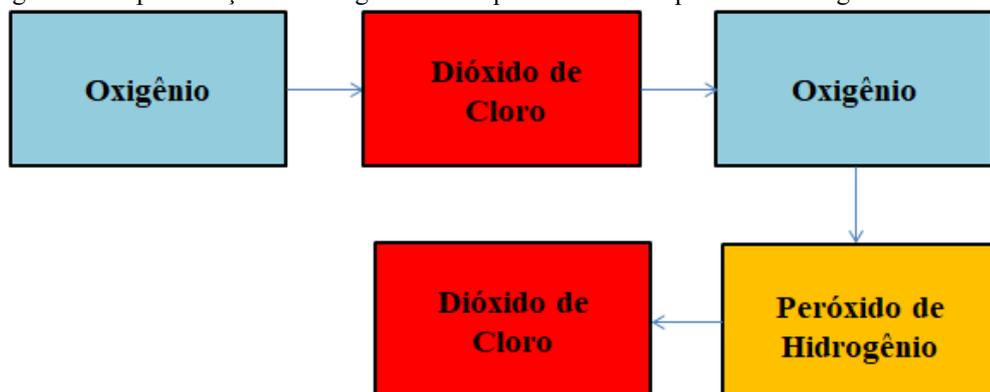
Empresa	Sequência de estágios de branqueamento
A	O – D – O – P – D
B	O – D _{HT} – EP – D – P
C	A – Z – D – P; Z – D – P

Fonte: A autoria própria (2019).

A empresa C trabalha com duas sequências de processo de branqueamento, ambas com a presença do ozônio (Z) e, devido a isso, se enquadram no processo *ECF-light*. Já para as demais empresas, os processos são classificados como ECF, visto que não utilizam o cloro elementar e sim, o dióxido de cloro (D/D_{HT}) como principal agente branqueador.

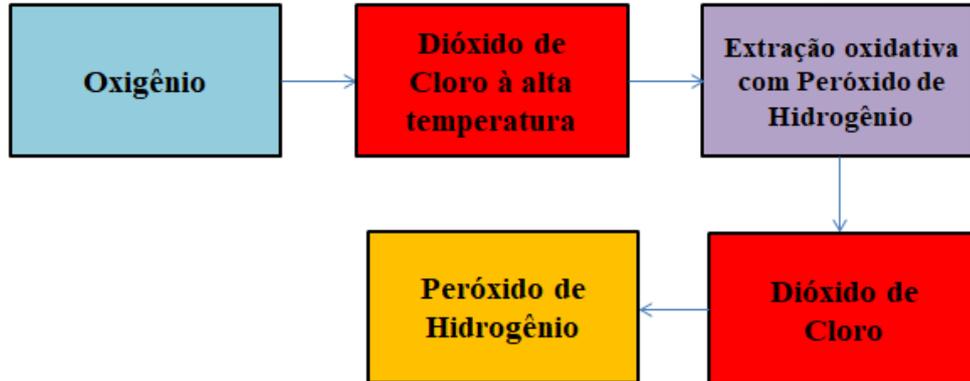
Como na Quadro 2 as sequências de branqueamento estão representadas em siglas, os nomes dos estágios estão descritos por extenso nas Figuras 4, 5 e 6, sendo representados em diagrama de blocos, para as empresas A, B e C, respectivamente. A empresa C conta com duas linhas de processo de branqueamento diferentes. Na Figura 7 está representado o segundo processo da empresa C.

Figura 4 – Representação dos estágios de branqueamento da empresa A em diagrama de blocos.



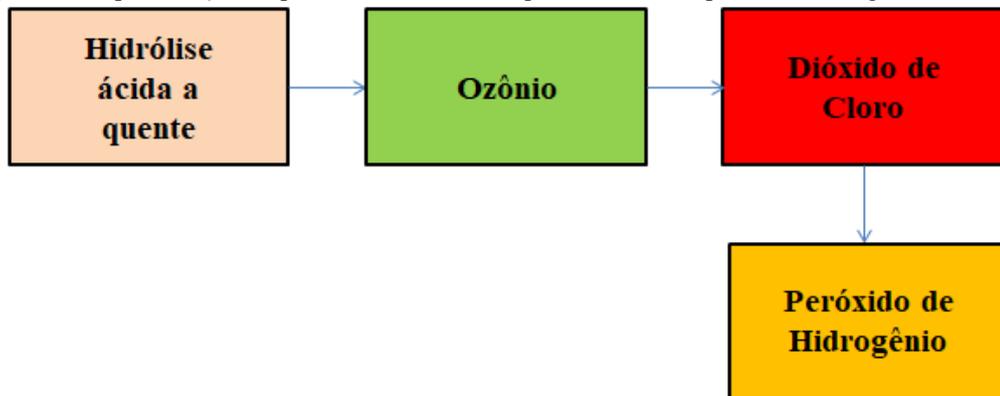
Fonte: A autoria própria (2019).

Figura 5 – Representação dos estágios de branqueamento da empresa B em diagrama de blocos.



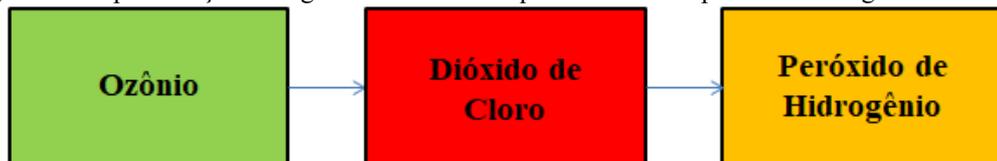
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 6 – Representação da primeira linha de branqueamento da empresa C em diagrama de blocos.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 7 – Representação da segunda linha de branqueamento da empresa C em diagrama de blocos.



Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando-se as sequências de branqueamento, observa-se que a utilização do ozônio (empresa C) possibilita uma redução da sequência de branqueamento, sendo ela mais curta em relação às outras, que não utilizam o ozônio.

Plantas de branqueamento modernas, construídas na última década, geralmente possuem somente três ou quatro estágios de branqueamento. Isto é reflexo do contínuo desenvolvimento e melhoramento da aplicação do ozônio como agente branqueador (MÉTAIS; GERMER; HOSTACHY, 2011).

O fato de se tratar de uma sequência de branqueamento mais curta, tem grande impacto no tempo total de processo. Na Tabela 1, encontram-se dados do tempo de processo das empresas.

Empresa	Tempo
A	6h 30min (390 min)
B	5h 30min (330 min)
C	3h 20min (200 min)

Fonte: Aatoria própria (2019).

A empresa C processa uma quantidade diária muito superior à empresa A, o que é consequência por ela realizar o processo de branqueamento em praticamente metade do tempo. Outros motivos também podem estar envolvidos, porém a utilização do ozônio na sequência de branqueamento é o fator dominante para essa redução no tempo total de processo. Ozônio é o mais poderoso agente branqueador, reagindo com a polpa apenas durante alguns poucos minutos, em comparação ao longo tempo no qual outros agentes branqueadores precisam (KAUR; BHARDWAJ; LOHCHAB, 2019).

Na Equação 1 está demonstrada a relação entre o tempo total de processo de branqueamento, em minutos, comparando-se as empresas A e C.

$$\frac{\text{Tempo}_A}{\text{Tempo}_C} = \frac{390 \text{ min}}{200 \text{ min}} = 1,95 \quad (1)$$

Em que:

Tempo_A = tempo de branqueamento pela empresa A, dado em minutos;

Tempo_C = tempo de branqueamento pela empresa C, dado em minutos.

Na Equação 2 está representada a relação entre a capacidade produtiva das empresas A e C.

$$\frac{\text{Capacidade}_C}{\text{Capacidade}_A} = \frac{3300 \text{ ton/dia}}{830 \text{ ton/dia}} \approx 3,98 \quad (2)$$

Em que:

Capacidade_A = capacidade produtiva diária da empresa A, dado em toneladas de polpa por dia;

Capacidade_C = capacidade produtiva diária da empresa C, dado em toneladas de polpa por dia.

A empresa C possui uma capacidade produtiva quase 4 vezes maior do que a empresa A. Portanto, pode-se analisar que o uso do ozônio é responsável por diminuir o tempo total de processamento, possibilitando à empresa uma maior capacidade produtiva diária.

Como o resultado entre as relações dos dois parâmetros (tempo de processo e capacidade produtiva) não são iguais, verifica-se que outros fatores, além do uso do ozônio, estão influenciando e favorecendo a empresa C, visto que a sua capacidade produtiva aumenta quase 4 vezes e o tempo de processo é praticamente a metade, em relação à empresa A. Dessa forma, o ozônio seria o causador por aumentar a capacidade produtiva em apenas duas vezes, e não quatro. Alguns desses outros fatores determinantes na capacidade produtiva podem ser o porte de equipamentos e maquinários e a otimização de processos, por exemplo.

Esses mesmos fatores mencionados podem estar favorecendo a empresa B, quando comparada com a C, visto que a empresa C também apresenta um tempo de branqueamento muito inferior a ela, mas uma capacidade produtiva também menor. Então, deve ser feita a comparação da quantidade de tonelada branqueada no processo e o tempo em que isso ocorre, entre as duas empresas. Ambas as empresas informaram branquear 200 toneladas por hora, sendo então iguais neste quesito.

5.1.1.1 Qualidade da polpa

Na Tabela 2, encontram-se os parâmetros restantes que foram abordados nos aspectos técnicos, referentes à qualidade da polpa celulósica.

Tabela 2 – Qualidade da polpa

Empresa	Taxa de remoção de lignina (%)	Alvura (% ISO)	Queda de viscosidade (dm ³ /kg)
A	99,90	85	200

B	93,33	90	380
C	83,33	90	700

Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando-se a Tabela 2, pode-se observar que a empresa A apresenta a maior taxa de remoção de lignina e a menor queda de viscosidade da polpa, a qual está diretamente ligada com a perda de resistência do produto final. Portanto, a empresa A realiza o branqueamento de modo a atingir a melhor qualidade mecânica, referente às propriedades de força da polpa. Já a empresa C, que utiliza ozônio, apresentou a menor qualidade mecânica, com uma queda de viscosidade da polpa muito maior do que para as outras indústrias.

Karim et al. (2011) relataram que o dióxido de cloro tem a maior seletividade na oxidação da lignina e, assim, preserva melhor a qualidade da polpa. A incorporação de um estágio de ozônio prévio a uma sequência ECF – método ECF-*light* – tem impacto negativo em algumas propriedades de força da polpa, como nos índices de tração e ruptura da polpa, em relação a uma sequência ECF padrão. O ozônio é um forte agente oxidante e demora apenas alguns minutos para que ele comece a atacar as fibras celulósicas, após a deslignificação (KAUR; BHARDWAJ; LOHCHAB, 2019).

Kaur et al. (2019) indicaram um declínio de 25% na viscosidade da polpa, comparando-se uma sequência Z-D-P (ECF-*light*) a uma sequência D-EP-D (ECF). Rudenius (2014) determinou que quanto maior a dose de ozônio aplicada, maior a queda de viscosidade da polpa.

Contudo, muitos estudos já foram publicados comprovando que a aplicação do ozônio não tem nenhum efeito nas propriedades físicas da polpa. Segundo Métais et al. (2011) e Kaur et al. (2019), um processo de branqueamento com ozônio bem operado não tem nenhum impacto negativo nas fibras da celulose superior ao de qualquer outro estágio de branqueamento. Inclusive, de acordo com especialistas na química da madeira, a constante cinética da reação do ozônio com a lignina é 1000 vezes maior do que a cinética da oxidação da celulose pelo ozônio (MÉTAIS; GERMER; HOSTACHY, 2011).

Além disso, Métais et al. (2011) também relatam casos reais de indústrias que utilizam sequências ECF-*light* e que comprovam os resultados destes estudos científicos. São citadas plantas de branqueamento com ozônio no Canadá, Eslováquia e Índia, com propriedades mecânicas da polpa similares ou até melhores que uma sequência ECF convencional, sem o uso do ozônio.

Apesar de produzir a polpa com melhor qualidade mecânica, a empresa A alcança a menor porcentagem de alvura (85% ISO), a qual representa uma característica de qualidade óptica e visual da polpa. Apesar disso, não significa que este é um valor ruim e que a polpa possui baixa qualidade, apenas que é o menor dentre os analisados, podendo ser considerado satisfatório para a empresa. Portanto, esse valor reflete apenas a comparação entre as sequências de branqueamento analisadas. Desse modo, pode-se dizer que a sequência de branqueamento utilizada pela empresa A é a menos eficaz, levando em consideração a qualidade óptica da polpa, visto que o tempo de seu processamento é maior (6 horas e meia) do que para as empresas B (5 horas e meia) e C (3 horas e 20 minutos) e, mesmo assim, não atinge o mesmo nível de alvura.

Essa diferença em relação ao nível de alvura que a empresa B atinge (90% ISO) pode estar associada ao estágio de dióxido de cloro a alta temperatura (D_{HT}) na sequência de branqueamento. Um estágio D_{HT} , assim como um de hidrólise ácida a quente (A) – contido na primeira linha de branqueamento da empresa C – tem o objetivo de remover ácidos hexenurônicos (HexA's), os quais são responsáveis por aumentar a reversão de alvura (amarelecimento da polpa) (MÉTAIS; GERMER; HOSTACHY, 2011).

A incorporação de um estágio de ozônio prévio a uma sequência de branqueamento ECF afeta positivamente as propriedades ópticas da polpa. Como pode ser verificado na Tabela 2, isto é comprovado, visto que a empresa C alcança um alto nível de alvura (90 %ISO), além de ocorrer num tempo menor (3 horas e 20 minutos) do que a empresa B (5 horas e meia).

Para uma comparação mais profunda da qualidade óptica da polpa das empresas A e B, foram também coletados dados de nível de alvura que a polpa possui antes do processo de branqueamento. Dessa maneira, ao invés de avaliar somente o nível final de alvura atingido, pode-se examinar a eficiência do branqueamento em si, através do ganho de alvura obtido neste processo, desconsiderando a influência dos processos prévios a ele. Essas informações constam na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparação do ganho de alvura no branqueamento

Empresa	Nível de alvura pré-branqueamento (%ISO)	Alvura final (% ISO)	Ganho de alvura (%ISO)
B	60	90	30
C	48	90	42

Fonte: Autoria própria (2019).

Como pode ser verificado na Tabela 3, a sequência de branqueamento que a empresa C utiliza obtém um maior ganho de alvura. Consequentemente, ela é mais eficaz do que a sequência utilizada pela empresa B, visto ainda que o seu tempo de processamento é 1,65 vezes maior e, mesmo assim, não chega ao resultado alcançado pela empresa C com relação ao ganho de alvura. Isso afeta diretamente nos custos econômicos, pois a empresa B necessita prover mais recursos nos processos prévios ao branqueamento, realizando uma deslignificação com oxigênio mais intensa e/ou gastando mais reagentes químicos no processo de cozimento. Dessa maneira, atinge um nível maior de alvura pré-branqueamento, para que assim consiga obter o mesmo nível de alvura final que a empresa C (90% ISO).

Kauer et al. (2019) e Wennerström et al. (2007) conduziram experimentos e relataram um melhoramento na alvura e uma redução na reversão de alvura com a aplicação do ozônio. Um estágio de ozônio é capaz de reduzir pelo menos 60% da quantidade contida de HexA's. Isso faz com que ele seja até mais eficiente do que um estágio A e isso explica porque polpas branqueadas com ozônio têm uma menor reversão de alvura, comparada a outras (MÉTAIS; GERMER; HOSTACHY, 2011).

Métais et al. (2011) recomendam o uso de uma sequência ECF-*light*, que resultam em mesmas propriedades de força e melhores propriedades ópticas em comparação a uma sequência ECF convencional.

5.1.2 Aspectos Ambientais

Os aspectos ambientais almejados para análise neste estudo foram volume e cor de efluente gerado, fatores de toxicidade do efluente, níveis de AOX e DQO e possibilidade de reúso do efluente, sendo todos estes parâmetros referentes ao processo de branqueamento da polpa.

Contudo, as empresas não responderam ao questionário – enviado online – de forma padrão, de modo que não foram obtidos todos os dados necessários para realizar a análise comparativa entre as sequências de branqueamento utilizadas pelas empresas.

Em vista disso, a empresa A respondeu aos parâmetros de volume de efluente gerado, fator de toxicidade e nível de AOX. Além disso, confirmou que não faz análise da cor do efluente e faz análises de DQO, DBO e sólidos suspensos, porém não foi autorizada a repassar essas informações. Já a B afirmou realizar análises ambientais, mas não pôde informar esses dados. Para o caso da empresa C, ela passou informações de volume, cor, condutividade e DQO do efluente.

Os parâmetros referentes ao aspecto ambiental, para os quais foram obtidas informações por cada uma das empresas estão organizados no Quadro 3.

Quadro 3 – Dados ambientais coletados de cada empresa.

A	B	C
Volume de efluente	Volume de efluente	Volume de efluente
AOX	–	Cor
Fator de toxicidade	–	DQO

Fonte: Autoria própria (2019).

Os valores do volume de efluente gerado por cada empresa e a relação com a sua capacidade produtiva estão disponíveis na Tabela 4.

Tabela 4 – Volume de efluente e sua relação com a capacidade produtiva.

Empresa	Volume de efluente gerado (m³/dia)	Capacidade produtiva (tsa/dia)	Efluente/Produção (m³/ton)
A	14.850	830	17,89
B	69.950	5.350	13
C	1.320	3.300	0,40

Fonte: Autoria própria (2019).

Pode-se observar que a empresa B é a que mais gera volume de efluente bruto do processo de branqueamento. Contudo, é também a empresa com maior capacidade produtiva. O volume de efluente gerado está diretamente associado à capacidade produtiva e, devido a isso, o parâmetro correto para realizar a análise é a relação do volume de efluente gerado com a capacidade produtiva, ao invés de apenas o volume. Desse modo, é comparado quanto de efluente é gerado, em metros cúbicos, a cada tonelada de polpa branqueada.

Portanto, com base na Tabela 4, a empresa que mais gera efluente por tonelada branqueada é a A. Essa planta industrial produz 17,89 m³ de efluente para cada tonelada branqueada, o que representa, aproximadamente, 27,33% a mais do que a empresa B gera. Já em relação à planta industrial C, este valor chega a ser quase 98% maior. Sendo assim, a empresa A é a que mais gera efluente, ponderada pela sua capacidade produtiva.

As indústrias B e C geram 13 e 0,4 m³ de efluente para cada tonelada branqueada, respectivamente. A indústria C, que utiliza ozônio, apresenta uma redução do volume de efluente gerado de quase 97%, comparada à indústria B. Logo, a indústria C gera uma quantidade de efluente muito menor do que as outras.

O uso do ozônio na sequência de branqueamento pela empresa C é o fator determinante que causa a redução do volume de efluente. Isto é evidente, pois, diferente do dióxido de cloro, o ozônio é um agente branqueador de fase gasosa, gerando assim um volume de efluente muito menor. Muitos estudos científicos já foram publicados comprovando tal fato. Germer et al. (2012), Métais et al. (2011) e Wennerström et al. (2007) são apenas alguns exemplos de autores que conduziram pesquisas sobre isso, relatando reduções da geração de volume de efluentes em torno de 30%.

Kaur et al. (2019) realizaram um estudo comparativo entre três sequências de branqueamento. Uma sequência convencional, que utiliza cloro elementar, uma ECF e outra ECF-*light* (ZDP), mesma sequência que a empresa C utiliza. A primeira foi responsável por gerar um volume de efluentes muito superior às outras. Assim, a sequência ZDP gerou uma redução de, praticamente, 70 e 50% de volume de efluente, comparada as primeiras duas sequências, respectivamente.

A empresa C forneceu o dado de DQO do seu efluente bruto, parâmetro muito importante de análise ambiental, sendo o valor de 1800 mg O₂/L. De acordo com um relatório da Xylem (2012), a utilização de ozônio na sequência de branqueamento pode reduzir a geração de carga de DQO em 40% em relação a uma sequência ECF convencional (XYLEM, 2012).

A empresa A repassou o índice de AOX do seu efluente bruto, fator relacionado à toxicidade que quantifica os compostos organoclorados, com o valor de 3000 (µg/L).

Além da análise da quantidade de volume gerado, Kaur et al. (2019) avaliaram diversos aspectos, como: DBO, DQO, AOX, cor, quantidade de lignina, sólidos totais, sólidos suspensos totais e compostos clorofenólicos. Obtiveram ótimos resultados em todas as análises, favoráveis à implementação do ozônio. Comparada com a sequência ECF, a sequência ZDP foi capaz de reduzir em 68% o nível de DQO, em 70% de AOX e em 77% a quantidade de clorofenóis. A sequência ZDP foi determinada como a mais amigável ambientalmente entre todas as sequências de branqueamento analisadas, com o menor volume de efluente gerado e carga mínima de poluição (KAUR; BHARDWAJ; LOHCHAB, 2019).

Todas as empresas consultadas informaram não haver possibilidade de reúso do seu efluente, com exceção do oxigênio que pode ser reaproveitado a partir da geração de ozônio. Essa impossibilidade de reúso foi apontada pela razão de que todas possuem dióxido de cloro em sua sequência de branqueamento, dado que caso não haja nenhum composto clorado (método TCF), o efluente da planta de branqueamento pode ser evaporado e, assim, o material

orgânico resultante pode ser enviado para a caldeira de recuperação para reaproveitamento energético, anulando-se a descarga de efluente completamente.

As características do efluente produzido em indústrias de papel e celulose dependem de inúmeros fatores, como a espécie e origem da madeira utilizada, processo empregado na polpação e branqueamento, tipo de papel produzido, processos tecnológicos utilizados, entre outros (COVINICH et al., 2014). De modo geral, ele apresenta elevada carga orgânica, forte coloração e turbidez, além da presença de diversas espécies de caráter recalcitrante, como a lignina e compostos organoclorados, caso sejam utilizados compostos clorados no branqueamento (KAMALI; KHODAPARAS, 2015; COVINICH et al., 2014). Assim, as indústrias de papel e celulose devem contar com um sistema que seja capaz de tratar o efluente em níveis suficientes para atender às legislações vigentes – Resoluções CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) – em relação a sua qualidade e disposição final (DE SOUZA et al., 2017).

De Souza et al. (2017) realizaram um estudo avaliando o uso de um biopolímero no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose por um Processo Oxidativo Avançado (Fenton). Apesar de atingirem ótimos resultados em todos os parâmetros avaliados, a concentração de fenóis ainda ficou acima do que a Resolução 430/2011 do CONAMA exige. Dessa maneira, sugeriram como estudo futuro, a aplicação de ozônio combinado ao H_2O_2 , de modo a obter maior eficiência de degradação dos compostos fenólicos, para atingir os padrões de lançamento exigidos pela legislação.

Em vista da alta eficiência do ozônio para o tratamento de efluentes, a sua produção na planta industrial de papel e celulose poderia não ser usada apenas para o branqueamento da polpa, mas também para o tratamento dos efluentes gerados. Sendo assim, custos com outros tipos de tratamento poderiam ser minimizados.

5.1.3 Aspectos Econômicos

Os aspectos econômicos tratados neste trabalho remetem aos custos operacionais que as empresas possuem relacionados ao branqueamento da polpa celulósica, visto que o objetivo desta pesquisa não é verificar o comportamento financeiro das empresas e, devido a isso, não foram levantados custos fixos administrativos e faturamento das empresas.

Desse modo, os custos operacionais envolvidos no branqueamento são: consumo de reagentes químicos, de água e de energia. O consumo de reagentes químicos para cada empresa se encontra na Tabela 5.

Tabela 5 – Consumo de reagentes químicos de cada empresa em ton/dia

Reagentes Químicos	A	B	C
Dióxido	11,70	50,82	*
Oxigênio	6	96,30	*
Peróxido	6	32,10	*
Ozônio	–	–	16,50
Ácido Sulfúrico	–	32,10	*
Total	23,70	211,32	181,50

Fonte: Autoria própria (2019).

O travessão (–) presente na tabela representa que a empresa não conta com aquele reagente químico no processo de branqueamento. Já o asterisco (*) significa que a empresa utiliza aquele reagente, porém que não foi fornecido o seu consumo específico.

A empresa A informou o consumo diário de cada um dos reagentes químicos especificamente (dióxido, oxigênio e peróxido). A soma de químicos utilizados por dia no processo de branqueamento resultou em apenas 23,70 toneladas. A relação de consumo total de reagentes químicos ponderada pela sua capacidade produtiva está descrita na Equação 3.

$$\frac{\text{Consumo total de químicos}}{\text{Capacidade}_A} = \frac{23,70 \text{ ton}_R/\text{dia}}{830 \text{ ton}_P/\text{dia}} \approx 0,029 \frac{\text{ton}_R}{\text{ton}_P} \quad (3)$$

Em que:

Capacidade_A = capacidade produtiva diária da empresa A, dado em toneladas de polpa por dia;

Consumo total de químicos = consumo diário de reagentes químicos, dado em toneladas de reagentes por dia.

Já a empresa B comunicou o consumo de cada um dos reagentes relativos a sua capacidade produtiva, do quanto é gasto de cada um dos reagentes por tonelada branqueada. Desse modo, estes valores foram multiplicados pela capacidade produtiva da empresa, chegando assim, nos resultados contidos na Tabela 5. O consumo total de químicos pela empresa B é, em média, 211,32 toneladas por dia. A relação com a sua capacidade produtiva está representada na Equação 4.

$$\frac{\text{Consumo total de químicos}}{\text{Capacidade}_B} = \frac{211,32 \text{ ton}_R/\text{dia}}{5350 \text{ ton}_P/\text{dia}} \approx 0,040 \frac{\text{ton}_R}{\text{ton}_P} \quad (4)$$

Em que:

Capacidade_B = capacidade produtiva diária da empresa B, dado em toneladas de polpa por dia;

Consumo total de químicos = consumo diário de reagentes químicos, dado em toneladas de reagentes por dia.

A empresa C forneceu apenas o consumo total diário de todos os reagentes químicos juntos, por tonelada branqueada. Dessa maneira, foi encontrado o consumo total de reagentes químicos, por dia, multiplicando-se este valor repassado pela capacidade produtiva da empresa, resultando em 181,5 toneladas de químicos por dia. A razão entre este valor e a capacidade produtiva da empresa consta na Equação 5.

$$\frac{\text{Consumo total de químicos}}{\text{Capacidade}_C} = \frac{181,5 \text{ ton}_R/\text{dia}}{3300 \text{ ton}_P/\text{dia}} \approx 0,055 \frac{\text{ton}_R}{\text{ton}_P} \quad (5)$$

Em que:

Capacidade_C = capacidade produtiva diária da empresa C, dado em toneladas de polpa por dia;

Consumo total de químicos = consumo diário de reagentes químicos, dado em toneladas de reagentes por dia.

O consumo de ozônio pela empresa C contido na Tabela 5 foi encontrado em um relatório técnico da própria empresa fornecedora do equipamento gerador de ozônio à empresa C. Este valor corresponde à quantidade de 5 kg de ozônio por tonelada branqueada. Multiplicando-se pela capacidade produtiva, obteve-se um consumo de 16,5 toneladas de ozônio por dia. Sendo assim, 165 toneladas por dia são referentes aos outros reagentes químicos (dióxido de cloro, oxigênio, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico), os quais, infelizmente, não puderam ser quantificados.

Apesar de a empresa C ter atingido o maior valor de razão entre o consumo de químicos pela sua capacidade produtiva, vale lembrar que um dos compostos químicos é o oxigênio. Ele é utilizado como matéria-prima da geração de ozônio e grande parte dele pode ser reaproveitado, ou seja, todo seu consumo não reflete diretamente em custos para a empresa. Na verdade, esse é o ponto em que ocorre a redução nos custos de compostos

químicos pelo uso do ozônio, visto que o oxigênio é largamente utilizado e necessário para a indústria de papel e celulose, sendo a etapa prévia ao branqueamento a deslignificação por oxigênio.

Segundo Hostachy, Van Wyk e Métais (2012), estima-se que a produção de 1 kg de ozônio requer 8,3 kg de oxigênio, além de, no máximo, 10 kWh de energia elétrica. Os autores fazem a comparação com o custo de produção de dióxido de cloro (maioria das empresas conta com uma unidade de produção em sua própria planta). Relatam que a sua produção requer reagentes químicos, como: cloreto de sódio, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, além de espaço físico para estoque desses reagentes e custos de logística, concluindo que 1 kg de ozônio é mais barato do que 1 kg de dióxido de cloro. O processo de branqueamento ECF-*light* reduz o custo de produtos químicos de 20 a 32%, comparado com o processo ECF convencional (GERMER; MÉTAIS; HOSTACHY, 2012).

Além do custo de produção e de outros reagentes químicos, o uso do ozônio na sequência de branqueamento também reduz o custo de tratamento de efluentes, já visto a redução no volume de efluente gerado. Ao contrário do dióxido de cloro, ozônio não gera subprodutos com alta carga de cor, mas degrada esses compostos (XYLEM, 2012). Como já visto, o único subproduto da produção do ozônio é o oxigênio. Além disso, o excesso de ozônio gerado é transformado de volta em oxigênio, fazendo com que o processo seja ecoeficiente, dado que não há geração de compostos tóxicos, como os organoclorados (AOX) resultantes do processo com dióxido de cloro (KAUR; BHARDWAJ; LOHCHAB, 2019).

Em relação aos recursos hídricos, as indústrias de papel e celulose estão entre as que utilizam maior volume de água, cerca de 60 m³ para cada tonelada de celulose seca ao ar (tsa) produzida. Tal consumo está relacionado ao volume de efluente líquido que é gerado ao longo do processo, o qual deve ser tratado previamente ao seu lançamento nos corpos receptores (KAMALI; KHODAPARAS, 2015).

O consumo de água diário referente a cada empresa está situado na Tabela 6.

Tabela 6 – Consumo de água.

Empresa	Volume de água consumida (m³/dia)	Capacidade produtiva (tsa/dia)	Volume/Capacidade (m³/tsa)
A	9.960	830	12,0
B	125.725	5.350	23,5
C	14.850	3.300	4,5

Fonte: Autoria própria (2019).

Dado que a quantidade de água consumida também é um parâmetro dependente da capacidade produtiva, faz-se necessário analisar a relação do seu consumo por tonelada branqueada, ao invés de somente o gasto de água.

Através da Tabela 6, nota-se que a empresa que mais consome água no processo de branqueamento é a B, tanto em gasto de volume (125.725 m³/dia) quanto na razão entre volume de água e capacidade produtiva (23,5 m³ por tonelada branqueada). Analisando-se o gasto de água por tonelada branqueada, a indústria B consome quase o dobro de água que a indústria A (12 m³/ton) e cerca de 80% a mais do que a indústria C (4,5 m³/ton).

Uma possível razão de que a planta de branqueamento B tenha um consumo tão superior de água em relação às outras é devido ao uso do estágio D_{HT}. Esse estágio opera em alta temperatura e, assim, há consumo de água envolvido neste processo, seja para aquecimento ou para resfriamento. Possivelmente, a sequência de estágios também requeira mais processos de lavagem da polpa intermediários, entre os estágios de branqueamento.

Segundo Wennerström et al. (2007) e um relatório da Xylem – fábrica de geradores de ozônio para indústria de papel e celulose – (2012), a aplicação do ozônio como agente branqueador é responsável por 30% de redução no consumo de água, apesar de que na análise comparativa entre o consumo de água entre as empresas esse resultado tenha sido até maior.

Os consumos de energia elétrica de cada empresa para o seu processo de branqueamento estão organizados na Tabela 7.

Tabela 7 – Consumo de energia elétrica.

Empresa	Consumo (MWh)
A	6,1
B	27 (toda a linha de fibras)
C	9

Fonte: Autoria própria (2019).

Por meio da Tabela 7, nota-se que o processo de branqueamento das empresas A e C possuem menor e maior consumo de energia elétrica, 6,1 MWh e 9 MWh, respectivamente.

A empresa B não foi levada em consideração para essa análise, visto que foi obtido somente o dado de consumo de energia elétrica para toda a linha de fibras, ou seja, para o processo completo de obtenção de celulose, tornando, assim, inviável a comparação, enquanto que para as demais empresas, foi obtido o consumo para a etapa de branqueamento.

Grande parte do consumo que a empresa C apresenta, possivelmente, é devido ao sistema de geração do ozônio. Ela possui uma capacidade produtiva muito maior do que a

indústria A e, por conseguinte, requer uma quantidade de energia maior. Ponderando-se pela quantidade de polpa branqueada, a empresa C consome muito menos energia, comparada à A.

Nas plantas industriais de papel e celulose, o ozônio é gerado a partir do oxigênio em um equipamento gerador de ozônio, o qual possui eletrodos. O ozônio é utilizado instantaneamente após sua produção, dado a sua alta instabilidade que, por consequência, não pode ser armazenado, pois voltaria ao estado de oxigênio (BAJPAI, 2015).

Geradores de ozônio modernos são 50% mais eficientes do que aqueles usados nas primeiras aplicações do ozônio como branqueador de polpa celulósica. Esses geradores modernos são projetados especialmente para a indústria de papel e celulose, capazes de produzir cerca de 250 kg de O₃ por hora (6 toneladas por dia) (MÉTAIS; GERMER; HOSTACHY, 2011), o que requer energia elétrica na faixa de 8,5 a 11 kWh por kg de ozônio (XYLEM, 2012). Desse modo, baseado no princípio “*plug and play*” – que gera quase instantaneamente e somente o necessário – um kg de ozônio é mais barato do que um kg de dióxido de cloro (MÉTAIS; GERMER; HOSTACHY, 2011).

A Metso Paper, empresa fornecedora de equipamentos e serviços para indústrias de papel e celulose, tem relatado que a demanda de vapor para um branqueamento ECF-*light* são, em média, apenas 25% em relação a algum branqueamento ECF convencional (MÉTAIS; GERMER; HOSTACHY, 2011).

5.2 TENDÊNCIA DE MERCADO

Como já comentado, de acordo com a Figura 3, o uso do ozônio na sequência de branqueamento nas indústrias de papel e celulose está crescendo ao longo dos anos. Isso é devido a uma tendência ambiental, mesmo que lenta, mais restritiva na sociedade. O uso do ozônio nas sequências de branqueamento tem aumentado, em vista do seu potencial como redutor de efluentes contaminados com compostos organoclorados (BARRY, 2018).

O relatório construído pela *Environmental Paper Network* (2018) avalia todo o cenário associado à indústria de papel e celulose e traz como fundamental promover o método TCF no mercado, com a utilização de ozônio, com base em vários estudos científicos comprovando não somente a sua vantagem socioambiental, mas também por ser capaz de oferecer um produto final de alta qualidade e economicamente competitivo.

Germer, Métais e Hostachy (2012) escreveram um artigo discutindo cinco obstáculos que uma nova tecnologia precisa ultrapassar para ser aceita no mercado, especificamente tratando-se do uso do ozônio no branqueamento de papel e celulose, promovendo o método

ECF-*light* de modo geral e o método TCF para casos de legislações ambientais mais exigentes. Concluíram que as principais razões seriam as informações desatualizadas e não conhecimento das melhorias do processo por ozônio, além de a maioria dos investidores serem conservadores, preferindo tecnologias já largamente utilizadas, por maior conforto e menor risco tecnológico.

Apesar de a campanha do grupo *Greenpeace* – com intuito de alertar a sociedade para os problemas causados pela utilização do cloro elementar na indústria de papel e celulose – ter sido em 1985, muitas indústrias ao redor do mundo ainda contavam com esse processo de branqueamento mais de 20 anos depois. Assim como essa campanha, o relatório do grupo *Environmental Paper Network* (2018) também visa uma transformação na indústria de papel e celulose, de modo a chegar cada vez mais perto de uma solução sustentável.

6 CONCLUSÃO

Esse estudo teve como intuito verificar a viabilidade do uso do ozônio na sequência de branqueamento da polpa celulósica. Foram comparadas três empresas, sendo que uma delas conta com o ozônio como principal agente branqueador. Além disso, buscaram-se dados na literatura para fundamentar o estudo.

Comprovou-se uma maior qualidade óptica da polpa com o uso do ozônio, sendo ele responsável por um maior ganho de alvura da polpa. Entretanto, foi também o causador de uma maior queda de viscosidade da polpa, atrelada à resistência e, conseqüentemente, à qualidade mecânica da polpa. Apesar disso, isso não significa que este seja um fator insatisfatório para a indústria.

Verificou-se uma alta eficácia do branqueamento contendo o ozônio, sendo esse estágio muito rápido, visto que ele varia de segundos a poucos minutos, permitindo uma queda no tempo de processamento e, assim, uma maior capacidade produtiva para a indústria.

Constatou-se também a melhora em relação ao âmbito ambiental pelo uso do ozônio, sendo o volume de efluentes gerados drasticamente reduzidos (cerca de 100% de redução). Visto ainda que os órgãos ambientais mundiais desse setor promovem o uso do ozônio, na busca por um futuro sustentável e pela redução de impacto negativo à sociedade.

Em respeito aos aspectos econômicos, o processo com ozônio mostrou-se muito benéfico quanto à economia de água, a qual também pode ser examinada como parâmetro socioambiental. Apresentou também redução em relação ao consumo de energia elétrica, com o consumo ponderado pela capacidade produtiva. Contrariando, assim, o clichê de que há um gasto maior devido ao sistema de geração de ozônio, o qual já sofreu muitas adequações e pode ser melhorado ainda mais.

Dos custos operacionais em geral, o uso do ozônio é capaz de obter resultados muito significativos, em vista da economia de oxigênio – sendo esse o único subproduto pela utilização do ozônio e muito requerido na indústria de papel e celulose – e da redução da dose do dióxido de cloro aplicada, caso o processo *ECF-light* esteja sendo empregado. Além disso, os custos com tratamento de efluentes também são minimizados, já visto a redução causada no volume de efluentes gerados, assim como nos níveis de DQO e AOX.

As mudanças, em qualquer setor industrial, ocorrem de forma lenta e gradual. Variações em processos e métodos de fabricação exigem uma carga pesada de estudos de viabilidade, muito bem fundamentados por estudos científicos, dado que, em raras exceções, essas adaptações em processos produtivos não ocorrem sem um investimento inicial.

Após toda essa análise comparativa, conclui-se que o uso do ozônio para o branqueamento de papel e celulose é viável para a indústria. A sua utilização provê características técnicas adequadas, com uma qualidade óptica da polpa até maior. Além disso, comprova-se ser economicamente e ambientalmente mais vantajoso.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- BAJPAI, P. **Environmentally benign approaches for pulp bleaching**. 1 ed. Editora Elsevier Science, 2005.
- BAJPAI, Pratima. **Green chemistry and sustainability in pulp and paper industry**. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- BARRY, L.L. Forty years of advances in ozone technology – a review of ozone: Science & engineering. **Ozone: Sci. Eng.**, v. 40, p. 3–20, 2018.
- BIAZUS, André; HORA, André Barros da; LEITE, Bruno Gomes Pereira. Panorama de mercado: celulose. **BNDES Setorial**, n. 32, set. 2010, p. 311-370, 2010.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357/05**, de 17 de março de 2005 – In: Resoluções, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 11 jun. 2019.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 430/11**, de 13 de maio de 2011 – In: Resoluções, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 11 jun. 2019.
- CAMPOS, E. S. **Curso básico de fabricação de celulose e papel**, 2011. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/2011_Curso_Fabricacao_Celulose_Papel.pdf> Acesso em: 08 out. 2018.
- COVINICH, L. G.; BENGOCHEA, D. I.; FENOGLIO, R. J.; AREA, M. C. Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: A review. **American Journal of Environmental Engineering**, Rosemead, v. 4, n. 3, p. 56-70, 2014.
- DE SOUZA, Kely Viviane et al. Utilização de biopolímero no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose por Processo Oxidativo Avançado. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 45, n. 114, p. 363-372, jun. 2017.
- ENVIRONMENTAL PAPER NETWORK - EPN. **The State of the Global Paper Industry 2018**. Disponível em: <http://environmentalpaper.org/wp-content/uploads/2018/04/StateOfTheGlobalPaperIndustry2018_FullReport-Final-1.pdf> Acesso em: 13 out. 2018.
- ENVIRONMENTAL PAPER NETWORK. **About Environmental Paper Network**. Disponível em: <<http://environmentalpaper.org/about/about-epn/>> Acesso em: 16 out. 18.
- GERMER, Emil; MÉTAIS, Alexis; HOSTACHY, Jean-Christophe. Cinco obstáculos no caminho de uma nova tecnologia. **O Papel: revista mensal de tecnologia em celulose e papel**, v. 73, n. 3, p. 53-57, 2012.

GOMES, V.; COLODETTE, J. L. Um novo conceito de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com ozônio em média consistência. **Química Nova**, v. 40, n. 1, p.54-59, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

HOSTACHY, Jean-Christophe; VAN WYK, Brendan; METAIS, Alexis. **The Use of Ozone in the Pulp and Paper Industry**, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES. **Relatório 2017**. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf> Acesso em: 13 set. 2018.

KARIM, M. R.; ISLAM, M. N.; MALINEN, R. O. Response of Eucalyptus camaldulensis and Acacia mangium kraft pulp in different ECF bleaching options. **Wood Sci. Technol.**, v. 45, p. 473–485, 2011.

KAMALI, M.; KHODAPARAS, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.114, p.326-342, 2015.

KAUR, Daljeet; BHARDWAJ, Nishi K.; LOHCHAB, Rajesh Kumar. Effect of incorporation of ozone prior to ECF bleaching on pulp, paper and effluent quality. **Journal of environmental management**, v. 236, p. 134-145, 2019.

MÉTAIS, A.; GERMER, E. **Review of Industrial Ozone Bleaching**. Disponível em: <<https://paper360.tappi.org/2018/09/24/review-of-industrial-ozone-bleaching-practices/>> Acesso em: 17 mai. 2019

MÉTAIS, A.; GERMER, E.; HOSTACHY, Jean-Christophe. Achievements in industrial ozone bleaching. **Paper Technology**, v. 52, n. 3, p. 13-18, 2011.

MIRI, M. et al. Total Chlorine-Free Bleaching of *Populus deltoides* Kraft Pulp by Oxone. **International Journal of Carbohydrate Chemistry**, Article ID 381242, 2015.

MONDARDO, R. I. **Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias**. Dissertação de Mestrado – Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2004.

MORAIS, A. A. **Uso de ozônio como pré e pós-processamento de efluentes da indústria de celulose Kraft branqueada**. Dissertação de Mestrado – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa, 2006.

MORAES, F. A. B. **Modelo para avaliação do consumo específico de madeira e insumos energéticos no processo de produção de celulose e papel**. 2011. 212 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, 2011.

MORAES, Francisco de Assis Bertini; PIRATELLI, Claudio Luis; ACHCAR, Jorge Alberto. Condições ideais para o consumo específico de madeira na produção de celulose. **Production**, v. 24, n. 3, p. 712-724, 2014.

NAVARRO, R. M. S. **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) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Ciências e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 1-5, dez. 2007.

NORBERG-BOHM, V.; ROSSI, S. M. The power of incrementalism: environmental regulation and technological change in pulp and paper bleaching in the US. **Technology Analysis and Strategic Management**, v. 10, n. 2, p. 225-245, 1998.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater — a review. **Science of the Total Environment**, v. 333, p. 37–58, 2004.

POPP, D.; HAFNER, T.; JOHNSTONE, N. Environmental policy vs. public pressure: Innovation and diffusion of alternative bleaching technologies in the pulp industry. **Research Policy**, v. 40, n. 9, p. 1253–1268, 2011.

PRAT, C.; VICENTE, M.; ESPLUGAS, S. Ozonization of bleaching waters of the paper industry. **Wat. Res.**, v. 23, n. 1, p. 51-55, 1989.

REINSTALLER, A. Policy entrepreneurship in the co-evolution of institutions, preferences, and technology Comparing the diffusion of totally chlorine free pulp bleaching technologies in the US and Sweden. **Research Policy**, v. 34, p. 1366–1384, 2005.

REINSTALLER, A. The technological transition to chlorine free pulp bleaching technologies: lessons for transition policies. **Journal of Cleaner Production**, v. 16S1, p. S133-S147, 2008.

RUSSO, Renato. **Tempo Perdido.** Disponível em: < <https://www.lettras.mus.br/legiao-urbana/22489/>> Acesso em: 23 jun. 2019.

RUDENIUS, O. **Ozone Bleaching of Softwood Sulfito Pulp at Stora Enso Nymölla**, p. 1–7, 2014. Disponível em: <www.chemeng.lth.se/exjobb/E711> Acesso em: 4 jun. 2019

SANDSTRÖM, O. et al. Återhämtning och kvarvarande miljöeffekter i skogsindustrins recipienter. **IVL, Swedish Environmental Institute**, 2016. Disponível em: <<http://www.ivl.se/download/18.6a63a18158efefeb91c7/1481879056752/B2272.pdf>> Acesso em: 14 out. 2018.

SOUZA, F. B. **Remoção de Compostos Fenólicos de Efluentes Petroquímicos com Tratamentos Sequenciais e Simultâneos de Ozonização e Adsorção.** Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2009.

STEFFENS, F.; GEMGARD, U. ECF, TCF upgrade choices key on world market, environmental forces. **Pulp and Paper**, v. 69, p. 83-92, 1995.

TARKPEA, M. et al. Toxicity of conventional, elemental chlorine-free, and totally chlorine-free kraft-pulp bleaching effluents assessed by shortterm lethal and sublethal bioassays.

Environmental Toxicology and Chemistry, v. 18, n. 11, p. 2487-2496, 1999.

WENNERSTRÖM, M.; DAHL, M., NORDÉN, S.. N. **Ann-Sofi the Second Generation TCF Bleaching with Hc Ozone International Colloquium on Eucalyptus Pulp**. Belo Horizonte, Brazil, 2007.

XYLEM. **Ozone in the Pulp & Paper Industry**. 2012. Disponível em:

<<http://www.rheoserve.com/pdf-stock/ozone-pulp-and-paper-industry.pdf>> Acesso em: 18 abr. 2019.

APÊNDICE A – Questionário completo

Endereço de e-mail:

Aspectos Técnicos

- 1) Qual a capacidade produtiva da empresa, ou seja, quanto de polpa é branqueada? (Exemplo: ton de polpa/dia)
- 2) Qual é a sequência de estágios de branqueamento utilizados? (Exemplo: Oxigênio - Ozônio - Extração Alcalina - Dióxido de Cloro - Peróxido de Hidrogênio)
- 3) Qual é a taxa de remoção de lignina? Se preferir, pode fornecer a redução de kappa, entre antes e depois do branqueamento [%]
- 4) Qual é o ganho de alvura da polpa após o processo de branqueamento? [% ISO]
- 5) Qual é a queda de viscosidade da polpa? (Exemplo: dm³/kg)
- 6) Qual o tempo total de branqueamento?

Aspectos Ambientais

- 1) Qual o volume de efluente é gerado na etapa de branqueamento?
- 2) Quais análises ambientais do efluente bruto são realizadas? Ex.: Fator toxicidade, AOX, DQO, DBO... tem informações sobre elas?
- 3) Vocês fazem alguma análise sobre a cor do efluente bruto? Tem informações sobre ela?
- 4) Existe alguma possibilidade de reúso deste efluente?

Aspectos Econômicos

- 1) Qual é o consumo dos reagentes químicos utilizados no branqueamento? E de volume de água por quantidade branqueada?
- 2) Qual é o consumo de energia elétrica para o processo de branqueamento?
- 3) Poderia informar uma estimativa aproximada do valor de investimento inicial do processo de branqueamento? Em que ano?

APÊNDICE B – Questionário resumido

Endereço de e-mail:

- 1) Qual a capacidade produtiva da empresa, ou seja, quanto de polpa é branqueada?
(Exemplo: ton de polpa/dia)
- 2) Qual é a sequência de estágios de branqueamento utilizados e tempo total do processo?
(Exemplo: Oxigênio - Dióxido de Cloro - Extração Alcalina - Peróxido de Hidrogênio - Dióxido de Cloro)
- 3) Qual é o ganho de alvura da polpa após o processo de branqueamento? [% ISO]
- 4) Qual o volume de efluente bruto gerado na etapa de branqueamento? Você tem informação sobre a cor?
- 5) Qual é o consumo dos reagentes químicos utilizados no branqueamento? E de volume de água por quantidade branqueada?