

MANOEL RIBEIRO DANTAS

**PROSPECÇÃO DAS TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE FIBRAS
SECUNDÁRIAS BRANQUEADAS DE CELULOSE POR PROCESSAMENTO DE
PAPEL RECUPERADO DE PÓS-CONSUMO.**

**SÃO CAETANO DO SUL
2012**

MANOEL RIBEIRO DANTAS

**PROSPECÇÃO DAS TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE FIBRA
SECUNDÁRIA BRANQUEADA DE CELULOSE POR PROCESSAMENTO DE
PAPEL RECUPERADO DE PÓS-CONSUMO**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Análise e Otimização de Processos Industriais

Orientador: Prof. Dr. Leo Kunigk

**SÃO CAETANO DO SUL
2012**

Dantas, Manoel Ribeiro.

Prospecção das tecnologias para produção de fibra secundária branqueada de celulose, por processamento de papel recuperado de pós-consumo / Manoel Ribeiro Dantas. – São Caetano do Sul, SP: Escola de Engenharia Mauá, 2012.

142p.

Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Leo Kunigk.

1. Branqueamento de fibra secundária de celulose. 2. Tecnologias de destintamento. 3. Reciclagem de papel.

MANOEL RIBEIRO DANTAS

**PROSPECÇÃO DAS TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE FIBRA
SECUNDÁRIA BRANQUEADA DE CELULOSE POR PROCESSAMENTO DE
PAPEL RECUPERADO DE PÓS-CONSUMO.**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Análise e Otimização de Processos Industriais

Orientador: Prof. Dr. Leo Kunigk.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Leo Kunigk - Orientador

Prof. Dr. Gustavo Ferreira Leonhardt - EEM

Profa. Dra. Sílvia Bugajer - USP

Dedico este trabalho em memória dos meus pais, pelo incentivo e apoio que me dedicaram durante suas vidas e pelos valores de lealdade e persistência que me ensinaram. Dedico, também, aos meus filhos Daniele e Paulo, pela alegria de tê-los.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela concessão da vida.

Ao meu orientador, Professor Doutor Leo Kunigk, pela sua orientação e paciência durante esta jornada.

À professora Doutora Eliana Paula Ribeiro, pela compreensão e ajuda nos momentos que necessitei e, em especial à Margareth, pela presteza com que sempre me atendeu no fornecimento de informações.

Agradeço também aos senhores Mohseen Hatia (Metso Paper) e Goda Rangamannar (Rohm Haas Company) pela cortesia na sessão de parte das figuras que compõem este trabalho.

À Eva Mari, bibliotecária da Suzano Papel e Celulose, pela ajuda na obtenção e organização da literatura técnica que tornaram possível a realização desse trabalho.

À Mônica Regina Melo, secretária da Suzano Papel e Celulose, pela ajuda na formatação do trabalho.

À Suzano Papel e Celulose, pela ajuda financeira que muito contribuiu para que este sonho se tornasse realidade.

Muito obrigado a todos.

RESUMO

O presente trabalho refere-se à prospecção das tecnologias usadas no processamento de fibras secundárias de celulose a partir de papel recuperado, com enfoque na produção de fibras secundárias branqueadas para uso na fabricação de papel para imprimir e escrever. Descreve as principais etapas do processo de produção e as alternativas de boas práticas para tratamento e disposição dos resíduos gerados, visando redução dos impactos ambientais decorrentes dessa atividade. Prospecta também, o perfil histórico e as previsões para o futuro do uso de fibras secundárias de celulose na fabricação de papel no Brasil e no mundo, especialmente das branqueadas, como fonte alternativa de material fibroso para a fabricação de papel gráfico e como meio de contribuição para a redução do lixo urbano. Descreve ainda, o panorama da reciclagem de papel no Brasil, verifica, através de pesquisa local, a capacidade de geração e fornecimento de papel recuperado para a produção de fibras secundárias branqueadas no Brasil, no Estado de São Paulo e, especialmente, na região da Grande São Paulo. Finalmente, avalia a eficiência de alguns agentes químicos, isentos de cloro, no branqueamento de uma determinada composição de aparas de papel recuperado na cidade de São Paulo e o crescimento da coleta e da reciclagem de papel usado no Brasil, com base nas tendências atuais de preços, dos programas de coleta seletiva e na preocupação das empresas e da sociedade para redução da poluição ambiental e preservação dos recursos naturais.

Palavras-chave: Branqueamento de fibra secundária de celulose. Tecnologias de destintamento. Reciclagem de papel.

ABSTRACT

This work refers to collection of the Technologies used to produce secondary bleached fibers from recovered paper, focused on deinking process to be used in printing and writing paper manufacture. It describes the main steps of the production process and the alternatives of goods practices on the treatment and rejects disposal in order to minimize the environmental impacts. It prospects also the historical profile of the use of cellulose secondary fiber in Brazil and in the world today and in the future, specially bleached secondary fibers, as an alternative source of fibrous material to graphic paper production and as a way to reduce urban waste. It describes also the market profile of paper recycling in Brazil and verifies, by local search, the capacity of recovered paper supply in São Paulo State, mainly in São Paulo city. Finally, it evaluates the efficiency of some chlorine free products chemicals in the bleaching process of waste paper obtained in the São Paulo region, and the growing of paper recycling in the Brazil according to actual trends.

Key-words: Bleaching secondary fiber. Deinking technology. Paper recycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo mundial de fibras celulósicas na fabricação de papel	22
Figura 2. Taxas de recuperação de papel dos principais países recicladores (base 2009).	23
Figura 3. Evolução do consumo brasileiro de aparas de papel por categoria no período 1995 – 2007	25
Figura 4. Distribuição do consumo de aparas nos estados brasileiros	26
Figura 5. Evolução da produção mundial de polpa destintada no período de 1975 – 2008 e produção estimada no período de 2009-2015	28
Figura 6. Layout simplificado da produção de fibra secundária e sistemas periféricos	32
Figura 7. Eficiência dos processos de remoção de contaminantes.....	33
Figura 8: Conceito de fábrica de destintamento para papel de imprimir e escrever com os sistemas periféricos (adaptado pelo autor).	36
Figura 9. Terminologia do processo de desaguamento	44
Figura 10. Estrutura química de produtos coloridos extrativos da madeira	53
Figura 11. Estruturas químicas de corantes e pigmentos usados em papel	53
Figura 12. Reações que ocorrem durante o branqueamento com peróxido	56
Figura 13. Efeito da relação H_2O_2 : NaOH na alvura	57
Figura 14. Efeito da dosagem de H_2O_2 sobre a alvura com dosagem de NaOH ajustada	58
Figura 15. Estrutura de complexos de um grupo simples e múltiplo de agente quelante	59
Figura 16. Efeito do silicato de sódio sobre a alvura no processo de branqueamento.	61
Figura 17. Efeito do silicato de sódio sobre o rendimento da flotação e na alvura	62
Figura 18. Relação de decomposição do H_2O_2 por diferentes concentrações de catalase	63
Figura 19. Efeito da temperatura sobre a atividade das catalases.	64
Figura 20. Efeito da consistência sobre a alvura no branqueamento.....	65
Figura 21. Torre de branqueamento com sistema de dosagem de H_2O_2	69
Figura 22. Efeito do tempo de reação e da temperatura no ganho de alvura	72
Figura 23. Efeito da dosagem de hidrossulfito e da temperatura no ganho de alvura	72
Figura 24. Efeito do pH e da temperatura no ganho de alvura	73
Figura 25. Efeito do pH e da concentração de hidrossulfito na alvura	73
Figura 26. Efeito da temperatura e tempo de reação no branqueamento com FAS.	76
Figura 27. Sequência típica do branqueamento redutivo com FAS	79
Figura 28. Aplicação típica de FAS no branqueamento no estágio de dispersão.....	79
Figura 29. Sequência típica do processo de branqueamento com DBI	80
Figura 30. Sequência típica de branqueamento com hipoclorito de sódio.	82

Figura 31. Efeito da dosagem de dióxido de cloro (ClO_2) sobre a alvura de polpa secundária com alvura inicial de 52%.	83
Figura 32. Efeito do pH no branqueamento de polpa secundária com dióxido de cloro.	84
Figura 33. Esquema das reações no branqueamento com oxigênio.	86
Figura 34. Sistema para o processo de branqueamento com oxigênio.....	88
Figura 35. Influência da presença crescente de fibra não branqueada no branqueamento com oxigênio.	89
Figura 36. Reações no branqueamento com ozônio	91
Figura 37: Esquematisação do estágio de ozônio.....	92
Figura 38. Evolução da alvura em função do conteúdo de fibra de pasta mecânica.	93
Figura 39: Resíduos sólidos gerados no processamento de papel recuperado.	96
Figura 40. Esquema simplificado do manejo de rejeitos numa planta de reciclagem de papel integrada.	99
Figura 41. Composição de lodos do destintamento de produção de papéis gráficos contendo pasta mecânica, expressa na base seca.	100
Figura 42. Composição de lodos no destintamento de papel higiênico sem pasta mecânica, expressa na base seca.....	101
Figura 43. Esquema simplificado da degradação biológica durante a compostagem.	104
Figura 44. Composição fibrosa da mistura utilizada no branqueamento.	107
Figura 45. Branqueamento em estágio único: (A) H_2O_2 ; (B) DBI; (C) FAS.	120
Figura 46. Ganho de alvura com e sem filtro UV nos branqueamentos individuais.....	121
Figura 47. Estágios combinados: (A) sequência H_2O_2 (2%) / DBI; (B) sequência H_2O_2 (2%) / FAS; (C) sequência FAS / H_2O_2 (2%)......	125
Figura 48. Diferença no ganho de alvura com e sem filtro UV nos branqueamentos conjugados.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Novas fábricas de destintamento: 2005-2007	29
Tabela 2. Consumo estimado de apara de papel branco no Brasil em 2007.	30
Tabela 3. Densidade e tamanho dos principais contaminantes nas aparas de papel.	32
Tabela 4. Demanda específica de energia em função da consistência de operação.	34
Tabela 5. Características para diferentes processos de destintamento.	35
Tabela 6. Características de processo para o uso de papel misto de escritório.	37
Tabela 7. Eficiência de cada etapa do processo para papel misto de escritório.	37
Tabela 8. Características do processo de branqueamento com oxigênio.	89
Tabela 9. Quantidade de rejeitos sólidos gerados por diferentes tipos de papel.	98
Tabela 10. Tipo e quantidade de material rejeitado em cada etapa do processo.	98
Tabela 11. Características químicas de lodos de destintamento (resultados expressos na base seca).	102
Tabela 12. Composição final da mistura usada nos ensaios de branqueamento.	108
Tabela 13. Reagentes químicos utilizados nos experimentos de branqueamento.	108
Tabela 14. Resumo das normas utilizadas neste trabalho.	109
Tabela 15. Série de branqueamentos individuais.	111
Tabela 16. Série de branqueamentos conjugados.	112
Tabela 17. Demanda estimada do consumo de apara de papel para destintamento dos principais estados consumidores no Brasil em 2007.	113
Tabela 18. Geração estimada de aparas para destintamento na Grande São Paulo.	114
Tabela 19. Caracterização das aparas de papel tal como recebidas do mercado.	115
Tabela 20. Composição da apara de papel misto.	116
Tabela 21. Caracterização das polpas passadas em peneira de furo de 7 mm.	116
Tabela 22. Caracterização das polpas depuradas em peneira de fenda de 0,15mm.	117
Tabela 23. Características ópticas obtidas nos branqueamentos individuais.	117
Tabela 24. Ganhos de alvura da série dos branqueamentos individuais.	118
Tabela 25. Custos dos branqueamentos individuais.	118
Tabela 26. Características ópticas obtidas nos branqueamentos conjugados.	122
Tabela 27. Ganho de alvura obtido nos branqueamentos conjugados.	123
Tabela 28. Custo da série dos branqueamentos conjugados.	123
Tabela 29. Índices de recuperação e reciclagem de papel no Brasil, Estados Unidos e Europa no período 1997-2007.	130

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

<	Inferior a
>	Superior a
μg	Micrograma
ANAP	Associação Nacional dos Aparistas de Papel
AOX	Compostos organohalogenados com halogênio removível
Bé	Grau baumé
BIRD	Banco Internacional para Reconstrução e Desenvolvimento
BRACELPA	Associação Brasileira da Indústria de Papel e Celulose
CDCE	Comissão Das Comunidades Europeias
CEMPRE	Compromisso Empresarial Para Reciclagem
CEPI	Confederation of European Paper Industries
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CMA	Concentração máxima admissível
C/N	Relação Carbono Nitrogênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTMP	Polpa quimtermomecânica
ACFUV	Alvura com filtro ultravioleta
DAF	Dissolved air flotation
DBI	Direct borohydride injection
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DIP	Deinked pulp
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DTMPA	Ácido Di-etileno Tri-amino Penta-metileno Fosfônico
DTPA	Ácido Di-amino Tri-etileno Pentacético
EDDS	Etilena-Di-amina-Di-Succínico
EDTA	Ácido Etileno Di-amino Tetracético
EO	Etilene oxide
ERPA	European Recovery Paper Association
g	Grama
g.cm ⁻³	Grama por centímetro cúbico
g.m ⁻²	Grama por metro quadrado
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDS	Imino-di-succínico
ISO	International Organization for Standardization
I-TE	Equivalente Internacional de Toxidade
kg.t ⁻¹	Quilograma por tonelada
kt.a ⁻¹	Quilo tonelada por ano
kWh.t ⁻¹	Quilowatt hora por tonelada
L/min	Litro por minuto
LC	Low consistency
LCH	Low consistency hydrocyclones
LCP	Low consistency pulper
LD	Low density
LIMPURB	Departamento de Limpeza Pública da Prefeitura Municipal de São Paulo
LWC	Low weight coating
L.min ⁻¹	Metro por minuto
m.s ⁻¹	Metro por segundo
m ² .100t.d ⁻¹	Metro quadrado por 100 toneladas por dia
MC	Medium consistency
MCH	Medium concistency hydrocyclone
MCP	Medium consistency pulper
min	Minuto
Mín	Mínimo
MJ	Megajoule
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mm ²	Milímetro ao quadrado
MOW	Mixed Office waste
Mt	Megatonelada
mV	Milivolt
nd	Não disponível
NCR	No carbono required
ng	Nanograma
NQA	Norma de Qualidade Ambiental
°C	Grau Celsius
OCC	Old corrugated container
OMG	Old magazine

ONP	Old news paper
°SR	Shopper Riegler
P	Peróxido de Hidrogênio
PCB	Bifenil-policlorado
PCDD	Di-benzeno-p-Dioxin-Policlorado
PCDF	Dibenzeno-furano-policlorado
pH	Medida da concentração hidrogeniônica
PHAS	Alfa-Poli-Hidroxiacrilato de Sódio
PIAC	Paper Indusry Association Council
PPI	Pulp and Paper International
ppm	Parte por milhão
R ₄₅₇	Refletância no comprimento de onda de 457 nanômetros
RU	Resistência úmida
ASFUV	Alvura sem filtro ultravioleta
SS	Sólido suspenso
t.a ⁻¹	Tonelada por ano
t.d ⁻¹	Tonelada por dia
t.t ⁻¹	Tonelada por tonelada
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TOC	Total organic carbon
V	Volume

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS	12
SUMÁRIO.....	15
1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 HISTÓRICO DA RECICLAGEM DO PAPEL.....	21
3.1.1 Reciclagem de papel no mundo	22
3.1.2 Reciclagem de papel no Brasil	24
3.2 PROCESSO DE DESTINTAMENTO DO PAPEL.....	27
3.2.1 Histórico	27
3.2.2 Produção de polpa destintada no mundo.....	27
3.2.3 Produção de polpa destintada no Brasil	28
3.2.4 Disponibilidade de papel recuperado para destintamento no Brasil	30
3.3 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE FIBRAS SECUNDÁRIAS BRANQUEADAS	31
3.4 DESAGREGAÇÃO	38
3.5 PRODUTOS QUÍMICOS USADOS NA DESAGREGAÇÃO DO PAPEL.....	39
3.6 DEPURAÇÃO.....	40
3.7 FLOTAÇÃO.....	42
3.8 DESAGUAMENTO.....	43
3.9 LAVAGEM	44
3.10 DISPERSÃO E TRITURAÇÃO	45
3.11 DESTINTAMENTO COM O USO DE ENZIMAS	46
3.12 BRANQUEAMENTO DE FIBRAS SECUNDÁRIAS	48
3.12.1 Polpas secundárias contendo pasta mecânica e papéis coloridos	50
3.12.2 Branqueamento de polpas secundárias livres de pasta mecânica.....	50
3.12.3 Aspectos especiais do branqueamento de polpas secundárias destintadas	51
3.12.4 Principais processos de branqueamento de polpas secundárias	54
3.12.5 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	55

3.12.6	Branqueamento com hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).....	69
3.12.7	Branqueamento com ácido sulfínico formamídino (FAS) [$\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$] ...	74
3.12.8	Branqueamento com processo DBI ($\text{NaBH}_4 + 8 \text{NaHSO}_3$)	79
3.12.9	Branqueamento com hipoclorito de sódio (NaClO).....	81
3.12.10	Branqueamento com dióxido de cloro (ClO_2).....	82
3.12.11	Branqueamento com oxigênio (O_2).....	84
3.12.12	Branqueamento com ozônio (O_3).....	90
3.12.13	Processos alternativos de branqueamento	94
3.13	TRATAMENTO DE REJEITOS	95
3.13.1	Rejeitos da reciclagem de papel	96
3.13.2	Rejeitos do processo de destintamento.....	99
3.13.3	Métodos para descarte dos rejeitos.....	103
3.13.3.1	Compostagem.....	104
3.13.3.2	Disposição em aterro	104
3.14	TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA	106
4	MATERIAIS E MÉTODOS	107
4.1	MATERIAIS	107
4.1.1	Papéis recuperados de pós-consumo	107
4.1.2	Produtos químicos	108
4.2	MÉTODOS.....	109
4.3	PROCEDIMENTO NO PREPARO DAS AMOSTRAS DE POLPAS INDIVIDUAIS	110
4.4	PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DAS IMPUREZAS	110
4.5	PROCEDIMENTOS PARA OS ENSAIOS DE BRANQUEAMENTO	111
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
5.1	Pesquisa da demanda e da geração de aparas de papel no Brasil para destintamento	113
5.2	Caracterização das aparas utilizadas no trabalho	114
5.3	Ensaio de branqueamento em estágio único	117
5.4	Ensaio de branqueamento em estágio duplo	122
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	127
7	CONCLUSÕES	132
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

1 INTRODUÇÃO

A reciclagem de resíduos sólidos tornou-se hoje um dos temas centrais de discussão quando o assunto é preservação dos recursos naturais e do meio ambiente. Com o aumento da população mundial, notadamente no último século, quando a população da Terra passou de 1,6 bilhão de habitantes no ano de 1900 para cerca de 6 bilhões de pessoas no final do ano 2000, o ritmo da produção industrial e agrícola cresceu na mesma proporção para atender a demanda de bens de consumo e alimentação dessa população (BROWN and FLAVIN, 1999). Como consequência desse crescimento acelerado e desorganizado, a produção de lixo industrial e urbano cresceu fortemente, causando mudanças significativas nas condições ambientais do planeta e redução dos recursos naturais não renováveis.

A partir da década de 1980, começaram a surgir os movimentos das organizações não governamentais (ONGs) chamando a atenção dos governos para o problema da poluição ambiental e comprometimento das fontes geradoras de recursos naturais não renováveis. Governos de várias partes do mundo industrializado começaram a adotar medidas legais visando aumentar o controle sobre as emissões das indústrias como forma de preservação das condições ambientais e exploração mais racional dos recursos naturais. Com as legislações ambientais cada vez mais restritivas, o manejo de resíduos vem se tornando uma preocupação muito importante dentro das indústrias e também nos administradores municipais das grandes cidades do mundo com relação ao gerenciamento do lixo.

Atualmente, órgãos de controle ambiental dos governos estão se tornando mais rígidos na concessão de licenças para operação de uma nova planta industrial bem como no controle das emissões das indústrias já existentes. Por exemplo, em alguns países da Europa, especialmente os que fazem parte da União Europeia, a disposição de resíduos sólidos em aterro está se tornando quase proibitiva. Para algumas legislações, o lixo industrial para ser disposto no aterro deverá conter no máximo 5% de material orgânico (Áustria e Holanda já adotam este critério desde 01.01.2004 e Alemanha desde 01.06.2005) (RONGA and BRAUER, 2004). A reciclagem de resíduos sólidos na Europa tem se tornado um assunto tão sério na visão dos legisladores que grandes indústrias que utilizam exclusivamente matéria prima reciclada estão recebendo classificação de usina de reciclagem de lixo, merecendo receber incentivos financeiros e redução de impostos (PRICE, 2004).

No Brasil, onde ainda não há regulamentação quanto ao teor de material orgânico nos resíduos industriais que são depositados em aterros, esta situação é muito grave, principalmente com relação ao lixo urbano. No ano de 2002, apenas 2% do lixo no país era coletado seletivamente, 6% das residências eram atendidas por coleta seletiva e 91,8% dos municípios não tinham programa de coleta seletiva (IBGE, 2002). Estima-se que menos de 5% do lixo no Brasil é reciclado. Para que este número aumente, é preciso que haja incentivo à coleta seletiva, separando os materiais recicláveis do lixo não reciclável. Entre os materiais recicláveis, o papel tem uma função importante na redução do lixo urbano. Segundo a LIMPURB, a cidade de São Paulo, gerou em 2008, aproximadamente 15 mil toneladas de lixo por dia, composto por 60% de material orgânico e 40% de material reciclável. Do material reciclável 50% é papel (ou 20% do lixo total), 28% plástico, 15% vidro e 7% metal (LIMPURB, 2008).

Com exceção dos papéis usados em livros e arquivados em livrarias e bibliotecas, os produtos de papel e cartão, tais como papéis impressos e embalagens de papel, possuem um curto ciclo de vida. Depois do uso, eles se tornam lixo ou material secundário dentro de um período curto de tempo que varia, em média, de quatro a seis meses. Se estes produtos não forem coletados e usados na fabricação de novos papéis, eles irão parar nos esgotos, córregos, lixões ou aterros sanitários tomando lugar de outros lixos não recicláveis e desperdiçando dinheiro e recursos, como água e energia elétrica para produção de matéria prima virgem que poderia ser substituída.

A reciclagem de papel ajuda a reduzir o volume de lixo urbano, economiza cerca de 60% da energia e 75% da água necessárias para a produção de fibras virgens a partir da madeira e ainda gera empregos para as pessoas menos qualificadas. Atualmente, mais de 50% de todo o volume de fibras de celulose usadas para fabricar papel no mundo são provenientes da reciclagem (CEPI, 2011). No Brasil, 46% do papel consumido é recuperado para reuso. Segundo dados da Confederação Europeia das Indústrias de Papel (CEPI), em 2005 foram recuperados 184 Mt de papel no mundo, que substituíram fibra virgem. São bilhões de dólares que poderiam ter ido parar nos aterros ou na atmosfera como gases de incineradores (PÖYRY, 2004; ERPA, 2004; CEPI, 2003, 2005, 2006).

A indústria de papel é quase que o usuário exclusivo de papel recuperado como fonte de fibra secundária. Menos de 1% do papel recuperado no mundo é usado em outras aplicações como na fabricação de telhas, na fabricação de proteção para embalar utensílios diversos em substituição ao isopor e na produção de energia (GULLICHSEN, 2000).

A reciclagem de papel não é um processo novo, porém, começou a ganhar importância a partir da década de 1950 quando as fibras recicladas começaram a ter maior uso na fabricação de muitos tipos de papel e cartão substituindo fibra virgem, mas ainda limitadas a produtos de menor qualidade, devido à presença de contaminantes. A partir de 1970, com o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos processos de reciclagem de papel, as fibras recicladas passaram a ter uso também na fabricação de papéis sanitários e papéis gráficos. Depois dos anos 90, a reciclagem do papel teve o seu crescimento acelerado. Passou de menos de um terço do consumo total de fibras em 1980 para mais dos 50% a partir de 2006 (CEPI, 2007).

As tecnologias da reciclagem de papel também evoluíram rapidamente neste período, proporcionando o uso das fibras recicladas na fabricação de quase todos os tipos de papéis em substituição à fibra virgem, especialmente nos países com escassez de áreas para plantação de florestas para produção de celulose, como em alguns países da Europa, Japão e Coreia, que atualmente possuem as maiores taxas de reciclagem de papel no mundo.

No Brasil, a reciclagem de papel também passou por fases similares, iniciando com a fabricação do papel no país por volta de 1810, porém, ganhando maior importância a partir de 1950. Com o desenvolvimento da produção de celulose de eucalipto no país, o uso de papel recuperado ficou quase que relegado às pequenas fábricas de papel, que o utilizavam como matéria prima principal durante as décadas de 70 e 80. A partir da década de 90, motivado pelo cenário mundial da reciclagem de papel, cresce novamente o interesse do país no assunto. O papel reciclado para imprimir e escrever desenvolvido a partir de 2000 teve boa aceitação pelos consumidores corporativos e pelo consumidor comum. Graças aos apelos sociais e ambientais, a reciclagem do papel no Brasil ganha novo perfil (BRACELPA, 2007).

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como principais objetivos:

Avaliar economicamente e tecnicamente o uso dos principais agentes químicos de branqueamento, isentos de cloro, para fibras secundárias provenientes de celulose branqueada originalmente, com no máximo, 10% de pasta mecânica ou fibras não branqueadas: Peróxido de Hidrogênio (P); Hidrossulfito de Sódio in situ (DBI) e o Ácido Sulfínico Formamidino (FAS), com amostras de papéis recuperados fornecidas na região Metropolitana de São Paulo;

Verificar o potencial presente e futuro da geração de papel recuperado para reciclagem, em especial para produção de fibras secundárias branqueadas no Brasil, no Estado de São Paulo e mais especificamente na região da Grande São Paulo.

Prospectar informações tecnológicas do processo de reciclagem de papel, em especial do processo de produção de fibras secundárias branqueadas, como uma contribuição para a melhoria dos processos produtivos e das condições ambientais das empresas brasileiras recicladoras de papel;

Apresentar uma visão panorâmica da reciclagem de papel no Brasil e no Mundo e, ao mesmo tempo, entender a sua importância como fonte de matéria-prima secundária na fabricação de papel, como meio de redução do lixo urbano, e como fonte geradora de ganhos econômicos, sociais e ambientais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO DA RECICLAGEM DO PAPEL

Durante muito tempo, o papel foi produzido manualmente a partir das fibras retiradas das cascas de árvores e também de fibras recuperadas de trapos têxteis de linho e algodão. Com a industrialização da produção do papel, ocorrida por volta de 1799, os trapos têxteis e o papel usado continuaram como fontes principais de insumos fibrosos, porém, a demanda cresceu de forma intensa, de maneira que essas fontes de fibras não atendiam mais o ritmo da produção de papel e novas alternativas teriam que ser encontradas. Com a invenção da pasta mecânica em 1843 e da polpa química na segunda metade do século XIX, a reciclagem de papel perdeu importância. Somente a partir da metade do século XX, voltou a crescer o interesse no uso de fibras recicladas, especialmente na produção de papel para embalagem e cartão, devido à presença de muitos tipos de contaminantes que inferiam uma baixa qualidade aos produtos destinados a outros usos.

A partir de 1970, com o desenvolvimento de novos equipamentos e aperfeiçoamento dos processos de reciclagem de papel, as fibras recicladas passaram a ter uso também na fabricação de papéis mais nobres, como papel sanitário e papéis gráficos. Depois dos anos 90, a reciclagem de papel teve crescimento rápido. Na década de 80 era apenas 30% do consumo total de fibras. Em 1995 este número sobe para 45%, alcançando os 50% em 2005/2006 (CEPI, 2007). As tecnologias empregadas na reciclagem de papel também evoluíram rapidamente neste período, proporcionando o uso das fibras recicladas na fabricação de quase todos os tipos de papéis em substituição à fibra virgem, especialmente nos países com escassez de áreas para plantação de florestas para produção de fibra virgem, como em alguns países da Europa, Japão e Coreia, que atualmente possuem as maiores taxas de reciclagem de papel no mundo.

A utilização de fibras secundárias na fabricação de novos papéis varia de 5% a 100%, dependendo do tipo de produto e também da região geográfica do mundo. Por exemplo, nos Estados Unidos, todo papel fornecido ao governo tem que ter pelo menos 10% de fibras recicladas em sua composição. Lá o papel é considerado reciclado quando atinge um mínimo de uso de 30% de fibras secundárias de pós-consumo. Na Europa, usam-se fibras secundárias em quase todos os tipos de papel e cartão em proporções variadas, com exceção do papel

moeda e papel para cigarros. Nesta região o papel é considerado reciclado quando é produzido com 100% de fibras secundárias. No Japão e Coréia as fibras recicladas também são usadas em grande proporção da composição do papel, substituindo fibra virgem, bem como na China.

3.1.1 Reciclagem de papel no mundo

Nos anos 70 teve início o crescimento no uso de fibras recicladas na produção de papéis gráficos e sanitários. A partir de então, o uso de fibras recicladas vem tendo crescimento anual superior ao consumo de fibras virgens. No período de 1985-1995, enquanto a polpa química e a polpa mecânica cresceram à taxa de 2% e 0,5% ao ano, respectivamente, o uso de fibras recicladas cresceu à taxa de 6% (GULLICHSEN, 2000). Taxas semelhantes foram registradas também na década de 1995-2010 e o mesmo ritmo de crescimento é esperado também para o período de 2011-2015. O consumo de fibras virgens foi superado a partir de 2006, quando o consumo de papel recuperado ultrapassou as 193 Mt, contra 191 Mt das fibras virgens. Em 2010, o uso de papel recuperado no mundo alcançou 54,5% do total de fibras usadas na fabricação de papel (PÖYRY, 2005; PIAC, 2006; CEPI, 2007, 2011), como mostra a Figura 1.

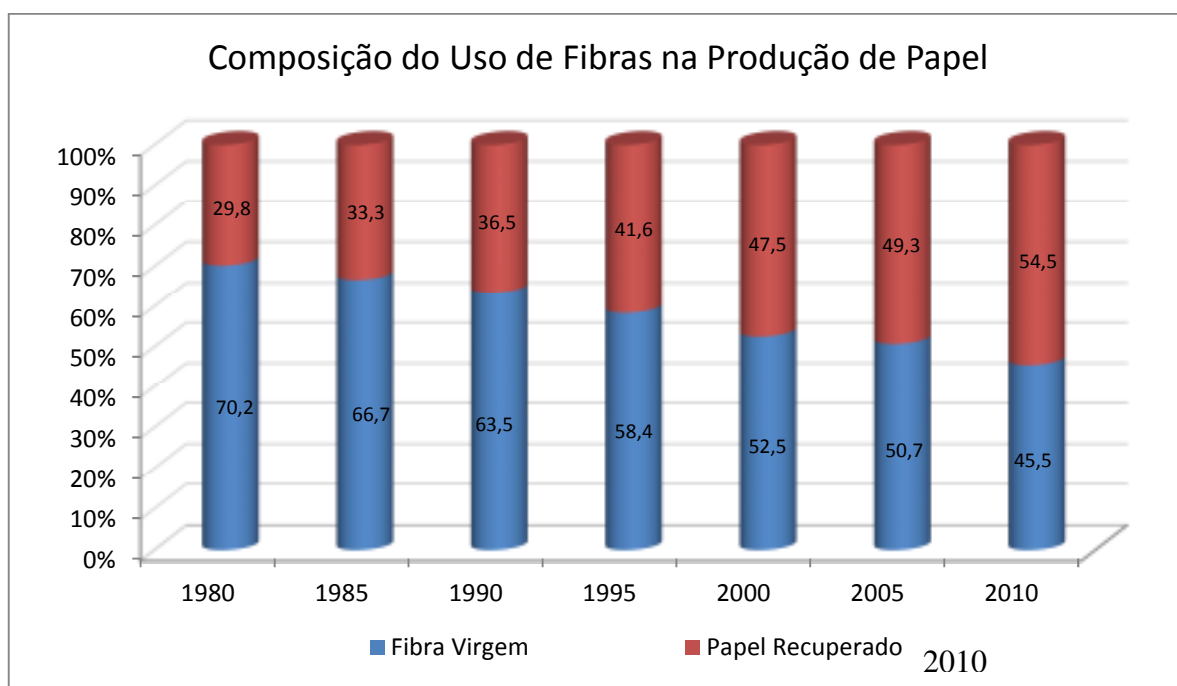


Figura 1. Consumo mundial de fibras celulósicas na fabricação de papel.

Em 1985 o consumo de fibras recicladas no mundo era da ordem de 60 Mt (31,5%), contra 130 Mt de fibras virgens. Em 1995 alcançou 125 Mt (45%) e em 2005 atingiu 50% de todas as fibras consumidas na fabricação de papel com um total de 184 Mt, para uma produção total de papel de 367 Mt (ERPA, 2004; CEPI, 2003, 2005, 2006).

Desde 2003, o mapa de utilização de papel recuperado no mundo mostra a Ásia como a maior região consumidora, com 69,3 Mt, seguida da Europa com 48,1 Mt, Estados Unidos com 37,5Mt, América Latina com 9,2 Mt e Oceania e África com 3,7 Mt. No balanço comercial global de aparas de papel, a Ásia também foi a região que mais importou, com saldo negativo de 14,3 Mt, seguida da América Latina com saldo negativo de 1,7 Mt. A América do Norte foi a região que mais exportou em 2003, com saldo positivo de 10,6 Mt, seguida da Europa com 2,8 Mt.

A Ásia também apresenta o país com a maior taxa de recuperação de papel usado, a Coreia, com 91,6 %, seguida pela Alemanha, com 84,8 % e Japão, com 79,3 %. Reino Unido e Espanha integram o grupo de países que apresentam taxas de recuperação de papel acima dos 70 %, conforme mostra a Figura 2, base 2009. O Brasil aparece em 10º lugar na classificação geral, e em 1º lugar na América Latina, 46,0 %, na frente dos emergentes China, Rússia e Índia (BRACELPA, 2010/2011).

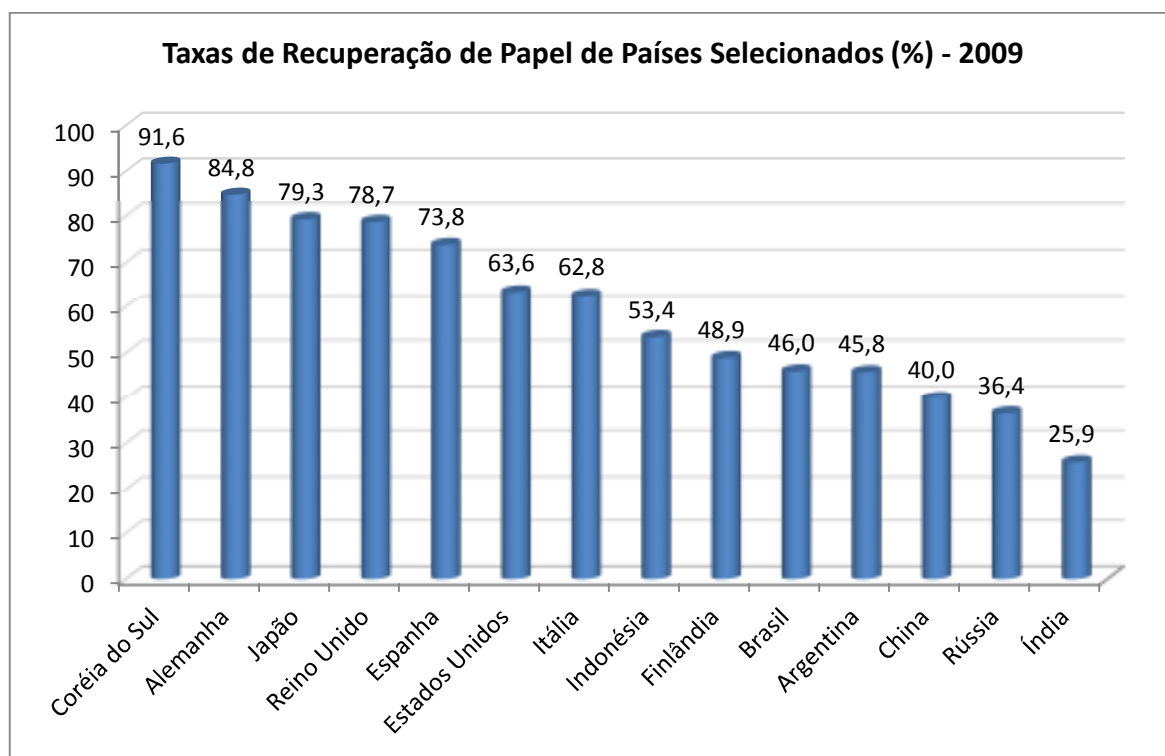


Figura 2. Taxas de recuperação de papel dos principais países recicladores (Ano base 2009).

3.1.2 Reciclagem de papel no Brasil

A reciclagem de papel no Brasil se confunde com a própria história da indústria do papel no país e data do início do século XX. Nas primeiras décadas dessa indústria, o papel era produzido a partir da reciclagem de papéis usados, quando a maior parte do consumo nacional de papel era suprida por importação. O próximo passo foi a importação de fibras virgens de celulose fibra longa e por isso a reciclagem dos papéis usados continuou sendo uma importante fonte de matéria-prima do ponto de vista econômico. Somente a partir dos anos 70 a produção de celulose no Brasil teve a sua expansão e então os fabricantes de papel começaram a utilizar a matéria-prima virgem de origem nacional, em especial a celulose de fibra curta de Eucalipto, de menor custo que a fibra longa importada.

Com a disponibilidade de fibras virgens nacionais de menor custo, o interesse pelo uso de fibras recicladas ficou quase que restrito às fábricas de papel não integradas e na fabricação de embalagem durante as décadas de 70 e 80 (CEMPRE, 2006; BRACELPA, 2007; ANAP, 2007). O interesse pela reciclagem voltou ao cenário no início dos anos 90, quando regiões como Ásia e Europa adotaram a reciclagem como saída para problemas ambientais e preservação dos recursos naturais. No Brasil, as razões foram mais de natureza econômica, com papel social importante, visto que o setor absorve mão de obra menos qualificada e atualmente emprega cerca de 200 mil trabalhadores na cadeia da reciclagem de papel (BRACELPA, 2005, 2006; ANAP, 2007; PPI, 2006).

Atualmente, embora o Brasil esteja entre os dez países do mundo com as maiores taxas de recuperação de papel, o volume recuperado ainda é pequeno em função da falta de incentivos para a coleta seletiva e do nosso consumo per capita de papel estar entre os mais baixos do mundo, apenas $48,5 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{ano}^{-1}$, atrás de países como Chile, com 68,3 e Argentina, com $50,5 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{a}^{-1}$ e muito longe do consumo de países como Estados Unidos, Japão, Alemanha, Canadá, Reino Unido e Finlândia, todos com consumo per capita acima dos $200 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{a}^{-1}$ (BRACELPA, 2010/2011).

Em 2010, o Brasil recuperou 4 Mt das 9,2 Mt de papel consumidas no país (BRACELPA, 2011). No mesmo ano, o índice de recuperação de papel usado no país foi de 43,5%, contra 63,5% nos Estados Unidos e 68,9% na média dos países Europeus. Na região Sudeste do Brasil este índice foi acima dos 60% (BRACELPA, 2011). O índice de recuperação é calculado como % de papel recuperado do total de papel consumido.

Para o índice de utilização, calculado como % de papel recuperado usado sobre a produção total de papel, o resultado brasileiro foi de 40,8%, contra 36,2% dos americanos e 50,7% para os europeus. Outro parâmetro de avaliação é o índice de reciclagem. Este índice é calculado como porcentagem da quantidade do papel recuperado, usado internamente, sobre o consumo total de papel. Em 2010 este índice para o Brasil também foi de 43,5% (igual ao índice de recuperação), 36,8% para os Estados Unidos e 68,7% para a média dos países da EU (CEPI, 2011; BRACELPA, 2010/2011).

A Figura 3 mostra a evolução do consumo brasileiro de papel recuperado, por tipo, no período de 1995-2010. O papelão ondulado lidera como o tipo de papel recuperado mais consumido, com 62%, seguido de aparas brancas com 12,5%, papel Kraft com 7,4%, papel misto com 6,6%, papel jornal e revista com 5,4% e os demais com 6,1%%. Neste período a recuperação de papel cresceu 189%, enquanto o consumo aparente cresceu apenas 74,3%.

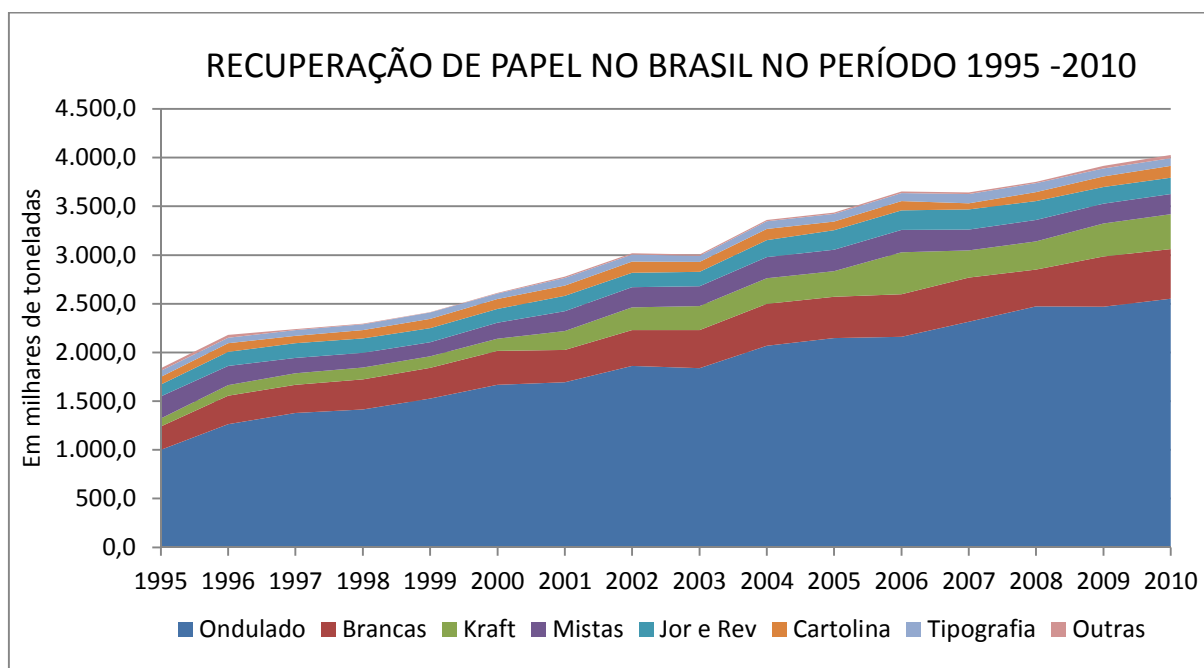


Figura 3. Evolução do consumo brasileiro de aparas de papel, por tipo, no período 1995 – 2010.

O maior consumo de aparas de papel no Brasil se concentra nas regiões Sul e Sudeste onde estão localizadas as principais fábricas recicladoras. Essas regiões concentram também as maiores taxas de recuperação de papel usado com 44% e 64%, respectivamente. Nas demais regiões, o índice cai para 16% (BRACELPA, 2007; ANAP, 2007; CEMPRES, 2007; DIÁRIO OFICIAL DO COMÉRCIO, 31.05.2006; CEMPRES, 2004). A Figura 4 mostra a distribuição do consumo de aparas de papel nos Estados Brasileiros em 2007.

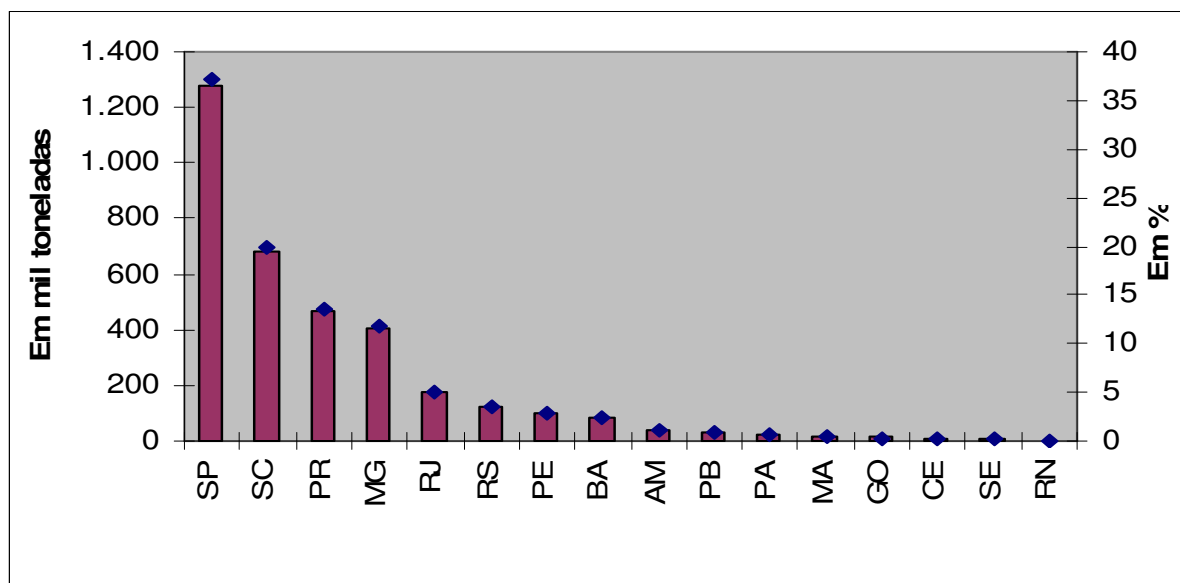


Figura 4. Distribuição do consumo de aparas nos estados brasileiros.

Quanto ao tipo de papel a ser fabricado, ou seja, para onde vão as aparas de papel no Brasil, não há estatística recente disponível. No ano 2000, cerca de 80% dos papéis recuperados foram para as fábricas de embalagem (papelão ondulado e papel cartão), 18% para as fábricas de papel sanitário e 2% para papéis de imprimir e escrever (ANAP, 2007). Em 2007, estima-se que 78,5% foram para as fábricas de papelão e papel cartão para embalagem, 16% para as fábricas de papéis sanitários, 4% para papel de imprimir e escrever e 1,5% para outros fins (PPI, 2006).

Nos Estados Unidos, em 2007, do total de papel recuperado e consumido internamente, 67,5% foram para a produção de embalagem, 11,5% para papéis sanitários, 9,5% para jornal e revista, 4,6% para papéis de imprimir e escrever e 6,9% para outros fins. Do total de papel recuperado, 36,5% foram para exportação, a maior parte para a Ásia (AF&PA, 2008).

Na Europa, também no ano de 2007, do papel recuperado consumido internamente, 61,8% foram para a fabricação de papel cartão e papelão para embalagem, 19% para jornais e revistas, 7,9% para imprimir e escrever e, 6,9% para papel sanitário e 4,4% para outros fins. A Europa exportou 16,5% do total de papel recuperado na região em 2007, sendo também a Ásia o destino principal (CEPI, 2008).

3.2 PROCESSO DE DESTINTAMENTO DO PAPEL

3.2.1 Histórico

Em 1774, antes da fabricação industrial do papel que ocorreu por volta de 1799, nasceu o processo que hoje é conhecido no mundo como “Deinking”, que será tratado neste trabalho como destintamento. O processo foi desenvolvido pelo químico alemão Scheele Claproth, em Göttingen, na Alemanha. O processo era manual e removia tinta de impressão por maceração do papel feito com trapos de linho, principal matéria-prima utilizada no início da fabricação industrial do papel.

A primeira planta de produção de polpa reciclada dentro deste conceito só foi instalada no início da década de 1950, nos Estados Unidos. Na Europa, onde este processo teve o maior desenvolvimento, a primeira unidade industrial só foi montada no final da década, com capacidade para produção de 10 t.d^{-1} de polpa para produção de papel higiênico. Nesta região, no período entre 1975 e 1995, a produção de polpa destintada cresceu 15% ao ano, contra um crescimento de 4,5% para a produção de papel. No ano de 1997, a produção mundial atingiu 25 Mt, correspondente a 20% de todo o papel recuperado no mundo (GULLICHSEN, 2000). Na década de 1995-2005, o crescimento da produção mundial continuou forte, atingindo em 2005 cerca de 36 Mt.

3.2.2 Produção de polpa destintada no mundo

Atualmente, estima-se que 20% do total de fibras recicladas consumidas na fabricação do papel no mundo, aproximadamente 39 Mt, passam pelo processo de destintamento. Os 80% restantes, na sua maioria fibras não branqueadas, são usados na fabricação de papelão ondulado, papel cartão, produtos moldados e outros fins, sem destintamento. Em 2005, a produção de polpa destintada foi liderada pela Europa, com 43,8% do total, a Ásia ficou com 25,8%, a América do Norte com 24,3% e as outras regiões (América do Sul, África e Oceania) ficaram com 6,1%. Naquele ano a produção mundial de polpa destintada foi de 36 Mt (GULLICHSEN, 2000; PÖYRY, 2005; ERPA, 2004; CEPI, 2003, 2005; PIAC, 2006).

A Figura 5 mostra a evolução histórica da produção de polpa destintada no mundo a partir de 1975, com previsões para o período de 2009-2015. As previsões indicam um consumo total de fibras recicladas em 2015 de 240 Mt, das quais 48 Mt (20%) passarão pelo processo de destintamento.

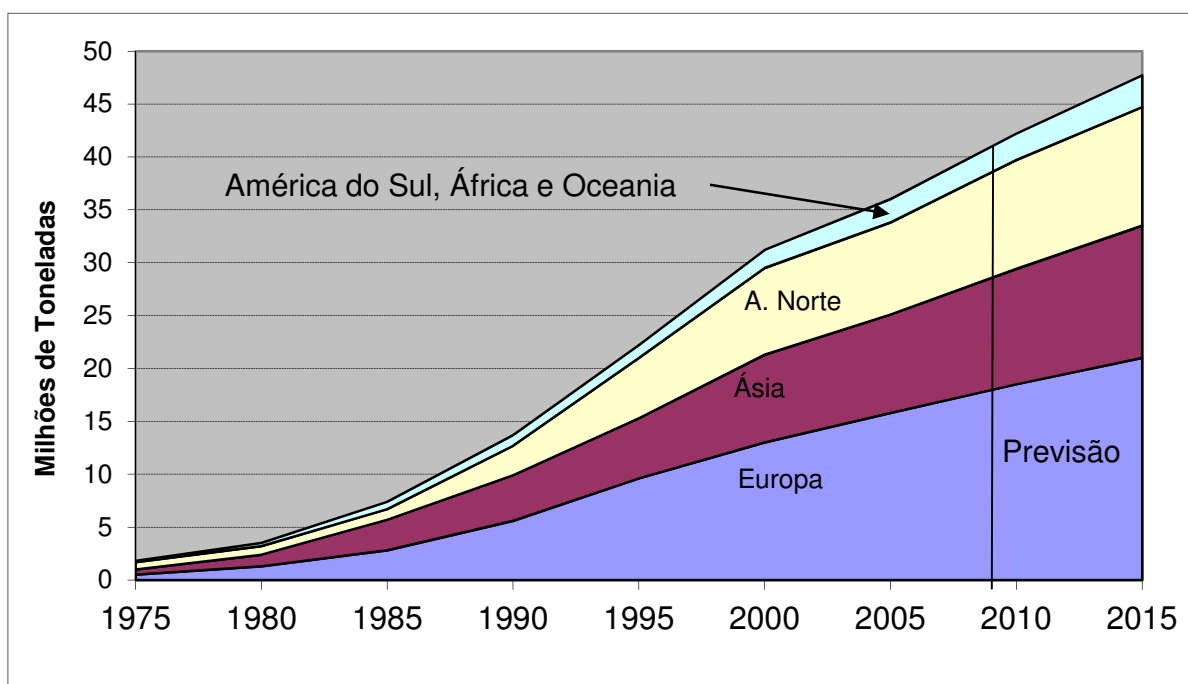


Figura 5. Evolução da produção mundial de polpa destintada no período de 1975 – 2008 e produção estimada no período de 2009-2015.

A partir do segundo semestre de 2005, até meados do ano de 2007, mais de 2,2 Mt de polpa destintada foram acrescentadas em novas plantas no mundo, das quais 2,1 Mt em fábricas instaladas na região asiática (China e Índia), conforme Tabela 1.

3.2.3 Produção de polpa destintada no Brasil

No Brasil não há produção de polpa destintada para mercado como na América do Norte, Europa e Ásia. Aqui, apenas duas empresas possuem plantas com processos completos para produção desse tipo de polpa, que é utilizada na produção própria de papéis sanitários.

Tabela 1. Novas fábricas de destintamento: 2005-2007 (20)

País	Capacidade T/ano	Companhia	Tecnologia	Produto
China	946.000	APP Ningbo	Metso	Papel cartão
China	540.000	Shandong Cheming	Metso	Jornal/Revista
China	360.000	Shandong Huatai	Voith	Papel LWC
Índia	108.000	Enami Paper	Voith	Jornal/Revista
Índia	90.000	Rama Paper	Voith	Imprimir/Esc.
Índia	54.000	Malu Paper	Andritz	Imprimir/Esc.
México	108.000	FAPSA	Kadant Black Clawson	Papel tissue
Nigéria	23.000	Star Paper Mill	Comer	Papel tissue
Total	2.229.000			

FONTE: PPI: DEVELOPMENTS IN DEINKING, P. 22-25, JULY 2006

A partir de 2005, com o uso crescente de fibras secundárias branqueadas na fabricação de papel para imprimir e escrever no país, uma dessas empresas passou a comercializar parte da sua produção no mercado de São Paulo. Este mercado tende a expandir nos próximos anos tendo em vista o aumento no consumo de papel reciclado no mercado interno motivado por consumidores conscientes dos benefícios ambientais e sociais da reciclagem (CAETANO, 2006).

Outras empresas de menor porte possuem plantas com processos parciais de destintamento (flotação e/ou lavagem). Tais empresas também utilizam a polpa produzida para consumo próprio na fabricação de papel *tissue* ou papel cartão de menor qualidade. Aquelas que não utilizam estágio de branqueamento químico, normalmente utilizam aparas de papel branco de melhor qualidade (papel branco I, papel sem impressão) e papel branco II (papel com pouca impressão). Outras empresas utilizam papéis usados de menor qualidade na fabricação de papelão ondulado para embalagem e alguns tipos de papel cartão de menor qualidade.

No Brasil, a capacidade instalada das principais plantas que consomem aparas de papéis no processo de destintamento, é estimada em cerca de 420 mil toneladas por ano, distribuídas pelos Estados produtores como mostra a Tabela 2. Do total da capacidade instalada, o Estado de São Paulo detém 50%, aonde também se concentram cerca de 60% da coleta de papel usado no Brasil. Estima-se que 90% da coleta nacional de papel usado são consumidos nas regiões Sul e Sudeste, com 70% nos Estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina.

3.2.4 Disponibilidade de papel recuperado para destintamento no Brasil

É estimado, em média, que 20% do total de papel recuperado no mundo vão para o processo de destintamento, ou são qualificados para isso. No Brasil os dados mostram que este percentual está entre 21 e 23% (ANAP, 2000). Em 2007 foram recuperadas no país 3,6 Mt de papel usado, das quais cerca de 790 mil toneladas (22% do total) poderiam ser destinadas para o processo de destintamento. O consumo das principais plantas mostrado na Tabela 2 representa um pouco mais da metade do total de papel disponível para destintamento em 2007.

Tabela 2. Consumo estimado de aparas de papel branco no Brasil em 2007.

Estado	Capacidade de consumo (t.a ⁻¹)
São Paulo	213.000
Santa Catarina	72.000
Minas Gerais	43.000
Maranhão	41.000
Santa Catarina	41.000
Goiás	10.000
Total	420.000

FONTE: INFORMAÇÕES PESSOAIS – VISITAS, CONTATOS POR TELEFONE E FORNECEDORES.

O estado de São Paulo concentra cerca de 60% de todo papel recuperado no país, 2,2 Mt por ano. Deste total, poderiam ser utilizadas para o destintamento 440 mil toneladas (20% do total no Estado), o suficiente para atender a demanda das empresas listadas na Tabela 2.

Pesquisa realizada em 2007 por meio de visita presencial nas treze maiores empresas fornecedoras de aparas de papel para uso no processo de destintamento e responsáveis pela comercialização de aproximadamente 75% deste produto na região metropolitana de São Paulo, mostrou uma capacidade de geração mensal de cerca de 29.500 toneladas deste material nas empresas pesquisadas. Este número representa 65% do total de aparas comercializadas por estas empresas com origem em fibra branqueada ou semibranqueada (aparas de papéis brancos, aparas mistas, aparas de revista e aparas de papel cartão) e os 35% restantes com origem em fibra não branqueada, ou em pasta mecânica, destinadas às fábricas de produção de embalagem e produtos moldados.

3.3 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE FIBRAS SECUNDÁRIAS BRANQUEADAS

Processos mecânicos e químicos são usados para produzir fibras secundárias branqueadas para a produção de papel a partir de diferentes tipos de papéis recuperados contendo pasta mecânica ou química, ou principalmente uma mistura de ambas, tais como: seleção do material, desagregação, depuração, flotação, dispersão, destintamento e branqueamento.

A finalidade do processo de destintamento é remover tintas de impressão e outros contaminantes que afetam o processo de fabricação de papel e as propriedades finais dos produtos produzidos a partir de fibras secundárias. A remoção das tintas se dá principalmente nas etapas de flotação e lavagem para as tintas pigmentarias e, quando se deseja um maior grau de alvura das polpas produzidas para uso em papéis de alta qualidade, faz-se necessário acrescentar ao processo estágios de branqueamento que, além de atuarem nas fibras não branqueadas obtidas por processos químicos e na pasta mecânica presentes, também reduzem a coloração dos papéis tingidos na massa. O processo assim configurado se constitui na forma mais completa de produção de fibras secundárias de celulose. A qualidade da polpa final resultante é medida pela elevação na alvura e pela redução dos contaminantes físicos e químicos presentes. A Figura 6 ilustra o conceito geral de uma planta de produção de fibras secundárias branqueadas.

A tecnologia para produção de fibras recicladas é mais complexa que para fibra virgem devido à grande variação na qualidade da matéria prima (mistura de fibras) e a presença de diferentes tipos de substâncias contaminantes que dificultam as operações, de forma que uma remoção completa de tais contaminantes torna-se inviável economicamente. Além dos contaminantes externos, provenientes do uso e dos processos de conversão, tais como tinta de impressão de diversos tipos, hot mel, adesivos de base acetato, plástico e outros, os papéis usados contêm ainda cargas minerais, pigmentos de revestimento, ligantes sintéticos e outros aditivos usados no processo de fabricação. A Tabela 3 resume os principais tipos de contaminantes físicos e químicos presentes no processo de reciclagem de papel e suas características de peso específico e tamanho.

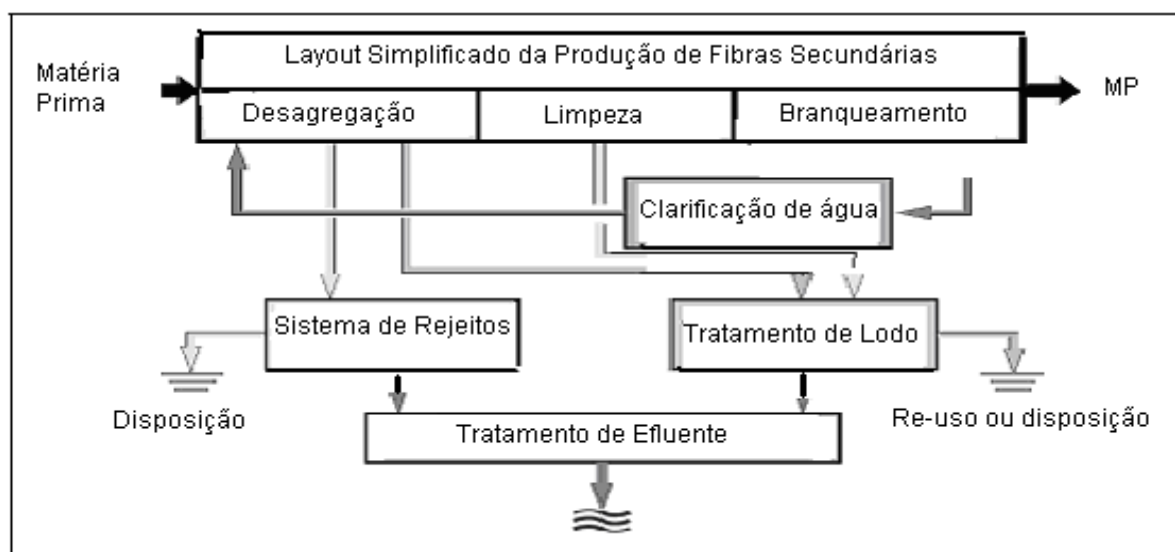


Figura 6. Layout simplificado da produção de fibra secundária e sistemas periféricos (GULLICHSEN, 2000).

Tabela 3. Densidade e tamanho dos principais contaminantes nas aparas de papel.

Material	Peso específico g.cm ⁻³	Tamanho de partícula (10 ⁻³ mm)				
		< 1	< 10	< 100	< 1000	> 1000
Metal	2,7 - 9					X
Areia	1,8-2,2		x	x	x	X
Cargas/Pigmentos	1,8-2,6	x	x	x		
Partículas de tinta	1,1-1,6	x	x	x	x	X
Sitíeis	0,9-1,1	x	x	x	x	X
Cera	0,9-1,0	x	x			
Isopor	0,3-0,5				x	X
Plásticos	0,9-1,1			x	x	X

FONTE: GULLICHSEN, J. RECYCLED FIBER AND DEINKING. NORCROSS: TAPPI PRESS, 2000. V. 7

Devido às diferentes densidades e tamanhos dos contaminantes presentes são utilizados vários processos de separação que apresentam seletividade de acordo com as características das partículas:

- Peneiras de fenda: tamanho de partícula, forma e deformabilidade.
- Lavagem: tamanho e forma das partículas
- Depuradores centrífugos: densidade, tamanho e forma dos contaminantes.

- Flotação seletiva: tamanho e propriedades superficiais das partículas.

A eficiência de cada processo depende também das propriedades da suspensão fibrosa, tais como teor de sólidos, qualidade do desfibramento e quantidade e tipo de contaminantes presentes. A Figura 7 mostra o comportamento em eficiência de remoção de contaminantes para cada processo de separação em função do tamanho dos mesmos (GULLICHSEN, 2000).

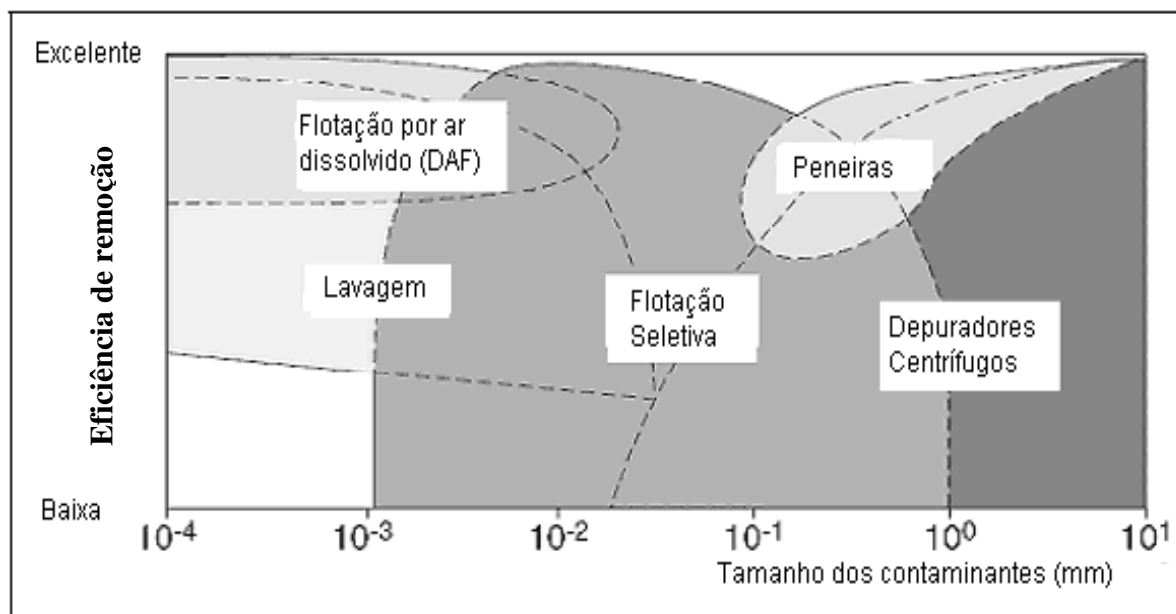


Figura 7. Eficiência dos processos de remoção de contaminantes.

As partículas grandes e de formato cúbico são separadas com boa eficiência por peneiramento, mas partículas pequenas, planas ou deformáveis são de difícil remoção neste tipo de processo. A flotação remove somente partículas hidrofóbicas, porém com boa eficiência numa larga faixa de tamanho, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na suspensão. A lavagem remove apenas partículas pequenas, abaixo de 10^{-2} mm, e sua eficiência depende da quantidade de água extraída. A flotação por ar dissolvido (DAF) ou micro flotação, tem boa eficiência na faixa de partículas coloidais até 0,01 mm.

Além da remoção de contaminantes, outros processos têm papel importante na produção de fibras recicladas. As características dos equipamentos em cada um deles variam de acordo com a consistência da polpa e o nível de contaminação. Estes processos são: polpação, despastilhamento, fracionamento (separação das fibras em longas e curtas), dispersão e trituração (redução do tamanho dos contaminantes), refinação, espessamento, branqueamento, estoque e mistura. Dois importantes critérios de avaliação da eficiência e do custo benefício

de cada processo são a demanda específica de energia e o intervalo da consistência de operação (teor de sólidos da suspensão). A Tabela 4 mostra como variam muito estes parâmetros e as principais razões dessas variações são as tecnologias empregadas e de como cada etapa precedente do processo é operada (GULLICHSEN, 2000).

Tabela 4. Demanda específica de energia em função da consistência de operação.

Processo	Demanda específica de energia (kWh.t ⁻¹)	Consistência (%)
Desagregação por pulper convencional	10 – 40	3 – 18
Desagregação por pulper de tambor	15 – 20/40	3,5 – 20/ (3,5-6)
Desagregação por despastilhador	20 – 60	3 – 6
Peneiramento	5 – 20	0,5 – 4
Peneiramento pressurizado vertical	20 – 40	1 – 4
Lavagem	1,5 – 20	0,7 – 1,5 → 5 – 12
Flotação por ar dissolvido (DAF)	10 – 20	< 0,3 → 0,01
Flotação seletiva	20 – 50	1 – 1,3
Depuradores centrífugos	4 – 8	< 0,5 – 4,5 (< 6)
Espessamento	1 – 10	0,5 → 5 (10)
Desaguamento prensa de rosca	10 – 15	4 – 10 → 25 – 40
Desaguamento prensa de tela dupla	2 – 4	3 – 10 → 25 – 50
Dispersão/ trituração	30 – 150	22 – 32
Refinação de baixa consistência	3 – 25	3 – 5,5
Refinação de alta consistência	10 – 60	Aprox. 30
Estocagem	0,02 – 0,1	3 – 5,5 (12)
Mistura	0,2 – 0,5	3,5 – 4,5

FONTE: GULLICHSEN, J. RECYCLED FIBER AND DEINKING. NORCROSS: TAPPI PRESS, 2000. V. 7

A escolha da tecnologia para o processo de destintamento depende de vários fatores tais como: tipo de papel ou cartão a ser produzido, da matéria prima a ser utilizada, da qualidade da polpa final desejada, da disponibilidade de capital de investimento e da atratividade do negócio. Também devem ser levados em consideração fatores como disponibilidade de matéria prima e a legislação ambiental vigente, uma vez que o destintamento gera uma quantidade considerável de resíduos que precisam ser tratados e disponibilizados de maneira correta. A Tabela 5 mostra um resumo das características para diferentes processos de destintamento de acordo com o uso final (GULLICHSEN, 2000).

Tabela 5. Características para diferentes processos de destintamento.

Uso final	Jornal e Revistas	Imprimir/Escrever	Papel <i>tissue</i>	Polpa DIP
Matéria prima principal	Papéis contendo alto teor de pasta mecânica	Papéis contendo baixo teor de pasta mecânica	Papéis sem pasta mecânica	Papéis sem pasta mecânica
Energia elétrica kWh.t ⁻¹	300 - 380	300 – 500	400 - 500	650 – 750
Vapor t.t ⁻¹	0,2 – 0,4	0,3 – 0,5	0,3 – 0,5	0,4 – 0,6
Rendimento %	78 - 85	65 – 70	63 - 70	60 – 65
Resíduos kg.t ⁻¹	150 - 220	300 – 350	300 - 370	350 – 400

FONTE: GULLICHSEN, J. RECYCLED FIBER AND DEINKING. NORCROSS: TAPPI PRESS, 2000. V. 7

Na produção de fibra virgem por polpação química, o consumo de energia varia entre 700-1000 kWh.t⁻¹ e de 1.000-2.500 kWh.t⁻¹ para polpação mecânica. Na polpação química o rendimento em fibras varia entre 50-55% e na polpação mecânica de 80-95%. A geração de resíduos também é maior na produção de fibra virgem por polpação química, na faixa de 450-500 kg.t⁻¹ de fibra produzida.

A configuração do processo é escolhida de acordo com o tipo de produto final desejado. Por exemplo, uma fábrica de produção de fibras secundárias para produção de embalagem ou para uso nas camadas internas de alguns tipos de papel cartão pode dispensar os processos de flotação e branqueamento. Já no caso de uma planta para produção de polpa para uso na fabricação de papel sanitário os processos de flotação e lavagem são fundamentais, pois, a polpa final requer baixo conteúdo de carga mineral, enquanto a etapa de branqueamento depende da alvura desejada. Quando o objetivo da fábrica é produzir polpa comercial (polpa branqueada), o desenho do processo se torna mais sofisticado, com a inclusão de mais etapas de flotação, lavagem e dispersão. Normalmente, neste tipo de fábrica a sequência do branqueamento é invertida, ou seja, primeiro é realizado o branqueamento redutor e depois o oxidante com a finalidade de manter na polpa um pequeno residual de oxidante para prevenir uma reversão na alvura e o desenvolvimento de micro-organismos que possam afetar a qualidade do material por formação de fungos ou bolor.

A Figura 8 ilustra o projeto de uma fábrica para produção de fibras secundárias branqueadas visando o uso na produção de papel de imprimir e escrever de alta qualidade, com os sistemas periféricos representados, num processo integrado com a máquina de papel. O processo é

igual ao de uma fábrica de polpa comercial, porém, sem a limitação do teor de cinzas na polpa final de no máximo 5%. Por isso, as etapas de lavagem e flotação são projetadas e controladas para remover o mínimo de carga mineral possível (GULLICHSEN, 2000).

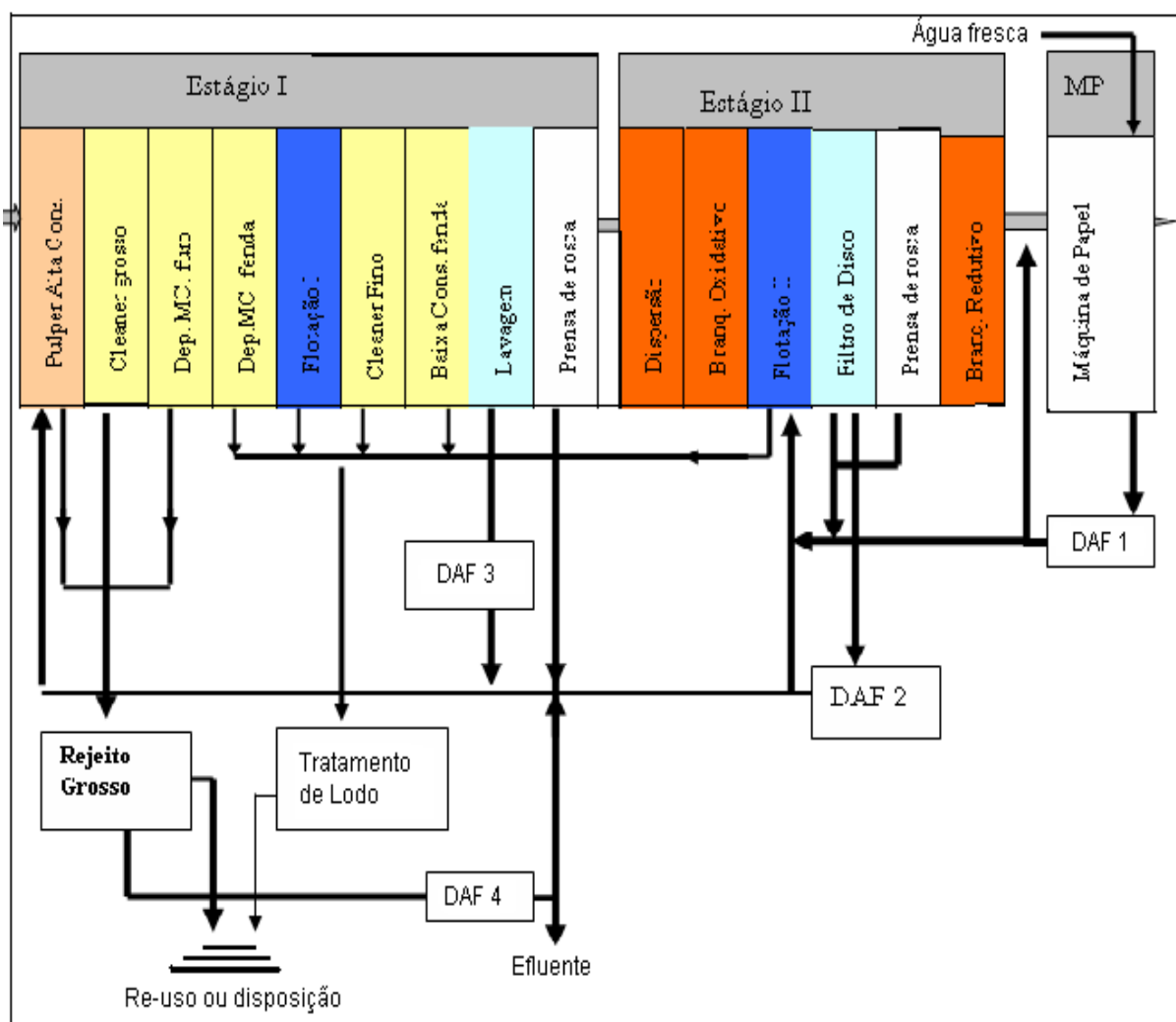


Figura 8: Conceito de fábrica de destintamento para papel de imprimir e escrever com os sistemas periféricos (adaptado pelo autor).

Na produção de polpa destintada de mercado, muito comum nos Estados Unidos e Europa, um pré-requisito é o uso exclusivo de papéis mistos de escritório (MOW), mixed Office waste, onde o teor de pasta mecânica não deve ultrapassar os 5%. A Tabela 6 resume as principais características requeridas no material de entrada e na polpa final.

Tabela 6. Características de processo para o uso de papel misto de escritório.

Parâmetro	Material de entrada	Polpa final
Alvura ISO (%)	60	80-85
Pintas ($\text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-2}$)	2.800	< 10
"Stickies" ($\text{mm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	12.000	< 20
Teor de Cinzas (%)	21	≤ 5

FONTE: GULLICHSEN, J. RECYCLED FIBER AND DEINKING. NORCROSS: TAPPI PRESS, 2000. V. 7

A eficiência de cada uma das etapas do processo na mudança dos parâmetros especificados na Tabela 6 está resumida na Tabela 7. Para alguns dos parâmetros relacionados ocorrem mudanças durante todo o processo de produção. As etapas do processo que mais afetam o parâmetro teor de cinzas no material de saída são a Flotação e Lavagem. Estas operações têm efeitos específicos na remoção de tintas, pigmentos e cargas minerais presentes nos materiais de entrada e agem seletivamente.

A maior parte da carga mineral é removida pela lavagem, porém, o processo não é seletivo e arrasta junto finos de fibras, reduzindo o rendimento, em alguns casos abaixo de 60%, em fábricas que utilizam grande quantidade de papel proveniente de revistas.

Tabela 7. Eficiência de cada etapa do processo para papel misto de escritório.

Etapas do Processo	Mudança na Alvura ISO (%)	Redução de pinta (%) em área	Redução de <i>Stickies</i> (%) de área	Redução de cinza (%)
Depuração de fenda. Médias e baixas cons.	0	20	80	0
Flotação I	+ 3	65	30	30
Lavagem	+ 3	- 20	0	85
Depuração centrífuga (Rejeitos pesados)	0	30	30	0
Depuração centrífuga (Rejeitos leves)	0	0	30	0
Dispersão	- 1	65	70	0
Branqueamento redutor	10	0	0	0
Branqueamento oxidante	10	0	0	0

FONTE: GULLICHSEN, J. RECYCLED FIBER AND DEINKING. NORCROSS: TAPPI PRESS, 2000. V. 7

Como o foco central do trabalho é a produção de fibras secundárias branqueadas, pretende-se passar rapidamente pelos processos auxiliares gerais e explorar mais os processos do branqueamento das fibras secundárias.

3.4 DESAGREGAÇÃO

A operação de polpação ou desagregação no processo de reciclagem de papel consiste na transformação do papel recuperado numa suspensão de fibras em água possível de ser bombeada. Esta operação é o início do processo de produção de fibras recicladas e tem um papel importante na eficiência das operações seguintes, na qualidade do produto final e rendimento do processo. A operação completa compreende os seguintes passos:

- Alimentação do desagregador *pulper* com uma receita de aparas de papel pré-determinada
- Redução do material a fibras individuais por ação mecânica, formando uma suspensão fibrosa em água
- Desprendimento dos contaminantes sólidos das fibras como laminados diversos, adesivos, e tinta de impressão.
- Misturar ao processo produtos químicos como auxiliares de desagregação, agentes de flotação e químicos de branqueamento.
- Remover, o mais cedo possível, os contaminantes sólidos que possam ser quebrados em partículas menores dificultando a sua remoção nas etapas de limpeza seguintes.

Por economia de energia, a operação restringe-se, frequentemente, a uma desagregação grosseira suficiente para separação dos contaminantes pesados e maiores e permitir o bombeamento da polpa. Uma desagregação fina é feita logo em seguida com desagregador de disco ou despastilhador. Quando há nas aparas de papel a presença de material com alta resistência à úmido, um equipamento de dispersão pode ser necessário, bem como a ajuda de um agente químico, calor, ou ambos, para facilitar a quebra dos flocos de fibras. Atualmente já existem equipamentos de desagregação com rotores de desenho especial para papéis com esta característica (HOLIK, 1988).

Para uma boa desagregação e economia de energia na operação, é importante que as aparas de papel velho sejam umedecidas rapidamente. Assim, as ligações internas entre as fibras são quebradas, facilitando o desfibramento.

3.5 PRODUTOS QUÍMICOS USADOS NA DESAGREGAÇÃO DO PAPEL

Na desagregação do papel recuperado normalmente são utilizados produtos químicos de atividade superficial para facilitar o desfibramento de produtos com resistência à úmido, desalojar tintas de impressão das fibras, evitar a redeposição das tintas sobre as fibras, prevenir o amarelecimento e perda de alvura em papéis contendo pasta mecânica, promover o sequestro de metais dissolvidos que possam reduzir a ação de branqueamento do peróxido de hidrogênio, e promotores de espuma para o estágio de flotação. Entre os produtos mais utilizados estão o hidróxido de sódio (0,5-1%), o silicato de sódio (1-1,5%), o peróxido de hidrogênio (0,5-1%), os detergentes (0,1-0,2%), os dispersantes (0,05-0,1%), os bactericidas (0,05-0,1%) e os sequestrantes de metais como o EDTA (Ácido Etileno Di-aminoTetracético), o DTPA (Ácido Di-amino Tri-etileno Pentacético) e o DTMPA (Ácido Di-etileno Tri-amino Penta-metileno Fosfônico) (0,1-0,25%).

No desagregador, geralmente o pH de trabalho opera entre 9-10, devido ao uso de hidróxido de sódio e do silicato de sódio. A adição do hidróxido de sódio promove o inchamento das fibras favorecendo a remoção das tintas de impressão, provavelmente por reação de saponificação dos óleos e resinas utilizadas como ligantes, aumentando a sua solubilidade em água. A função do silicato de sódio é dispersar as partículas de tinta, evitar a redeposição destas sobre as fibras e adsorver coloides, formando complexos que são mais facilmente removidos nas etapas seguintes. Também assume a função de regulador de pH por efeito tampão, mantendo-o na faixa adequada de operação, agindo ao mesmo tempo como protetor do peróxido de hidrogênio, prolongando a sua decomposição.

O peróxido de hidrogênio muitas vezes é adicionado no pulper para prevenir perda de alvura pelo efeito de extração do hidróxido de sódio sobre a lignina das fibras não branqueadas de polpas químicas e da pasta mecânica. Em plantas de aparas sem estágio final de branqueamento, é comum o uso do peróxido de hidrogênio durante o estágio de desagregação, com a função de branqueamento. Neste caso, a temperatura da água na operação deve ser elevada para 60-70°C, bem como a consistência fibrosa deve ser da ordem de 12-15%.

Contudo, a elevação da temperatura na etapa de desagregação pode dificultar as operações seguintes de remoção de *stickies* que se deformam pela ação do calor e podem passar pelas fendas das peneiras.

A adição de quelantes orgânicos é necessária para formar complexos insolúveis com os íons metálicos, principalmente o ferro, prevenindo a decomposição acelerada do peróxido de hidrogênio pela presença dos íons metálicos dissolvidos. O peróxido de hidrogênio também pode ser decomposto por ação da enzima catalase, formada no processo por ação de micro-organismos. Para evitar isso, às vezes também se adiciona um agente bactericida no desagregador.

3.6 DEPURAÇÃO

A depuração ou limpeza é uma das etapas de grande importância no processo de fabricação de polpa secundária a partir de papel recuperado e também do processo de fabricação do papel. Consiste na remoção dos contaminantes e é diretamente responsável pela qualidade visual do papel produzido e também é determinante para um bom desempenho da máquina de papel, especialmente nos papéis de baixa gramatura. Devido à grande quantidade e diversidade dos contaminantes presentes nos papéis recuperados, a depuração no processo de produção de fibra secundária tem um papel fundamental na qualidade, no rendimento do processo, na perda de fibras e na vida útil dos equipamentos subsequentes.

Na produção de fibra secundária, a rigor, a depuração tem início já no processo de seleção dos papéis recuperados, onde podem ser separados os contaminantes grandes, como plásticos, têxteis, metais, cordas, madeira, arames, borracha, etc. A depuração propriamente dita tem início com a separação dos rejeitos grossos nas peneiras dos desagregadores e é completada nos estágios de depuração de fenda e hidrociclones.

Basicamente, são usados dois princípios de separação na remoção dos contaminantes: o princípio do peneiramento, no qual partículas de tamanho superior à abertura da peneira ficam retidas nesta e são retiradas do processo, enquanto as partículas com tamanho menor seguem junto o fluxo (fibras e contaminantes). O segundo princípio é o da separação por diferença de densidade dos constituintes da suspensão fibrosa em relação à densidade da água, e ao tamanho e forma das partículas em relação às fibras, utilizando a força centrífuga nos equipamentos de configuração cônica, denominados hidrociclones. Tanto num princípio de

separação quanto no outro, as características morfológicas do contaminante e a sua estabilidade à pressão e à temperatura têm grande influência na eficiência de remoção.

Por exemplo, os depuradores cônicos apresentam boa eficiência para partículas pesadas e de forma cúbica, enquanto as partículas planas e leves são mais eficientemente removidas no sistema de peneiramento (GULLICHSEN, 2000).

O peneiramento é o primeiro processo de separação no processamento de papel recuperado contendo alto nível de contaminantes. O objetivo do peneiramento é remover da polpa detritos que possam causar perda de qualidade no produto final e mau desempenho na máquina de papel. Para isso são usadas peneiras com configuração apropriada, de acordo com o tamanho, forma e maleabilidade dos contaminantes presentes. O sistema de peneiramento também é usado no processo de fracionamento de fibras, no qual a mistura de fibras longas e curtas pode ser parcialmente separada, deixando uma fração mais rica em fibras longas e outra mais concentrada em fibras curtas e materiais finos. Este processo é usado normalmente em plantas que usam aparas mistas na produção de papel cartão, na qual as fibras longas são desejadas para uso nas camadas que requerem maior resistência mecânica (GULLICHSEN, 2000).

Os contaminantes grandes e abrasivos, como pedras, metais e vidros devem ser retirados do processo o mais cedo possível para prevenir desgaste dos componentes críticos da máquina de papel, como peneiras de fenda, rotores, depuradores cônicos e telas formadoras. Também devem ser retirados na fase inicial do processo materiais planos, como folhas de plástico e pedaços de papel não desintegrados, que interferem na eficiência das peneiras. Não menos importante é a separação de partículas deformáveis, como os *stickies*. Estes podem ser divididos em partículas menores, dificultando a sua remoção posterior, ou sofrerem deformação sobre pressão e temperatura, passando através das peneiras de furos e fendas.

A separação por peneira ocorre em diversos estágios do processo. Dependendo do tipo de material em processamento, são necessários diferentes tipos de peneiras, aberturas e rotores. A separação tem início já na etapa de desagregação, onde os rejeitos grossos, plásticos, arames, cordas, trapos, etc., são removidos nas peneiras de furos com diâmetro que variam de 6-10 mm. Normalmente, o estágio seguinte contém um depurador cônico de alta consistência para remoção de materiais pesados, seguido de uma peneira cilíndrica que trabalha em média consistência, com aberturas de 1, 5-2 mm de diâmetro. Este sistema de pré-depuração protege os elementos mais sensíveis dos estágios seguintes da depuração fina de desgastes por elementos abrasivos da suspensão e evita quebra dos contaminantes maiores em partículas menores de difícil separação nas etapas seguintes do processo.

Existem vários tipos de peneiras usadas nos diversos pontos do sistema. A escolha depende do tipo de matéria prima em uso, das partículas de contaminantes a serem removidas, da concentração de flocos e da consistência da suspensão. Elas podem ser usadas na separação de rejeitos grossos e finos e em todos os pontos do sistema de peneiramento.

3.7 FLOTAÇÃO

A tecnologia de flotação tem sido usada há muito tempo na indústria de mineração. A partir da década de 1950 ela vem sendo usada na indústria de Papel e Celulose, na remoção de tinta no processo de reciclagem de papel recuperado de pós-consumo. Atualmente, a flotação é uma das principais etapas do processo de papel recuperado e responsável pela remoção da maior parte das tintas de impressão.

A flotação é um processo de separação das tintas de impressão e outros contaminantes da suspensão de fibras de papel recuperado, usando bolhas de ar como agente coletor e transportador das tintas para a superfície da suspensão onde são rejeitadas. Dois tipos de flotação são usados no processo de reciclagem de papel: flotação seletiva, usada para remoção de partículas de tinta de impressão, e a micro flotação, ou flotação com ar dissolvido (DAF), que tem uso na clarificação da água de processo ou no tratamento do efluente para separar sólidos coloidais da água (GULLICHSEN, 2000).

Na flotação seletiva, as partículas de tinta que foram separadas das fibras durante a desagregação do papel, separadas pelo seu caráter hidrofóbico, são levadas para a superfície da suspensão aderidas às bolhas de ar, enquanto as fibras que absorvem a água permanecem retidas na suspensão. Isto ocorre dentro de certo intervalo de tamanho de partículas, que varia de 0,010-0,250 mm. Nesta faixa de tamanho estão incluídas as tintas de impressão, cargas minerais, pigmentos de revestimento, os "stickies" e finos de fibras. O principal objetivo da flotação seletiva é o aumento da alvura da pasta de fibras e a remoção de impurezas.

As partículas de tinta e impurezas com tamanho inferior a 0,05 mm não são detectadas pela maioria dos métodos de quantificação de impurezas, ou seja, não são percebidas a olho nu, formando uma coloração cinzenta na polpa de fibras. A flotação remove boa parte dessas partículas, aumentando a alvura da polpa. Grande parte das partículas de tinta e *stickies* com tamanho inferior a 0,03 mm são removidas por lavagem. Nos Estados Unidos, o processo de lavagem é muito empregado, enquanto a Europa dá preferência ao processo por flotação.

Para uma boa eficiência da flotação, a desagregação da polpa tem fundamental importância. As partículas de tinta e demais contaminantes devem estar desalojadas das fibras e reduzidas à faixa de tamanho adequado para remoção. A ação mecânica de equipamentos e de produtos química durante a preparação da polpa é muito importante para uma boa eficiência da flotação. Também são de grande importância as características físicas e químicas das partículas de tinta, por exemplo, tintas do processo de impressão offset são mais fáceis de serem removidas do que tintas à base de “toner” usadas na reprodução de cópias.

Na flotação são usados produtos químicos funcionais que auxiliam na remoção das tintas de impressão tais como: tensoativos, dispersantes, coletores, estabilizantes e espumantes. O ar também pode ser considerado um produto funcional na flotação, uma vez que sem ele o processo não funciona. Outros produtos como o hidróxido de sódio, o silicato de sódio e o peróxido de hidrogênio têm atualmente funções reconhecidas no processo de flotação. É atribuída ao hidróxido de sódio a função de liberação das tintas de impressão das fibras, por saponificação das resinas e óleos que compõem as tintas. Ao silicato de sódio é atribuída a função de formação de aglomerados das partículas de tinta, com tamanho inferior a 0,010 mm, para um tamanho na faixa de 0,020-0,100 mm, faixa ótima para flotação. O peróxido de hidrogênio também é muito usado no destintamento por flotação, penetrando na fibra e promovendo a quebra das ligações entre tinta e ligantes, facilitando o desprendimento dos aglomerados de tinta da superfície das fibras (GULLICHSEN, 2000).

3.8 DESAGUAMENTO

No processamento de fibras recicladas é necessária a redução da consistência nas etapas de depuração, flotação e lavagem para valores ao redor de 1%. Por razões econômicas e técnicas das etapas seguintes, é necessário remover água para elevação da consistência de estocagem ou para os processos de dispersão e branqueamento. Entre os principais objetivos do desaguamento estão:

- Permitir processo adicional como dispersão que opera com maior eficiência na faixa de consistência entre 22-35%

- Reduzir o custo dos produtos químicos de branqueamento, energia e espaço que variam de acordo com a consistência e operam normalmente na faixa de consistência de 5-30%.
- Fazer extração úmida para economia de energia e transporte ou estocagem
- Aumentar a consistência de descarga para redução do custo de disposição de rejeitos.

A Figura 9 mostra esquematicamente o processo e a terminologia do desaguamento, onde C_i é a concentração de sólidos totais na suspensão de entrada, C_e é a concentração de sólidos na suspensão espessada e C_f a concentração de sólidos no filtrado. Quanto menor for C_f , maior é a eficiência no desaguamento (GULLICHSEN, 2000).

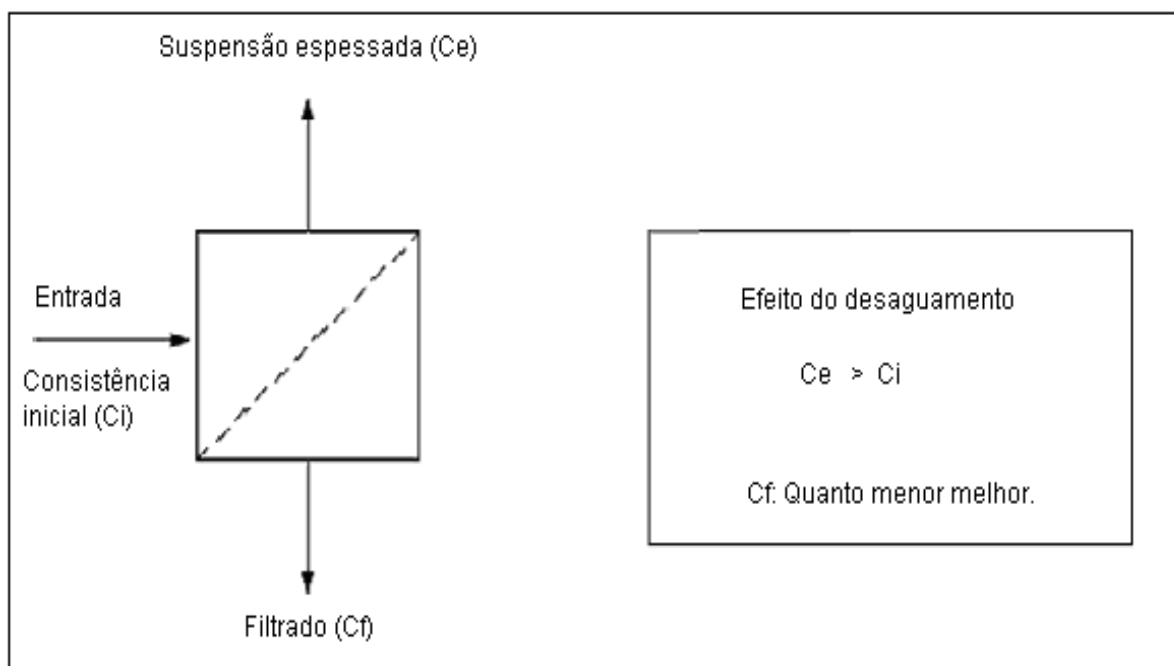


Figura 9. Terminologia do processo de desaguamento (GULLICHSEN, 2000).

3.9 LAVAGEM

No processo de reciclagem de papel, a lavagem é um processo de filtração para remover partículas da suspensão com tamanho inferior a 0,03 mm, mais especificamente abaixo de 0,01 mm. Ao mesmo tempo, também são removidos contaminantes dissolvidos e coloidais

junto com o filtrado. O objetivo principal da lavagem é remover materiais que possam afetar negativamente a alvura da polpa, causar perda de qualidade no papel final e problemas operacionais na máquina de papel. Podem ser removidas por lavagem as cargas minerais, pigmentos de revestimento, partículas de tinta, finos e *stickies* (SIEWERT, 1984; KREBS, 1993; SCHABEL and RESPONDEK, 1997; METSO, 2004; WELLHÄUSSER, 2004). Os materiais coloidais e dissolvidos podem ser substâncias orgânicas e inorgânicas que contribuem para a demanda química de oxigênio (DQO) e formação de lixo aniônico.

O tipo e quantidade de contaminantes presentes no processo de recuperação de papel dependem da qualidade do material de entrada. Na produção de polpa reciclada para papel de imprimir e escrever são usados principalmente papéis mistos de coleta de escritórios e residências, com predominância de fibras químicas branqueadas, mas pode conter certa quantidade de pasta mecânica proveniente da mistura de revistas e jornais. Todos os produtos químicos usados na fabricação original do papel e aqueles utilizados nos processos de conversão aparecem no processo como contaminantes, com exceção das cargas minerais.

Entre os principais contaminantes destacam-se as tintas de impressão, os vernizes de acabamento, as colas e as ceras, as resinas ligantes das tintas, os ligantes usados no revestimento do papel, amido, agentes de retenção, agentes de colagem, antiespumantes, etc. A lavagem é um processo seletivo de remoção de cargas minerais. No caso da produção de polpa para papel de imprimir e escrever é desejável manter na polpa a maior quantidade de carga possível, por isso, o processo deve ser controlado.

3.10 DISPERSÃO E TRITURAÇÃO

A dispersão e trituração são importantes etapas no processamento de fibra secundária para redução de impurezas e recuperação de propriedades importantes das fibras. As funções primárias destes processos são:

- Reduzir o tamanho dos contaminantes (*stickies*, flocos de tinta, toner de copadoras) para posterior remoção por flotação ou torná-los invisíveis pela redução de tamanho abaixo de $0,04 \text{ mm}^2$ (limite TAPPI) distribuindo-os uniformemente na polpa;
- Distribuir na polpa ceras finamente divididas;
- Quebrar flocos de tinta de revestimento;

- Desalojar tinta de impressão e toner das fibras
- Misturar agentes de branqueamento;
- Tratar as fibras mecanicamente para conservar ou aumentar suas características de resistência;
- Tratar as fibras termicamente para aumento do corpo e
- Promover a inativação microbiológica pelo efeito do calor.

A dispersão e trituração por si não removem contaminantes, mas proporcionam a redução dos tamanhos dos mesmos para que sejam removidos pela pós-flotação ou dispersá-los na polpa causando menor impacto visual no produto final e menos problemas de formação de depósitos na máquina de papel (RIENECKER et al, 1997; TAPPI, TIS 0605:2004).

Na produção de fibras secundárias não branqueadas, a partir de papelão ondulado, a dispersão e trituração podem ser substituídas pelo uso de peneiras finas na depuração, com fendas de abertura entre 0,15-0,25mm. Isto pode reduzir o consumo de energia no processo e evitar aquecimento no sistema de água.

3.11 DESTINTAMENTO COM O USO DE ENZIMAS

Há muito tempo que as enzimas são estudadas na indústria de papel e celulose com interesse, especificamente nas áreas de sistemas de amido, (conversão e limpeza), pacificação microbiológica, lavagem de máquinas de papel e como auxiliar de refino e branqueamento. Mais recentemente as enzimas têm tido uso no controle de "stickies" e no processo de destintamento. No uso para destintamento, as enzimas podem ser separadas em dois grupos: Enzimas que reagem com as fibras e enzimas que reagem com as tintas. No primeiro grupo as principais são as celulasas e as hemicelulasas. Para este grupo diferentes mecanismos têm sido propostos:

- Efeito *peeling* sobre as fibras;
- Hidrólise das cadeias acessíveis da celulose;
- Remoção de micro fibrilas e finos de celulose;
- Clivagem de hemicelulose separando lignina dos complexos de lignina-carboidratos.

No grupo das enzimas que atacam as tintas se destacam as lipases e as esterases. Estas enzimas quebram os ligantes das tintas de base óleo vegetal despreendendo as partículas de tinta. Normalmente são adicionadas na parte inicial do processo substituindo parte ou totalmente os químicos tradicionais usados no destintamento. As tintas separadas das fibras são mais eficientemente removidas nas etapas de flotação e lavagem.

Comparado ao destintamento químico convencional, o processo enzimático pode proporcionar vantagens principalmente do ponto de vista ambiental e de qualidade por substituição parcial ou total de produtos químicos, com redução da carga de DQO e DBO do tratamento de efluentes e modificação positiva das propriedades de resistências físicas e ópticas das fibras secundárias. Nos últimos 5 anos vários trabalhos foram publicados com o uso de enzimas na reciclagem de papel e especificamente no processo de destintamento.

No processo de destintamento de papéis mistos de escritório, os testes até então realizados com enzimas são promissores e o seu uso oferece vantagens significantes sobre os métodos convencionais. Celulases e hemicelulases ou uma combinação entre elas pode aumentar a alvura ISO de 3-6 pontos percentuais e elevar a eficiência de remoção de tinta a níveis de 80-95% e 50-70% a remoção de *stickies*. O uso de combinações de enzimas também melhora outras características das fibras secundárias como drenagem, resistência física e características do efluente e mostrou ser uma alternativa viável do ponto de vista técnico e econômico no processo de destintamento de papel misto de escritório, especialmente na remoção de tintas de não impacto (*toner*). O efeito na drenagem é favorecido com o aumento na dosagem de enzima, porém, altas dosagens podem afetar negativamente as propriedades físicas por efeito de hidrólise (TAPPI, TIS 0508:2004; JOKINEN et al, 2007; COCHAUX, 2003).

No processo de destintamento enzimático de tintas de não impacto (tintas eletrográficas), a melhor eficiência do processo é resultante da combinação de ação mecânica e enzima. Fatores como tempo de desagregação, tipo de equipamento e velocidade são importantes, bem como propriedades da enzima: tipo, atividade, dosagem, temperatura, pH, consistência, etc. O uso de celulase no processo de destintamento de tintas de não impacto tem melhor desempenho quando associado à ação de um tensoativo que possibilita a quebra da colagem do papel, favorecendo a ação mais rápida da enzima.

O mecanismo de ação propõe que a ação da enzima combinada com ação mecânica resulta em desalojamento mais rápido do filme de tintas por inchamento das fibras, quebra de aglomerados de tinta em partículas individuais, com separação mais eficiente por flotação e

lavagem e habilidade das celulasas em reduzir a redeposição das partículas de tinta sobre as fibras (BLISS and OSTOJA-STARZWSKI, 1997; HEISE et al, 1998; ATINS et al, 2007).

Melhores resultados têm sido citados com a combinação de dois ou mais tipos de enzimas pertencentes a grupos diferentes. Resultados expressivos de destintamento enzimático têm sido relatados em papel jornal e revistas (ONP/OMG) na melhoria das propriedades de resistência, melhoria do efeito branqueador e redução de DQO nos efluentes. Contudo, é preciso controlar certos parâmetros como dosagem de enzimas, pH do sistema, temperatura e tempo de desagregação para melhores resultados.

Uma vantagem do destintamento enzimático é que pode ser feito em pH neutro o que contribui para a redução da carga de DQO nos efluentes. As propriedades físicas das fibras secundárias como drenagem e resistências físicas podem ser melhoradas pelo efeito *peeling* das enzimas que reagem com as fibras, com dosagem controlada das enzimas celulasas e hemicelulasas (SCHMIDT and BERG, 1996; THOMPSON, 1997; NGUYEN, 1997).

3.12 BRANQUEAMENTO DE FIBRAS SECUNDÁRIAS

O branqueamento das fibras secundárias de celulose é uma importante etapa do processo de produção de papel a partir do processamento de papel recuperado. Ele contribui decisivamente para aumentar as características ópticas das fibras. O branqueamento não é uma operação comum a todos os processos de reciclagem de papel. Ele somente é usado em processos onde a qualidade da fibra produzida requer certa exigência para uso na fabricação de vários tipos de papel nos quais as características alvura e luminosidade são indispensáveis. Por exemplo, na fabricação de papel para imprimir e escrever e papel sanitário de qualidade superior (GULLICHSEN, 2000).

Fibras secundárias para a produção de papéis para embalagem e papel cartão, com exceção de cartão liner com a camada superior branca, são, usualmente, não branqueadas. Algumas polpas recicladas para produção de certas qualidades de jornais e revistas e as camadas internas de certos tipos de papel cartão também não são branqueadas, recebendo apenas o destintamento por flotação e lavagem ou apenas lavagem. Por razões econômicas, o branqueamento é empregado apenas quando o papel a ser fabricado requer uma exigência de aumento das características ópticas de alvura e luminosidade. O branqueamento na produção

de fibras secundárias é uma operação integrada no conceito de remoção de tinta em vários estágios, incluindo flotação, lavagem ou ambas.

Na produção de polpa destintada e branqueada, muitos produtos químicos de branqueamento têm uso global e estão agrupados em duas classes: Oxidantes e Redutores. Entre os principais agentes branqueadores oxidantes estão: hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Na classe dos agentes redutores mais usados estão o hidrossulfito de sódio e o ácido sulfínico formamidino (FAS). Por razões de mercado e ambientais, os produtos de branqueamento tanto para fibras secundárias como para fibras virgens estão sendo divididos em duas classes: produtos contendo cloro e produtos livres de cloro.

No grupo dos produtos químicos livres de cloro, o peróxido de hidrogênio, o hidrossulfito de sódio e o ácido sulfínico formamidino têm uso sem restrição em todos os tipos de fibras. No outro grupo, dos que contêm cloro, estão o cloro gasoso, o dióxido de cloro e o hipoclorito de sódio. Também podem ser usados outros produtos livres de cloro, como o oxigênio e o ozônio. O ozônio, em especial, é o único agente de branqueamento, livre de cloro, que pode destruir quase que completamente os alvejantes ópticos e corantes, porém, não assumiu um papel importante no branqueamento de polpas destintadas por razões econômicas e de interferência com as propriedades de resistência mecânica das fibras.

A tendência atual no mundo é que a maioria dos processos de branqueamento de polpas destintadas utilize agentes químicos branqueadores livres de cloro, com um ou dois estágios de branqueamentos. Combinados com operações de flotação e lavagem, ou ambas, o processo de branqueamento proporciona altos resultados de propriedades ópticas nas polpas secundárias branqueadas de mercado (DIP). Os agentes químicos branqueadores mais usados para o branqueamento de fibras recicladas são do tipo que não produzem deslignificação, ou produzem uma moderada deslignificação como reação secundária. Podem ser do tipo oxidante, redutor, ou ambos.

A escolha por um agente oxidante ou redutor, ou por ambos, vai depender do tipo de material a ser branqueado e dos níveis de características ópticas desejadas. Para produção de papéis de imprimir e escrever, papéis sanitários de alta qualidade, e polpa comercial branqueada, comumente dois estágios são usados no branqueamento, sendo um estágio oxidante e outro redutor, nessa ordem, exceto na produção de polpa comercial branqueada onde o estágio oxidante é feito no final do processo para garantir um residual de oxidante na polpa como prevenção de ataque microbiológico e reversão das características ópticas. Por razões

econômicas e ambientais, os agentes branqueadores mais usados no branqueamento de fibras destintadas atualmente são: o peróxido de hidrogênio, no estágio oxidante, o hidrossulfito de sódio ou o ácido sulfínico formamidino, no estágio redutor.

3.12.1 Polpas secundárias contendo pasta mecânica e papéis coloridos

O branqueamento das fibras secundárias contendo pasta mecânica é feito com agentes branqueadores livres de cloro, não deslignificantes, ou com fraca ação de deslignificação como ocorre no branqueamento de polpas obtidas por processos mecânicos. O oxidante ou redutor, ou ambos, agem sobre os grupos cromóforos presentes nas fibras de madeira, modificando-os para estruturas não coloridas, aumentando as características ópticas dessas polpas.

Os papéis contendo pasta mecânica apresentam envelhecimento precoce, influenciado por ação do calor, luz, oxidação química ou ação de produtos alcalinos durante o processo de desagregação, com perda de alvura em maior ou menor grau, dependendo da quantidade e da qualidade das fibras mecânicas presentes. Um dos objetivos do branqueamento de polpas contendo essas fibras é recuperar a alvura perdida pelo envelhecimento natural e pode proporcionar grandes ganhos de alvura em polpas contendo alto teor de fibras mecânicas.

Na remoção de cor, por razões de eficiência econômica, as fibras tingidas na massa devem ser tratadas com um estágio redutivo de branqueamento. Tanto o hidrossulfito de sódio como o ácido sulfínico formamidino são bons agentes redutores de corantes diretos, básicos e ácidos. Por esta razão, no processo de branqueamento de aparas de papel do tipo misto de escritório para produção de polpa para papéis sanitários, é comum o uso de apenas estágio redutivo. Quando a polpa produzida é usada na produção de papéis para impressão, substituindo fibras virgens branqueadas, são necessários dois estágios no branqueamento, sendo o primeiro estágio oxidante e o estágio final redutor, combinando peróxido de hidrogênio com hidrossulfito de sódio ou FAS (GULLICHSEN, 2000).

3.12.2 Branqueamento de polpas secundárias livres de pasta mecânica

O uso de papel recuperado livre de pasta mecânica, ou com baixo teor desta, é comum nos Estados Unidos onde o uso de papéis mistos de escritório (MOW) é uma importante fonte de papel recuperado para destintamento. Na Europa, a maior parte dos papéis recuperados usados neste processo contém pasta mecânica. No Brasil, o mercado de aparas de papel recuperado disponível para produção de polpa secundária branqueada segue a tendência americana.

Durante muito tempo o branqueamento deste tipo de material foi feito com agentes químicos contendo cloro, tais como hipoclorito de sódio e dióxido de cloro. O hipoclorito de sódio teve grande uso, especialmente nos Estados Unidos. Em papéis contendo menos que 5% de pasta mecânica o ganho de alvura é elevado com estes agentes oxidantes e os corantes das fibras tingidas na massa são destruídos com alta eficiência.

Com a substituição gradual dos produtos contendo cloro no branqueamento de polpa de processo químico, o uso de oxigênio tem sido muito estudado em combinação com o peróxido de hidrogênio em processo pressurizado. Estudos de branqueamento realizados com ozônio mostraram ganhos de alvura ISO de até 20 pontos percentuais em polpa de papel recuperado contendo fibras químicas não branqueadas.

Embora o ozônio tenha se mostrado como o mais efetivo dos branqueadores a base de oxigênio, capaz de destruir completamente os corantes e alvejantes ópticos, o seu uso também não se desenvolveu em larga escala em função dos altos custos incorridos na sua produção e por interferir na resistência mecânica das polpas, por quebra da cadeia polimérica da celulose. Por esta razão, o uso do ozônio deve ser bem monitorado e tem sido pouco usado no branqueamento de polpa secundária (ERIKSSON; DOSHI and DYER, 1997).

Devido ao efeito de deslignificação, o uso de oxigênio e de ozônio no branqueamento de fibras secundárias ficou restrito a papéis livres de pasta mecânica. Somente o estágio de oxigênio suprido por peróxido, com adequação dos parâmetros de reação, pode também ser usado para branqueamento de fibras secundárias contendo fibras oriundas de processo mecânico. Nestes casos, o ganho de alvura é moderado e a carga de DQO nas águas para o efluente tem um aumento considerável em relação à ausência deste tipo de fibras.

3.12.3 Aspectos especiais do branqueamento de polpas secundárias destintadas

Os papéis coletados do pós-consumo para produção de polpas secundárias normalmente foram produzidos a partir de fibras de processos químicos e mecânicos que já passaram por um processo de branqueamento na sua produção original. Além do residual de tinta de impressão e outros contaminantes da fabricação original do papel, as fibras secundárias também sofreram alterações morfológicas provocadas, principalmente, pelas ações do processo de refino e da primeira secagem. Comparadas com as fibras virgens, as fibras secundárias são muito mais fibriladas, têm um alto teor de finos e são menos porosas. Estas alterações influenciam na reação do agente de branqueamento com o sistema fibra-água. Por esta razão, os mecanismos de branqueamento de fibras virgens não podem ser aplicados diretamente a fibras secundárias.

As fibras da madeira ou de outras plantas são compostas principalmente por três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. Embora os carboidratos de celulose e hemicelulose não causem qualquer descoloração às fibras, a lignina, com suas estruturas cromóforas, confere uma tonalidade amarela brilhante ou marrom escuro às fibras. A concentração de lignina nas polpas químicas branqueadas varia de 0-5% dependendo do seu grau de branqueamento. As polpas mecânicas, embora pareçam mais claras que as polpas químicas antes do branqueamento, alcançam grau de alvura final menor, porém, a lignina residual modificada das fibras químicas, é mais resistente ao branqueamento que a lignina estrutural das fibras mecânicas (GULLICHSEN, 2000).

Os corantes utilizados na produção de papéis coloridos e as tintas de impressão também contribuem para a formação da cor das polpas de fibras recicladas. A Figura 10 mostra as estruturas cromóforas de componentes da madeira causadores de cor. Estas estruturas contêm duplas ligações carbono-carbono ($C=C$) que absorvem luz numa ampla faixa de comprimento de ondas, proporcionando cor (LACHENAL, 1994).

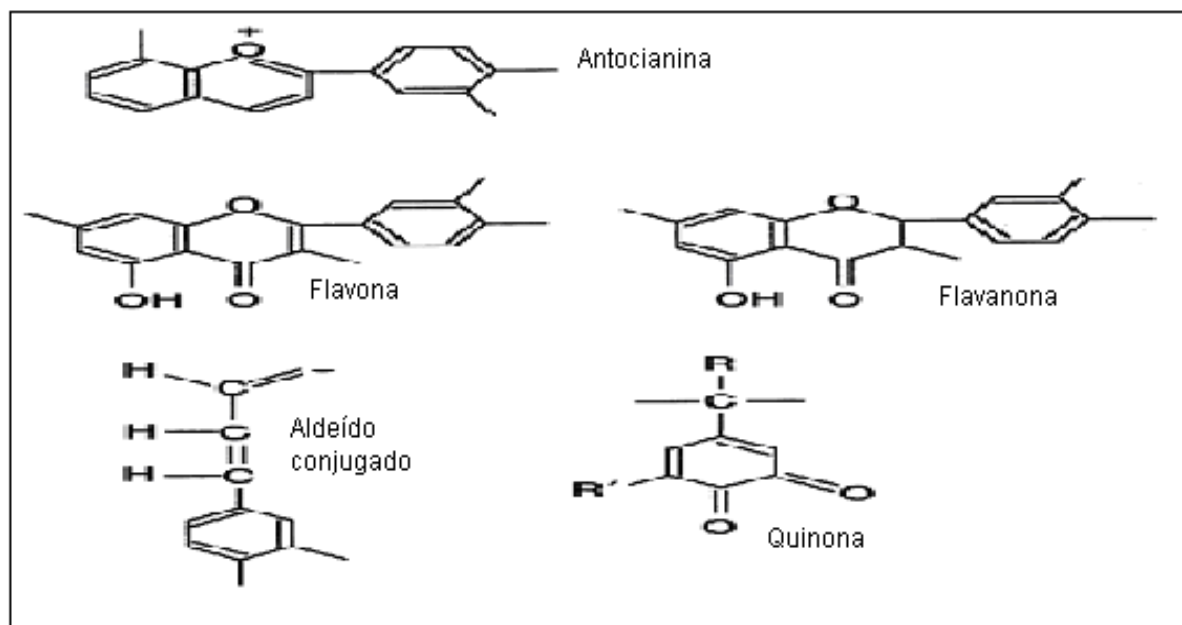


Figura 10. Estrutura química de produtos coloridos extrativos da madeira.

A Figura 11 mostra estruturas químicas de corantes usados em papel contendo grupos aromáticos, carbonílicos e azoicos com ligação dupla carbono-carbono.

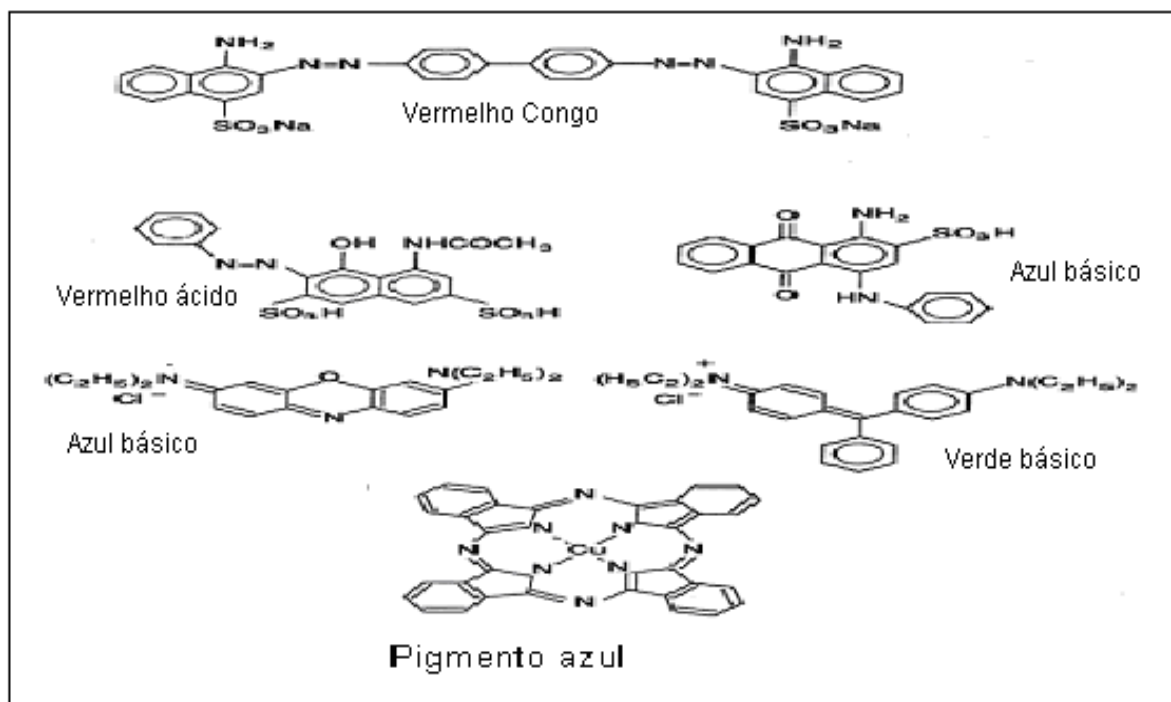


Figura 11. Estruturas químicas de corantes e pigmentos usados em papel.

3.12.4 Principais processos de branqueamento de polpas secundárias

Em geral o branqueamento das fibras secundárias alcança alvuras menores do que os níveis atingidos no branqueamento de fibras primárias devido ao grau de exigência no uso de cada tipo de fibra. No branqueamento de fibras secundárias podem ser utilizados tanto os processos com remoção de lignina (oxidação) quanto os que preservam a lignina (redução). Os processos que preservam a lignina são mais comuns no branqueamento de polpas livres de fibras de processos mecânicos ou com baixo teor destas.

Tradicionalmente, no branqueamento de fibras secundárias eram usados agentes químicos à base de cloro elementar (Cl_2), com seus compostos de hipoclorito de sódio (NaClO) e dióxido de cloro (ClO_2). A partir de 1980, quando se iniciaram as discussões a respeito dos efeitos danosos ao meio ambiente dos produtos à base de cloro, a substituição do mesmo nos processos de branqueamento tem sido a tendência mundial, iniciando-se pelo uso do oxigênio (O_2) e do ozônio (O_3).

Também a partir dos anos 1980, com o aumento da demanda de fibras secundárias na produção de papéis sanitários e de imprimir e escrever, o uso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), descoberto em 1818 por Thenard, começou a ter importância no branqueamento de fibras recicladas. Agentes redutores como o hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), descoberto pelo químico alemão Schützenberger em 1873, e o ácido sulfínico formamidino [$\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$], sintetizado por Barnett em 1910, também ganharam importância na mesma época. O hidrossulfito de sódio e o peróxido de hidrogênio tiveram uso anteriormente no branqueamento de polpas mecânicas nas décadas de 1930 e 1940, respectivamente. O ácido sulfínico formamidino ganhou importância como agente de branqueamento para polpas mecânicas e fibras recicladas a partir da patente alemã DE 3, 309,956 C1, de 1983.

Uma variante do processo redutivo com hidrossulfito, denominado processo DBI, foi desenvolvida pela indústria química Rohm and Haas e consiste na produção in situ do hidrossulfito de sódio a partir do borohidreto de sódio e do bissulfito de sódio. Este processo elimina o inconveniente da preparação das soluções de hidrossulfito de sódio que são instáveis e se decompõem pela presença do oxigênio do ar.

Nos últimos 10 anos, os processos com preservação da lignina e o uso de produtos livres de cloro, tais como o peróxido de hidrogênio, o hidrossulfito de sódio e o ácido sulfínico formamidino ganharam importância no branqueamento de polpas secundárias. Estes produtos

agem principalmente por ataque à dupla ligação dos grupos carbonílicos, resultando em modificações nas moléculas orgânicas coloridas para moléculas menos coloridas.

As reações químicas do peróxido de hidrogênio e dos agentes redutores utilizados no branqueamento com as substâncias cromóforas da madeira envolvem limitada degradação em compostos solúveis. O processo de branqueamento por oxidação é mais eficiente na remoção de cor do que o processo por redução, porém, resulta em maior quantidade de ácidos carboxílicos dissolvidos que entram no sistema de águas do efluente, aumentando a carga de DQO. A Figura 12 mostra reações que ocorrem durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio (LACHENAL, 1994).

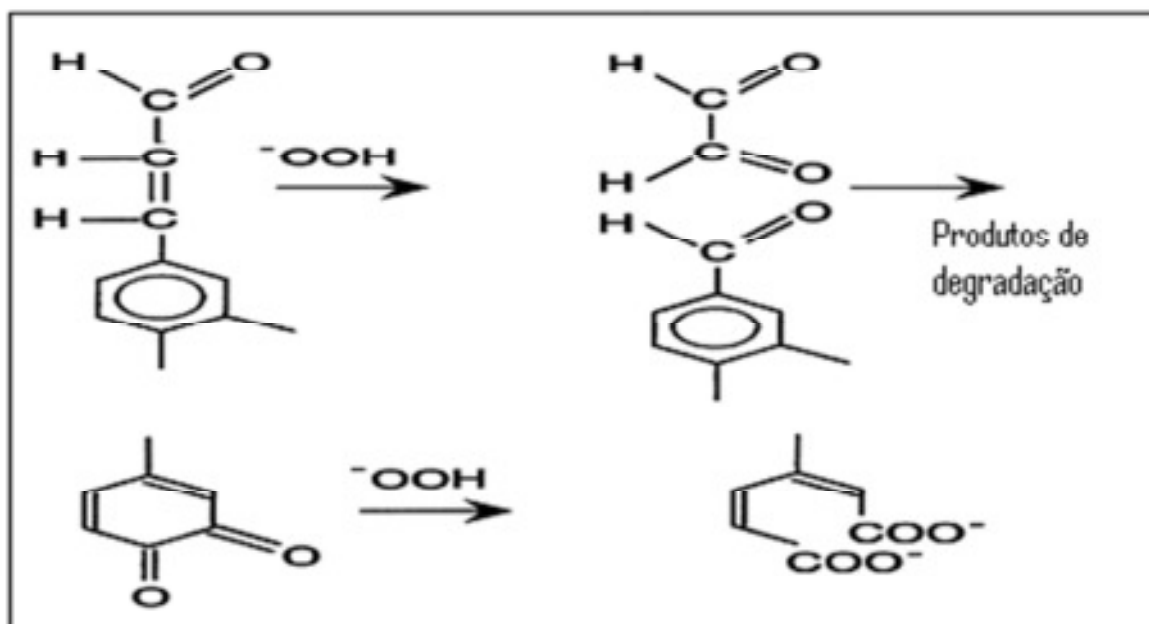


Figura 12. Reações que ocorrem durante o branqueamento com peróxido.

3.12.5 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), produzido inicialmente a partir da decomposição do peróxido de sódio (1818), só teve o seu uso em larga escala na indústria na década de 1910 quando da sua produção por processos eletroquímicos o viabilizaram economicamente.

No início da década de 1940, com o aumento no uso de pasta mecânica em papéis branqueados, iniciou-se o uso do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa mecânica. A partir da década de 1950, o peróxido de hidrogênio ganhou importância definitiva com o aumento do uso de papel recuperado contendo pasta mecânica na produção de papel jornal. Inicialmente, o peróxido de hidrogênio era dosado na etapa de desagregação do papel velho, com o objetivo de compensar o amarelecimento da polpa de papel contendo pasta mecânica durante a etapa de flotação em condições alcalinas. A partir dos anos 80, com o aumento vertiginoso no consumo de fibras recicladas na produção de papel, o processo de branqueamento de fibras recicladas com peróxido de hidrogênio tornou-se o estado da arte (GULLICHSEN, 2000).

a) Química do peróxido de hidrogênio

A química do branqueamento com peróxido de hidrogênio é bem conhecida. É bem aceito o conceito de que o íon hidroperóxido (OOH^-) é a espécie química ativa do processo.

A dissociação do peróxido de hidrogênio em água gera o íon hidro peróxido e o íon hidroxônio (H_3O^+). A formação do íon hidroperóxido é função da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH do meio. A adição de hidróxido de sódio ativa o peróxido de hidrogênio na produção do íon hidroperóxido, que atua no branqueamento como um agente nucleofílico.



O aumento do pH favorece a formação do íon ativo HO_2^- , mas também acelera a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. A quantidade de peróxido de hidrogênio a ser aplicada depende do tipo de polpa a ser branqueada e do nível de alvura desejado. O produto comercial é fornecido na concentração de 50-60% e o consumo no branqueamento de fibras secundárias varia entre 1-3%, na base 100% ativo. A relação entre peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio deve ser controlada para obtenção dos melhores resultados de alvura ao menor custo.

É comum o uso de silicato de sódio junto com o hidróxido de sódio no processo com a função de estabilizador do peróxido de hidrogênio contra decomposição acelerada resultante da ação catalítica de íons metálicos, e, como agente tampão do pH numa faixa ideal para a reação de branqueamento. A Figura 13 mostra que a relação peróxido de hidrogênio/hidróxido de sódio não é proporcional, ou seja, para um determinado incremento na dosagem de peróxido de

hidrogênio não será necessário o mesmo incremento na dosagem de hidróxido de sódio para obtenção da máxima alvura.

Encontrar a relação ótima para a dosagem de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio é importante, não apenas por razões econômicas, mas também para minimizar a carga de DQO na água do efluente, pois, a solubilidade dos extrativos da madeira oxidados aumenta com o aumento do pH, especialmente em polpas contendo fibras mecânicas (GULLICHSEN, 2000).

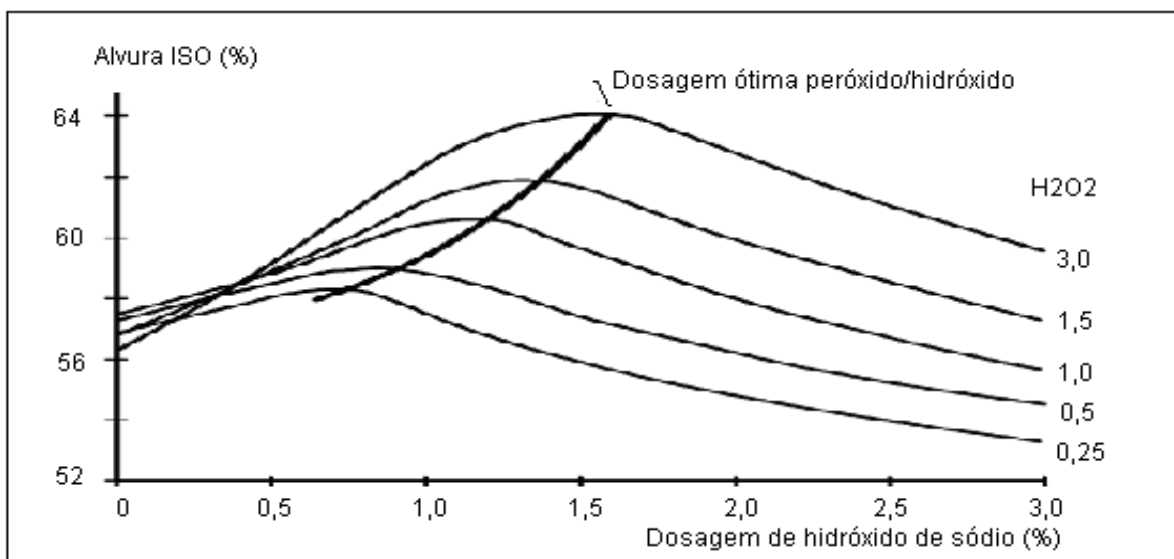


Figura 13. Efeito da relação H₂O₂:NaOH na alvura.

O aumento na dosagem de peróxido de hidrogênio aumenta o resultado de alvura, porém, há um limite de dosagem acima do qual o aumento na alvura é irrelevante e economicamente desfavorável. Na prática, a dosagem mais econômica, ou seja, a melhor relação alvura/custo está em torno de 2% de peróxido, na base 100% de ativo. A Figura 14 mostra o desenvolvimento da alvura com a dosagem de peróxido de hidrogênio e a dosagem ótima de hidróxido de sódio. Neste exemplo, nota-se que o ganho de alvura com a dosagem de 1,5% de peróxido foi de cerca de 4 pontos percentuais e, com o aumento da dosagem para 3% de peróxido o ganho adicional de alvura foi de aproximadamente 2 pontos.

A presença de íons metálicos como o ferro, o cobre, ou da enzima catalase nos papéis recuperados pode causar decomposição acelerada do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio, reduzindo a eficiência do branqueamento. Por esta razão, é comum o uso de agentes estabilizadores químicos para proteção do peróxido. Isso permite a obtenção de valores de alvura mais elevados com o mesmo consumo de reagente de branqueamento (GULLICHSEN, 2000).

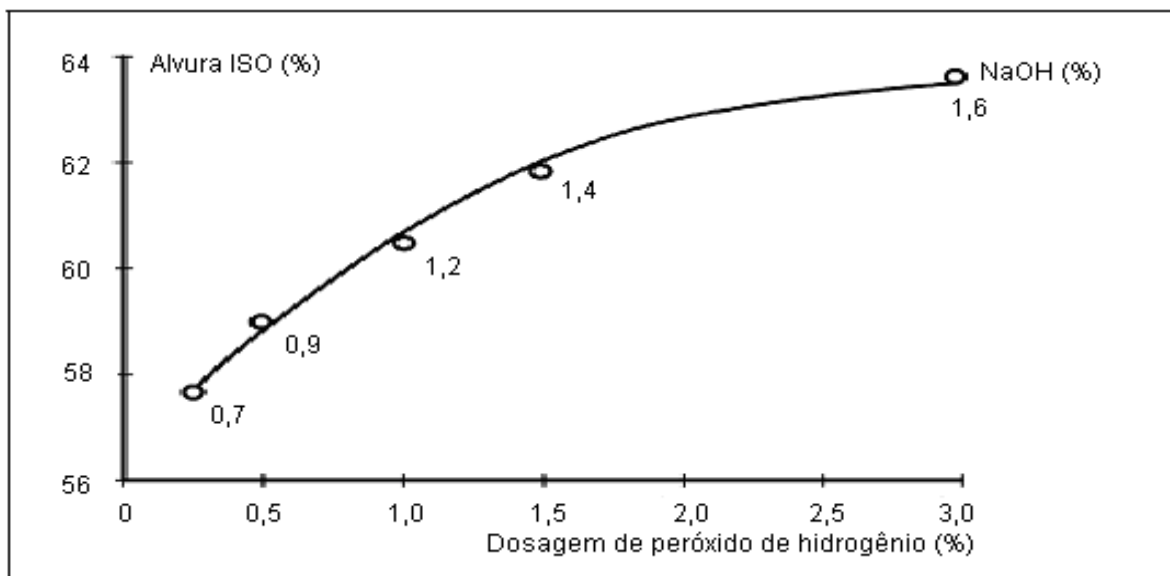


Figura 14. Efeito da dosagem de H_2O_2 sobre a alvura com dosagem de NaOH ajustada.

b) Estabilização do peróxido de hidrogênio

É conhecido o efeito catalítico de íons de metais de transição como o ferro (Fe), manganês (Mn) e cobre (Cu) na decomposição do peróxido de hidrogênio. A presença excessiva destes metais causa perda de eficiência no branqueamento com peróxido de hidrogênio e precisam ser removidos por lavagem ácida ou inibidos com produtos químicos antes da etapa de branqueamento. Para esta finalidade, são comumente usados sais inorgânicos como o silicato de sódio e o sulfato de magnésio. Também são utilizados ácidos amino-poli carbônicos como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA). Muitos estudos demonstraram que grande parte do peróxido de hidrogênio é consumida pela presença de metais. Os estabilizantes do peróxido atuam por formação de complexos com os metais de transição, onde o íon metálico ocupa o centro do complexo M, Figura 15, rodeado por um ou mais ligantes L. Os complexos são compostos definidos, com constante de formação K. Os complexos com constante de formação $K > 2$ são considerados estáveis.

Ao contrário do átomo central do complexo, os ligantes podem ter diferentes naturezas. Dessa forma, os ligantes podem ser:

- Orgânicos ou inorgânicos
- Iônicos ou não iônicos
- Grupo simples ou múltiplos

As características dos ligantes primários determinam a estabilidade do complexo. Ligantes múltiplos formam complexos mais estáveis, por isso, os agentes estabilizantes que possuem vários pontos de coordenação na molécula são mais apropriados para uso no branqueamento de polpas secundárias. A Figura 15 mostra um complexo de coordenação com o átomo central firmemente preso. Especialmente nos casos em que a polpa de fibras recicladas e a água de processo contêm altos teores de metais pesados, o uso dos agentes químicos estabilizadores protege o sistema de branqueamento, promovendo um gradual aumento de alvura e um residual aceitável de peróxido, como proteção de reversão de alvura. Contudo, há algumas controvérsias na literatura sobre a necessidade do uso de agentes estabilizantes no branqueamento de fibras recicladas (GULLICHSEN, 2000).

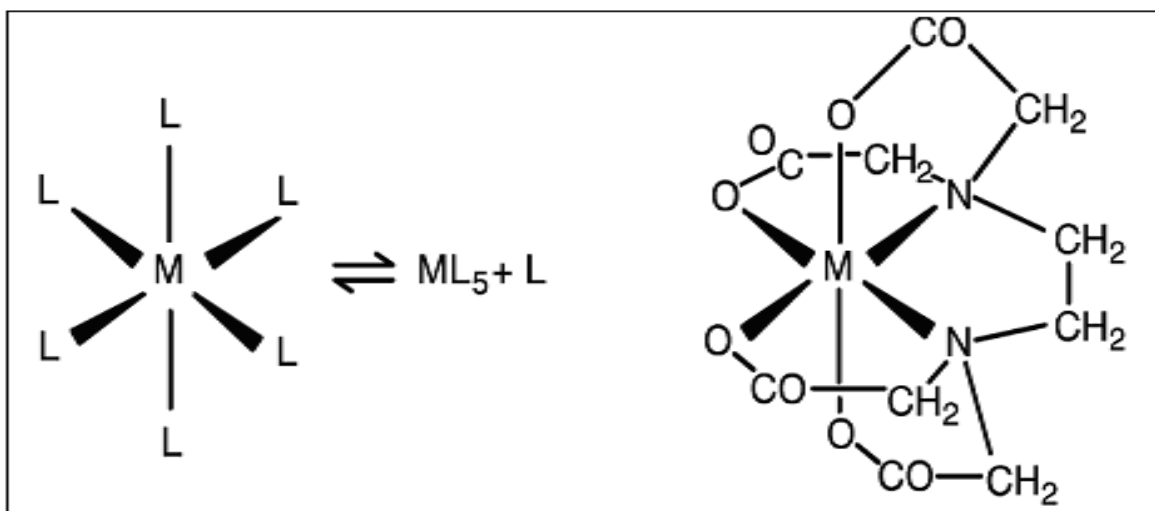
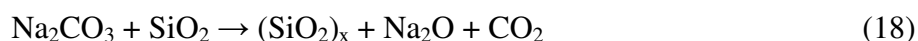


Figura 15. Estrutura de complexos de um grupo simples e múltiplo de agente quelante.

c) *Silicato de sódio*

O silicato de sódio é um importante e efetivo estabilizador do peróxido de hidrogênio. É produzido a partir da reação em fusão do carbonato de sódio com o dióxido de silício conforme a reação 18 e tem identificação definida pela relação (x) de seus componentes, que representa a relação molar entre SiO_2 e Na_2O . A composição dos silicatos de sódio é geralmente definida como uma relação de peso e uma relação molar.



Com uma dada relação de peso, a densidade de uma solução de silicato é definida pela sua concentração ou conteúdo de sólidos e expressa em graus na escala Baumé (Bé). Um aumento na relação $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, ou seja, aumento no valor de (x) representa uma redução no valor da densidade Bé da solução. Como referência, as soluções de silicato de sódio com densidade de 38° a 40° Bé e uma relação ao redor de 3:1 são usadas no branqueamento de polpas secundárias (GULLICHSEN, 2000).

O silicato de sódio precipita os íons de cálcio e magnésio e outros íons presentes na polpa formando silicatos insolúveis que funcionam como agentes de adsorção de impurezas orgânicas (lixo aniônico) consumidores do peróxido de hidrogênio. O silicato de sódio também reage com os íons metálicos formando compostos inertes.

Embora o mecanismo de ação do silicato não seja totalmente explicado, os seguintes efeitos positivos são atribuídos a ele:

- Estabilização do peróxido;
- Efeito tampão do pH, assegurando uma alcalinidade ideal para a atividade do peróxido;
- Efeito umectante e de lavagem proporcionando maior desprendimento das tintas;
- Aumento no rendimento da flotação por supressão de uma co-flotação de materiais finos e cargas minerais.

A Figura 16 mostra o efeito do silicato de sódio sobre a flotação quando é adicionado durante a desagregação dos papéis recuperados. O aumento de alvura na polpa obtido no final do processo é atribuído, principalmente, ao efeito de dispersão do silicato sobre as tintas de impressão durante o processo de desprendimento das tintas da superfície das fibras e uma posterior reaglomeração das mesmas em flocos de tamanhos que favorecem o aumento da eficiência da flotação. Com a adição do silicato, a seletividade da flotação por tinta aumenta. Como resultado, aumenta o rendimento do processo em polpa e diminui a separação das cargas minerais (GULLICHSEN, 2000).

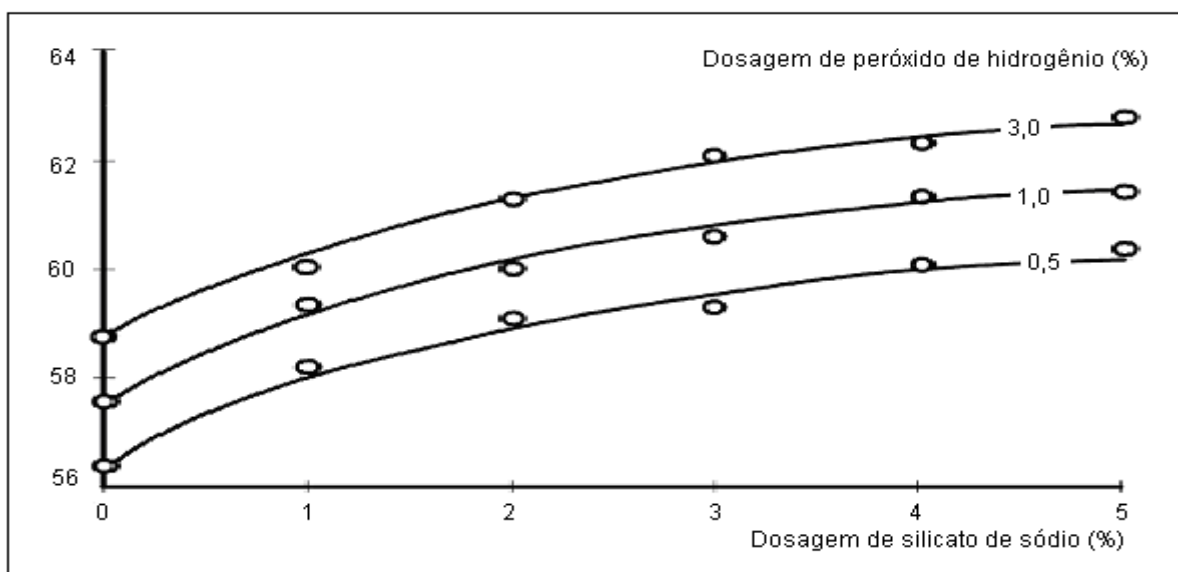


Figura 16. Efeito do silicato de sódio sobre a alvura no processo de branqueamento.

A Figura 17 mostra o aumento no rendimento do processo e a redução na remoção de cargas minerais com o aumento na adição de silicato de sódio. Esta é uma vantagem importante do uso do silicato na etapa do processo antes da flotação, pois, além de aumentar o rendimento do processo em polpa também contribui para reduzir a quantidade de rejeitos na estação de tratamento de lodo. Por outro lado, pode haver reações adversas com o uso em grande quantidade do silicato de sódio.

Como efeitos negativos foram observados: a formação de depósitos em telas e feltro da máquina de papel; aderência nas paredes internas das tubulações; e redução da atividade de agentes químicos de retenção. Para minimizar tais efeitos, o uso de silicato deve ser controlado ao mínimo necessário, na faixa entre 2-3% sobre polpa seca. Até 1995 era comum o uso de silicato de sódio em níveis de até 5% (GULLICHSEN, 2000).

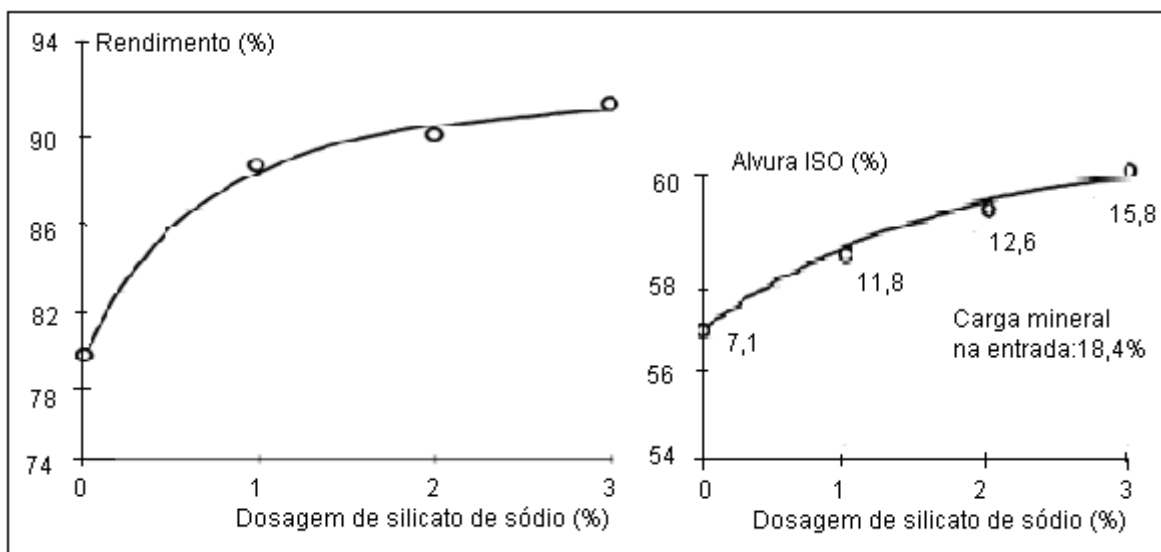


Figura 17. Efeito do silicato de sódio sobre o rendimento da flotação e na alvura.

d) Aspectos ambientais dos estabilizadores do peróxido hidrogênio

Os agentes quelantes orgânicos mais usados no branqueamento de polpas secundárias são os sais de sódio do ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) e do ácido dietilenatriaminapentacético (DTPA). Estes produtos são apenas parcialmente biodegradáveis, com ligeira vantagem para o DTPA. Os metais pesados capturados por estes compostos permanecem na sua maioria no sistema de água e podem representar problemas ambientais no descarte da água do processo para o rio. Em muitos países da Europa, nos quais a legislação ambiental é mais rigorosa, o uso destes agentes químicos está sendo controlado e, gradativamente estão sendo substituídos com o desenvolvimento de outros produtos de menor impacto ecológico.

Estudos recentes indicam que os ácidos etilenodiaminadi-succínico (EDDS) e iminodisuccínico (IDS) são alternativas viáveis para substituírem o EDTA e DTPA na indústria de papel (SHARPE et al, 1993; FORSBERG et al, 1993). Tais produtos são totalmente biodegradáveis e comercialmente disponíveis, porém, os complexos formados por eles com os íons de ferro e manganês mostraram menor estabilidade que com EDTA e DTPA. Com o fechamento dos circuitos das máquinas de papel para redução do consumo de água, o uso de silicatos como agentes quelantes, está sendo limitado ao branqueamento de polpas mecânicas na Europa. Outro produto, denominado alfa-poli-hidroxiacrilato de sódio (PHAS), tem demonstrado ser o único polímero biodegradável com claro efeito de estabilização dos metais

de transição com bons resultados no branqueamento de fibras secundárias com peróxido de hidrogênio (RANGAMANNAR, 2004).

e) Ação da Catalase no branqueamento com peróxido de hidrogênio

A catalase é uma enzima produzida por micro-organismos aeróbicos, de origem vegetal e animal, presente nos papéis recuperados. A catalase decompõe o peróxido de hidrogênio causando um consumo excessivo do reagente no processo de branqueamento de polpas secundárias, onde estes micro-organismos encontram ambiente propício para proliferação. O fechamento dos processos visando economia de água contribui para o crescimento rápido dos micro-organismos que entram no processo via papel recuperado, atingindo um valor máximo de colônias depois de alguns dias e estabelecendo um equilíbrio natural.

As catalases são muito efetivas na decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água. O fator de conversão é de 106 moléculas de peróxido de hidrogênio por molécula da enzima por minuto (GULLICHSEN, 2000). O fator de conversão aumenta rapidamente com o aumento da enzima. A figura 18 mostra o aumento da velocidade de decomposição do peróxido com a variação na dosagem de uma catalase comercial de 10 para 44 mg.L⁻¹ sobre uma dosagem constante de 5% de peróxido de hidrogênio em polpa a 15% de sólidos. O fator de decomposição foi aumentado de 5% para 50% no final de 10 minutos (GALLAND and VERNAC, 1995).

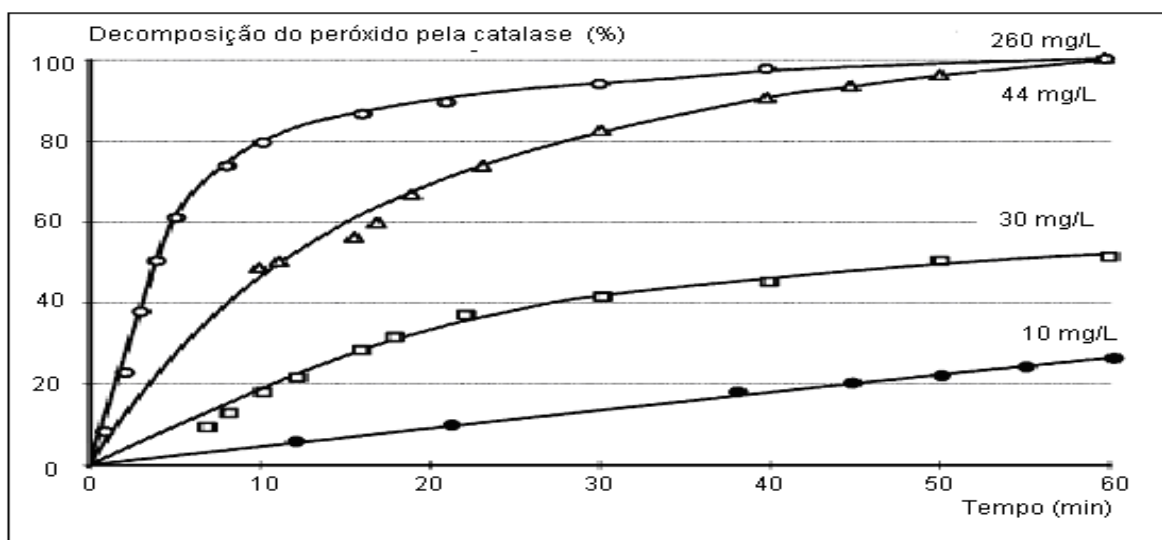


Figura 18. Relação de decomposição do H₂O₂ por diferentes concentrações de catalase.

Para minimizar o efeito da catalase no branqueamento com peróxido, são usados recursos como aumento da temperatura do processo e/ou o uso de um bactericida apropriado. As catalases mostram estabilidade em temperaturas inferiores a 50°C e em pH superior a 3. Quanto à temperatura, a desnaturação das catalases é total em temperatura superior a 80°C, porém, a presença de espécies termo resistentes pode suportar temperaturas acima de 100 °C e novamente produzir a enzima no processo. Quanto ao pH, as catalases têm sua atividade reduzida na faixa de pH ácido, têm a máxima ação ao redor do pH neutro e um ligeiro declínio na faixa do pH ótimo para o branqueamento com peróxido, que é de 10-11. A Figura 19 mostra o comportamento da atividade das catalases em função da temperatura.

As operações de dispersão e trituração em temperaturas superiores a 70 °C são métodos importantes de controle da ação das catalases, precedentes ao estágio de branqueamento com peróxido. No caso de adição de peróxido na etapa de desagregação do papel na qual geralmente a temperatura fica entre 40-50°C, o uso de um bactericida é mais adequado. Quando a temperatura é muito alta, muitos biocidas são desnaturados pelo calor. Neste caso o é recomendado o uso de um produto à base de glutaraldeído (GULLICHSEN, 2000).

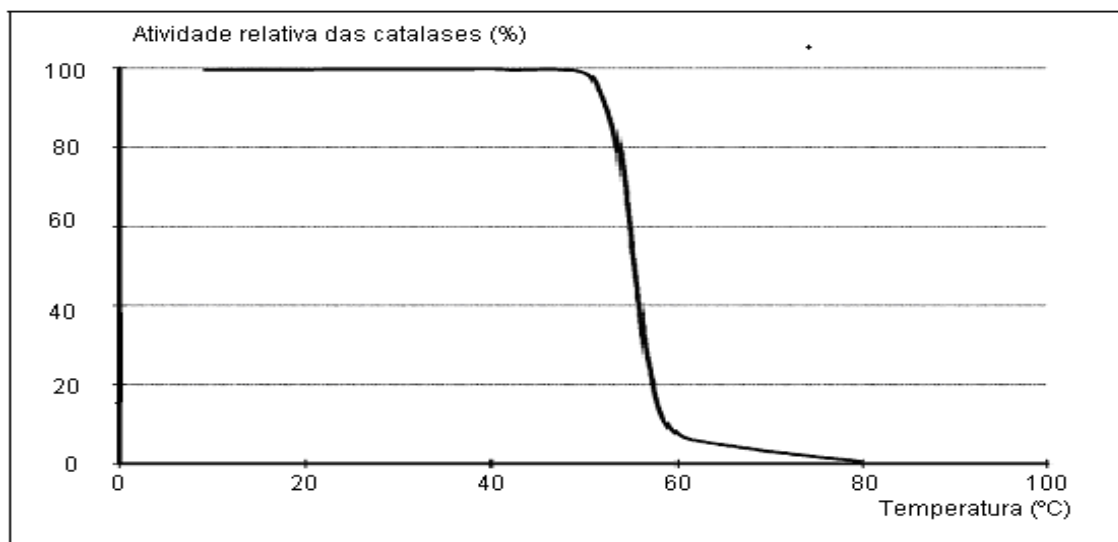


Figura 19. Efeito da temperatura sobre a atividade das catalases.

f) Parâmetros de processo

O branqueamento de polpas secundárias com peróxido de hidrogênio é favorecido por fatores de processo, como a consistência, a temperatura, o pH do meio, o tempo de reação e os produtos químicos utilizados. A consistência, por exemplo, é um dos fatores mais importantes

do processo. Primeiro porque o aumento da consistência proporciona que o branqueamento das fibras ocorra numa concentração relativa mais elevada de agentes branqueadores em contato direto com as fibras. Em segundo lugar porque com a redução da fase aquosa, a solubilidade de substâncias que competem com o peróxido diminui. A Figura 20 mostra o efeito da elevação da consistência da suspensão no aumento de alvura da polpa.

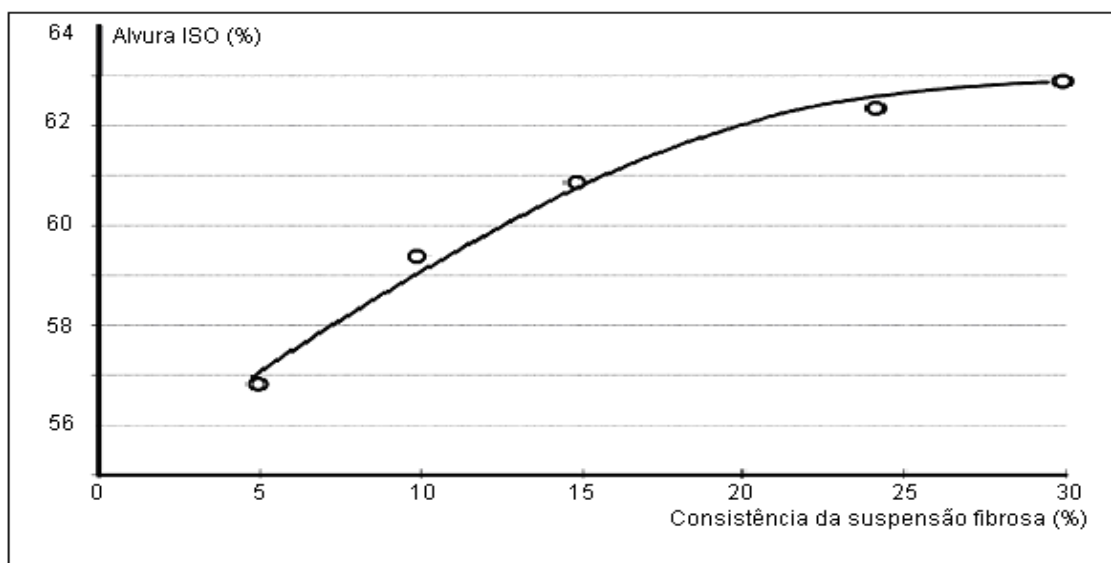


Figura 20. Efeito da consistência sobre a alvura no branqueamento.

Na prática, uma consistência da suspensão superior a 30% resulta em problemas de mistura. Por isso, o teor de sólidos da suspensão na etapa do branqueamento de polpa secundária geralmente se encontra entre 10-25%, mais usualmente em torno dos 25%, em estágios separados de branqueamento com peróxido.

Para reduzir o tempo de reação, o aumento da temperatura e da alcalinidade são fatores importantes. Contudo, a temperatura não pode aumentar indefinidamente devido a reações indesejáveis no processo, tais como o amarelecimento e a decomposição rápida do peróxido. Por razões econômicas, a temperatura deve situar-se entre 40-70 °C. Nestas condições, o tempo de branqueamento com peróxido varia entre 1-3 horas, quando o branqueamento ocorre em estágio separado. Altas temperaturas usualmente requerem dosagem menor de álcali para ativação do peróxido. Um aumento de 10°C na temperatura pode reduzir em 0,1% a dosagem de hidróxido de sódio. Ao contrário, a influência da consistência de sólidos na relação H_2O_2 / NaOH é insignificante (GULLICHSEN, 2000).

g) Ponto de aplicação do peróxido

Em escala industrial, o uso do peróxido de hidrogênio no branqueamento de fibras recicladas ocorre em diferentes estágios:

➤ *Pulper*

O ponto de adição mais antigo e mais importante do peróxido de hidrogênio tem sido o estágio de desagregação, o pulper. O objetivo principal da adição de peróxido neste ponto é evitar o amarelecimento das polpas que contêm fibras de processos mecânicos em função das condições alcalinas nas quais opera este estágio do processo de recuperação de papel. As próprias condições de operação do pulper motivaram o uso de peróxido neste estágio: alcalinidade elevada o uso de silicato de sódio como estabilizador e temperatura entre 40-50°C são condições adequadas.

Os primeiros tipos de pulpers usados no processamento de papéis recuperados foram de baixa consistência de sólidos que, aliado ao curto tempo de permanência da polpa no equipamento e à diversidade de impurezas presentes, apresentavam condições desfavoráveis para o uso do peróxido neste estágio. Isto motivou o desenvolvimento de equipamentos para operação em alta consistência de sólidos, de forma que, atualmente, a maioria dos pulpers utilizados na desagregação de papéis gráficos recuperados opera em consistência que varia entre 12-18%. Outra desvantagem de operar em consistência baixa (4-6%) é a perda de peróxido nos rejeitos que são removidos da suspensão logo depois da desagregação nas operações de pré-depuração.

Mesmo não sendo o ponto ideal para adição de peróxido, a maioria das plantas de processamento de polpas recicladas usa parte do peróxido neste estágio. Em alguns processos onde a alvura requerida não é tão elevada, por exemplo, papel para jornal, o branqueamento é feito apenas no pulper, sem a necessidade de estágio complementar. Em muitos processos com estágio de branqueamento depois da flotação, é comum o uso de 25-50% do consumo total de peróxido na etapa de desagregação, com a justificativa de que o resultado final de alvura é melhor do que se todo o peróxido for usado apenas no pós-branqueamento.

No início da década de 1980, um fabricante de equipamento de desagregação propôs um conceito de desagregar o papel recuperado em baixa consistência e baixa temperatura, sem a adição de peróxido. Com o propósito de aumentar a eficiência do peróxido, o branqueamento

só era feito depois da depuração grossa e espessamento da suspensão para 23% de teor seco e temperatura de 45-50°C, em uma torre, depois da adição dos produtos químicos de branqueamento. Embora esta experiência tenha melhorado as condições do branqueamento com a adição do peróxido antes da flotação, este conceito não teve continuidade e foi substituído pelo estágio de branqueamento depois da remoção da tinta (GULLICHSEN, 2000).

➤ **Estágio de dispersão**

Os estágios de dispersão ou de trituração têm como objetivo dispersar e quebrar os aglomerados de tinta residual depois do estágio da flotação para remoção no estágio de pós-flotação e principalmente reduzir o tamanho de impurezas visuais abaixo do limite TAPPI de mensuração (0,04 mm²). Durante estes processos ocorre certa perda de alvura da polpa. O processo de dispersão mecânica é realizado na consistência fibrosa de 25-30% e temperatura de 60-95°C, em alto cisalhamento. Estas condições são ideais para a mistura dos produtos do branqueamento. A adição de peróxido neste estágio pode compensar esta perda de alvura causada pela dispersão e trituração. Outro efeito positivo da adição dos produtos químicos de branqueamento durante a dispersão é aumentar a eficiência de remoção de tinta residual na flotação secundária.

Por outro lado, a adição do peróxido no estágio de dispersão pode ter dois importantes efeitos desfavoráveis. O principal deles é o curto espaço de tempo de permanência dos agentes de branqueamento na fase de dispersão para promover o branqueamento. O segundo efeito é a decomposição rápida do peróxido pela temperatura elevada. Por isso, é comum na maioria dos processos atualmente, a instalação de uma torre de alta consistência para o estágio de branqueamento depois da dispersão ou trituração (SABBATINI, 1983; MATZKE and KAPPEL, 1994).

A operação de dispersão ou trituração normalmente está posicionada entre duas operações de flotação. A adição dos produtos químicos do branqueamento neste estágio pode atender a duas condições de branqueamento:

a) Os reagentes de branqueamento são adicionados nas unidades de dispersão ou trituração, a polpa é diluída na saída da operação para uma consistência de 12% de sólidos, bombeada para

dentro de um duto de branqueamento na temperatura ao redor de 60°C, no qual o tempo de reação é de 30-60 minutos;

b) Se a dispersão é realizada numa temperatura de 70°C, a polpa pode ser alimentada diretamente numa torre de alta consistência, onde a reação de branqueamento será realizada no tempo de 30-120 minutos. A dosagem de peróxido varia entre 1-2%.

➤ **Pós-branqueamento**

O branqueamento de polpa destintada é uma operação de pós-branqueamento que difere apenas ligeiramente da operação tradicional de fibra virgem no processamento de polpa mecânica. A consistência da polpa destintada é elevada para 15%, aquecida com vapor a 60-70°C e estocada numa torre de branqueamento por 1-3 horas. O branqueamento pode ocorrer em consistências mais elevadas, até 40% de sólidos (MATZKE and KAPPEL, 1994). Nestas condições são esperados alguns benefícios, tais como redução no consumo de vapor, redução no tempo de reação, diminuição no consumo de álcali e consequentemente redução na carga de DQO para o efluente.

A prática mais comum é operar na consistência de 25-30% e temperatura de 60-70°C (SHARPE, 1995). O branqueamento do estágio oxidante com peróxido de hidrogênio é feito em torre pressurizada, a dosagem dos produtos químicos é feita de forma contínua na entrada da torre e com sistema de mistura apropriado. A Figura 21 mostra uma torre de branqueamento de polpa destintada com sistema contínuo de dosagem do peróxido de hidrogênio (RANGAMANNAR, 2004). Em geral, as condições típicas de branqueamento de fibras recicladas com peróxido são:

- Dosagem de peróxido sobre polpa seca 1–3%
- Consistência da suspensão 10 – 30%
- Tempo de reação 30–240min
- Temperatura 60–110 °C
- pH 9–11,5.

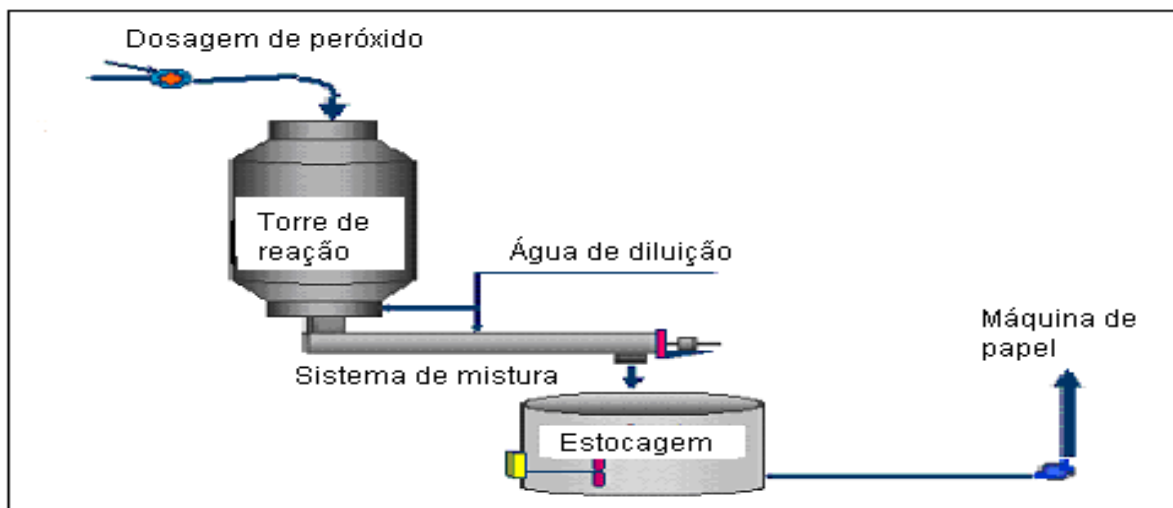


Figura 21. Torre de branqueamento com sistema de dosagem de H_2O_2 .

3.12.6 Branqueamento com hidrossulfito de sódio ($Na_2S_2O_4$)

O hidrossulfito de sódio, também conhecido como ditionito de sódio, juntamente com o ácido sulfínico formamidino (FAS) são os dois agentes redutivos mais usados no branqueamento de fibras secundárias. O hidrossulfito é usado principalmente em polpas destintadas que contêm fibras de processos mecânicos de polpação. Geralmente, é usado como estágio complementar de branqueamento depois do estágio oxidante ou como estágio único depois da operação de flotação.

O hidrossulfito de sódio foi sintetizado pelo químico alemão Shützenberger, em 1873, na forma de sal ácido impuro. Somente em 1906 este produto foi produzido na Alemanha pela empresa Basf, na forma de sal com pureza de 90%. Foi usado pela primeira vez como agente de branqueamento de polpa mecânica na década de 1930 (GULLICHSEN, 2000). Inicialmente, o hidrossulfito foi usado diretamente na forma de pó na temperatura ambiente, resultando em efeito limitado de branqueamento. Devido à reação do produto com o oxigênio do ar, melhores resultados no branqueamento só foram conseguidos mais tarde com a reação em ambiente fechado.

Com o desenvolvimento do branqueamento em processo contínuo através de torre de branqueamento, o hidrossulfito de sódio passou a ser usado em solução aquosa, assegurando uma mistura mais homogênea com a polpa. Devido à instabilidade das soluções de hidrossulfito, elas devem ser preparadas e consumidas imediatamente ou alcalinizadas e

estocadas a uma temperatura inferior a 10°C para uso por tempo prolongado. Esta é a principal dificuldade no uso do hidrossulfito, que requer um sistema de preparo especial.

Uma forma encontrada para solucionar o problema da preparação das soluções foi a produção do hidrossulfito in situ a partir do borohidreto de sódio pelo processo Ventron. Este processo foi patenteado pela Hohm and Haas com a denominação de processo DBI (Direct Borohydride Injection) (RANGAMANNAR, 2005). O hidrossulfito é produzido pela reação de soluções de bissulfito de sódio, borohidreto de sódio e hidróxido de sódio. Este processo apresenta a vantagem de operar com produtos na forma líquida e dosagem contínua na entrada da torre de branqueamento. A reação de branqueamento pode ser controlada para evitar perda de produtos e ocorre em tempo de 15-60 minutos.

a) Química do hidrossulfito de sódio

O efeito redutivo do hidrossulfito de sódio na reação de branqueamento é devido à formação do sal instável do ácido sulfoxílico de sódio e bissulfito de sódio pela decomposição do hidrossulfito de sódio em água. As duas espécies formadas são redutoras, porém, o bissulfito tem apenas ação moderada:



O sal de sódio do ácido sulfoxílico (**NaHSO₂**) é o principal agente responsável pelo branqueamento (GULLICHSEN, 2000). Na presença de oxigênio, este sal é imediatamente oxidado a sulfato ácido de sódio (NaHSO₄):



Em condições ácidas, o sal instável **NaHSO₂** é transformado em tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃):



Para evitar isso, as soluções de hidrossulfito de sódio precisam ser estabilizadas pela adição de hidróxido de sódio ou carbonato de sódio na dosagem de 5-7% sobre o sal. A máxima concentração das soluções obtidas é de 120-200 g.L⁻¹, dependendo da temperatura. O uso de agentes quelantes às vezes é necessário para evitar a precipitação de cálcio ou magnésio, provenientes de água com dureza elevada.

Uma vantagem do uso de hidrossulfito de sódio no branqueamento de polpas secundárias é a baixa carga de DQO para o efluente resultante do processo. Por outro lado, os produtos da reação de redução do hidrossulfito com os componentes coloridos da suspensão fibrosa são instáveis e causam reversão na alvura das polpas branqueadas. A adição de um agente quelante minimiza o efeito de amarelecimento (GULLICHSEN, 2000).

b) Parâmetros de processo

O branqueamento com hidrossulfito de sódio apresenta algumas diferenças em relação ao branqueamento com peróxido de hidrogênio com relação ao tempo de reação, à consistência de sólidos da suspensão, ao pH de reação e ponto de dosagem. O tempo de reação é significativamente menor devido à sua alta cinética de reação, podendo ocorrer em alguns minutos, de forma que o estágio de branqueamento pode ser realizado na tubulação. O resultado do branqueamento é favorecido pelo aumento na temperatura, pois, isso favorece a difusão do produto dentro da parede celular da fibra (GULLICHSEN, 2000).

Devido à reação do hidrossulfito com o oxigênio do ar, o seu uso no estágio da desagregação do papel não é recomendado e, por isso, é necessário um estágio de branqueamento à parte. Por razões de processo, durante muito tempo os sólidos das suspensões de branqueamento foram mantidos entre 3-5% que, aliadas ao desenvolvimento de misturadores para suspensões de baixa consistência, com boa capacidade de mistura e baixa introdução de ar no processo, representaram o estado da arte do branqueamento com hidrossulfito por várias décadas.

Estas condições de processo só foram alteradas depois do desenvolvimento de bombas de mistura com supressão do ar, passando o branqueamento a ser realizado em suspensão de média consistência (10-15%), que ainda hoje é usado na maioria dos processos com o uso do hidrossulfito de sódio, como processo efetivo de redução de cor por descoloração de corantes.

A temperatura do processo favorece o tempo de reação. Temperaturas superiores a 60°C produzem resultados superiores de alvura, porém, afeta a estabilidade da reação devido ao consumo rápido do reagente. O tempo de reação para polpas contendo pasta mecânica é

limitado entre 15-60 minutos, para temperaturas entre 60-80°C. A Figura 22 ilustra o efeito do tempo de reação sobre a alvura para diferentes temperaturas. Nota-se que o maior ganho de alvura ocorre na faixa de temperaturas entre 60-80°C e que o aumento do tempo de reação acima de 60 minutos, nestas condições, não traz nenhum benefício na alvura.

A dosagem de hidrossulfito de sódio proporciona o melhor resultado na faixa entre 0,5-2% dependendo do tipo de polpa secundária a ser branqueada e da temperatura do processo. A Figura 23 apresenta o efeito da dosagem no ganho de alvura em diferentes temperaturas de reação e condições fixas de tempo, pH e consistência da suspensão (GULLICHSEN, 2000).

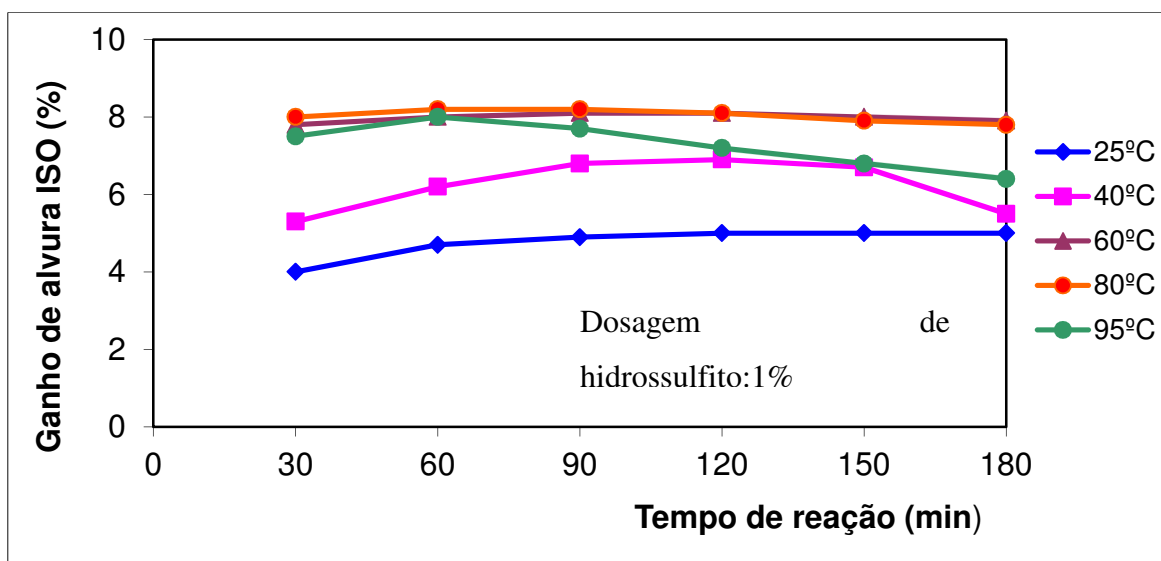


Figura 22. Efeito do tempo de reação e da temperatura no ganho de alvura.

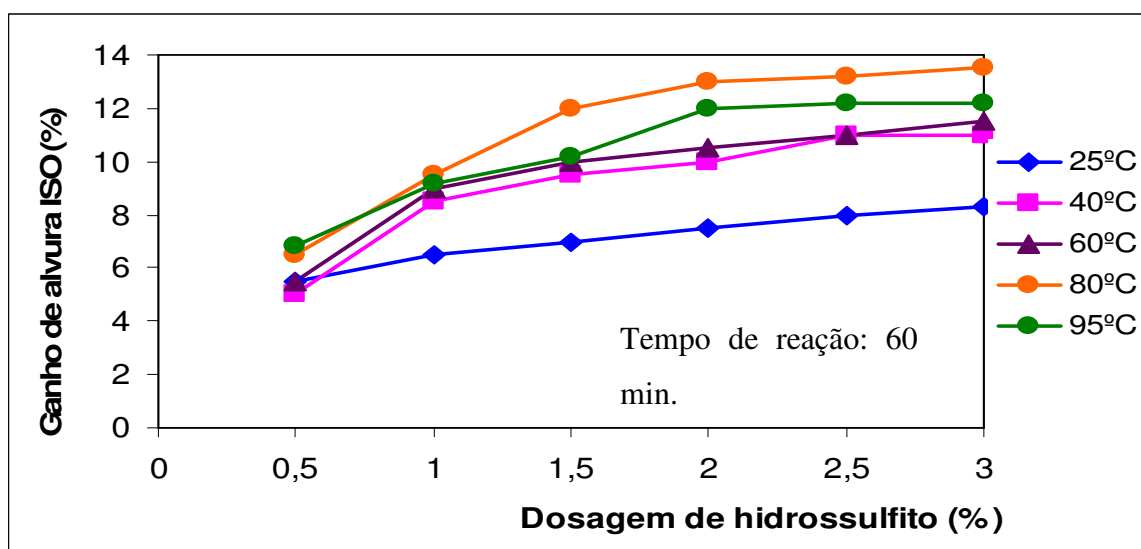


Figura 23. Efeito da dosagem de hidrossulfito e da temperatura no ganho de alvura.

Assim como no branqueamento com peróxido hidrogênio, o pH também tem efeito importante no branqueamento com hidrossulfito. A faixa de pH ótimo é de 6-7, podendo atingir até pH 8 para temperaturas mais elevadas. A Figura 24 mostra o efeito do pH no ganho de alvura. Para dosagens de 0,5-1% e temperaturas de 60-80°C, o máximo ganho de alvura ocorre no pH em torno de 6.

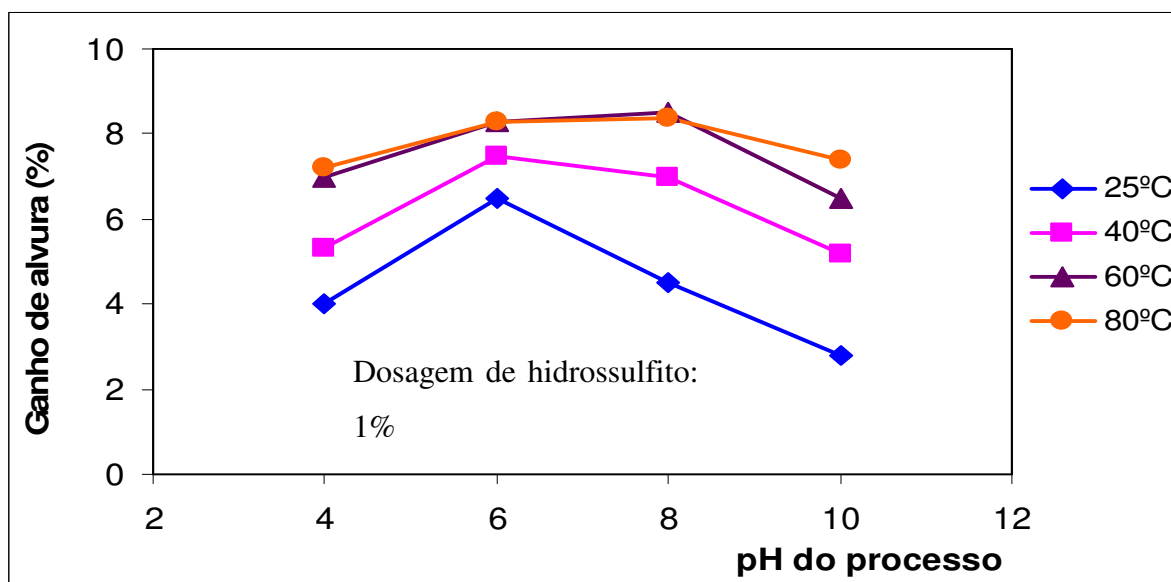


Figura 24. Efeito do pH e da temperatura no ganho de alvura.

Para dosagens de hidrossulfito e temperaturas mais elevadas, o pH de processo entre 6-8 proporciona a obtenção do máximo ganho de alvura como mostra a Figura 25.

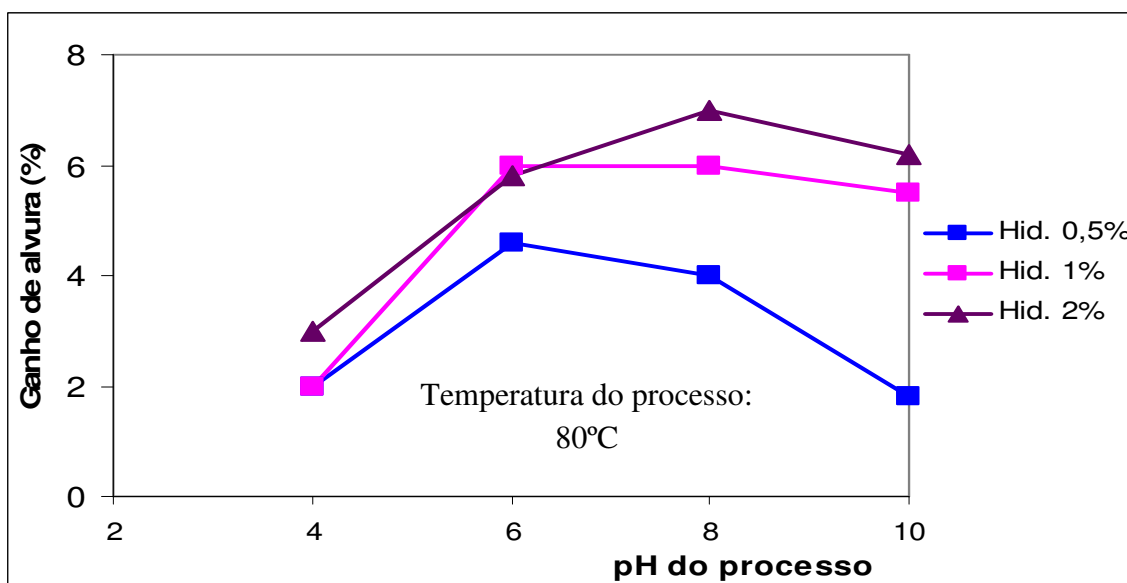


Figura 25. Efeito do pH e da concentração de hidrossulfito no ganho de alvura.

No branqueamento de pasta mecânica, os melhores resultados são obtidos com pH ligeiramente ácido a neutro, ou seja, na faixa de pH 5-7. O contrário ocorre no branqueamento de polpa reciclada onde o melhor desempenho ocorre no pH neutro a ligeiramente alcalino. A razão para isso é atribuída a uma maior refixação das partículas de tintas e corantes em condições de pH ácido e menor em condições de pH alcalino. Durante o branqueamento o pH de processo tende a diminuir devido a ação da temperatura. Por isso, é necessária a adição de álcali para controle do pH na faixa ótima de reação para polpas secundárias (GULLICHSEN, 2000).

Em geral, as condições básicas de processo para o branqueamento redutivo com hidrossulfito de sódio são:

- Dosagem sobre polpa seca 0,5–2%
- Consistência da suspensão 3–12%
- Tempo de reação 15–90 min
- Temperatura 40– 80 °C
- pH 5-8
- Ponto de adição: Em linha, tanque ou torre de branqueamento.

3.12.7 Branqueamento com ácido sulfínico formamidino (FAS) $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{SO}_2\text{H}]$

O ácido sulfínico formamidino é outro agente redutivo que vem sendo usado no branqueamento de polpa contendo fibras de processo mecânico desde 1980. Este produto foi sintetizado pela primeira vez por Barnett, no início da década de 1910, quando investigava a reação de peróxidos com tiocarbamida. O seu uso como agente de branqueamento de polpa mecânica e fibras recicladas ganhou importância a partir da patente alemã DE 3,309,956 C1, de 1983, que propôs condições para o uso deste reagente em estágio simples ou duplo em combinação com outros agentes de branqueamento (ULRICH; HOSRT and KRÜGER, 1983).

O uso do FAS no branqueamento de polpa reciclada, especialmente quando há mistura de papéis coloridos na massa ou NCR, tem aumentado em substituição aos derivados do cloro com resultados comparáveis e melhores condições operacionais e ambientais. O seu uso vem

sendo preferido no branqueamento redutivo de polpa reciclada devido a sua boa atuação como agente de descoloração, facilidade de uso e baixo impacto ambiental.

a) Química do FAS

O ácido sulfínico formamidino é um produto cristalino, de baixo odor e pouco solúvel em água. No pH normal da água, a sua solubilidade é de 27 g.L⁻¹. Em soluções alcalinas, na relação 1:2 de NaOH:FAS, a solubilidade aumenta para mais de 100g.L⁻¹. O sal sódico do ácido sulfínico formamidino tem uma alta solubilidade em água, porém, suas soluções aquosas são muito instáveis. Por isso, as soluções alcalinas de branqueamento devem ser preparadas momentos antes do uso e consumidas o mais rápido possível.

Os principais produtos da reação de redução das substâncias cromóforas são: ureia e sulfito ácido de sódio. O sulfito ácido é oxidado a sulfato ácido de sódio no curso da reação pelo oxigênio.



FAS + NaOH → Sulfinato de sódio + água → Reage com cromóforos redutíveis → Ureia + bissulfato de sódio + hidrogênio gasoso.

A relação ótima em peso seco é 0,5 partes de hidróxido de sódio para 1 parte de FAS. Esta relação produz pH no processo ao redor de 9. Este pH cai durante o branqueamento para 7-8. Uma alcalinidade maior pode provocar amarelecimento da polpa, principalmente quando há alto teor de fibras mecânicas. Em polpas recicladas contendo alta concentração de carbonato de cálcio, a quantidade de álcali pode ser reduzida a dois terços (GULLICHSEN, 2000).

O FAS possui um maior potencial de redução que o hidrossulfito, por isso, produz o mesmo resultado de alvura com uma dosagem menor (FAS > 1.100 mV; hidrossulfito = 800 mV). Produz menor formação de sulfato na reação e como consequência produz menor corrosão e menor odor de sulfeto de hidrogênio (H₂S) pela ação de bactérias sulfato-redutoras. Por ter um maior potencial de redução, o FAS consegue destruir cromóforos que não são afetados pelo hidrossulfito. Os corantes de base Azoica são descorados de forma irreversível pelo FAS,

que pode também contribuir para melhorar a alvura de polpa de celulose produzida pelo processo *Kraft* não branqueada em até 10% ISO.

b) Parâmetros de processo

Um dos parâmetros de processo mais importante no branqueamento de polpa secundária com o FAS é a temperatura de reação. A Figura 26 mostra esta influência.

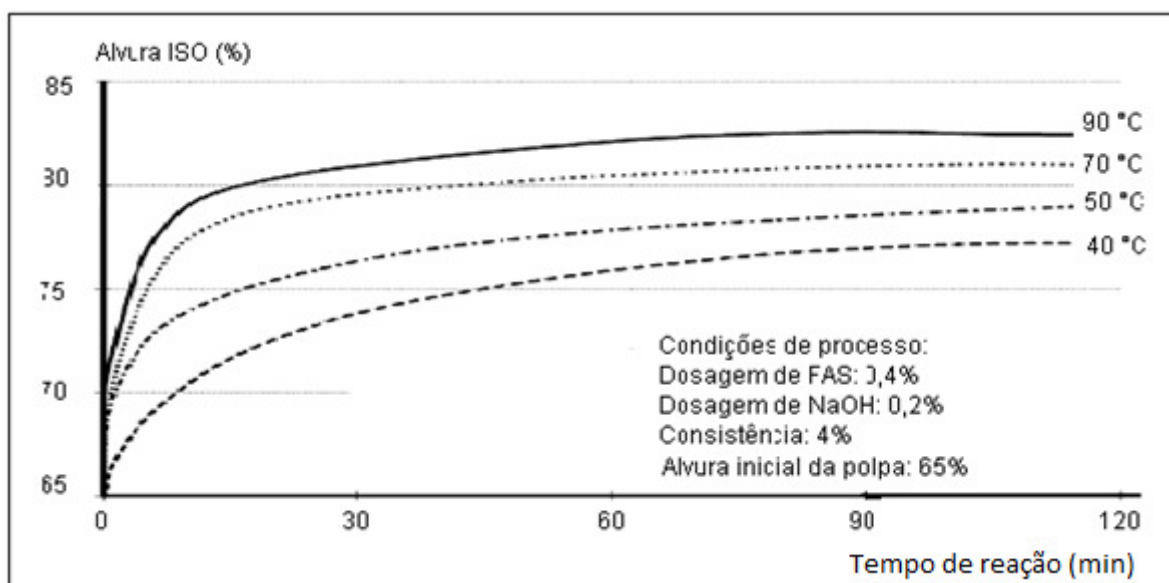


Figura 26. Efeito da temperatura e tempo de reação no branqueamento com FAS.

Se o branqueamento for realizado na temperatura ótima de processo, pequenas dosagens de FAS podem produzir altos ganhos de alvura no pós-branqueamento de polpa secundária livre de pasta mecânica (GULLICHSEN, 2000).

Outros parâmetros de processo tais como a consistência, podem ter influência no branqueamento com FAS, porém, menos importante que a temperatura. Pesquisadores canadenses desenvolveram um modelo matemático para o efeito de diferentes parâmetros no branqueamento de polpa mecânica como FAS (DANEALUT and LEDUC, 1994). Durante a realização dos ensaios, eles encontraram a seguinte relação para os parâmetros de temperatura, consistência e dosagem de FAS, nos intervalos investigados:

$$R_{457} = 55,05 + 0,08T - 0,12C + 5,7F - F^2 \quad (24)$$

Onde:

R_{457} , alvura em % ISO.

T, temperatura em °C, no intervalo de 40-80°C.

C, consistência em %, na faixa de 5-20%.

F, dosagem de FAS em% sobre polpa seca, no intervalo de 0,25-2%.

Demonstraram que o efeito da consistência na variação da alvura é menor que o da temperatura, o que fica evidenciado pelos termos da equação $0,08T > 0,12C$, para qualquer valor de T e C nos intervalos investigados. É aceito que o modelo também pode ser aplicado para polpa secundária contendo pasta mecânica.

c) Ponto de adição

As condições de branqueamento com o FAS podem variar de acordo com o objetivo de alvura desejado. O reagente pode ser adicionado diretamente no estágio de desagregação juntamente com o hidróxido de sódio, na relação recomendada, para descoloração de papéis coloridos na massa e papéis NCR, sem branqueamento posterior. Esta ação é requerida quando há grande mistura de papéis coloridos no fornecimento para evitar grandes desvios de alvura. Este ponto de aplicação tem as desvantagens da presença do ar atmosférico e da baixa temperatura que neste estágio geralmente não ultrapassa os 50°C (GULLICHSEN, 2000).

Um estágio de branqueamento em separado evita a presença do ar e pode ser realizado na temperatura ótima para a reação. A consistência também pode ser variada de acordo com a necessidade. O pós-branqueamento pode ser realizado no sistema de fluxo ascendente ou descendente, em torre de branqueamento, ou na tubulação. O efeito de branqueamento é principalmente função da temperatura, que é controlada por injeção de vapor em misturador ou bomba, como mostra a Figura 27 (RANGAMANNAR, 2004).

Condições ideais de temperatura para o branqueamento com FAS podem ser prontamente atingidas no estágio de dispersão. Com dispersores que podem operar acima de 100°C, poucos minutos são suficientes para a reação de branqueamento (GULLICHSEN, 2000). A realização do branqueamento na operação de dispersão pode eliminar o uso da torre de branqueamento,

reduzindo o custo da instalação. A Figura 28 mostra uma aplicação típica de FAS no branqueamento no estágio de dispersão.

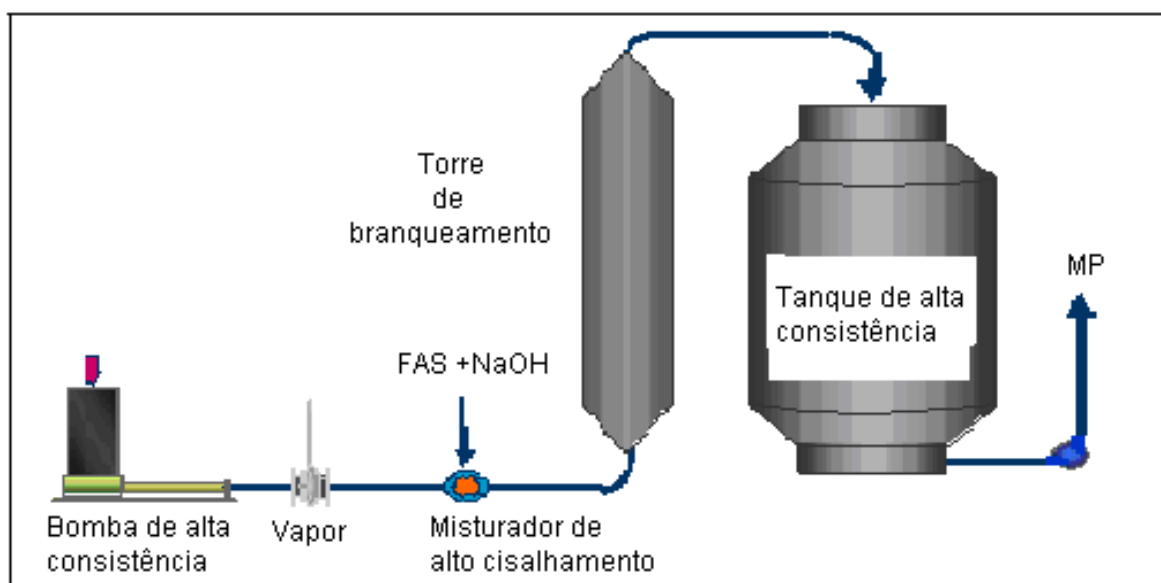


Figura 27. Sequência típica do branqueamento redutivo com FAS.

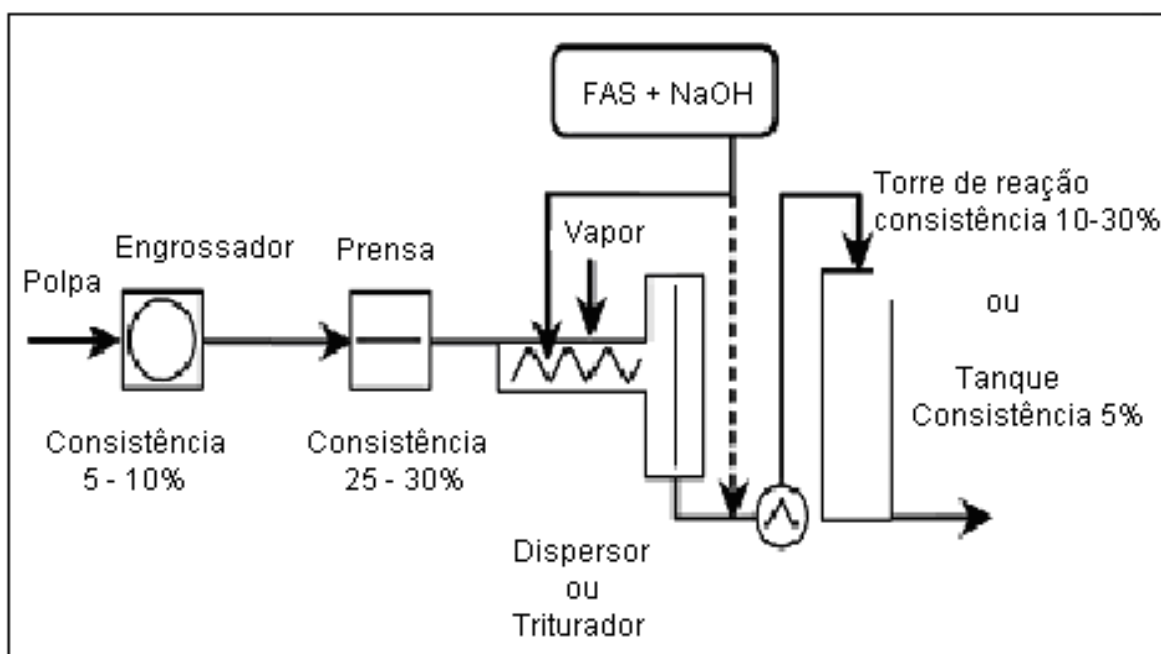


Figura 28. Aplicação típica de FAS no branqueamento no estágio de dispersão.

De um modo geral, o branqueamento com FAS é realizado nas seguintes condições:

- Dosagem do produto sobre polpa seca 0,25 - 1,5%
- Dosagem de hidróxido de sódio 0,125 - 0,75%
- Consistência da suspensão fibrosa 4-12%
- Tempo de reação 30-90 min
- Temperatura de reação 40-80 °C
- pH do processo 8-10
- Ponto de adição: no pulper, na tubulação, na torre de branqueamento ou tanque.

3.12.8 Branqueamento com processo DBI ($\text{NaBH}_4 + 8 \text{NaHSO}_3$)

O processo DBI (Direct Borohydride Injection), é patenteado pela indústria química americana Rohm and Haas e consiste na produção do hidrossulfito de sódio in situ, a partir da reação de borohidreto de sódio com bissulfito de sódio. A empresa Rohm and Haas comercializa o produto denominado Chromaclear1000, que é uma solução aquosa alcalina contendo 12% de borohidreto de sódio e 40% de hidróxido de sódio. O bissulfito, necessário na reação para produzir o hidrossulfito, pode ser adquirido em solução aquosa na concentração de 40% ativo, ou produzido in situ a partir do sal de metabissulfito de sódio pela diluição em água quente (RANGAMANNAR, 2005).

a) Química do processo DBI

No processo DBI, o agente de branqueamento é o hidrossulfito de sódio produzido na reação entre o borohidreto de sódio e o bissulfito de sódio.



O agente ativo é o hidrossulfito de sódio e o modo de ação é o mesmo já descrito no item 3.12.7. Uma condição importante do processo DBI é que a mistura do bissulfito seja feita previamente na polpa antes da adição do Chromaclear1000. Um alto cisalhamento na adição dos reagentes é necessário para distribuir o bissulfito uniformemente e garantir a reação.

b) Ponto de dosagem

Em sistema contendo o estágio de dispersão, a dosagem do bissulfito de sódio pode ser feita na entrada do dispersor para garantir uma boa mistura antes da adição da solução alcalina do borohidreto, que deve ser dosado na entrada da torre de branqueamento ou na tubulação. A Figura 29 mostra uma sequência típica do processo DBI com torre de branqueamento (RANGAMANNAR, 2004).

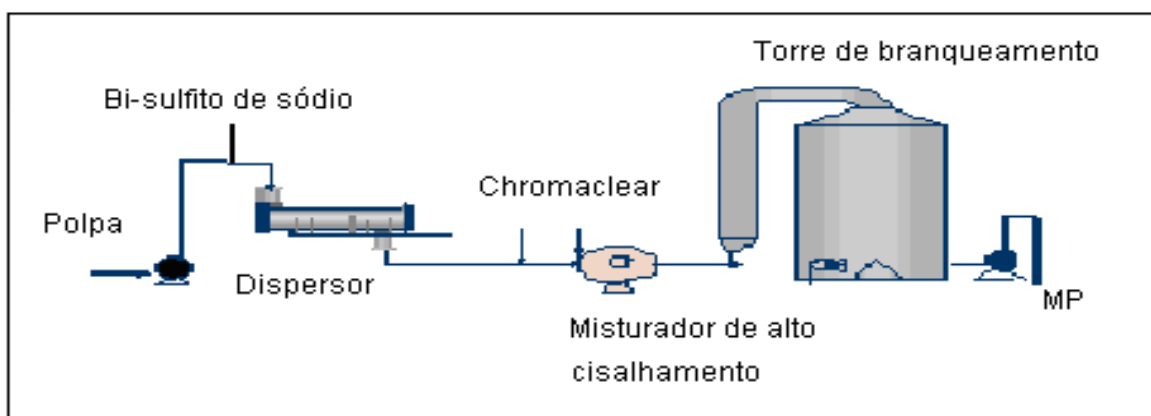


Figura 29. Sequência típica do processo de branqueamento com DBI.

Em temperaturas elevadas a velocidade da reação aumenta e o tempo do processo é reduzido, de forma que o branqueamento pode ser realizado na tubulação, dispensando a necessidade de uma torre de branqueamento. No processo, primeiro é misturado o bissulfito na polpa na entrada do dispersor e depois de 5 minutos de mistura é injetada a solução de borohidreto na entrada do misturador de alto cisalhamento.

Os parâmetros de processo recomendados para o DBI são:

- Dosagem de Chromaclear1000 0,1–0,15%
- Dosagem de bissulfito 40% 0,4-0,6%
- Consistência 4–12%
- Tempo de reação 15–60 min
- Temperatura da suspensão 40– 80 °C
- pH: 7-8
- Ponto de adição: Em linha, tanque ou torre de branqueamento.

3.12.9 Branqueamento com hipoclorito de sódio (NaClO)

O uso de hipoclorito de sódio no branqueamento de polpa secundária foi muito empregado na América do Norte, principalmente em polpas contendo fibras mecânicas em teores acima de 5%. Uma pré-condição importante para alcançar alvuras elevadas com o emprego do hipoclorito de sódio é que a polpa contenha pouca lignina. Nas polpas com alto teor de lignina, o hipoclorito transforma a coloração marrom desta numa coloração rosada, que pode demandar grande quantidade de reagente para clarear e ainda ser necessário um estágio de extração alcalina. Atualmente, o hipoclorito de sódio está sendo substituído na América do Norte pelo dióxido de cloro (ClO₂) que produz menor formação de compostos organoclorados ou por processos isentos de cloro.

As condições de branqueamento com o hipoclorito de sódio variam dentro de certos limites, dependendo das características da polpa secundária. A quantidade aplicada de cloro ativo varia entre 1-6% sobre polpa seca. Na maioria dos casos 2-3% são suficientes. A temperatura ótima de reação é de 50-55°C para um tempo de branqueamento de 2-3 horas. A dosagem do reagente normalmente é feita na torre ou tanque de branqueamento, numa consistência fibrosa que varia entre 3-15% (GULLICHSEN, 2000).

O hipoclorito de sódio é produzido em solução aquosa pela absorção de cloro gasoso em solução de hidróxido de sódio pela reação:



A dissociação do hipoclorito de sódio depende do pH do meio. Em pH ácido, praticamente não há dissociação, por isso, o branqueamento é realizado em condições alcalinas, com pH na faixa de 9-10. Quase sempre o branqueamento é feito em um único estágio de processo e pode atingir alvura ISO de 70-80 % na polpa final, dependendo do tipo de papel recuperado. Quando dois estágios de hipoclorito são usados, é intermediado um estágio de lavagem da polpa para remover a lignina oxidada. Este procedimento proporciona aumento do nível de alvura final e pode reduzir o consumo de reagente.

Para polpas secundárias contendo mais que 10% de fibras mecânicas, estágios de cloração e extração alcalina precedem o estágio de hipoclorito. O estágio de cloração é realizado numa

consistência de 3% e temperatura entre 30-40°C. Depois da lavagem para remoção da lignina, a consistência é aumentada para 12-15% para receber o reagente de branqueamento. A Figura 30 mostra a sequência do processo com estágios de cloração e extração alcalina (GULLICHSEN, 2000).

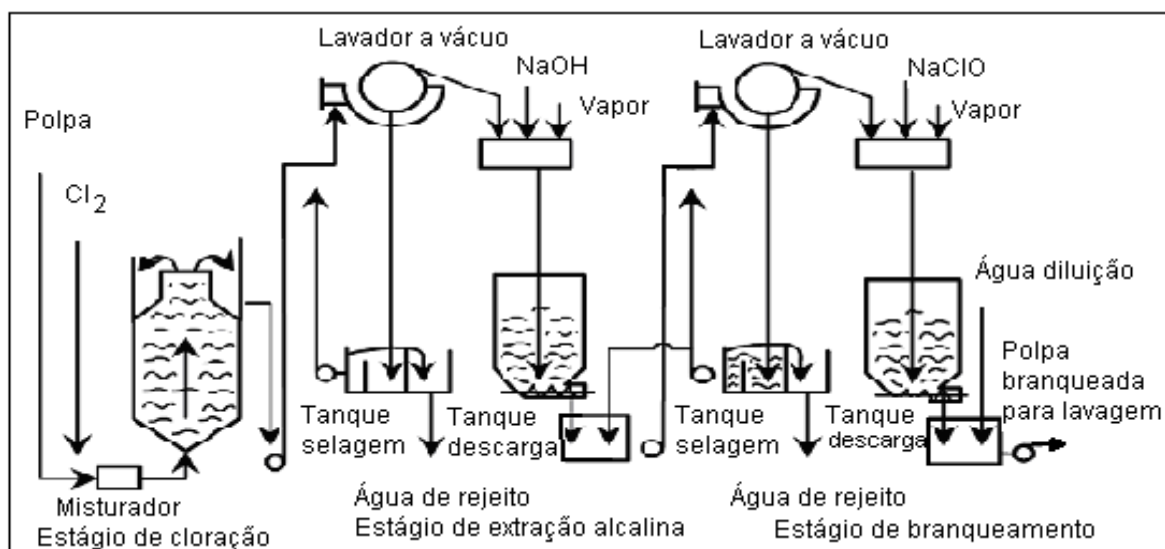


Figura 30. Sequência típica de branqueamento com hipoclorito de sódio.

O uso de hipoclorito de sódio está sendo gradualmente substituído no branqueamento de polpas secundárias de celulose por outros reagentes que causam menor impacto ao meio ambiente e à saúde humana, tais como o FAS e o hidrossulfito de sódio. Por razões econômicas e facilidade no manuseio, o FAS está sendo o produto atualmente mais usado no estágio redutivo.

3.12.10 Branqueamento com dióxido de cloro (ClO_2)

O dióxido de cloro é largamente usado no branqueamento de polpa química virgem. No branqueamento de polpa secundária livre de pasta mecânica é pouco usado. A principal razão para isso é o seu custo de produção, que só se torna viável economicamente para plantas de grande porte. A literatura descreve o dióxido de cloro como um efetivo agente de branqueamento para remoção de cor de papel recuperado colorido. Com apenas um estágio de branqueamento e dosagem em torno de 1% de ClO_2 sobre polpa seca, é possível alcançar alvura de 80-83% ISO, tendo como partida uma polpa secundária com alvura inicial de 50%

ISO, composta de papel misto de escritório com alto teor de papel colorido. O reagente elimina 90% dos corantes.

A Figura 31 mostra o efeito do dióxido de cloro no branqueamento de polpa destintada de papel misto de escritório (MOW). O ganho de alvura na polpa final é função da quantidade de corantes presentes e da quantidade de reagente usada (GULLICHSEN, 2000).

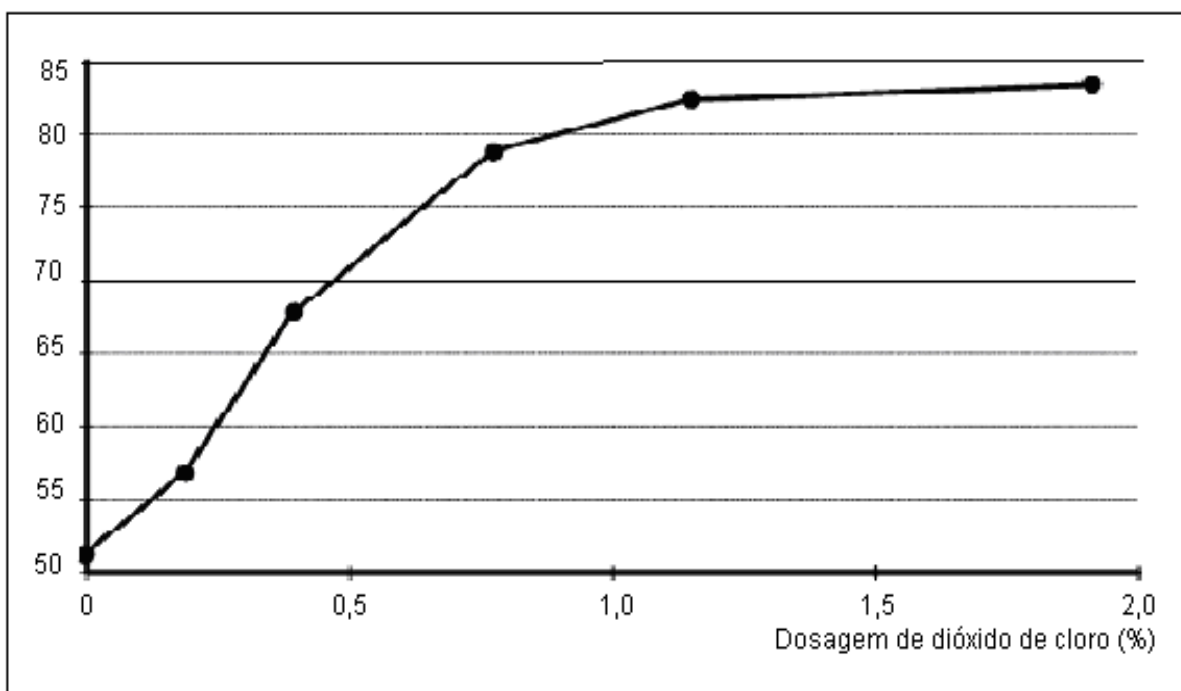


Figura 31. Efeito da dosagem de dióxido de cloro (ClO_2) sobre a alvura de polpa secundária com alvura inicial de 52%.

O pH do meio aquoso é um dos parâmetros mais importantes no processo e tem seu valor ótimo na faixa de 4,5-6,5. A Figura 32 mostra o efeito do pH na descoloração dos corantes e consequentemente no ganho de alvura final da polpa.

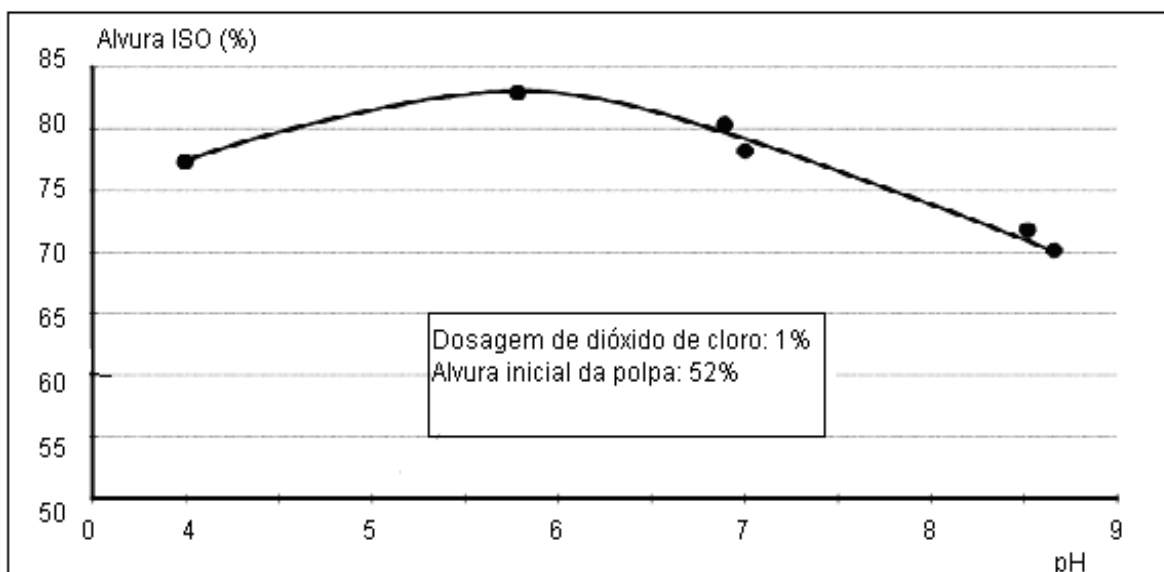


Figura 32. Efeito do pH no branqueamento de polpa secundária com dióxido de cloro.

3.12.11 Branqueamento com oxigênio (O₂)

A partir da década de 1980 começou a surgir um movimento de consumo por produtos manufaturados de polpa de celulose branqueada sem o uso de cloro, com a substituição gradual deste por produtos de branqueamento baseados no oxigênio. As principais forças que guiaram essa mudança foram:

- Divulgação de estudos científicos comprovando que o branqueamento com cloro elementar produz compostos organoclorados (AOX) que levam toxicidade aos animais e ao ser humano através das águas e da cadeia alimentar. Isso tem sido aceito por demanda de consumo
- Legislações mais restritivas a licenciamento de plantas com níveis elevados de emissões tóxicas tais como de compostos organohalogenados (AOX)
- Mudança na composição fibrosa dos papéis recuperados que passaram a ter parte da polpa química substituída por polpa quimtermomecânica (CTMP) na produção primária de diversos tipos de papéis. Esta tendência continua crescendo devido ao crescente uso de papel reciclado.

Além dos produtos convencionais que preservam a lignina no branqueamento, tais como peróxido de hidrogênio, hidrossulfito e FAS, o oxigênio e o ozônio são substitutos adicionais.

O oxigênio é usado em um estágio do branqueamento de polpa química virgem para remover lignina residual, denominado deslignificação. No branqueamento de polpa secundária o oxigênio é usado para aumentar as características ópticas das fibras recuperadas como um real agente de branqueamento. O uso do oxigênio no branqueamento de fibra recuperada ocorreu pela primeira vez na década de 1980, na recuperação de polpa de papelão ondulado para aumentar a resistência mecânica, remover ceras e na deslignificação para melhoria das características ópticas (GULLICHSEN, 2000).

Atualmente, o oxigênio é usado ocasionalmente em processos de polpa reciclada secundária, livre de pasta mecânica, na produção de polpa branqueada de alta qualidade, para produção de papel de imprimir e escrever com alto padrão de qualidade óptica, como substituto de polpa química branqueada. O oxigênio também é muito usado no branqueamento de polpa secundária de papéis mistos de escritório (MOW) contendo alto teor de fibras químicas branqueadas, papéis coloridos na massa e pouco teor de fibras não branqueadas. No entanto, por razões econômicas, o uso de oxigênio no processo de branqueamento de polpas recicladas coloca em dúvida a sua viabilidade.

a) Química do oxigênio

As reações do oxigênio no processo de branqueamento são complexas e muito rápidas, chamadas auto-oxidação. Com a participação do oxigênio e seus produtos radicais de reação, estas reações são responsáveis, principalmente, pela degradação da lignina e formação de peróxido de hidrogênio. A alvura resultante do processo é devida à reação posterior, relativamente lenta, do peróxido de hidrogênio com as substâncias cromóforas da polpa.

A Figura 33 mostra a formação de íons hidroperóxidos e muitas fragmentações heterolíticas e homolíticas nas reações. Os hidroperóxidos formados sofrem decomposição. As reações homolíticas para outros estágios de branqueamento com oxigênio, tais como no branqueamento com peróxido de hidrogênio, não são usadas porque elas resultam na decomposição do agente de branqueamento. Processos envolvendo radicais livres são essenciais no estágio de oxigênio (GULLICHSEN, 2000).

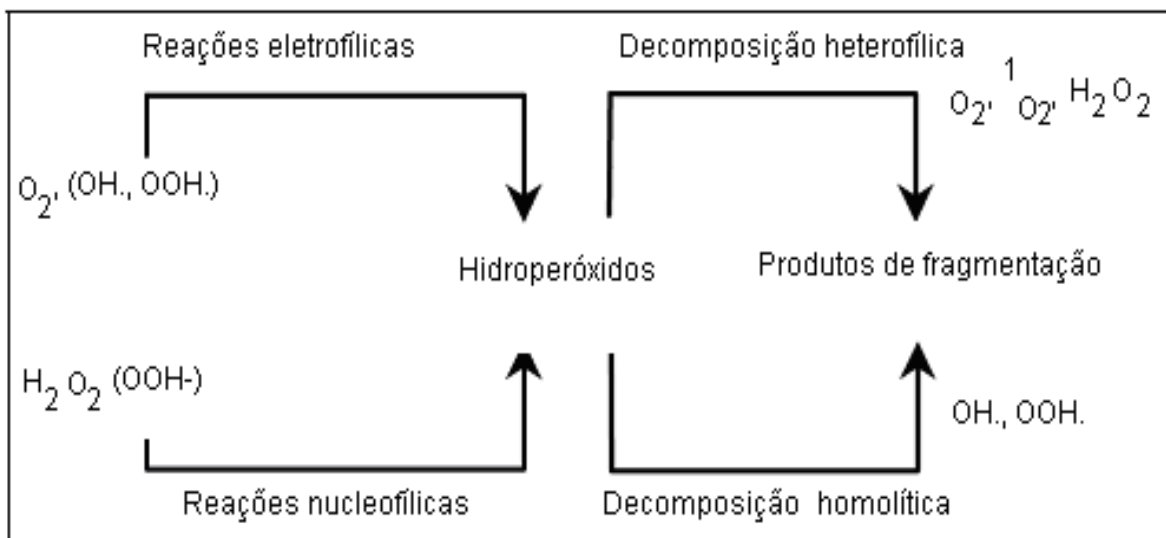


Figura 33. Esquema das reações no branqueamento com oxigênio.

O caráter eletrofílico do oxigênio é muito fraco devido ao seu baixo potencial de redução e oxidação, por isso, para iniciar a reação, é necessário aumentar a temperatura ou ativar o sistema com uma base como o hidróxido de sódio. A ativação usa grupos funcionais de ionização como estruturas fenólicas e estruturas com hidrogênio ácido, tais como quinona. Para acelerar o tempo de reação, são necessárias temperaturas acima de 80°C. Ao contrário do branqueamento de polpas químicas, além das reações com os cromóforos, o oxigênio também reage com os contaminantes presentes nas polpas secundárias, contribuindo para limpeza das polpas. Neste contexto, os seguintes efeitos são importantes:

- Designificação de impurezas derivadas da madeira;
- Redução de cor de corantes solúveis em água;
- Redução da adesividade dos *stickies*;
- Remoção de resinas de RU;
- Aumento da remoção de tinta laser e eletrográfica;
- Quebra de adesivos como *hot melt* e ceras;
- Solubilização de ligantes que mantém juntos os flocos de revestimento, papel com RU e tintas de impressão.

Industrialmente, o sucesso de um estágio de branqueamento com oxigênio, para plantas de polpa secundária, continua em estudos de aprimoramento, especialmente no branqueamento de polpas recicladas contendo proporções elevadas de fibras não branqueadas resultantes de processos de polpação química. Com o aumento na presença de fibras não branqueadas nas polpas secundárias provenientes da mistura de papel de embalagem, o branqueamento com oxigênio, suportado por peróxido, ganhou importância (GULLICHSEN, 2000).

b) Parâmetros de processo

O oxigênio apresenta baixa solubilidade na solução de branqueamento à pressão atmosférica, por isso, o processo ocorre à pressão de 3-6 atmosferas para aumentar a solubilidade. Inicialmente concebido para branqueamento de polpas na faixa de alta consistência (20-25%), o estágio de oxigênio vem se firmando na faixa de consistência de 10-15%. A condição básica nesta faixa de consistência é uma boa mistura do oxigênio dentro da polpa de fibras recicladas. Os misturadores de alto cisalhamento são os mais apropriados. O tempo de reação é da ordem de 30-60 minutos, na temperatura de 90-100°C.

Um processo comercial introduzido em 1994 para o branqueamento com oxigênio de polpas livres de pasta mecânica, introduziu um estágio em separado para o oxigênio, seguido de estágios convencionais. A Figura 34 mostra a sequência do processo. A polpa em alta consistência, depois de passar pelos estágios de depuração e flotação, é diluída com água quente para uma consistência de 10%, aquecida com vapor à temperatura entre 80-90 C e descarregada num tanque de estabilização. Todos os produtos químicos, com exceção do oxigênio, são adicionados antes da zona de pressão. Então, a suspensão de fibras é pressurizada numa bomba de média consistência com degaseificação simultânea. Depois da adição do oxigênio no misturador, a polpa é introduzida numa torre de fluxo ascendente pressurizada, na qual ocorre o branqueamento. Dependendo das características ópticas desejadas, a polpa ainda pode ser submetida a outros estágios de branqueamento depois de deixar a torre (THOMAS et al, 1995).

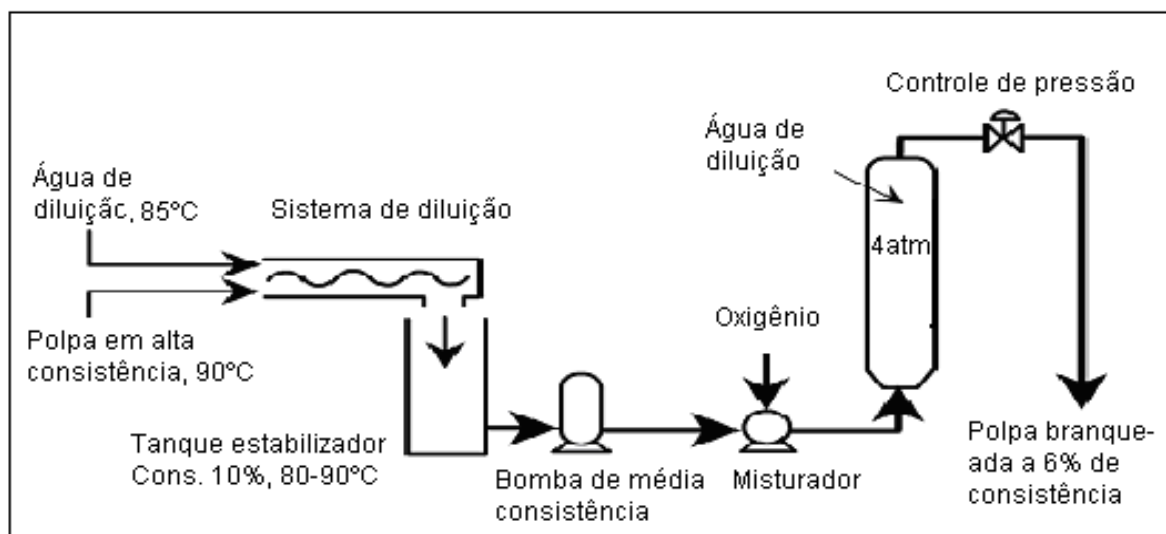


Figura 34. Sistema para o processo de branqueamento com oxigênio.

Quando é desejado um nível mais alto de alvura na polpa final, são adicionados peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio ao branqueamento.

A adição de silicato de sódio também exerce uma forte influência no processo de branqueamento com oxigênio, no entanto, é preciso controlar a adição do mesmo para evitar efeitos negativos de depósitos na máquina de papel, especialmente nos processos integrados. No caso da adição de peróxido de hidrogênio, é conveniente a aplicação de um sequestrante de metais como o DTPA (GULLICHSEN, 2000).

O sucesso do branqueamento com oxigênio depende do teor de pasta mecânica nos papéis recuperados, quanto maior, menor o ganho de alvura. Se não for adicionado o peróxido de hidrogênio ao estágio de oxigênio, uma redução na alvura deve ser esperada, dependendo da quantidade de hidróxido de sódio adicionado. Testes realizados por pesquisadores alemães mostraram que o tratamento com oxigênio pode causar forte perda na alvura de polpa secundária branqueada contendo pasta mecânica devido ao processo de amarelecimento desta por reversão de alvura (ACKERMANN; PUTZ and GÖTTSHING, 1996). A adição de peróxido de hidrogênio minimiza o problema.

O processo de tratamento com oxigênio representa um efetivo passo dentro do processamento de papel recuperado, especialmente nos casos onde fibras não branqueadas influenciam negativamente as propriedades ópticas de polpas secundárias livres de pasta mecânica, como mostra a Figura 35. Com o aumento de fibras não branqueadas nas polpas recicladas, a vantagem do estágio de oxigênio, suportado por peróxido, cresceu em importância.

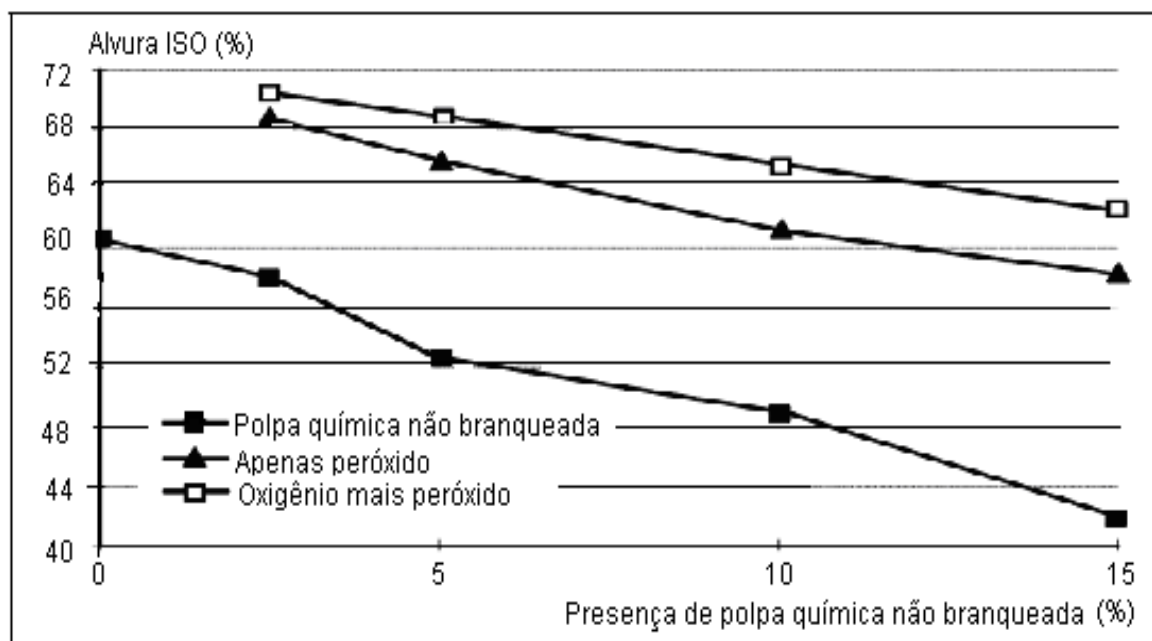


Figura 35. Influência da presença crescente de fibra não branqueada no branqueamento com oxigênio.

Segundo a literatura, os melhores resultados com a aplicação de estágio de oxigênio são obtidos com uma aplicação simultânea de peróxido de hidrogênio, em baixa aplicação de álcali, à temperatura de 80°C. Esta combinação também reduz a carga de DQO no efluente, que é de 5-20% maior que no branqueamento convencional com uso de apenas peróxido de hidrogênio. O ganho em alvura pode variar de 4 -12 pontos percentuais ISO, dependendo da composição da polpa secundária. A Tabela 8 resume as principais características do processo de branqueamento com oxigênio (GULLICHSEN, 2000).

Tabela 8. Características do processo de branqueamento com oxigênio.

Tipo de polpa		Alta aplicação de álcali	Baixa aplicação de álcali
		Alta temperatura	Baixa temperatura Adição de peróxido
Polpa destintada	contendo	Alta deslignificação	Baixa deslignificação
pasta mecânica		Alta carga de DQO	Baixa carga de DQO
		Perda de alvura	Aumento de alvura
Polpa destintada	livre de	Deslignificação	Baixa deslignificação
pasta mecânica		Alta carga de DQO	Baixa carga de DQO
		Baixo ganho de alvura	Alto ganho de alvura

FONTE: GULLICHSEN, J. RECYCLED FIBER AND DEINKING. NORCROSS: TAPPI PRESS, 2000. V. 7

3.12.12 Branqueamento com ozônio (O₃)

O desenvolvimento do ozônio no branqueamento de fibras recicladas é recente. Ao contrário do seu uso no branqueamento de polpas químicas virgens, no qual o ozônio é empregado exclusivamente para degradar a lignina residual, sua aplicação no branqueamento de polpa secundária de destintamento destrói os corantes e alvejantes ópticos (SÜSS, 1995). O branqueamento com ozônio produz efluente livre de componentes corrosivos que pode ser reciclado (NAVARRO, 2004). Apesar dos altos ganhos que acompanham o uso do ozônio, este reagente tem importância secundária no branqueamento de polpas recicladas destintadas devido a fatores de toxicidade, altos custos de capital e de operação.

a) Química do ozônio

O ozônio é um agente oxidante extremamente forte. Devido ao seu efeito mesomérico, o oxigênio pode reagir com diferentes mecanismos iônicos. A desejada decomposição heterolítica do ozônio em que ocorrem diferentes estágios de óxidos resulta na cisão das duplas ligações carbono-carbono (C=C) e a simultânea formação de grupos carbonílicos e carboxílicos. Como parte deste processo, ocorre a formação de oxigênio e peróxido de hidrogênio. O ozônio também reage com compostos aromáticos, especialmente estruturas fenólicas, decompondo estes a ácidos alifáticos simples.

A grande desvantagem deste processo é a pouca estabilidade do ozônio em soluções aquosas que tende à decomposição homolítica. As soluções de ozônio são catalisadas por metais ou compostos de metais pesados, liderando a sua decomposição. O mesmo ocorre com pequenas quantidades de alcalinidade no sistema, aumentando a instabilidade a pH do processo maior que 3. O processo de reação do ozônio é complexo, conforme mostra a Figura 36 (GULLICHSEN, 2000).

Além da formação de oxigênio e peróxido de hidrogênio, os radicais de reação também degradam estruturas de carboidratos não desejáveis. Como resultado da sua alta reatividade, o ozônio ataca também todas as substâncias contaminantes presentes nas polpas recicladas e transforma corantes em compostos menos coloridos (KARP and TROZENSKI, 1996). O ozônio é também o único composto de base oxigênio que destrói totalmente os alvejantes ópticos que entram nas polpas recicladas via papéis de imprimir e escrever (ROY, 1994;

KOGAN and MUGUETE, 1994). Esta característica é importante no branqueamento de polpa secundária para produção de papel cartão para contato com alimento.

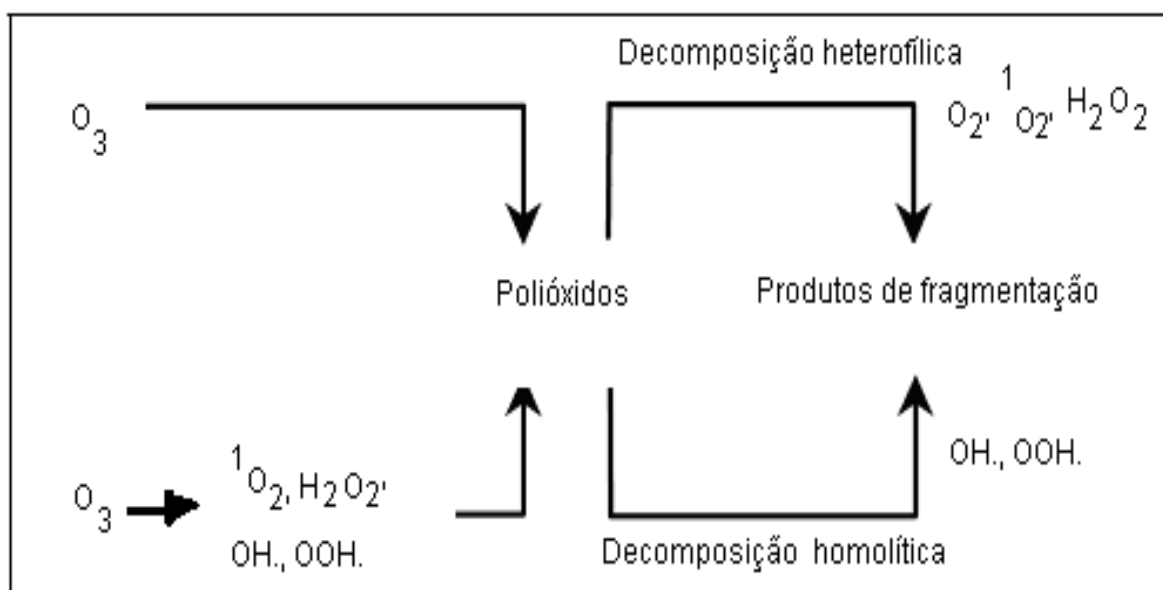


Figura 36. Reações no branqueamento com ozônio.

b) Parâmetros de processo

O branqueamento com ozônio é realizado em estágio separado. Devido à sua baixa solubilidade em água (6-12%), duas diferentes técnicas têm encontrado maior uso.

O uso de polpa de alta consistência (35-45%) é a prática mais empregada, para assegurar que quantidade suficiente do reagente seja levada às fibras. Para alcançar esta consistência, são necessários dois estágios de prensagem em prensa de parafuso, como mostra a Figura 37. Depois de ser alcançada a consistência desejada, a polpa é floculada para receber o ozônio. Este procedimento assegura o contato uniforme de todos os componentes da polpa reciclada com o ozônio, mesmo em condições atmosféricas. Uma perfeita mistura também previne excessiva concentração localizada de ozônio que pode provocar degradação indesejável da polpa.

A suspensão de polpa branqueada é estocada em uma torre e em seguida é novamente prensada para separação de componentes ácidos remanescentes do processo de branqueamento (KARPEL and MATZKE, 1994).

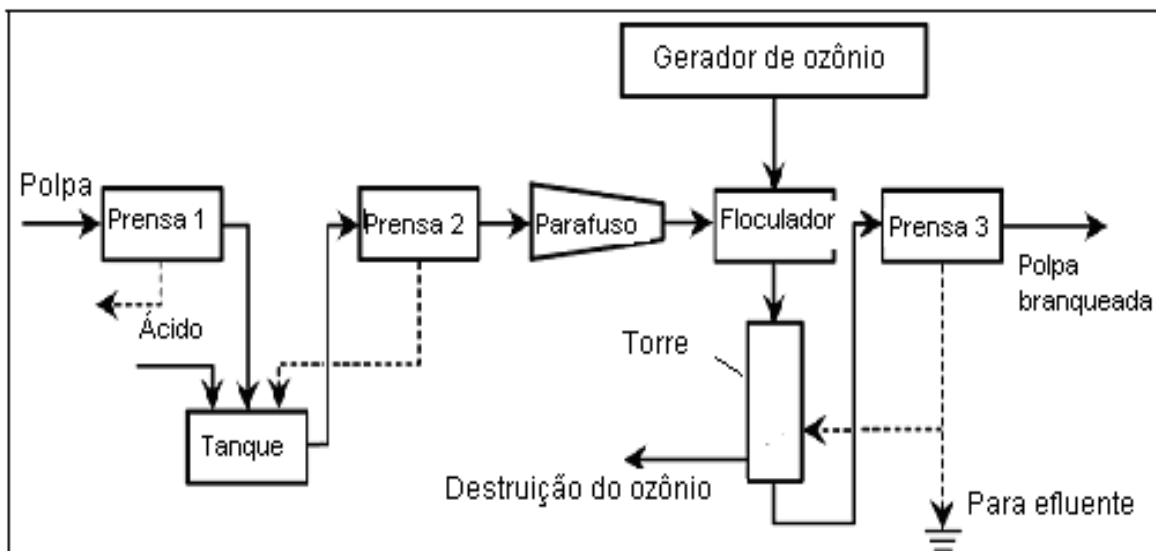


Figura 37: Esquematização do estágio de ozônio.

Uma segunda alternativa é o tratamento em média consistência (10-25%). Nestas condições a polpa deve ser fluidizada com misturadores de alto cisalhamento para assegurar um bom contato do reagente. O tratamento é feito em sistema pressurizado com pressão de 10^6 Pa. Dependendo da concentração de ozônio, a reação ocorre em poucos minutos. Como o ozônio é instável em solução aquosa, a sua produção é feita in situ a partir do oxigênio, pelo processo corona. Alguns autores afirmam que o branqueamento com ozônio, em média consistência, não é afetado por íons metálicos, por isso, dispensa o uso de agentes químicos de quelação.

Devido às várias possibilidades de reações, as condições para o branqueamento com ozônio devem obedecer a limites estreitos. No branqueamento de polpas químicas, o pH deve ser menor que 3, à temperatura ambiente (20-30°C) e dosagem de 1% do reagente. Estudos de pesquisadores americanos indicaram que à temperatura de 0°C a reação do ozônio é mais seletiva. Altas temperaturas decompõem-no rapidamente (NAVARRO, 2004).

No branqueamento de polpas recicladas, condições ácidas podem causar consideráveis desvantagens comparadas com condições alcalinas (MUGUETE and SUNDAR, 1996), tais como:

- Necessidade do uso de ácido para baixar o pH;
- Geralmente é usado o ácido sulfúrico, com risco de formação de gesso;
- Perda de carbonato de cálcio, com redução do rendimento e formação de espuma;
- A mudança brusca do pH pode formar *stickies* secundários.

No branqueamento de polpas químicas, o aumento do pH de 2,5 para 7,0 tem impacto negativo na seletividade do processo numa determinada sequência do branqueamento, porém, o efeito negativo desaparece na sequência final do branqueamento. A elevação do pH de 2,5 para 7,0 reduz o consumo de ácido sulfúrico em torno de 80% e em 30% o consumo de soda cáustica, justificando o processo industrial. Com a elevação do pH, a eficiência e a seletividade do tratamento com ozônio diminuem significativamente (CARVALHO et al, 2006).

Testes realizados em condições de pH neutro e alcalino indicaram que as reações de radicais do ozônio causadas pelo aumento na concentração de íons OH^- , podem também promover a descoloração de corantes, porém, em menor intensidade que no pH ácido (KOGAN and MUGUET, 1994). Foi constatado que o fator mais importante no processo de branqueamento de polpa destintada com ozônio é a composição da polpa. Em polpas contendo mais que 20% de pasta mecânica, pouco ou nenhum ganho de alvura deve ocorrer, como mostra a Figura 38.

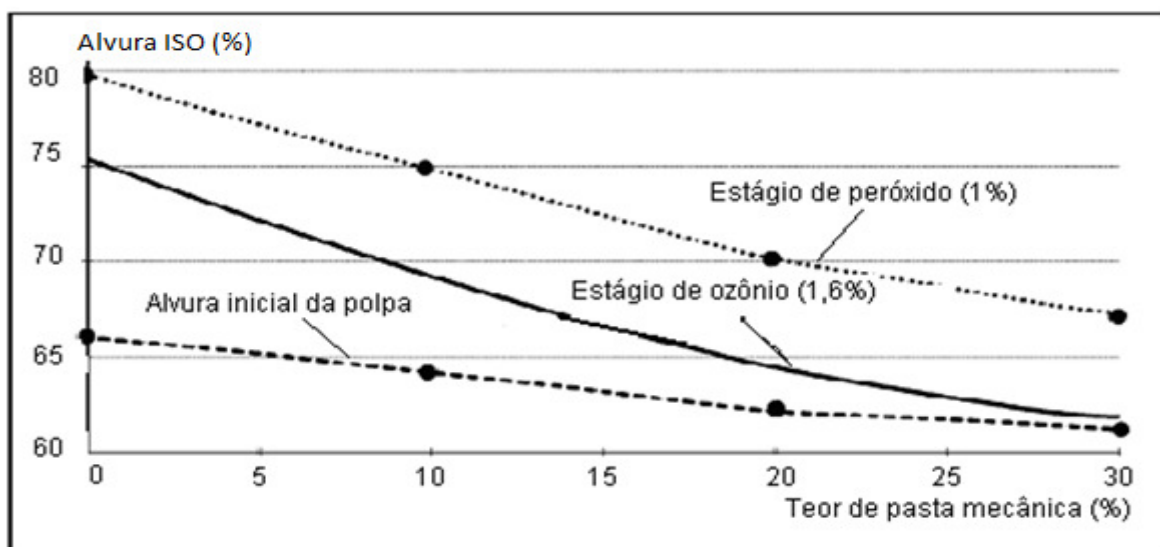


Figura 38. Evolução da alvura em função do conteúdo de fibra de pasta mecânica.

Também foram notados efeitos positivos no tratamento com ozônio de polpas com alta proporção de pasta mecânica nas características de resistências físicas da polpa, especialmente nos índices de resistência ao estouro e à tração. Estes efeitos foram atribuídos à formação de ligações internas entre as fibras, pela formação de novos grupos carboxílicos. Tais efeitos não foram observados com polpas livres de pasta mecânica (KOGAN and MUGUET, 1994; KAPPEL and MATZKE, 1994).

3.12.13 Processos alternativos de branqueamento

Outros agentes químicos de branqueamento têm sido objetos de pesquisas de laboratórios na busca de processos alternativos e mais eficientes. Entre eles estão incluídos os peróxidos ácidos como o ácido peracético. Este reagente tem um alto potencial de oxidação e é um ácido muito forte:



O ácido peracético é comercializado nas concentrações de equilíbrio de 5-10 e 15%. O preço do ácido peracético, na forma de máxima concentração de equilíbrio é consideravelmente alto devido ao seu conteúdo de peróxido e ácido acético. O processo de produção, a vácuo, requer alto investimento e os custos envolvidos na produção reduzem a chance do emprego deste oxidante no processo de branqueamento em escala industrial (GULLICHSEN, 2000).

Outro agente oxidante potente é o ácido de Caro, produzido in situ a partir do ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio. A reação de equilíbrio é favorecida pela concentração dos reagentes e pela baixa temperatura, chegando a atingir rendimento de 80% em ácido de Caro na temperatura de 4°C.



O valor de pH é um parâmetro determinante para o processo de reação. A presença de bases fortes, metais pesados ou metais de transição e aumento de temperatura, favorecem a rápida decomposição. Na temperatura de 60-80°C, ácido peracético e ácido de Caro reagem como reagentes eletrofílicos. Tal como o ozônio, cloro e dióxido de cloro, eles podem destruir branqueadores ópticos. Além disso, os perácidos oxidam álcoois e aldeídos para ácidos carbônicos e podem hidroxilar duplas ligações. Isto destrói as conjugações em cromóforos.

As desvantagens das reações em ambiente ácido são: formação de gesso (sulfato de cálcio) e a redução no rendimento do processo quando carbonato de cálcio está presente. Aliadas ao

custo, estas desvantagens tornam estes reagentes não atrativos para o branqueamento de polpas secundárias destintadas (GULLICHSEN, 2000).

3.13 TRATAMENTO DE REJEITOS

Com as legislações ambientais cada vez mais restritivas, o manejo de rejeitos vem se tornando uma preocupação muito importante dentro das indústrias. A prática dominante num passado não muito distante era simples: coleta, colocação em caçambas, disposição em aterro próprio ou envio para um aterro mais próximo. Baixos custos, pequeno esforço envolvido e legislações brandas faziam dos rejeitos um assunto secundário para a operação de uma fábrica. A principal preocupação era que o rejeito tinha que desaparecer antes de gerar problemas.

No âmbito público, os Sistemas Municipais formais de gerenciamento do lixo no mundo foram introduzidos primariamente por razões de saúde pública, como as grandes epidemias de cólera nas cidades europeias em meados do século dezenove. Até os anos 1960 o foco principal era na coleta e limpeza das ruas, com a criação da profissão como Limpeza Pública. A partir dos anos de 1970 o foco é direcionado para a redução no impacto ambiental (WILSON, 1999/2000).

Na atualidade, com a rápida conscientização das populações mais bem instruídas e o crescente número de organizações de movimentos em prol da ecologia e da preservação da Natureza, os órgãos ambientais dos governos estão se tornando mais rígidos na concessão de licenças para operação de uma nova planta, bem como no controle das emissões dos rejeitos das indústrias já existentes.

Por exemplo, em alguns países da Europa, especialmente os que fazem parte da União Europeia, a disposição de resíduos sólidos em aterro está se tornando quase proibitiva pelo rigor das especificações impostas pelas legislações para a qualidade dos resíduos e pelo custo cada vez maior da disposição. Em alguns países, o lixo para ser disposto no aterro deverá ter no máximo 5% de material orgânico. (Áustria e Holanda já adotam este critério desde 01.01.2004 e Alemanha desde 01.06.2005).

3.13.1 Rejeitos da reciclagem de papel

Com exceção dos papéis usados em livros e arquivados em livrarias e bibliotecas, os produtos de papel e cartão tais como papéis impressos e embalagens possuem um curto ciclo de vida. Depois de seu uso, eles se tornam lixo ou material secundário dentro de um período de tempo relativamente curto. A reciclagem de papel ajuda a reduzir o volume de lixo urbano, porém, um novo lixo é gerado no processo da reciclagem de papel. A disposição deste lixo se transforma numa importante preocupação para a fábrica de papel.

A Figura 39 mostra um resumo dos principais resíduos sólidos gerados no processamento de papel recuperado (GULLICHSEN, 2000).

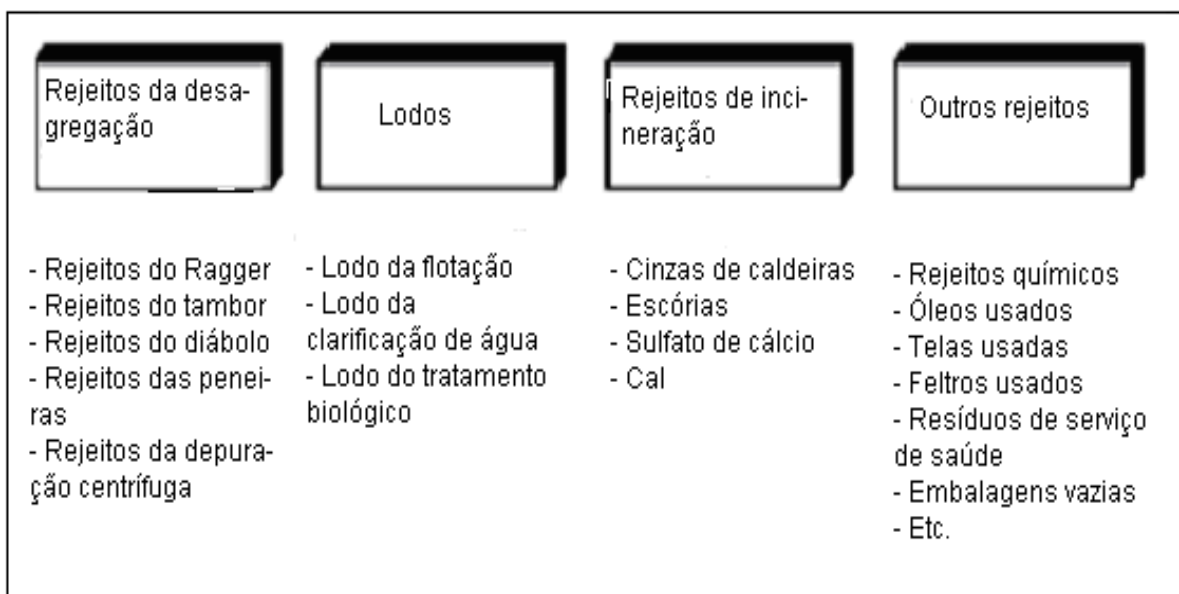


Figura 39: Resíduos sólidos gerados no processamento de papel recuperado.

Os rejeitos da desagregação correspondem às etapas de pulper (com separação do lixo grosso), depuração grossa e depuração fina. A composição desses rejeitos é bastante variada e contém entre outros materiais: metais, plásticos, madeira, têxteis, borracha, vidro, pedras, isopor, areia, fitas adesivas, flocos de pedaços de papel não desagregados e flocos de fibras com resistência a úmido. Os lodos da flotação e da clarificação de águas (lodo primário) são compostos por pigmentos de tinta de impressão, cargas minerais, adesivos de revestimento, finos de fibras e outros materiais usados na fabricação do papel. O lodo biológico (lodo secundário) tem composição variada e é resultado da degradação biológica de materiais solúveis e coloidais da estação de tratamento de efluentes.

Os resíduos da incineração são compostos por cinzas e escórias provenientes das caldeiras de geração de vapor, cinzas de fornos de incineração, escórias e fuligem. Na classe de outros resíduos estão incluídos: resíduos de sobras de produtos químicos, óleos usados, telas e feltros, embalagens usadas, materiais de laboratório e ambulatório (perigosos), lixo de escritório, lixo de restaurante e outros.

A quantidade de resíduos sólidos gerados em uma indústria de reciclagem de papel depende principalmente do tipo de matéria-prima usada. Números típicos indicam que uma fábrica de produção de cartão de 1000 t.d⁻¹, com matéria-prima 100% reciclada, pode gerar mais de 50 t no mesmo período de rejeito na base seca. Uma planta de polpa destintada de 167 toneladas por dia pode gerar a mesma quantidade de rejeitos diariamente.

O custo da disposição em aterro varia de país para país e até mesmo de uma região para outra no mesmo país. Por exemplo, na Alemanha em 2003, custava de US\$ 80 a 240/t. Nos Estados Unidos em 1993, custava US\$ 7/t no estado de Dakota e US\$ 100/t no estado de New Jersey (SCOTT; ABUBAKR and SMITH, 1995). No Estado de São Paulo, atualmente, o custo para mandar rejeito industrial para aterro sanitário varia de US\$ 40 a 120,00/t, dependendo do teor de umidade.

Para a União Europeia, a saída para os rejeitos da reciclagem de papel é a incineração. A Tabela 9 mostra as quantidades de rejeitos gerados, em média, nos Estados Unidos e na Europa, por tipo de produto, em fábricas operando com 100% de papel recuperado com e sem destintamento (SCOTT; ABUBAKR and SMITH, 1995; WILSON, 1999/2000).

Não só a quantidade total de rejeito é diferente para cada tipo de papel como é diferente a sua composição e a geração em cada etapa do processo. A Tabela 10 mostra a composição por tipo de material separado em cada fase do processo, para fábricas com e sem destintamento. Isto indica que o rejeito a ser manejado é uma combinação de diferentes tipos de materiais. Enquanto os rejeitos das etapas de pulper e depuração são compostos por materiais como metais, madeira, têxteis, vidro, areia e plásticos, os rejeitos da flotação e clarificação apresentam principalmente pigmentos de tinta e cargas minerais, com alto teor de inorgânicos (GULLICHSEN, 2000).

Tabela 9. Quantidade de rejeitos sólidos gerados por diferentes tipos de papel.

Tipo de Papel	Quantidade de rejeito gerado (kg.t ⁻¹)	
	Estados Unidos	Europa
Papel jornal	164	150
Papel tissue	406	300
Papel de imprimir e escrever	187	250
Papel cartão (sem destintamento)	-	50
Papel especial (sem destintamento)	12	-

FONTE: GULLICHSEN, J. RECYCLED FIBER AND DEINKING. NORCROSS: TAPPI PRESS, 2000. V. 7

Tabela 10. Tipo e quantidade de material rejeitado em cada etapa do processo.

Etapa do processo	Tipo de rejeito	Quantidade rejeitada (Kg.t ⁻¹)	
		Com destintamento	Sem destintamento
Pulper	Objetos grandes como: Sacos plásticos, pedaços de madeira, sapatos, brinquedos, têxteis, arames, etc.	5-20	10-20
Depuração	Vidro, cliques, grampos, plásticos, "stickies", areia, têxteis, "hot melt", ceras, plásticos, isopor, palitos, etc.	30-60	30-60
Flotação	Cargas minerais, revestimento, fibras, finos, tinta de impressão,	70-150	-
Clarificação de água	Materiais coloidais, cargas, fibras, finos, partículas de tinta, ligantes de revestimento do papel.	10-200	5-10

NOTA: GULLICHSEN, J. RECYCLED FIBER AND DEINKING. NORCROSS: TAPPI PRESS, 2000. V. 7

Normalmente, os rejeitos do pulper e da depuração de alta consistência são facilmente desaguados e são dispostos separadamente dos demais rejeitos no fluxo de rejeitos sólidos. Os rejeitos dos demais estágios são combinados na corrente de água retirada dos rejeitos anteriores e enviados para o tratamento de água, onde normalmente, a água é mandada de volta ao processo na etapa inicial. A composição dos resíduos de cada estágio depende do tipo de material em uso e do tipo do equipamento usado no processo de limpeza e no

desaguamento. A eficiência em recuperação de fibras nunca é 100%, ou seja, algumas fibras boas são rejeitadas.

Todos os rejeitos sólidos removidos durante o processamento de papel recuperado, que não são reutilizados no próprio processo interno, são considerados lixos para o reuso e também para a disposição. Materiais removidos e destinados para o reuso no próprio processo de produção não são classificados como lixo, conforme mostra a Figura 40 (GULLICHSEN, 2000).

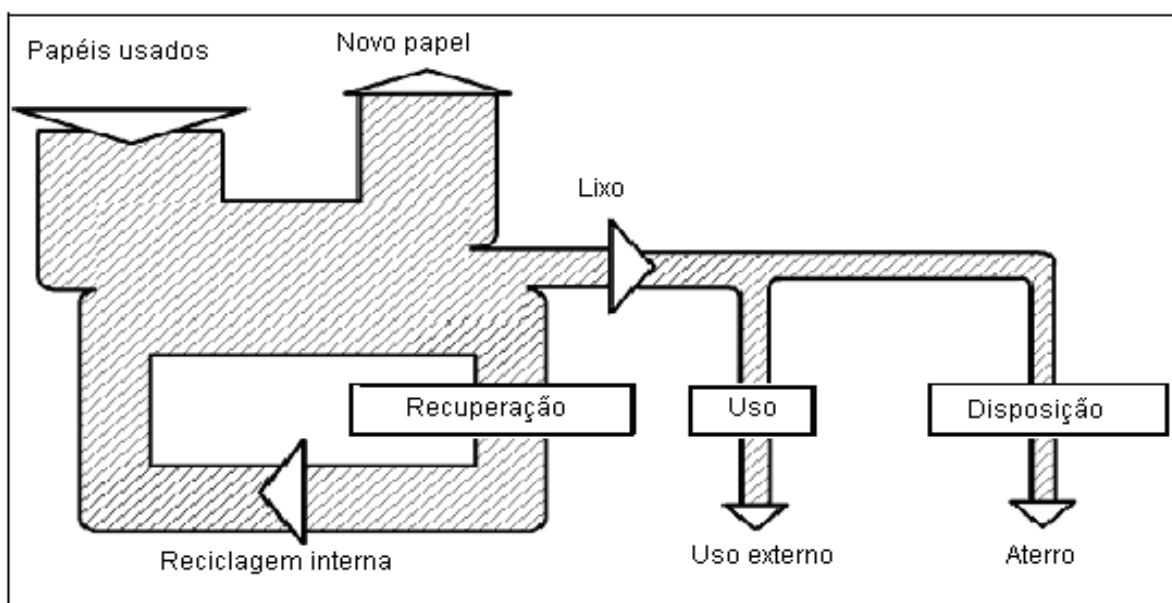


Figura 40. Esquema simplificado do manejo de rejeitos numa planta de reciclagem de papel integrada.

3.13.2 Rejeitos do processo de destintamento

O processo de produção de fibras secundárias branqueadas, com destintamento, gera de 3 a 6 vezes mais rejeitos que em uma indústria sem o destintamento, dependendo do tipo de material usado, conforme mostrado na Tabela 10. A geração total média de resíduos sólidos em uma fábrica deste tipo gira em torno dos 300 kg.t^{-1} de fibras produzidas e cerca de dois terços destes são gerados como lodo, a partir do estágio de destintamento. Desses dois terços, 50% são gerados nos estágios de flotação e lavagem.

Lodo é um termo genérico usado para o resíduo que resulta da fabricação de papel e celulose. O lodo é classificado como lodo primário e lodo secundário. O lodo primário é resultado da primeira etapa de recuperação que geralmente ocorre por sedimentação, mas pode resultar também da flotação.

O lodo secundário provém do tratamento secundário da parte líquida do tratamento primário. Normalmente, este tratamento é um processo biológico no qual micro-organismos convertem os materiais dissolvidos e coloidais em dióxido de carbono e água, enquanto consomem oxigênio. Os sólidos resultantes podem ser separados como ocorre no caso do lodo primário. Os lodos assim produzidos passam por um processo de desaguamento antes de serem enviados para o destino final, com o objetivo de aumentar o teor seco o quanto maior possível para reduzir o custo de transporte ou por exigência da destinação final.

O lodo da flotação é composto, na sua maioria, por inorgânicos (cargas minerais e pigmentos de revestimento). As Figuras 41 e 42 mostram a composição média de lodos do destintamento de plantas operando com papéis mistos de escritório (MOW) com e sem pasta mecânica (GULLICHEN, 2000).

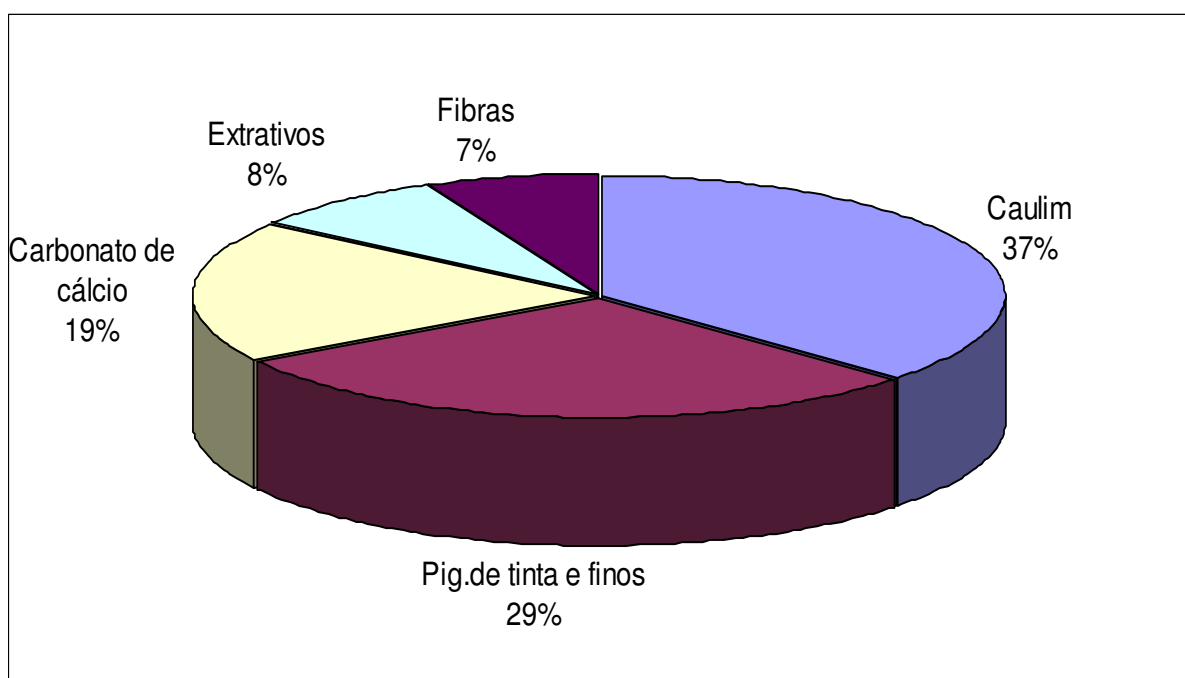


Figura 41. Composição de lodos do destintamento de produção de papéis gráficos contendo pasta mecânica, expressa na base seca.

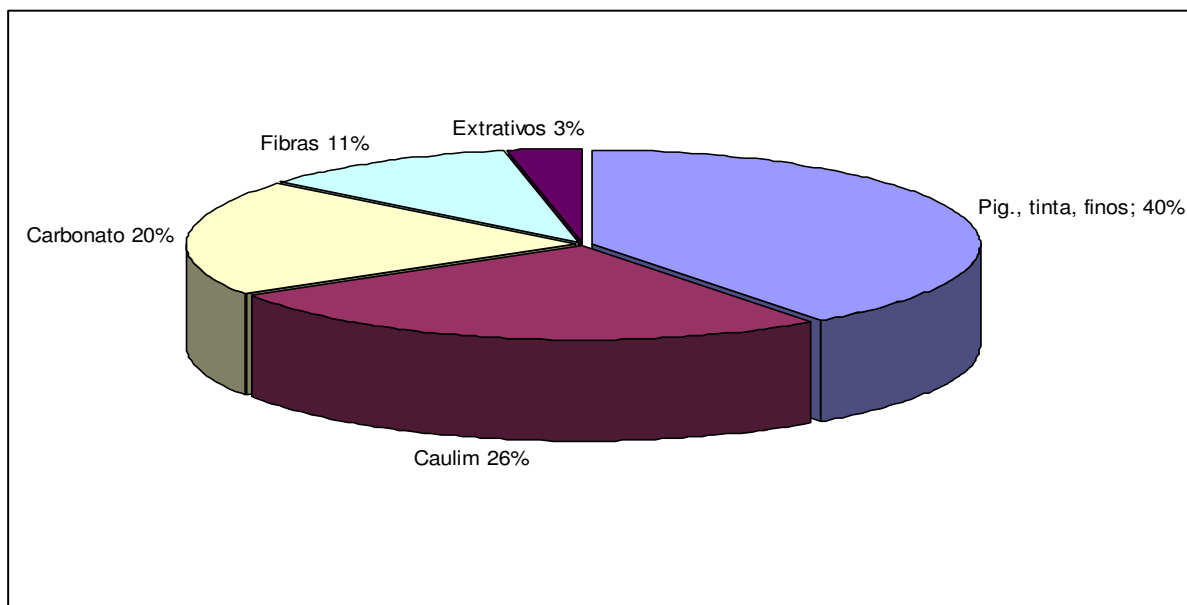


Figura 42. Composição de lodos no destintamento de papel higiênico sem pasta mecânica, expressa na base seca.

O lodo da indústria contendo pasta mecânica, Figura 41, apresenta maior teor de extrativos em cloreto de metileno. Já nos resíduos da Figura 42 apresenta um menor teor de inorgânicos.

O alto teor de cinzas é uma característica encontrada em todos os lodos de destintamento. O teor seco e o poder calorífico são características importantes para que um rejeito seja destinado para incineração e geração de energia. A legislação Europeia exige que o poder calorífico seja elevado ($> 11 \text{ kJ.kg}^{-1}$) para que o resíduo seja adequado para incineração. O lodo gerado no destintamento apresenta um poder calórico inferior a este limite e, portanto, a incineração não é o destino mais adequado. Os teores de nitrogênio e fósforo são baixos comparados ao lodo biológico. Por isso, o uso deste tipo de lodo em agricultura precisa ser avaliado (GULLICHSEN, 2000).

O nível de metais pesados neste lodo geralmente é baixo comparado aos níveis encontrados no lodo das estações de tratamento de esgoto das cidades. Para metais pesados como mercúrio e cádmio, o valor encontrado está no limite de detecção dos testes. A presença de metais como chumbo, cromo e cobre é significativa. Estes elementos são provenientes das tintas de impressão.

A presença de compostos orgânicos halogenados (PCB, PCDD e PCDF) tem diminuído com as práticas das indústrias nas últimas décadas em substituir produtos geradores desses componentes por outros menos problemáticos. Por exemplo, compostos de PCBs foram

abolidos da fabricação de papel NCR (papel sem carbono) desde a década de 1970, reduzindo a presença destes compostos para níveis inferiores a 0,3 ppm. Tendência semelhante vem ocorrendo com os níveis de PCDD e PCDF nos lodos de destintamento devido à continuada substituição do cloro elementar por dióxido de cloro e compostos de oxigênio.

Outro parâmetro avaliado é o AOX (compostos orgânicos contendo halogênio adsorvível). Estes compostos têm um papel importante em regulamentação ambiental. Na Alemanha, por exemplo, a concentração de AOX não deve exceder 500 mg.kg⁻¹, base seca, nos lodos destinados ao uso na agricultura. Os estudos realizados por lá mostraram que 80% dos compostos de AOX encontrados em lodos de planta de destintamento são provenientes de pigmentos amarelos clorados (não biodegradáveis), componentes das tintas de impressão.

A Tabela 10 apresenta um resumo da composição dos lodos de destintamento, teor de cinzas, valor calórico e níveis de diferentes contaminantes. São mostrados valores mínimos, médios e máximos de lodos de diferentes fábricas (GULLICHSEN, 2000).

Tabela 10. Características químicas de lodos de destintamento (resultados expressos na base seca).

Parâmetro	Unidade	Nº de análises	Mínimo	Máximo	Média
Teor seco	%	11	38,1	62,1	51,2
Cinzas	%	14	36,4	67,3	54,8
Poder calorífico 1	kJ.kg ⁻¹	12	1.240	4.320	2,310
Poder calorífico 2	kJ.kg ⁻¹	13	4.750	9.600	6.940
Nitrogênio	%	14	0,20	0,50	0,35
Fósforo	mg.kg ⁻¹	14	300	560	464
Potássio	%	14	0,08	0,30	0,19
Cálcio	%	14	1,5	14,9	9,3
Chumbo	mg.kg ⁻¹	14	9,5	79,4	44,6
Cádmio	mg.kg ⁻¹	14	0,02	1,54	0,34
Cromo	mg.kg ⁻¹	14	4,8	96,6	39,1
Cobre	mg.kg ⁻¹	14	64,2	345,0	186,2
Mercúrio	mg.kg ⁻¹	14	0,10	0,89	0,26
PCB	mg.kg ⁻¹	5	n/d	<0,3	n/d
AOX	mg.kg ⁻¹	14	160	1.200	516
Dioxinas	ngI-TE.kg ⁻¹	3	26,5	58,3	37,9

FONTE: GULLICHSEN, J. RECYCLED FIBER AND DEINKING. NORCROSS: TAPPI PRESS, 2000. V. 7

3.13.3 Métodos para descarte dos rejeitos

A indústria de papel em todo mundo usa vários métodos para descartar o rejeito industrial produzido. Até 1990 a maior parte do lodo da indústria de papel e celulose era apenas submetida ao processo de desaguamento e colocada no aterro. Nos dias atuais, outras formas de descarte estão sendo estudadas e viabilizadas em todo o mundo diante do alto custo e exigências legais cada vez maiores para disposição do lixo em aterro.

Dois objetivos distintos são colocados para o uso do lixo do processo de reciclagem de papel:

- a) Uso do lixo na sua forma integral
- b) Separação de parte dos seus componentes para um determinado uso.

Para o primeiro caso, nenhum processo especial será necessário para adequar o lixo ao uso, mas a composição do mesmo deve ser apropriada para o produto de destino. No segundo caso, a separação exige um esforço adicional para gerar um produto mais homogêneo.

Atualmente, o problema do lixo gerado nas indústrias precisa ser enfrentado e tratado de duas maneiras: primeiro reduzindo a quantidade gerada na fonte e depois desenvolvendo novas formas para descarte do lixo remanescente. O primeiro caso é tratado com a adoção de boas práticas de fabricação, uso mais racional dos insumos, fechamento de circuito com reciclagem dentro do próprio processo e uso de novas tecnologias de produção. O fechamento do circuito permite reduzir a demanda de água para tratamento e, conseqüentemente, o transporte de sólidos, mas deve ter limites devido a uma elevação na concentração de íons no processo que poderá resultar em maior gasto com produtos químicos (SCOTT; ABUBAKR and SMITH, 1995).

A segunda alternativa é o tratamento do lixo gerado através de formas de descarte que reduzam o envio para aterro, aumente o reuso e recupere energia. Na Inglaterra, por exemplo, os resíduos da indústria de papel estão sendo aplicados para geração de energia elétrica e calor em pequenas plantas pelo processo de gaseificação. A Europa como um todo, adotou o método da incineração e, apenas as cinzas são enviadas para aterro, reduzindo assim em cerca de 50% em peso o material aterrado. Outras aplicações para o lixo das plantas de reciclagem de papel estão surgindo tais como uso na fabricação de produtos de cerâmica, asfalto, fertilizantes, corretivo de solo, placas para a construção civil e até mesmo papéis de menor qualidade.

3.13.3.1 Compostagem

A compostagem é o mais antigo e natural uso para rejeitos. A partir da década de 1990 a compostagem ganhou importância como um método em escala comercial. Neste período, com o emprego de técnicas modernas e a separação do lixo orgânico na coleta doméstica, surgiram plantas com capacidade de fluxo que variam de 30 a 150 mil toneladas por ano (GULLICHSEN, 2000).

Durante a compostagem, a matéria orgânica se transforma em um produto relativamente estável, denominado “composto”, pela ação de diversos micro-organismos em ambiente aeróbico. Durante o processo, parte do carbono é mineralizada com geração de dióxido de carbono e redução do volume do material. O carbono remanescente é transformado num novo material orgânico que torna o composto rico em humos. Durante a transformação microbiológica ocorre a geração de calor que contribui para uma nova redução de volume pela evaporação de água. A redução do volume inicial do material de entrada é de 50% no final do processo. A Figura 43 mostra um esquema simplificado da degradação biológica durante o processo de compostagem.

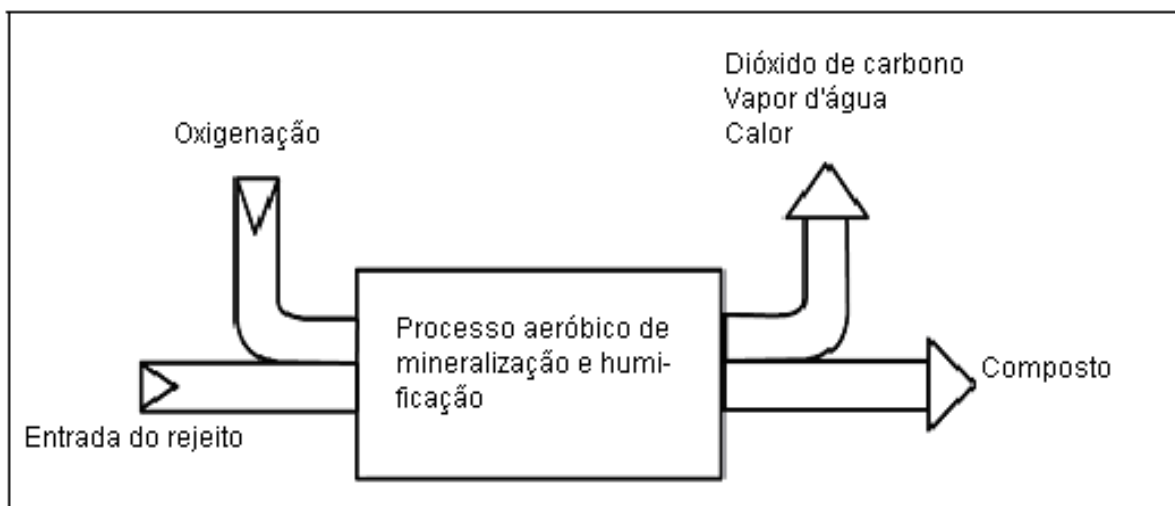


Figura 43. Esquema simplificado da degradação biológica durante a compostagem.

3.13.3.2 Disposição em aterro

O aterramento do lixo é o mais antigo e mais usado método de disposição de lixo em todo o mundo. Esta situação muda muito lentamente e deve continuar por muito tempo nas regiões

mais pobres do mundo. Em contra partida, a capacidade dos aterros nas cidades mais populosas têm-se tornado limitada e a autorização para abertura de novos aterros cada vez mais difícil. Apesar do emprego de novas tecnologias na construção de aterros que beira ao estado da arte, que elimina qualquer incômodo à população (odor, risco de explosão de gás, etc.), o custo para aterramento de resíduos tem se tornado muito elevado no primeiro mundo.

Os aterros modernos possuem sistema de selagem e coleta dos gases que são normalmente queimados ou purificados para uso em equipamentos, ou ainda aproveitados para geração de energia elétrica, como os projetos em desenvolvimento nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Pernambuco.

Ainda assim, os aterros sanitários mesmo depois de fechados, podem oferecer risco ao meio ambiente e às pessoas, pela emissão de substâncias perigosas líquidas ou gasosas durante décadas. Por isso, é necessário o monitoramento constante por longo período para assegurar que nenhum dano venha a ser causado ao meio ambiente ou à população vizinha.

Os aterros são classificados em vários tipos com alguma distinção entre eles:

- Aterro de compactação
- Aterro de composto
- Aterro preenchido com fardos
- Aterro inerte mono preenchido
- Aterro de lixo perigoso.

O aterro de compactação é usado para depósito de lixo municipal no qual o lixo é disposto em camadas até 2 metros antes de ser compactado, com o objetivo de aumentar o nível de compactação com o menor uso de equipamento.

Nos sistemas de composto e preenchimento com fardos, o lixo precisa ser pré-processado. Na operação do composto, o lixo é esmagado e possivelmente misturado com lodo biológico, disposto solto em camadas de até dois metros e submetido ao processo de decomposição por várias semanas. O composto formado é compactado pelo processo padrão de compactação ou retirado para uso na cobertura ou replantio do aterro. No sistema de fardos, depois da separação dos materiais recicláveis como papel, vidro e metais, o lixo é prensado em fardos e dispostos no aterro. Este tipo é muito usado em países como o Japão.

O aterro de mono preenchimento é usualmente empregado para aterramento de lixo industrial produzido em grande escala e que não tenha viabilidade econômica de reuso tais como resíduos da construção civil, plástico ou lodo industrial. Para o tipo de lixo contendo substâncias perigosas, deve receber tratamento compatível dada a sua natureza tóxica. O aterro é feito com requerimentos específicos de estrutura e parâmetros de operação.

Atualmente, as práticas de coleta seletiva nas grandes cidades permitem o maior aproveitamento dos materiais recicláveis como fonte de matéria-prima secundária nas indústrias. As próprias indústrias estão cada vez mais empenhadas a reduzir a quantidade de lixo pela reciclagem interna no próprio processo, de forma a disponibilizar a menor quantidade possível de lixo para aterramento (GULLICHSEN, 2000).

3.14 TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA

O objetivo do tratamento da água do processo de reciclagem de papel é evitar a poluição do corpo receptor de águas, atendendo aos parâmetros especificados pela legislação ambiental vigente.

No tratamento da água de efluente são empregados basicamente três estágios distintos: tratamento mecânico, tratamento biológico e tratamento avançado. No tratamento mecânico é separada a maior parte dos materiais não dissolvidos tais como fibras, cargas minerais, pigmentos de revestimento e finos. É usual o emprego de produtos químicos para aumentar a eficiência da separação mecânica.

No tratamento biológico, os componentes orgânicos dissolvidos são convertidos por micro-organismos em gás carbônico e água, enquanto consomem oxigênio em processo aeróbico. Também pode ser usado processo anaeróbico ou uma combinação dos dois. Estes processos removem quase que 100% dos componentes biodegradáveis do efluente do processo de reciclagem de papel.

Filtros de areia, ultrafiltração ou tratamento com ozônio são recursos avançados já empregados em muitas fábricas de reciclagem de papel no mundo para reduzir ainda mais a carga de sólidos, a DQO e a coloração da água a ser descartada para o rio.

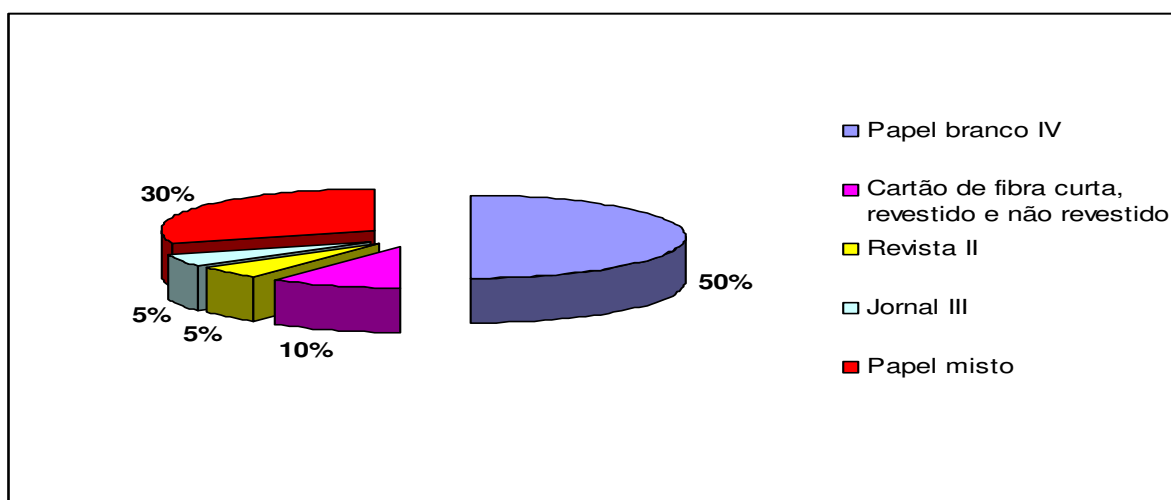
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Papéis recuperados de pós-consumo

Para realização dos ensaios em laboratório, foi utilizada uma mistura de fibras secundárias de celulose, obtida no próprio laboratório, a partir de diversos tipos de papéis de pós-consumo coletados nos principais fornecedores de aparas de papel da região da Grande São Paulo. A composição da mistura foi escolhida em função dos principais tipos de papéis recuperados de pós-consumo disponíveis para reciclagem no Estado de São Paulo, denominados e classificados na norma brasileira NBR 15483 como: papel branco IV; cartão com fibras curtas, revestido e não revestido; papelão micro ondulado II; papel *Kraft* II; papel jornal III; revista II e papel misto (não classificado nesta norma). O papel misto é composto por uma mistura dos demais papéis. Possui menor qualidade, maior nível de impurezas e menor valor comercial.

A Figura 44 mostra a composição da mistura de aparas utilizada nos ensaios de branqueamento. Devido à composição do papel misto, a composição final da mistura de fibras para os ensaios de branqueamento foi ajustada conforme Tabela 11.



Fonte: O autor

Figura 44. Composição fibrosa da mistura utilizada no branqueamento.

Tabela 11. Composição final da mistura usada nos ensaios de branqueamento.

Tipo de papel	Composição da mistura %
Fibra curta branqueada (papel branco IV)	58,0
Fibra curta mista (cartão revestido e não revestido)	19,0
Fibra longa não branqueada (papelão micro ondulado e <i>kraft</i> II)	7,0
Pasta mecânica de fibra longa (jornal III)	5,5
Pasta quimiomecânica de fibra longa (revista II)	5,5
Fibra curta de papel colorido na massa	5,0

As principais características iniciais da mistura eram: alvura ISO 48,28%, brancura CIE 47,60 e coordenadas L*, a*, b* 76,51, -1,19 e 0,56 respectivamente, medidas conforme as normas ISSO / DIS 2470-1; 2470-2 e DIS 11476, relacionadas na página 109.

4.1.2 Produtos químicos

A Tabela 12 mostra a relação de reagentes químicos, bem como fornecedores e preços, usados nos experimentos descritos neste trabalho.

Tabela 12. Reagentes químicos utilizados nos experimentos de branqueamento.

Produto	Fornecedor	Preço (R\$.kg ⁻¹)*
Peróxido de hidrogênio 60%	Peróxidos do Brasil	1,16
CromaClear1000	Rohm and Haas Química	7,87
DAGAFAS-AS	Degussa	4,21
Hidróxido de sódio 50%	Dow Química	1,35
Silicato de sódio 38 °Bé	Una Prosil	0,66
Sulfato de magnésio	Basf	3,12
Trilon B (EDTA)	Basf	0,81
Bissulfito de sódio	EPA	0,72

* 1R\$ = 0,50US\$

4.2 MÉTODOS

Para determinar os parâmetros físicos de qualidade dos diversos tipos de aparas de papel recuperado utilizadas neste estudo foram realizados ensaios de caracterização, ensaios de avaliação das polpas obtidas e simulação de processos de branqueamento. A Tabela 13 apresenta a relação de normas da TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) utilizadas para os respectivos ensaios, bem como as observações quanto às alterações efetuadas, quando houve.

Tabela 13. Relação das normas utilizadas neste trabalho.

Norma	Descrição
TAPPI T 204 cm-97	Solvent extractives of wood and pulp
TAPPI T 205 sp-02	Forming hand sheets for physical for tests of pulp – Revised 2002
TAPI T 211 om-07	Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C
TAPPI T 240 om-02	Consistency (concentration) of pulp suspensions
TAPPI T272 sp-08	Forming hand sheets for reflectance testing of pulp (sheet machine procedure)
TAPPI T 275sp-98	Screening of pulp (Somerville – type equipment)
TAPPI T 277 pm-99	Macro stickies content in pulp: the “pick-up” method
TAPPI T 412 om-06	Moisture in pulp, paper and paperboard
TAPPI T 413 om-06	Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900 °C
TAPPI T 437 om-08	Dirt in pulp
TAPPI T 563 om-08	Equivalent Black Area (EBA) and count of visible dirt in pulp, paper and paperboard by image analysis
ISO / DIS 2470-1	Paper, board and pulps: Measurement of diffuse blue reflectance factor: Part 1: Indoor daylight condition (ISO brightness)
ISO 2470-2:2008	Paper, board and pulps: Measurement of diffuse blue reflectance factor: Part 2: Outdoor daylight condition (D65 brightness)
ISO / DIS 11476	Paper and paperboard : Determination of CIE-whiteness, C/2 degrees (indoor illumination conditions)
ABNT NBR 15483	Classificação de aparas de papel e papelão ondulado

4.3 PROCEDIMENTO NO PREPARO DAS AMOSTRAS DE POLPAS INDIVIDUAIS

Cerca de 1000g de cada material representado na Figura 45 foram tomados para preparação das polpas separadamente. Cada amostra foi cortada em pedaços de aproximadamente 3 por 3 cm de tamanho e acondicionada em saco plástico para uniformização do teor de água, conforme norma TAPPI T 412 om-06. Depois de determinado o teor de umidade, foram pesados 750g de cada material, na base seca, e desagregados no pulper de laboratório (Voith) com capacidade de volume para 20L. A consistência de operação foi de 5% e o tempo total de desagregação de 20 minutos, sem uso de produtos químicos. As polpas obtidas foram centrifugadas a 5000 rpm, em tela de nylon de malha 400 e passadas posteriormente através de uma peneira plana com furos de 7 mm para determinação dos contaminantes maiores. Depois disso, cada amostra foi depurada no depurador de laboratório Somerville, com peneira plana de fenda 0,15 mm, em porções de 50g, tempo de depuração de 20 minutos e vazão de água de 4L/min, conforme normas TAPPI T 240 om-02; 275 sp-98 e 277 pm-99. As polpas depuradas também foram centrifugadas nas mesmas condições anteriores, com teor seco final de 33%. As polpas assim obtidas foram utilizadas nos testes de branqueamento e novas determinações de impurezas, extrativos, cinzas e características ópticas foram realizadas nas polpas depuradas. As determinações de cinzas e extrativos foram feitas conforme as normas TAPPI T 204 cm-97 e 211 om-07.

4.4 PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DAS IMPUREZAS

A análise das impurezas foi feita em três estágios. A primeira análise foi qualitativa, visual, nas amostras tal como recebidas, para identificação dos principais contaminantes. Na segunda análise foram determinados os resíduos não fibrosos retidos em peneira de furo 7 mm depois da desagregação e centrifugação de cada material individualmente, em %. Também foi determinado o nível de sujidade, em $\text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-2}$, do material passante. Procedimento similar foi usado na terceira etapa com a depuração das polpas do estágio anterior em peneira plana de fenda 0,15 mm, com a quantificação dos resíduos retidos, em %, e sujidade no material passante também em $\text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-2}$. A depuração foi feita no equipamento Somerville, com tamanho de amostra de 50g, tempo total de lavagem de 20 minutos e fluxo de água de 4 L/min.

4.5 PROCEDIMENTOS PARA OS ENSAIOS DE BRANQUEAMENTO

Foram realizados somente ensaios de branqueamento com processos não extrativos, utilizando-se reagente oxidante e redutores, do tipo TCF. Como agente de branqueamento oxidante foi usado o Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e como redutores o Hidrossulfito de Sódio (DBI) e o Ácido Sulfínico Formamidino (FAS). Os branqueamentos foram realizados em sacos de polietileno, com aquecimento em banho-maria, e divididos em duas séries: individual e conjugada. Na série individual a mistura de fibras foi branqueada com cada um dos agentes de branqueamento empregados em níveis diferentes de dosagens. Na série conjugada, ou seja, reagente oxidante seguido de reagente redutor, ou vice-versa, foi fixada uma dosagem do oxidante (2% de H_2O_2) e variadas as dosagens dos agentes redutores, conforme Tabelas 15 e 16.

Os agentes quelantes foram adicionados 15 minutos antes do branqueamento oxidante nas duas séries de ensaios. Nos branqueamentos redutores da série individual os agentes quelantes não foram usados e na série conjugada eles foram adicionados antes do primeiro estágio. As amostras branqueadas com agente oxidante foram neutralizadas com bissulfito de sódio logo depois de completado o tempo de reação e antes do branqueamento da etapa redutora. O tamanho de cada amostra foi de 100g da mistura das fibras na base seca.

Tabela 14. Série de branqueamentos individuais.

Dosagem de produtos e parâmetros de processo	H_2O_2 (%)			DBI (%)				FAS (%)		
	1,0	2,0	3,0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,3	0,4	0,5
Trilon B (EDTA) (%)	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Sulfato de Magnésio (%)	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Silicato de sódio (%)	2,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-
Hidróxido de sódio (%)	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	0,15	0,2	0,25
Bissulfito de sódio (%)	-	-	-	0,22	0,44	0,66	0,88	-	-	-
pH inicial	11,0	11,2	11,1	8,2	8,2	8,1	8,0	9,2	9,3	9,3
pH final	9,7	9,8	9,9	7,5	7,5	7,5	7,4	7,7	7,6	7,7
Temperatura (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Consistência (%)	10	10	10	4	4	4	4	10	10	10
Tempo de reação (min)	90	90	90	60	60	60	60	90	90	90

Tabela16. Série de branqueamentos conjugados.

Dosagem e parâmetros de processo	SEQUÊNCIA DOS BRANQUEAMENTOS									
	Oxidante/Redutor				Oxidante/Redutor			Redutor/Oxidante		
EDTA (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sulfato de magnésio (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Silicato de sódio (%)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Hidróxido de sódio (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2
Bissulfito de sódio (%)	0,22	0,44	0,66	0,88	-	-	-	-	-	-
H₂O₂ 100% (%)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
DBI (%)	0,05	0,10	0,15	0,20	-	-	-	-	-	-
FAS (%)	-	-	-	-	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
pH inicial 1ª sequência	11,0	11,1	11,1	11,0	11,0	11,1	11,0	9,1	9,5	9,6
pH inicial 2ª sequência	8,0	8,0	8,0	8,0	9,6	9,7	9,8	11,2	11,0	11,1
pH final 1ª sequência	9,9	9,9	9,8	9,9	9,6	9,7	9,8	8,8	9,2	9,3
pH final 2ª sequência	7,4	7,5	7,5	7,4	9,4	9,5	9,6	9,6	9,8	9,9
Temperatura (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Consistência (%)	4	4	4	4	10	10	10	10	10	10
Tempo reação (min)	90 + 60				90 + 90			90 + 90		

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DEMANDA E GERAÇÃO DE APARAS DE PAPEL PARA DESTINTAMENTO

A Tabela 17 mostra a demanda dos principais estados consumidores de aparas de papel recuperado destinadas ao processo de destintamento. Os dados foram obtidos por meio de visitas realizadas às principais empresas fornecedoras de aparas de papel no estado de São Paulo (Tabela 18) e as principais consumidoras nos estados de São Paulo e Santa Catarina. Também foram utilizadas informações de fornecedores de equipamentos para as empresas recicladoras de aparas de papel. Em 2007 o Estado de São Paulo era responsável por mais da metade do consumo nacional deste tipo de apara, e quase 90% da demanda total estava nas regiões Sul e Sudeste.

Tabela 17. Estimativa do consumo de apara de papel para destintamento nos principais estados consumidores em 2007.

Estado	(t/ano)	(%)
São Paulo	213.000	50,7
Santa Catarina	113.000	26,9
Minas Gerais	43.000	10,2
Maranhão	41.000	9,8
Goiás	10.000	2,4
Total	420.000	

FONTE: INFORMAÇÕES PESSOAIS – VISITAS, CONTATOS POR TELEFONE E FORNECEDORES.

Uma pesquisa pessoal realizada na região Metropolitana de São Paulo no final de 2007 nas principais empresas fornecedoras de aparas de papel recuperado para destintamento mostrou que só nesta região eram geradas cerca de 470 mil toneladas deste material por ano. A Tabela 18 resume o resultado da pesquisa feita através de visitas realizadas a aproximadamente 75% dos fornecedores de aparas de papel na região. Das empresas pesquisadas, 65% trabalhavam com material proveniente de papel branco.

Tabela18. Geração estimada de aparas para destintamento na Grande São Paulo.

Empresa	Cidade	Branças	Ondulado	Mistas	Revista	Jornal	Cartão	(t/ano)
Kaper	Guarulhos	14.000	6.000		38.000	2.000	12.000	72.000
Scrap	São Paulo	22.000	24.000		3.500	6.000	4.500	60.000
Fedepel	Guarulhos	49.000	5.000	2.500	2.500			59.000
GTF	Cotia	24.000	22.000		4.000	2.000	2.000	54.000
Nápoles	São Paulo	6.500	33.500	2.000	2.500	2.500	2.000	49.00
Lágrimas	São Paulo	18.000	24.000				6.000	48.000
Fernandes	Osasco	13.200	6.000		3.600	6.000	7.200	36.000
Vito	São Paulo	15.000	7.000		6.000	6.000		34.000
Repapel	Guarulhos	8.000	10.200	5.000	3.600	1.200	6.000	34.000
Crispel	São Paulo	21.000	3.500		3.500	1.500	2.500	32.000
São Paulo	Diadema	15.000	10.000		2.500	2.500		30.000
São Judas	Diadema	13.000	9.400		1.200	1.200	1.200	26.000
AKL	São Paulo	12.000						12.000
Subtotal		230.700	160.600	9.500	70.900	30.900	43.400	546.000
% por tipo		42,3	29,3	1,7	13,0	5,7	8,0	
Outros								180.000
Total								725.000

FONTE: INFORMAÇÕES PESSOAIS OBTIDAS JUNTO A FORNECEDORES DE APARA DE PAPEL

Do total de aparas geradas nestas empresas, 65% eram provenientes de papel originalmente brancos e foram ou poderiam ter sido destinadas para o processo de destintamento (471kt. a⁻¹) e os 35% restantes, de origem no papelão ondulado, para as empresas de embalagem. Como se pode notar, só a região Metropolitana de São Paulo gera material suficiente para abastecer a demanda total dos principais estados consumidores de papel recuperado com o processo de destintamento.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS APARAS UTILIZADAS NO TRABALHO

Nas aparas tal como recebidas do mercado foram realizadas análises físicas para determinação do teor de umidade a 105°C de temperatura e do teor de cinzas, por incineração, nas

temperaturas de 525°C e 925°C. As cinzas representam a quantidade de materiais inorgânicos presentes nas aparas e são, geralmente, compostas por minerais como o caulim, o carbonato de cálcio, ou ambos, usados como carga ou como pigmento nos papéis revestidos. O resultado da incineração a 525°C representa a totalidade dos minerais presentes na forma original. Na incineração a 925°C o carbonato de cálcio sofre decomposição térmica em óxido de cálcio (CaO) e gás carbônico (CO₂), com perda de peso, por isso o resultado é menor. A diferença é uma indicação da presença de carbonato de cálcio e pode ser calculado pela perda do CO₂. As aparas de revista, que são provenientes de papéis revestidos, apresentam o maior teor de cinzas e a maior presença de carbonato de cálcio. A Tabela 19 mostra a caracterização das aparas utilizadas quanto aos teores de umidade, de cinzas e dos principais contaminantes presentes.

Tabela 19. Caracterização das aparas de papel tal como recebidas do mercado.

Teste	Papel branco IV	Papel misto	Cartão fibra curta	Revista II	Jornal III
Umidade (%)	5,8	9,0	7,0	5,8	7,4
Cinzas a 525 °C	16,9	12,8	16,0	30,3	9,8
Cinzas a 925 °C	10,5	10,4	12,1	22,2	8,5
CaCO ₃ (%)	14,5	5,5	8,9	18,4	3,0
Caulim prov. (%)	2,4	7,3	7,1	11,9	6,8
Contaminantes visuais observados	Tinta, plásticos, grampos, cliques e etiquetas adesivas	Tinta, plásticos, etiquetas, betume e papel alumínio	Tinta, plásticos e etiquetas adesivas	Tinta, plásticos e etiquetas adesivas	Tinta

A apara de papel misto representa uma mistura de todas as outras aparas que, por razões econômicas, não se justifica a sua separação nas partes componentes, sendo comercializada por preço inferior às demais. Para efeito de uma melhor aproximação da composição fibrosa da mistura utilizada nos ensaios de branqueamento, a amostra de apara mista foi separada em seus componentes, conforme mostra a Tabela 20. Observa-se que aproximadamente 25% desta apara são compostos por papel plastificado e cartão com betume que, segundo a norma brasileira, não deveriam estar presentes nestas quantidades.

Tabela 20. Composição da apara de papel misto.

Tipo de papel	%
Cartão de vários tipos	20,0
Papel <i>kraft</i> não branqueado	16,3
Papel colorido na massa	16,1
Papel plastificado (sacolas)	14,3
Papel branco IV	11,3
Cartão revestido com betume	10,3
Papelão micro ondulado	7,7
Papel revista/jornal	4,0

A caracterização das polpas depois da desagregação e depois da depuração mostrou alterações nos teores de cinzas, rejeitos, pintas e propriedades ópticas, como apresentado nas Tabelas 21 e 22, respectivamente. Notou-se uma elevação considerável da alvura e da coordenada L* na polpa de papel branco IV depois de depurada. A causa para isso pode ter sido a retirada de tinta de impressão pelo efeito de lavagem durante a depuração. A depuração em peneira de fenda 0,15 mm mostrou eficiência de 100% na remoção de plásticos, o mesmo não ocorrendo na remoção de pintas, com o melhor resultado obtido na polpa de papel misto.

Tabela 21. Caracterização das polpas passadas em peneira de furos com diâmetro de 7 mm.

Teste	Papel branco IV	Papel misto	Cartão fibra curta	Revista II	Jornal III
Cinzas a 525 °C (%)	14,1	10,3	15,3	28,9	4,4
Cinzas a 925 °C (%)	10,2	8,6	10,6	23,9	3,8
Rejeito (%)	0,23	3,98	0,61	0,23	0,0
Plásticos (mm ² /m ²)	629	5.169	148	450	0
Pintas (mm ² /m ²)	311	1.438	637	318	7
Extrativos (%)	1,03	1,11	1,23	1,92	2,20
Alvura (CFUV) (%)	66,4	36,8	52,9	46,6	35,4
Alvura (SFUV) (%)	72,6	36,8	52,9	46,4	35,7
Brancura CIE	113,5	17,5	23,9	49,3	15,9
Coordenada L*	82,97	69,33	82,50	74,89	68,09
Coordenada a*	2,32	-4,98	1,69	0,42	-0,91
Coordenada b*	-10,21	3,70	7,35	-0,22	3,69
pH	7,4	7,0	7,3	7,0	7,5

Tabela 22. Caracterização das polpas depuradas em peneira de fenda de 0,15 mm de abertura

Teste	Papel branco IV	Papel misto	Cartão fibra curta	Revista II	Jornal III
Cinzas a 525 °C (%)	10,9	9,5	13,9	22,9	3,4
Cinzas a 925 °C (%)	8,2	7,9	10,0	18,3	2,2
Rejeito (%)	0,15	2,35	0,70	0,13	0,08
Plásticos (mm ² .m ⁻²)	0	0	0	0	0
Pintas (mm ² . m ⁻²)	289	107	429	212	7
Extrativos (%)	0,68	1,71	0,76	1,53	2,20
Stickies (n°.kg ⁻¹)	720	3.853	2.680	667	170
Stickies (mm ² .kg ⁻¹)	1.207	5.765	6.020	2.182	112
Alvura (CFUV) (%)	69,1	35,9	52,5	46,8	37,3
Alvura (SFUV) (%)	75,1	36,5	53,3	47,7	37,5
Brancura CIE	108,4	11,9	20,2	42,0	17,6
Coordenada L*	84,87	69,04	82,44	75,58	69,50
Coordenada a*	2,29	-4,80	1,84	0,01	-1,14
Coordenada b*	-8,63	4,55	8,04	1,31	3,79

5.3 ENSAIOS DE BRANQUEAMENTO EM ESTÁGIO ÚNICO

Os ensaios de branqueamento foram realizados em duas séries: estágio único e estágio duplo. No estágio duplo, combinou-se um estágio oxidante com um estágio redutor, sem extração e sem lavagem intermediária. Nas Tabelas 23 e 24 apresentam-se os resultados das características ópticas e os custos específicos para cada composição.

Tabela 23. Características ópticas obtidas nos branqueamentos de estágio único.

Dosagem dos agentes de branqueamento	Alvura ISO (%)		Brancura CIE _(D65)	Coordenadas de cor CIE		
	CFUV	SFUV		L*	a*	b*
Peróxido de hid. (1%)	53,45	56,01	52,94	81,21	0,30	0,60
Peróxido de hid. (2%)	57,35	61,24	57,65	82,79	0,79	0,86
Peróxido de hid. (3%)	58,23	61,55	57,93	82,64	0,76	0,50
DBI (0,05%)	50,10	52,42	47,88	77,65	-0,80	0,88
DBI (0,10%)	51,00	53,45	49,01	78,19	-0,75	0,84
DBI (0,15%)	51,78	54,10	49,56	78,68	-0,70	0,93
DBI (0,20%)	52,81	55,07	47,94	79,82	0,12	1,61
FAS (0,30%)	51,36	54,67	47,82	80,10	0,64	2,69
FAS (0,40%)	52,30	55,57	49,30	80,17	0,63	2,51
FAS (0,50%)	52,57	56,02	49,82	80,26	0,62	2,46
Prova em branco	48,23	50,69	47,91	76,48	-1,13	0,50

* Coordenadas de cor CIE

Tabela 24. Ganhos de alvura da série dos branqueamentos em estágio único.

Dosagem dos agentes de branqueamento	Ganho de Alvura (%) e custo específico (R\$/1% alvura/t)				
	CFUV	Custo esp.	SFUV	Custo esp.	Δ Alvura
1.Peróxido de hidrogênio (1%)	5,22	13,14	5,32	12,89	0,10
2.Peróxido de hidrogênio (2%)	9,12	9,78	10,55	8,33	0,33
3.Peróxido de hidrogênio (3%)	10,00	10,72	10,86	9,88	0,86
4.DBI (0,05%)	1,87	2,88	1,73	3,12	0,14
5.DBI (0,10%)	2,77	3,88	2,76	3,89	0,01
6.DBI (0,15%)	3,55	4,55	3,14	5,14	0,14
7.DBI (0,20%)	4,58	4,70	4,38	4,92	0,10
8.FAS (0,30%)	3,13	5,33	3,98	4,19	0,85
9.FAS (0,40%)	4,07	5,46	4,88	4,56	0,81
10.FAS (0,50%)	4,34	6,40	5,33	5,22	0,90

A Tabela 25 apresenta os custos totais dos branqueamentos em estágio único.

Tabela 25. Custos dos branqueamentos em estágio único.

Dosagem de produtos e parâmetros de processo	H ₂ O ₂ (%)			DBI (%)				FAS (%)		
	1,0	2,0	3,0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,3	0,4	0,5
Trilon B (EDTA) (%)	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Sulfato de Magnésio (%)	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Silicato de sódio (%)	2,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-
Hidróxido de sódio (%)	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	0,15	0,2	0,25
Bissulfito de sódio (%)	-	-	-	0,22	0,44	0,66	0,88	-	-	-
Custo total (R\$/t)	68,6	87,9	107,3	5,4	10,8	16,1	21,5	18,0	22,2	27,8

A Figura 45 ilustra os resultados obtidos para cada agente de branqueamento experimentado, individualmente, em diferentes dosagens, com e sem filtro UV.

O branqueamento em estágio único com peróxido de hidrogênio foi realizado nas dosagens de 1%; 2% e 3%. A Figura 45A mostra que para o material em estudo, o ganho máximo de alvura é obtido com uma dosagem em torno de 2% de dosagem de peróxido, e que uma dosagem maior (3%) proporcionou ganho significativo nas condições utilizadas.

No branqueamento com o agente redutor DBI, foram usadas as dosagens de 0,05%; 0,10%; 0,15% e 0,20% do produto na forma comercial sobre polpa seca (Figura 45B). O aumento

obtido na alvura para a dosagem máxima foi da ordem de 4,5 pontos percentuais. Embora o gráfico mostre uma tendência de ganho na alvura para dosagens maiores que 0,20%, a eficiência deste agente de branqueamento mostrou-se limitada para a composição de fibra empregada, na condição de estágio único de branqueamento.

Comportamento similar foi verificado no branqueamento com o outro agente redutor testado, o FAS, utilizado nas dosagens de 0,3%, 0,4% e 0,5% (Figura 45C). Da mesma forma, verificou-se que na dosagem máxima empregada, 0,5% do produto, ainda ocorre um acréscimo na alvura, porém, mostrou limitação para maiores ganhos com aumento de dosagem.

Diferenças entre a alvura medida sem filtro UV (SFUV) e a alvura medida com filtro UV (CFUV), Tabela 24, mostram que houve uma interação positiva dos reagentes FAS e Peróxido de Hidrogênio com o alvejante óptico contido nas aparas de papel, favorecendo a alvura medida sem filtro de luz ultravioleta, o mesmo não ocorrendo com o reagente DBI.

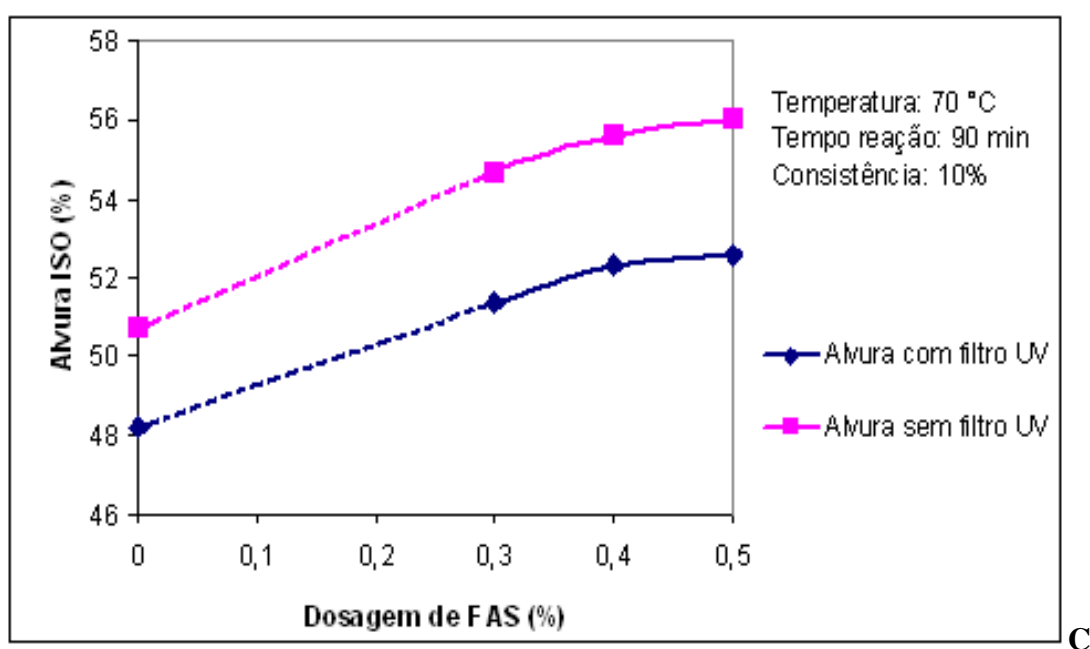
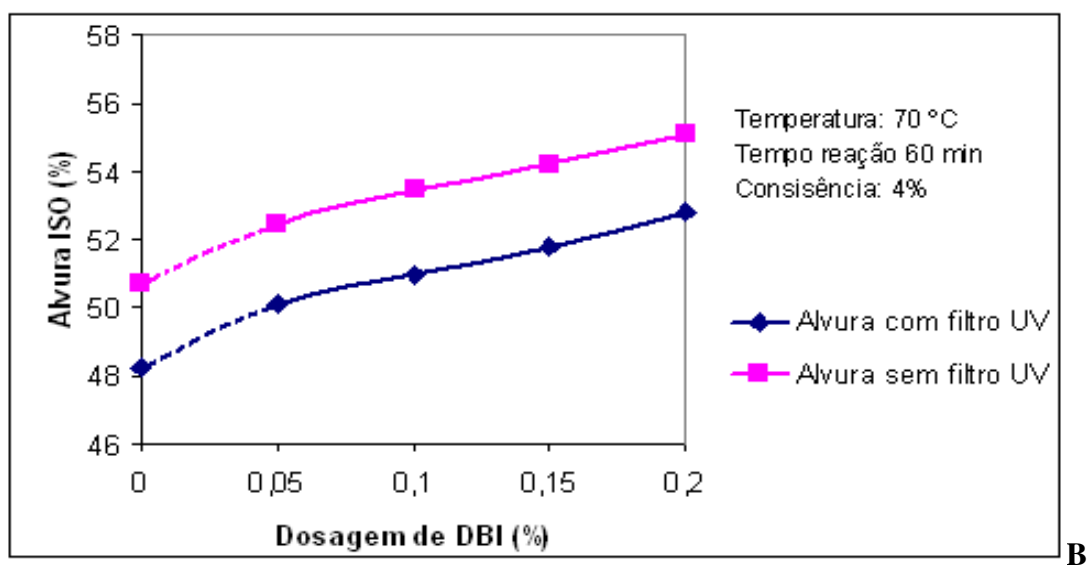
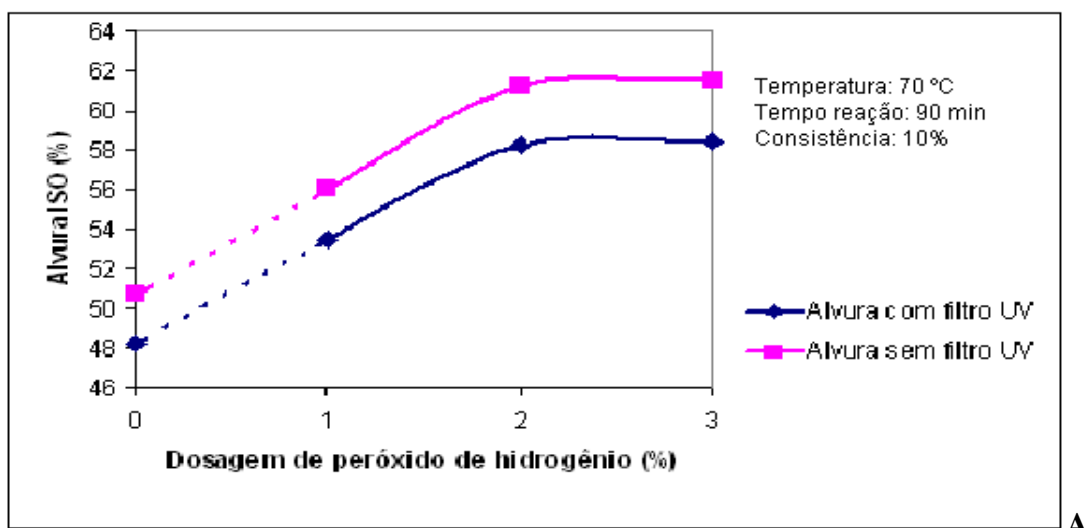


Figura 45. Branqueamento em estágio único: (A) H₂O₂; (B) DBI; (C) FAS.

Quando se comparam os ganhos de alvura obtidos nos branqueamentos individuais, o peróxido de hidrogênio apresentou o melhor resultado. Por outro lado, quando se comparam os custos específicos (R\$ por 1% de alvura por tonelada de polpa), Tabela 24, verifica-se que os agentes redutores apresentaram os melhores resultados, porém, mostraram-se limitados no potencial de ganho de alvura para um único estágio de branqueamento. O custo total para cada branqueamento individual é mais elevado para o peróxido de hidrogênio, Tabela 25, contudo, o ganho potencial com um único estágio de peróxido foi duas vezes superior ao ganho potencial com um estágio de DBI ou de FAS.

A Figura 46 mostra os ganhos de alvura medida com e sem filtro UV obtidas nos branqueamentos em estágio único para o peróxido de hidrogênio, DBI e FAS nas diferentes dosagens experimentadas.

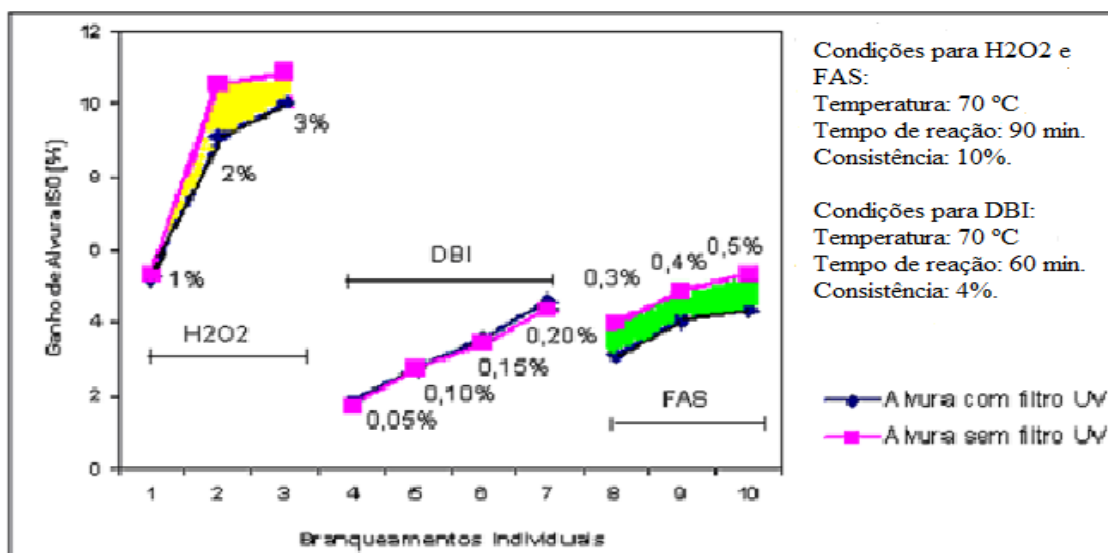


Figura 46. Ganho de alvura com e sem filtro UV nos branqueamentos individuais.

As áreas coloridas entre as curvas da alvura medida sem filtro UV e a alvura medida com o filtro UV representam a sinergia entre os agentes de branqueamento experimentados e o alvejante óptico residual das aparas. Observa-se que no branqueamento com o DBI as curvas da alvura com e sem filtro ultravioleta estão sobrepostas, ou seja, o ganho de alvura foi praticamente o mesmo na medição com e sem o filtro UV, em relação à prova em branco. Nos branqueamentos com peróxido e com FAS, o ganho de alvura é maior na medição com influência da luz ultravioleta em relação à prova em branco, ou seja, houve aumento na fluorescência do alvejante óptico residual das aparas.

5.4 ENSAIOS DE BRANQUEAMENTO EM ESTÁGIO DUPLO

O branqueamento em estágio duplo foi realizado combinando-se um estágio oxidante de peróxido de hidrogênio com um estágio redutor de DBI ou FAS. Para o FAS também foi feita a ordem inversa, com o estágio redutor sendo realizado primeiro. A dosagem do peróxido foi fixada em 2% para todas as sequências de branqueamento e variadas as dosagens dos agentes redutores da mesma forma que no branqueamento do estágio único.

A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos para as características ópticas de cada sequência de branqueamento.

Tabela 26. Características ópticas obtidas nos branqueamentos conjugados.

Dosagem e sequência dos branqueamentos	Alvura ISO (%)		Brancura CIE _(D65)	Coordenadas de cor CIE		
	CFUV	SFUV		L*	a*	b*
P (2%) + DBI (0,05%)	60,04	63,18	61,01	83,61	0,63	0,40
P (2%) + DBI (0,10%)	60,16	63,37	61,01	83,72	0,52	0,47
P (2%) + DBI (0,15%)	60,40	63,58	60,38	83,83	0,48	0,72
P (2%) + DBI (0,20%)	61,23	64,33	61,59	83,94	0,53	0,70
P (2%) + FAS (0,3%)	60,27	64,70	61,76	83,75	0,25	1,15
P (2%) + FAS (0,4%)	60,40	65,10	61,80	83,77	0,36	1,10
P (2%) + FAS (0,5%)	60,94	66,02	61,95	83,79	0,48	1,24
FAS (0,3%) + P (2%)	60,50	65,20	62,71	83,84	0,33	1,38
FAS (0,4%) + P (2%)	61,58	66,70	63,00	83,80	0,42	1,30
FAS (0,5%) + P (2%)	61,80	67,20	63,20	83,85	0,47	1,07
Prova em branco	48,23	50,69	47,91	76,48	-1,13	0,50

Na Tabela 27 mostram-se os resultados dos ganhos de alvura e o custo específico, em Reais para cada 1porcento de alvura por tonelada de pasta, obtidos nas séries dos branqueamentos conjugados. A alvura foi medida com e sem filtro ultravioleta e o ganho na alvura pelo efeito de sinergia entre o tipo de reagente e o alvejante óptico é dado pela diferença entre as duas medições.

Tabela 27. Ganho de alvura obtido nos branqueamentos conjugados.

Dosagem e sequência dos branqueamentos	Ganho de Alvura (%) e custo específico (R\$/1% alvura/t)				
	CFUV	Custo esp.	SFUV	Custo espe.	Δ Alvura
1.P (2%) + DBI (0,05%)	11,81	7,89	12,49	7,47	0,68
2.P (2%) + DBI (0,10%)	11,93	8,27	12,68	7,78	0,75
3.P (2%) + DBI (0,15%)	12,17	8,55	12,89	8,07	0,72
4.P (2%) + DBI (0,20%)	13,00	8,42	13,64	8,02	0,64
5.P (2%) + FAS (0,3%)	12,04	8,69	14,01	7,47	1,97
6.P (2%) + FAS (0,4%)	12,17	9,05	14,41	7,64	2,24
7.P (2%) + FAS (0,5%)	12,71	9,03	15,33	7,48	2,62
8.FAS (0,3%) + P (2%)	12,27	8,52	14,51	7,21	2,24
9.FAS (0,4%) + P (2%)	13,35	8,25	16,01	6,88	2,66
10.FAS (0,5%) + P (2%)	13,57	8,46	16,51	6,95	2,94

A Tabela 28 contém os custos totais dos branqueamentos conjugados para cada variação de dosagem dos agentes redutores. A combinação mais econômica de agentes para a mistura de aparas empregada deve ser escolhida em função do custo e do benefício de alvura obtidos. Por isso, o custo específico e o potencial de ganho de alvura parecem ser os melhores parâmetros para se decidir qual combinação de branqueamento deve ser empregada na prática. Neste caso os menores resultados foram obtidos com as combinações 9 e 10 da Tabela 27.

Tabela 28. Custo da série dos branqueamentos conjugados.

Produtos Dosagem (%)	SEQUÊNCIA DOS BRANQUEAMENTOS									
	Oxidante/Redutor				Oxidante/Redutor			Redutor/Oxidante		
EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sulfato magnésio	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Silicato sódio	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Hidróxido sódio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2
Bissulfito sódio	0,22	0,44	0,66	0,88	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ 100%	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
DBI	0,05	0,10	0,15	0,20	-	-	-	-	-	-
FAS	-	-	-	-	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
Custo total (R\$/t)	93,28	98,67	104,06	109,46	104,60	110,16	114,81	105,92	110,16	114,81

Na série dos branqueamentos conjugados, os melhores resultados de alvura e custo específico foram obtidos na combinação do estágio redutor com FAS, seguido do estágio oxidante com peróxido de hidrogênio, realizados nesta sequência. O ganho máximo de alvura medida com filtro UV foi de 13,5 pontos percentuais, e de 16,5 pontos percentuais na medição sem filtro UV, conforme ilustrado na Figura .

Para a combinação do peróxido de hidrogênio com o DBI (Figura A) o ganho máximo de alvura, medida com filtro UV, foi de 13 pontos percentuais e de 13,6 pontos percentuais para a medição sem filtro UV, na dosagem de 0,2% de DBI. A diferença entre os ganhos de alvura com e sem filtro UV foi de 0,6 pontos de alvura, a menor diferença verificada entre as três combinações experimentadas de branqueamento.

Na combinação do peróxido com o FAS, nesta sequência (Figura B), o ganho máximo de alvura, com filtro UV foi de 12,7 pontos e de 15,3 pontos para a alvura sem filtro UV, diferença de 2,6 pontos de alvura entre ganhos de alvura com e sem filtro UV. Na sequência inversa dos branqueamentos, ou seja, primeiro o estágio redutor e depois o estágio oxidante, os ganhos de alvura foram maiores, respectivamente 13,5 e 16,5. A diferença entre os ganhos de alvuras com e sem filtro UV também aumentou de 2,6 para 2,9, conforme mostra a Figura C.

A Figura 47 mostra com mais clareza as diferenças entre os ganhos de alvura medida com e sem filtro UV para as três sequências de branqueamentos. As áreas coloridas entre as curvas das alvuras medidas sem filtro UV e com filtro UV representam a intensidade do sinergismo ocorrido entre os agentes de branqueamento e o alvejante óptico residual das aparas de papel para cada sequência de branqueamento. Na sequência 1, P/DBI, o sinergismo do Peróxido sobre o alvejante óptico observado no estágio único de peróxido foi reduzido pela ação do DBI. Por outro lado, nas sequências 2 e 3, P/FAS e FAS/P, este efeito foi potencializado pela ação dos dois reagentes.

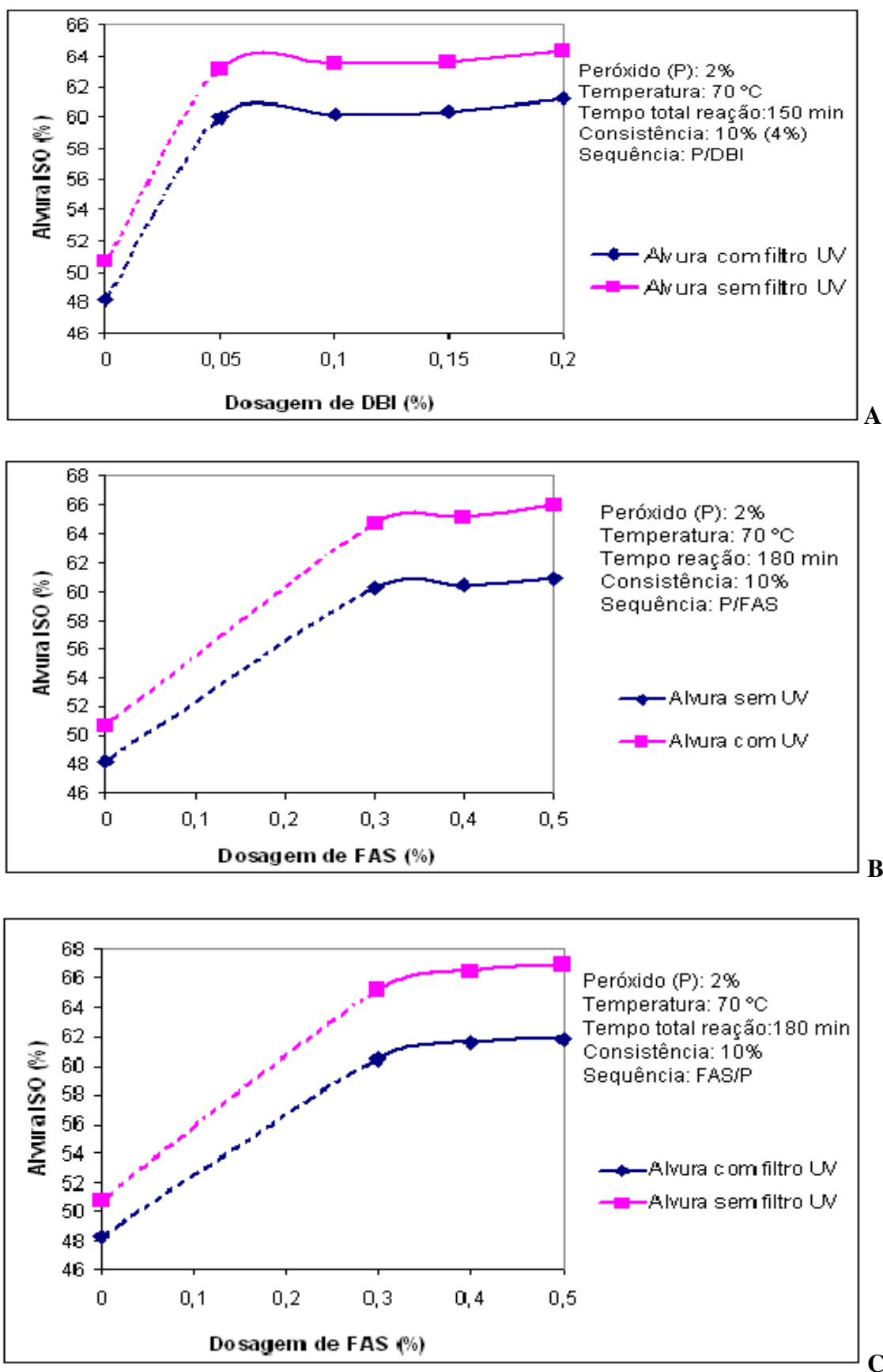


Figura 47. Estágios combinados: (A) sequência H_2O_2 (2%) / DBI; (B) sequência H_2O_2 (2%) / FAS; (C) sequência FAS / H_2O_2 (2%).

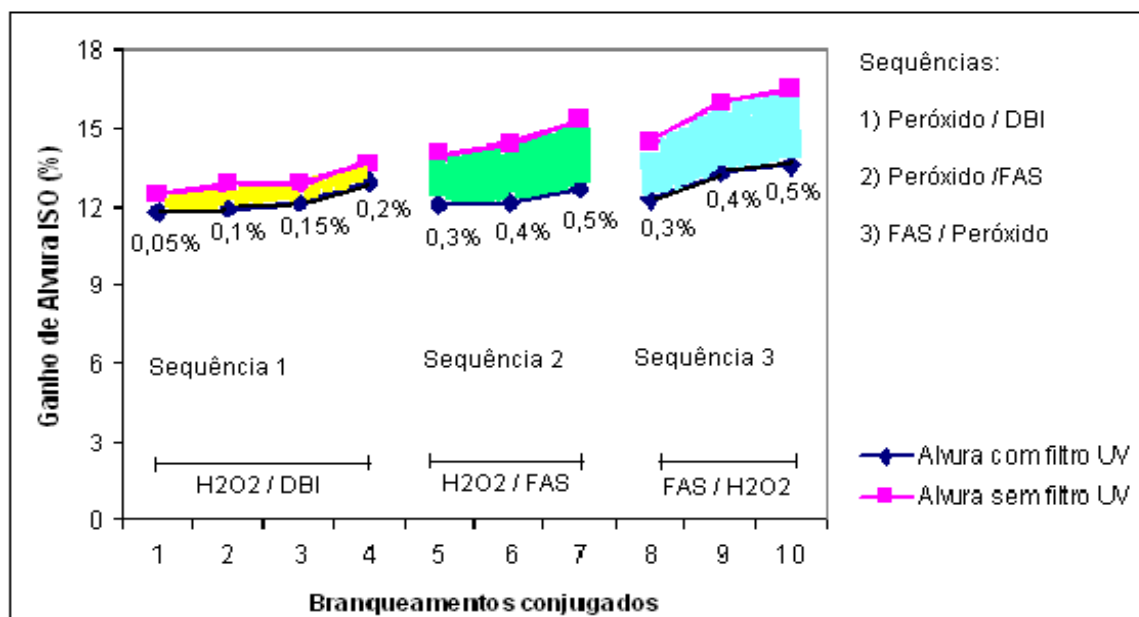


Figura 47. Diferença no ganho de alvura com e sem filtro UV nos branqueamentos conjugados.

Na prática, o sinergismo verificado com o alvejante óptico do Peróxido e do FAS é importante para o branqueamento de fibra secundária contendo alvejante óptico para uso em papel de imprimir e escrever. Nos produtos para uso em contato direto com alimentos é requerida a isenção de alvejante óptico. Neste caso o ozônio seria o reagente de branqueamento adequado, pois, este agente de branqueamento destrói completamente o alvejante óptico residual dos papéis brancos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da década de 1970, o Brasil se firma como um país produtor de celulose de fibra curta branqueada de eucalipto para o consumo interno e para exportação, desenvolvendo rapidamente e dominando cada vez mais esta tecnologia. Como já era habitual, o consumo de fibras recicladas de papel usado passou a ser quase que restrito às fábricas de pequeno porte, não integradas, na fabricação de embalagem e papéis de menor qualidade.

Em 2004, o Brasil tinha um conjunto de 135 fábricas recicladoras, na sua maioria, formado por pequenas empresas. Com a escassez de recursos financeiros para investimento e sem incentivos governamentais, as pequenas indústrias de papel não acompanharam a evolução tecnológica dos últimos 10 anos, especialmente na produção de fibras secundárias branqueadas para produção de papel de alta qualidade. A partir do ano 2000, o Brasil iniciou um novo ciclo de produção de papel reciclado de alta qualidade para imprimir e escrever que, com certeza, irá contribuir decisivamente para elevar os índices de reciclagem de papel no país para os padrões Europeus nas próximas décadas. Por isso, a escolha desse tema, visando contribuir para a melhoria dos processos produtivos e das condições ambientais das empresas recicladoras de papel.

Procurou-se apresentar neste trabalho uma prospecção das principais tecnologias mais recentes utilizadas no mundo na reciclagem de papel, especialmente na produção de fibras secundárias por destintamento e branqueamento, visando a fabricação de papel de alta qualidade, em substituição ou composição com fibras virgens.

Embora o Brasil seja hoje o principal país produtor de celulose de fibra curta branqueada do mundo e o 4º maior produtor de celulose do planeta, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, Canadá e China, ele não deve e não pode ignorar a importância da reciclagem de papel por razões econômicas, sociais e ambientais, como demonstrado no Relatório Estatístico da Bracelpa (BRACELPA, 2007/2008). Em primeira vista, o uso de fibras recicladas compete com o uso de fibras virgens, mas na realidade, a reciclagem é uma atividade complementar da cadeia e não substituta, pois, o uso de fibras virgens é a porta de entrada das fibras para a reciclagem. Sem isso, a reciclagem do papel não se sustentaria, pois, as fibras vão perdendo resistência e qualidade em cada ciclo de reciclagem, devido ao efeito de cristalização que ocorre pela ação das sucessivas operações de refino e secagem, sendo por isso, substituídas por novas fibras ao longo do processo (BUGAJER, 1978).

As fábricas que produzem papel para embalagem são as que mais reciclam papel no Brasil. Em 2007, das 3,6 Mt de papel recuperado, 63,6% foram utilizadas na produção de embalagem que teve uma produção de 4,4 Mt/ano, representando 48,5% da produção total de papel no país e índice de utilização de fibras recicladas de 52,5%. Considerando-se que os 36,4% restantes foram utilizados na fabricação dos demais tipos de papéis que juntos somaram 4,6 Mt, o índice de utilização de fibras recicladas nestes produtos foi de 29%.

O valor econômico desse material também é importante para o país. O preço médio ponderado de aparas de papel em 2007, calculado para os tipos: ondulado, brancas, mistas, jornais e cartolina foi de R\$ 448,00 / t (BRACELPA, 2007). Por este dado e pela quantidade de papel recuperado em 2007, pode-se calcular o montante estimado de R\$ 1,6 bilhão de reais adicionados à economia provenientes da recuperação de papel. Isso representa apenas 55% do que poderia ser recuperado do papel consumido no ano (Taxa de recuperação de 45%), ou seja, R\$ 1,3 bilhão foi para o lixo, considerando-se que apenas 81% de todo papel consumido no ano poderia ser recuperados.

Outros ganhos poderiam ser auferidos com a economia de água e energia elétrica quando o papel é reciclado, em vez de produzir fibras virgens. Estima-se que a economia no consumo de água é em torno de 75% e a de energia elétrica entre 50% e 70% (AMBIENTEBRASIL, 2007). Em 1995 o Brasil economizou 456 milhões de Reais com a redução no consumo de água e energia elétrica obtida com reciclagem naquele ano de 1,84 Mt, representando, em valores da época, uma economia nesses insumos de R\$ 247,8/t de papel recuperado (CALDERONI, 2003). Na ausência de dados atualizados e apenas para efeito de estimativa, considerou-se este mesmo valor para 2007 cuja reciclagem de papel foi de 3,6 Mt, chegou-se a uma economia nesses insumos de 890 milhões de Reais que somados ao valor das aparas apurado, o ganho total no ano seria de 2,490 bilhões de Reais.

Do ponto de vista da geração de empregos, como uma função social importante da reciclagem dos materiais, o setor envolvido na reciclagem de papel gerava, no ano 2000, um número de empregos diretos avaliado em 100 mil no Brasil e aproximadamente 200 mil pessoas viviam em função dela (ANAP, 2007). No mesmo ano o setor de produção de papel e celulose empregava 114 mil trabalhadores diretos (BRACELPA, 2007). Não resta dúvida de que, proporcionalmente, são gerados mais empregos para produzir uma tonelada de papel a partir de papel recuperado do que na produção da mesma tonelada a partir de fibra virgem. Esta conclusão é óbvia, em função, principalmente, da diferença tecnológica existente entre as

empresas do setor que produzem papel a partir da reciclagem e aquelas que produzem papel de fibra virgem integradas com a produção de celulose.

Os ganhos ambientais também são expressivos. O Brasil recuperou 45% do papel consumido em 2007, reciclando 3,6 Mt de papéis usados que poderiam ter ido para os aterros sanitários, tomando lugar de materiais não recicláveis ou queimados, gerando gases de efeito estufa. Segundo dados não oficiais, a reciclagem do lixo no país é inferior a 5% do lixo gerado anualmente, aproximadamente 115 mil t/d de lixo ou 42 Mt por ano. Aplicando-se o percentual de 17,2%, composição média de papel no lixo da cidade de São Paulo, e admitindo-se essa mesma composição para o lixo no resto do país, tem-se um volume de papel no lixo de 7,2 Mt por ano, que poderiam ser recuperados e reciclados (RANKBRASIL, 2007). Esta estimativa está próxima do consumo de papel no Brasil em 2007 de 8,1 Mt (BRACELPA, 2007).

Se as estimativas estiverem corretas, a parcela do lixo reciclada no país é maior que os 5% considerados, pois, só as 3,6 Mt de papel recuperadas em 2007 representam 8,5% em relação à produção de 42 Mt de lixo estimadas no mesmo ano. Embora as estatísticas sobre a produção de lixo no Brasil sejam desconhecidas, é importante notar que o papel tem uma função importante na quantidade de resíduos sólidos recicláveis no país.

O Brasil ocupa hoje o 8º lugar entre os países do mundo com as maiores taxas de recuperação de papéis recicláveis, com uma taxa de 45%. Ao se comparar às taxas de recuperação e reciclagem de papel do Brasil com as mesmas taxas nos Estados Unidos e com a média dos países da Europa, no período 1997-2007, Tabela 29, constata-se que o índice de recuperação de papel no Brasil cresceu 24%, contra 26,7% dos Estados Unidos e 30,5% da média dos países da UE. Quanto ao índice de reciclagem, o Brasil teve praticamente o mesmo crescimento, 24,5%, enquanto a média da Europa foi de 14,6% e dos Estados Unidos apenas 3,7%. Numa comparação direta desses mesmos índices para o ano de 2007, o Brasil apresentou taxas de recuperação e reciclagem iguais de 45%. Os Estados Unidos apresentaram um índice de recuperação maior, 56,1%, mas um índice de reciclagem menor, 36,3%. Os índices médios dos países europeus foram os maiores, com 64,6% para recuperação e 55% para reciclagem, conforme mostra a Tabela 29.

Nota-se, porém, que nos últimos 5 anos, embora os índices americano e europeu de recuperação de papel tenham tido crescimentos expressivos, o índice de reciclagem vem caindo para os americanos e com pouco crescimento para os europeus. Isto se explica pelo

forte crescimento nas exportações de aparas de papel para a China, principalmente dos Estados Unidos.

Tabela 29. Índices de recuperação e reciclagem de papel no Brasil, Estados Unidos e Europa no período 1997-2007.

Ano	BRASIL		Estados Unidos		EUROPA	
	Recup. %	Recic. %	Recup. %	Recic. %	Recup. %	Recic. %
1997	36,3	36,4	44,2	37,7	49,5	48,0
1998	36,6	36,7	44,6	37,5	48,8	48,5
1999	38,0	38,0	44,5	37,2	52,6	49,0
2000	38,3	38,4	46,0	37,2	52,5	49,8
2001	41,4	41,5	48,3	38,0	54,3	52,1
2002	44,4	44,5	48,2	37,6	56,9	52,4
2003	44,7	44,8	50,3	37,0	57,6	53,6
2004	45,8	45,8	49,4	36,8	60,8	54,4
2005	45,9	45,9	51,5	36,7	62,7	55,6
2006	45,4	45,4	53,4	36,9	63,6	56,9
2007	45,0	45,3	56,1	36,3	64,6	55,0
Crescimento (%)	+ 24	+ 24,5	+ 26,9	- 3,7	+ 30,5%	+ 14,6

FONTE: Construída a partir de dados informados pela CEPI (2003); PIAC (2006); BRACELPA (2007).

No panorama global, a reciclagem de papel tem sua importância econômica, social e ambiental. Estima-se que atualmente ao redor de 55% de toda fibra de celulose consumida na fabricação de papel no mundo venha da recuperação de papel usado. No ano de 2003 o consumo mundial de fibras recicladas foi de 168 Mt, representando 49,4% da produção de Papel de 340 Mt no ano (PÖYRY, 2005). Em 2009, o consumo total de papel recuperado foi de 210 Mt e o de fibras virgens de 178 Mt, atingindo uma participação de 54% (CEPI, 2010). Previsões indicavam que uma participação de 55% de papel recuperado era esperada para 2015.

Calculando-se o valor econômico da recuperação de papel no mundo no ano de 2005, chega-se ao montante de 47 bilhões de dólares, considerando-se o preço de US\$ 250,00/t, correspondente ao preço médio ponderado de aparas de papel no Brasil em 2007 (1,0 US\$ = 1,80 R\$).

Com relação à produção de fibras secundárias branqueadas, o volume consumido em 2005 foi de aproximadamente 37 Mt no mundo, tomando-se por base a estimativa mundial de que 20% do consumo total de fibras recicladas passam pelo destintamento.

Para o Brasil, acredita-se que o crescimento no uso de fibras recicladas deverá manter-se acima da média mundial nos próximos anos, tendo-se em vista a maior conscientização do brasileiro no início do milênio para as questões sociais e ambientais. O uso do papel reciclado para imprimir e escrever no país já é uma realidade. Algo semelhante começa a ser verificado no consumo do papel cartão. As grandes empresas consumidoras de embalagens produzidas com este produto já estão especificando os percentuais mínimos desejados de uso de fibras recicladas nas embalagens.

Outro fator que deverá contribuir para o crescimento da recuperação de papel no Brasil é a elevação nos preços das aparas. Observa-se que o preço médio das aparas de papel aumentou 36,7% no período de outubro de 2006 a outubro de 2007, enquanto a inflação do período ficou abaixo dos 10%. Isto aumentará o interesse do catador de papel, empurrando o índice de coleta para cima nos próximos anos. Mesmo assim, ainda se estaria longe de alcançar os índices de recuperação de papel dos Estados Unidos e da média dos países da UE que foram, respectivamente, de 56,1% e 64,6% em 2007, contra o índice brasileiro de 45%.

Mantidas as tendências de crescimento do consumo aparente de papel no Brasil e da recuperação do papel usado dos últimos 10 anos de 29% e 58%, respectivamente, para os próximos 20 anos, pode-se esperar uma taxa de recuperação de papel no nível atual americano para o ano 2023 e no nível atual europeu para 2030.

7 CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar economicamente e tecnicamente produtos químicos de branqueamento de fibras secundárias, isentos de cloro, para produção de papel para imprimir e escrever e; como objetivos gerais, verificar o potencial de geração de papel recuperado para reciclagem no Brasil; prospectar os avanços tecnológicos dos últimos 15 anos nesta área e atualizar uma visão geral da reciclagem de papel no mundo, com enfoque nos aspectos econômicos, sociais e ambientais, tendo em vista a necessidade de melhoria nas condições ambientais do planeta, redução do lixo urbano nas grandes cidades, geração de trabalho para trabalhadores menos qualificados, preservação de recursos como água e energia elétrica e geração de riqueza.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de branqueamento realizados em laboratório, nas informações obtidas na pesquisa de campo e na revisão da literatura pertinente, podemos apresentar as seguintes conclusões:

- Dos processos de branqueamento experimentados, todos isentos de cloro e sem deslignificação, os melhores resultados de custo benefício foram obtidos numa sequência de estágio duplo redutor / oxidante, com os produtos FAS (redutor), seguido do peróxido de hidrogênio (oxidante), nesta ordem e não na ordem tradicional oxidante / redutor.
- Observou-se um efeito sinérgico para os agentes de branqueamento FAS e peróxido de hidrogênio com o alvejante óptico contido nas aparas de origem em fibras branqueadas. Este sinergismo foi mais pronunciado para o agente redutor FAS que apresentou resultados de alvura, medida sem filtro de luz ultravioleta, com ganhos de até 2,5 pontos percentuais. Este fato não foi observado com os outros agentes redutores experimentados, o que deve ser investigado em outros trabalhos, além de ser ecologicamente mais correto.
- Os ensaios realizados com aparas diversas da região Metropolitana de São Paulo mostraram bons resultados de branqueamento, com ganho de até 13 pontos percentuais de alvura ISO, mesmo com uma composição elevada de apara de papel misto (30%) e sem destintamento. Isso significa que o nosso papel usado tem um alto potencial de recuperação na produção de fibra secundária branqueada.
- Nos últimos 20 anos, o uso de fibra reciclada na fabricação de papel cresceu 314% no mundo, enquanto o uso de fibra virgem cresceu apenas 46%. Atualmente, a fibra

reciclada já representa mais de 50% do total de fibras consumidas na fabricação do papel e deve continuar crescendo nos próximos 10 anos em taxas superiores.

- A Ásia e a Europa são as regiões que mais usam fibra reciclada, com cerca de 70% do total consumido no mundo.
- A reciclagem de papel gera riqueza da ordem de 50 bilhões de dólares no mundo anualmente e mais de 5 milhões de empregos para as classes sociais menos favorecidas.
- O Brasil recicla 2% do total de papel reciclado no mundo e a riqueza gerada é da ordem de 2,4 bilhões de Reais por ano, somando-se o valor das aparas e a economia gerada com a redução no consumo de água e energia elétrica. O número de empregos diretos gerados é da ordem de 100 mil.
- O papel recuperado no Brasil está mais valorizado que na Europa. No período de 1996-2005, o preço médio do papelão recuperado na Alemanha era o equivalente a R\$ 150,00/t, com o custo do frete variando entre R\$ 20,00/t e R\$ 30,00/t. Neste mesmo período, o preço médio do papelão recuperado no Brasil era de R\$ 220,00/t.
- Se todo o volume de papel recuperado no mundo (225 Mt em 2011) fosse descartado nos aterros sanitários, ocuparia um espaço de 675 milhões de m³ e seria necessário ocupar, anualmente, mais 22,5 milhões de hectares de terras com florestas de eucaliptos (no padrão brasileiro de produtividade de 10 t/há/ano) para repor essa demanda de fibras na produção de papel. Só no Brasil, com uma recuperação de 4 Mt de papel em 2011, seria necessário plantar cerca de 400.000 ha de florestas a mais, para produção de celulose, ocupando terras que poderiam ser usadas na produção de alimentos, combustíveis verdes ou manutenção da vegetação nativa.
- A produção de fibras de celulose a partir da reciclagem de papel reduz em 60% a geração de resíduos sólidos, em 75% o uso de água e em 60% o uso de energia elétrica em relação ao processo de produção de fibra virgem.
- Embora o Brasil esteja entre os dez países do mundo que mais recuperam o papel usado, com um índice de recuperação de 45%, cerca de 5 Mt de papéis usados ainda são jogados no lixo por ano, com 3 Mt só na região Metropolitana de São Paulo.

- Tecnicamente, este setor no Brasil está com uma grande defasagem, pois, a maior parte das empresas recicladoras é de médio e pequeno porte, que tem maior dificuldade de acesso a capital de investimento.
- Apenas 60% do papel recuperado no Brasil, com qualidade para uso na fabricação de papel branco (imprimir e escrever e tissue), vão para essa finalidade, em função da pouca tecnologia empregada nos processos de coleta e separação. Os 40% restantes vão para produção de papelão ondulado como material misto.
- Fatores que desestimulam a recuperação de papel no Brasil: concentração das fábricas recicladoras nas regiões Sul e Sudeste, reduzindo o interesse da coleta nos estados mais distantes das demais regiões; emprego de transporte rodoviário para longas distâncias; baixo índice de coleta seletiva na maior parte do país; falta de incentivos para as ações ambientais, entre outros.
- Fatores estimulantes: baixa renda per capita, que leva uma boa parte da população para a coleta de materiais usados como fonte complementar de renda familiar; valor econômico das aparas de papel; baixa qualificação de grande parte da mão de obra brasileira, que se sujeita ao rendimento mensal de um salário mínimo, etc.

Concluindo, os melhores resultados de custo benefício foram obtidos com o branqueamento em dois estágios, usando-se um primeiro estágio redutor com o produto FAS, seguido do estágio oxidante com peróxido de hidrogênio, nesta ordem. Também nesta ordem, obteve-se o maior efeito sinérgico destes reagentes de branqueamento com o alvejante óptico presente nas aparas de papel branco.

Do ponto de vista de papel para reciclagem, o Brasil tem potencial para elevação rápida das suas taxas de recuperação e reciclagem, ainda bem abaixo da média mundial, basta que o governo conceda os incentivos que o setor precisa para se desenvolver, que os programas de coleta seletiva sejam mais vigorosamente disseminados e estimulados, que as ações socioambientais das empresas privadas sejam mais valorizadas e, principalmente, se a educação ambiental receber maior atenção nas escolas públicas e particulares e entidades sociais de um modo geral.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKERMANN, C.; PUTZ, H.-J.; GÖTTSCHING, L., Do alternative chlorine-free bleaching agents revolutionize the bleaching of wood-containing DIP? **Das Papier**, Germany, v.50 n.6 p.320-326, 1996.

AMBIENTEBRASIL. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>, Acesso em: 26 de outubro de 2007.

AMERICAN FOREST & PAPER ASSOCIATION. **Wood for Paper**: Fiber Sourcing in the Global and Paper Industry. USA: Wood Resources International, 2007.

ANAP: ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS APARISTAS DE PAPEL. Informações. São Paulo, 2000. Disponível em: <http://www.anap.org.br/info.htm>. Acesso em: 13 nov. 2007.

ANGUTI ESTATÍSTICA: Informativo Aparas de Papel, Ano I – nº 13.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA): Boletim de Reciclagem, Ano 14 – nº 157, Fevereiro 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA): Dados do Setor, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA): Relatório Estatístico 2010/2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico 2005/2006**, São Paulo: BRACELPA, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL: Reciclagem, São Paulo: BRACELPA, 2007. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/saibamais/reciclagem/index.html>>.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS APARISTAS DE PAPEL (ANAP): Disponível em: <http://www.anap.org.br/info.htm>. Acesso em 20 de março de 2005.

ATINS, M.; WALMSLEY, M.; WEEDS, Z. Internal fibre length concentration in a pressure screen. **APPITA Journal**. Finland, v. 60 n.1, p. 41-47, Jan. 2007.

BAILEY, S.L.; O'NEILL, D.C.; SMITH, R.E. Assessing the impact of winter land application of secondary sludge on water quality. In: TAPPI ENVIRONMENTAL CONFERENCE PROCEEDINGS, 1995, Atlanta. **Anais...** Norcross: TAPPI, 1995. p.735.

BLISS, T.; OSTOJA-STARZEWSKI.M.**Suspended Solids Washing Overview**.Norcross, Georgia: IPST, Sep.1997. (IPST technicalpaper series, n.679).

BRACELPA: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Desempenho do Setor em 2006 e Projeção para 2007**, São Paulo, 2007.

BRACELPA: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico2005/2006**, São Paulo, 2007.

BRACELPA: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico2007/2008**, São Paulo, 2008.

BRACELPA: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL: Reciclagem, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/saibamais/reciclagem/index.html>>. Acesso em: 13 de novembro de 2007.

BROWN, R. L.; FLAVIN, C. **Uma Nova Economia para um Novo Século**. Estado do Mundo, São Paulo, 1999.

BUGAJER, S. O efeito de reciclagem de fibras secundárias sobre as propriedades do papel Kraft. **Revista da ABCP**, São Paulo, p. 208-212, dez/1978.

CAETTANO, J. O impasse do papel reciclado. **Jornal A tribuna**, Santos, 1 de maio de 2006.

CALDERONI, S. **Os bilhões perdidos no lixo**. 4.ed. São Paulo: Humanitas/FFLCH/USP, 2003.

CARVALHO, F.; et al. Branqueamento com ozônio em pH neutro – Um Novo Conceito. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 16, n. 1, 2006.

CDCE: COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS. Diretivas 2000/60/CE e 2006/0129 do Parlamento Europeu e do Conselho: parte A: normas de qualidade ambiental (NQA) para as substâncias prioritárias para as águas de superfície, Bruxelas, 17 de junho 2006. Disponível em <http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexplus!prod!DocNumber&type_doc=COMfina&an_doc=2006&nu_doc=397&lg=pt>. Acesso em: 13 de novembro de 2007.

CEMPRE: COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM .**Microcenários: Cempre conclui segunda edição dos microcenários setoriais sobre reciclagem no Brasil**.

Disponível em: http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_microcenarios.php.

Acesso em 26 de outubro de 2007.

CEMPRE: COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. O comportamento da reciclagem no Brasil. **Cempre Informa**, São Paulo, n. 90, nov./dez. 2006. Disponível em: http://www.cempre.org.br/cempre_informa.php?lnk=ci_2006-1112_capa.php. Acesso em: 13 de novembro de 2007.

CEMPRE: COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. **O papel de escritório:** papelão ondulado: O mercado para a reciclagem. São Paulo, 2004. Disponível em: http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?link=ft_papel_ondulado.php. Acesso em: 13 de novembro de 2007.

CEPI: CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES. **Key Statistic 2006** Brussels, 2006.

CEPI: CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES. **Paper Recycling:** An Environmentally and Economically Viable? Brussels, November 2003.

CEPI: CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES. **Special Recycling 2005 Statistics**, Brussels, September 2006.

COCHAUX, Alain. Packaging Paper and Board Recycling Line Optimization: How Can Fine Slot Screening Replace Hot Dispersing? In: TAPPI – FALL TECHNICAL CONFERENCE, 2003. **Anais...**Norcorss: TAPPI, 2003.

CONAMA: Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes de fontes poluidoras de qualquer natureza nos corpos de água receptores.

Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res_conama_357_05.pdf. Acesso em: 13 de novembro de 2007.

CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES (CEPI): Key Statistic 2011.

CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES. **Key Statistic 2006** Brussels: CEPI, 2006.

CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES. **Paper Recycling:** An Environmentally and Economically Viable?, Brussels: CEPI, November 2003, 22p.

CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES. **Special Recycling 2005 Statistics**, Brussels: CEPI, September 2006.

CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES. **Special Report Recycling**, Brussels: CEPI, November 1999.

CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES. **The European Declaration on Paper Recovery :Review 2000-2005**, Brussels: CEPI, Sept. 2006, 6 p.

DANEAULT, C.; LEDUC, C. Bleaching of mechanical pulp with formamidinesulfonic acid. **Cellulose Chemistry Technology**, Canadá; v.28 n.2, p.205, 1994.

DIÁRIO DO COMÉRCIO. Cresce o uso do papel reciclado, São Paulo, 31 de maio de 2006, p.10.

DIEHN, K. Recycling a deinking mill's waste through land spreading. In: TAPPI ENVIRONMENTAL CONFERENCE PROCEEDINGS, 1991, Atlanta. **Anais...** Norcross: Tappi, 1991. p.739.

ENVIRONMENTAL PAPER NETWORK. Asheville: The Environmental Paper Network, June 2007. (Understanding Recycled Fiber)

ERIKSSON, T.P.; MCCOOL, M.A. A Review of Flotation Deinking Cell Technology. In: DOSHI, M.R., DYER, J.M. (EDS.), **Paper Recycling Challenge**, USA: Doshi, Appleton, USA, 1997. v.2, p. 69.

ERPA: EUROPEAN RECOVERY PAPER ASSOCIATION. **European Declaration on Paper Recovery: Annual Report 2004**. Brussels, 2004.

EUROPEAN RECOVERY PAPER ASSOCIATION. **European Declaration on Paper Recovery: Annual report 2004**. Brussels: ERPA, 2004, 20p.

Final Report 2, June 2005.

FORSBERG, A.; et al. Bleaching Mixed Office Waste (MOW) to High Brightness, In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1993. **Anais...** Norcross: TAPPI, 1993. p. 1219-1229.

GALLAND, G.; VERNAC, Y. **Advanced Training Course on Deinking Technology** Bleaching of deinked pulp, 2nd, Grenoble: CTP, 1995. Chap.20.

GLOBAL Overview, 2006. Disponível em: <http://www.erpa.info/images/Statistics%20PPI.pdf> .Acesso em: 27 jun. 2008

GÖTTSCHING, L.; LÜTTGEN, W. **Das Papier** 32(10A):V46, 1991.

GULLICHSEN, J. **Recycled fiber and deinking**. Norcross: TAPPI Press, 2000. (Papermaking Science and Technology, v. 7).

GULLICHSEN, J. **Recycled fiber and deinking**. Norcross: TAPPI Press, 2000. v. 7 (Papermaking Science and Technology)

HAMM, U.; BOBEK, B.; Göttching, L. **Wochenbl. Papierfabr.** 127(9):599, 1999.

HANS-ULRICH, HORST-U., KRÜGER, H. **Verfahrenzum Bleichen von Papierrohstoffen**. DEGUSSA AG. German Pat. DE 3,309,956 C1, 19 Mar. 1983.

HEISE, O. H.; et al., A new stickies test method - statistically sound and user friendly, In: TAPPI RECYCLING SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1998. **Anais...** Norcross: Tappi, 1998. p. 213.

HOLIK, H. Towards a better understanding of the defibering process, In: TAPPI ENGINEERING CONFERENCE PROCEEDINGS, 1988, Chicago, **Anais...** Norcross: TAPPI PRESS, 1988. p. 223-232.

IBGE: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <http://www.ibge.org.br/home/presidencia/noticias/noticia_vizualizacao.php?id_noticia=247>, Acesso em: 26/10/2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Indicadores de desenvolvimento sustentável** – Brasil 2004. Disponível em:

JAAKKO PÖYRY Consulting. **Monitoring European Paper Recovery**. Final Report2, June 2005.

JOKINEN, H.; et al. Effect of furnish quality on pressure screen performance. **APPITA Journal**, Finlandia, v.60.n.1, p.35-40, Jan. 2007.

KAPPEL, J.; MATZKE, W. Chlorine-free bleaching chemicals for recycled fibers. In: TAPPI RECYCLING SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1994, Atlanta. **Anais...**, Norcross: TAPPI, 1994. p.231.

KARP, B.E.; TROZENSKI, R.M. Non-chlorine bleaching alternatives: a comparison between ozone and sodium hypochlorite bleaching of colored paper. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE PROCEEDINGS, 1996, Norcross; **Anais...** Norcross: TAPPI, 1996. p. 425.

KOGAN, J.; MUGUET, M. Ozone bleaching of deinked pulp, In: TAPPI RECYCLING SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1994, Atlanta. **Anais...**, Norcross: TAPPI, 1994. p.237.

KREBS, J. Pulping System for Secondary Raw Materials **Wochenbl. Papierfabr.**v.121, n.5 p.157-161, 1993.

LACHENAL, D. Bleaching of Secondary Fibers--Basic Principles **Progress in Paper Recycling**, USA, p. 37-41, novembro de 1994.

LIMPURB: LIMPEZA PÚBLICA DA PREFEITURA DA CIDADE DE SÃO PAULO. Programa de coleta seletiva solidária. Disponível em: <<http://portal.prefeitura.sp.gov.br/secretarias/servicoseobras/limpurb/0005>>.

MATZKE, W.; KAPPEL, J. Present and future bleaching of secondary fibers, In: TAPPI 49 RECYCLING SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1994, Atlanta, **Anais...** Norcross: TAPPI PRESS, 1994, p. 325.

METSO PAPER.**Slushing, Screening and Cleaning.**Campinas, São Paulo, maio, 2004.

METSO PAPER.**Washing, Flotation and Dispersion**, Campinas, São Paulo, May 2004.

MUGUET, M. SUNDAR, M. Ozone bleaching of secondary fibers. INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE PROCEEDINGS, 1996, Atlanta.**Anais...**,Norcross: TAPPI, 1996.

NAVARRO, R. M. S. Estudos dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes. Campinas: UNICAMP, 2004.

NGUYEN, A.V.; SCHULZE, H.J.; RALSTON, J. Elementary steps in particle-bubble attachment.**Int.J.Mineral Process.**n.51, p.183-195, 1997.

PIAC: PAPER INDUSTRY ASSOCIATION COUNCIL. **2005 Recovery Annual Statistics**. Disponível em: <<http://stats.paperrecycles.org/>>. Acesso em: 13 nov. 2007.

PIAC: PAPER INDUSTRY ASSOCIATION COUNCIL. **2006 Recovery Annual Statistics**. Disponível em: <<http://stats.paperrecycles.org/>>. Acesso em: 13 nov. 2007.

PÖYRY – World Pulp and Paper Demand, 2007.

PPI: DEVELOPMENTS IN DEINKING: Increased operating efficiencies, reduced fiber losses and higher capacities are some of the trends. USA, v.48, n.7, p.22-23, Jul 2006.

PRICE, David. Recycling: a separation of more than just waste. **Paper Age**, USA, v.120, n.8, p.26-61, nov. 2004.

PRIDHAM, N.F.; YAN, A.Y. Sludge from deinking. **Das Papier**, Germany, v. 45, n. 3 p.103, 1991.

RANGAMANNAR, G. **Recycled Fiber Bleaching Process**, USA: Rohm and Haas, 2004.

RANGAMANNAR, G.; et al. DBI Bleaching of recycled fibers for the production of Towel and Napkin grades. In: TAPPI ENGINEERING, PULPING, AND ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 2005, Philadelphia, **Anais...** Norcross: TAPPI, 2005 p. 28-31.

RANKBRASIL. Disponível em: <http://www.rankbrasil.com.br/2007/coleta_seletiva/>, Acesso em: 26 de outubro de 2007.

RIENECKER, R.; SCHABEL, S.; SCHWEISS, P. Screening : A tool for stickies removal : Fundamentals . **Wochenblatt für Papierfabrikation**, Germany, v. 125, n. 16, p.736, 1997.

RISI – World Recovered Paper Annual Historical Data, 2009.

RONGA, M.; BRAUER, C. **Reject Disposal from Recycled Fiber Plants**. AFRICAN PULP AND PAPER WEEK, South Africa, 2004.

RONGA, M.; BRAUER, C. **Reject Disposal from Recycled Fiber Plants**. AFRICAN PULP AND PAPER WEEK, South Africa, 2004.

ROY, B.P. How Do You Remove/Destroy/Extinguish Fluorescent Material in Deinked Pulp? **Progress in Paper Recycling**, USA, v. 4 n.1 p.74, 1994.

SABBATINI, M. Optimization of tissue-paper manufacture from 100% secondary fibers, In: EUCEPA SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1983, Paris. **Anais...** Paris: EUCEPA, 1983. p. 129.

SCHABEL, S.; RESPONDEK, P. Screening-Tool for Stickies Removal: Fundamentals **Wochenbl. Papierfabr.** v. 91 n.11/12, p.376, 1997.

SCHMIDT, D.C.; BERG, J.C. The Effect of Particle Shape on the Flotation of Toner Particles. **Progress in Paper Recycling**, USA, v.2 n.5, 1996.p. 67.

SCOTT M. G.; ABUBAKR, S.; SMITH, A. Sludge Characteristics and Disposal Alternatives for Recycled Fiber Plants. In: TAPPI RECYCLING SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1995, Atlanta. **Anais...** Norcross: TAPPI, 1995 p.239-249.

SHARPE, H.; et al. The Bleaching of Colored Recycled P Fibers. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1993. **Anais...** Norcross: TAPPI, 1993. p. 1205-1217.

SHARPE, P.E. TCF bleaching of mixed office waste composition, In: TAPPI RECYCLING SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1995, Atlanta, **Anais...** Norcross: TAPPI PRESS, 1995, p. 157.

SIEWERT, W. Disintegration Technology in the Stock Consistency Range Around 15% and Results **Das Papier** v. 37, n.7 p.313-319, 1984.

SÜSS, H.U. Bleaching of waste paper pulp - changes and limitations. In: PIRA INTERNATIONAL WASTEPAPER TECHNOLOGY CONFERENCE PROCEEDINGS, no.9, 1995. **Anais...** Leatherhead, UK: PIRA, 1995.

TAPPI: TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TIS 0605**: Screening Symbols, terminology and equations, Norcross, 2004.

TAPPI: TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TIS 0508**. Evaluating the performance of a fractionator using fiber length data, Norcross, 2004.

THOMAS, C.D.; et al. Initial mill-scale optimization of an oxygen stage for bleaching mixed office waste. **Progress in Paper Recycling**, USA, v.5, n.1, p.45, 1995.

THOMPSON, E.V. **Review of Flotation Research by the Cooperative Recycled Fiber Studies Program**. Department of Chemical Engineering, University of Maine, Paper Recycling Challenge, Vol. II, p. 31, Appleton, USA, 1997.

TREPANIER, L.S.; et al. Impact of deinking sludge amendment on agricultural soil quality. In: TAPPI ENVIRONMENTAL CONFERENCE PROCEEDINGS, 1996, Atlanta. **Anais...** Norcross: TAPPI, 1996. p.529.

WELHÄUSSER, Kai. Pulping of highly contaminated recycled paper. In: AFRICAN PULP AND PAPER WEEK, 2004, Durban. **Anais...** Durban: TAPPSA, 2004. Disponível em: <http://www.tapppsa.co.za/archive2/APPW_2004/Title2004/Pulping_of_highly_contaminated/pulping_of_highly_contaminated.html> .Acesso em: 13 de novembro de 2007.

WILSON, C.D. Direções no gerenciamento de resíduos. Passado, presente e futuro. Livro Anual da ISWA, p.31-36, 1999/2000.