



MARIANA DE ALMEIDA CHAVES

**AVALIAÇÃO COMPUTACIONAL DO USO DE DIÓXIDO DE CLORO
OU PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO BRANQUEAMENTO DA
POLPA CELULÓSICA**

**LAVRAS – MG
2023**

MARIANA DE ALMEIDA CHAVES

**AVALIAÇÃO COMPUTACIONAL DO USO DE DIÓXIDO DE CLORO
OU PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO BRANQUEAMENTO DA
POLPA CELULÓSICA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira
Orientadora

Profa. Dra. Suellen Mendonça Nascimento
Co-orientadora

**LAVRAS – MG
2023**

MARIANA DE ALMEIDA CHAVES

**AVALIAÇÃO COMPUTACIONAL DO USO DE DIÓXIDO DE CLORO
OU PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO BRANQUEAMENTO DA
POLPA CELULÓSICA**

**COMPUTATIONAL EVALUATION OF THE USE OF CHLORINE DI-
OXIDE OR HYDROGEN PEROXIDE IN THE BLEACHING OF CEL-
LULOSIC PULP**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em

Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira – UFLA

Profa. Dra. Suellen Mendonça Nascimento – UFLA

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista – UFLA

Prof. Dr. Vinícius De Macedo – UFLA

Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira

Orientadora

**LAVRAS – MG
2023**

A todas as mulheres fortes que estrelaram comigo nesta jornada,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Dedico a vitória desta batalha à minha melhor amiga, mãe e estrela guia, Sumary. Não há um dia sequer em que eu não seja iluminada por sua alegria. Não há um dia sequer em que eu não seja admirada por tua garra e vontade de vencer. Não há um dia sequer em que eu não seja agraciada pelo teu amor. Você é graciosa, cheia de vida e esperança e espero eu, um dia, radiar como você, meu Sol.

Aproveito para enaltecer todas as demais fortes mulheres que estrelaram comigo nesta jornada. Às minhas irmãs Melissa, Rafaella, Vanilla e Sarah por serem minhas companheiras e fontes inesgotáveis de força e luz. À aquelas que me aqueceram e acolheram como segunda filha, Hellen e Andrea. À aquela que ressignificou o conceito de lar, Paola. À minha mestra inspiradora Cristiane pelos ensinamentos e carinho ao longo da graduação. E, às minhas engenheiras-modelo de sucesso Rosana, Tamara, Alice e Thaís.

Agradeço à minha constelação cintilante neste caminho: o meu pai Mário, às minhas avós Lúcia e Eliete e ao meu avô Renato de quem sinto saudade eterna e agora brilha no céu. Não posso me esquecer daquelas estrelas cadentes, como meu querido tio Renault quem sempre foi minha inspiração e quem prontamente me impulsionou à correr atrás dos meus objetivos e a Davi, quem tornou a passagem mais leve, interessante e divertida além de me ensinar a sempre encarar as situações sobre uma nova e otimista perspectiva.

E por fim, dedico este êxito à aquele que todos os dias faz meu coração reluzir, Saulo. Com a alegria de um bobo da corte e a coragem de um nobre cavaleiro, você dividiu cada única batalha comigo. Você segue com muita astúcia desbravando o novo mundo ao meu lado e tenho orgulho da trilha que deixamos.

À vocês, cito Carl Sagan: “Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo, é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com vocês.”

“ Na vida não existe nada a temer, apenas a ser compreendido.”

Marie Curie

RESUMO

O presente trabalho visa comparar diferentes vazões dos reagentes químicos de alvejamento utilizados no processo *Kraft* de branqueamento da polpação da madeira. Além disso, ele avalia por meio do conteúdo residual de lignina, conhecido como parâmetro Kappa, a eficiência do peróxido de hidrogênio frente ao dióxido de cloro. A relevância deste estudo fundamenta-se na utilização de alvejantes não geradores de efluentes com compostos organoclorados. Tais componentes nocivos não são tratados pelo tratamento de efluentes atual e é vetado pela resolução CONAMA nº 430 sua emissão nos recursos hídricos. Para a simulação do branqueamento foi utilizado o software *Integrated Design Engineering with Advanced Simulation (IDEAS)*, cuja vasta base de dados termodinâmicos foi individualmente definida para cada componente da madeira e os reagentes de alvura ao longo de seu desenvolvimento. Na simulação dinâmica, o software realiza cálculos iterativos das equações de balanço de massa, energia e momento que descrevem o processo. Utilizou-se uma vazão de polpa de 2500 m³h⁻¹ à 90°C e um tempo de branqueamento de 120 minutos, com pH ácido de 5,5 para o estágio de dióxido de cloro e pH de 8 para o estágio de peróxido de hidrogênio. As vazões para o primeiro estágio foram de 50, 75 e 100 m³h⁻¹ e para o segundo 2, 3 e 4 m³h⁻¹. O valor-alvo de Kappa segundo a literatura deve ser cerca de 2,5 unidades para que haja remoção de lignina sem a perda de resistência da polpa. Para o dióxido de cloro a vazão de 100 m³h⁻¹ apresentou valor de Kappa de 3,01 e para o peróxido de hidrogênio a vazão de 4 m³h⁻¹ um valor de 2,72. Como esperado, quanto maior o consumo de reagentes de alvura, maior a remoção de lignina e conseqüentemente mais alva será a polpa e menor será o parâmetro Kappa. Dessa forma, conclui-se que o estágio com peróxido de hidrogênio, quando precedido de uma deslignificação, deve ser utilizado para evitar a emissão de organoclorados nos efluentes.

Palavras-chave: Branqueamento, Celulose, Efluentes, Parâmetro Kappa, Simulação.

ABSTRACT

The present work aims to compare different flow rates of bleaching chemical reagents used in the Kraft bleaching process of wood pulping. In addition, it evaluates through the residual lignin content, known as Kappa parameter, the efficiency of hydrogen peroxide compared to chlorine dioxide. The relevance of this study is based on the use of bleaches that do not generate effluents with organochlorine compounds. Such harmful components are not treated by the current effluent treatment and their emission into water resources is prohibited by CONAMA Resolution No. 430. The Integrated Design Engineering with Advanced Simulation (IDEAS) software was used to simulate the bleaching process, whose vast thermodynamic database was individually defined for each wood component and whitening reagents throughout its development. In the dynamic simulation, the software performs iterative calculations of the mass, energy and momentum balance equations that describe the process. A pulp flow rate of 2500 m³h⁻¹ at 90°C and a bleaching time of 120 minutes were used, with an acid pH of 5.5 for the chlorine dioxide stage and pH of 8 for the hydrogen peroxide stage. The flow rates for the first stage were 50, 75 and 100 m³h⁻¹ and for the second 2, 3 and 4 m³h⁻¹. The target value of Kappa according to the literature should be about 2.5 units for lignin removal without loss of pulp strength. For chlorine dioxide the flow rate of 100 m³h⁻¹ presented a Kappa value of 3.01 and for hydrogen peroxide the flow rate of 4 m³h⁻¹ a value of 2.72. As expected, the higher the consumption of whitening reagents, the greater the lignin removal and consequently the whiter the pulp and the lower the Kappa parameter. Thus, it is concluded that the hydrogen peroxide stage, when preceded by delignification, should be used to avoid the emission of organochlorines in the effluents.

Keywords: Bleaching, Pulp, Effluents, Kappa Parameter, Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição Média dos componentes principais e secundários das fibras.....	16
Figura 2 - Estrutura molecular da celulose.....	17
Figura 3 - Natureza Complexa da Lignina proveniente do <i>Eucalyptus grandis</i>	18
Figura 4 - Estrutura parcial da molécula de hemicelulose (xilana).	18
Figura 5 - Ordenação do processo <i>Kraft</i>	19
Figura 6 - Esquema do processamento de papel e celulose.....	21
Figura 7 - Reações do pré-branqueamento.	22
Figura 8 - Planta de deslignificação com oxigênio de uma empresa brasileira em Monte Alegre.	23
Figura 9 - Reação de oxidação de estruturas fenólicas da lignina com dióxido de cloro (ClO ₂)	24
Figura 10 - Compostos Organoclorados presentes em efluentes celulósicos.....	25
Figura 11 - Reação entre a lignina e o íon hidroperóxido.	26
Figura 12 - Conversão do 4-O-metil-glicuronoxilana em hexenuronoxilana durante a polpação Kraft.....	27
Figura 13 - Esquema simplificado dos efluentes gasosos e líquidos da produção papel e celulose.	28
Figura 14 - Investimento em tecnologias da Indústria 4.0 nas empresas de Celulose e Papel.	31
Figura 15 - Tecnologias habilitadoras da Indústria 4.0 consideradas aplicáveis no setor de Polpa e Papel.	32
Figura 16 - Fluxograma da linha de fibras.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixas Típicas de Geração de Efluentes Líquidos nas principais Etapas da Indústria de Celulose	29
Tabela 2 - Aplicações da Simulação de Processos	33
Tabela 3 - Parâmetros iniciais da simulação	38

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel

AOX – Halógenos Orgânicos Adsorvíveis

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel

Cl₂ – Cloro Elementar

ClO₂ – Dióxido de Cloro

ClO₂⁻ – Íon Clorito

ClO₃⁻ – Íon Clorato

CO – Grupo Carbonila

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Biológica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ECF – Livre de Cloro Elementar

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

HOO⁻ – Íon Hidroperóxido

IDEAS – *Integrated Design Engineering with Advanced Simulation*

ISO – Organização Internacional de Normalização

KClO₃ – Clorato de Potássio

KMnO₄ – Permanganato de Potássio

L – Litro

mg – Miligrama

mL – Mililitro

Na₂S – Sulfeto de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

OH⁻ – Íon Hidróxido

P+L – Produção mais Limpa

pH – Potencial Hidrogeniônico

PID – Proporcional, Integral, Derivativo

POP – Poluentes Orgânicos Persistentes

ROB – Receita Operacional Bruta

SGA – Sistema de Gestão Ambiental

TCF – Totalmente Livre de Cloro

Tsa – Tonelada de celulose seca ao ar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1.	A química da madeira.....	16
2.2.	O processamento <i>Kraft</i>	18
2.3.	Os processos de Deslignificação e Branqueamento.....	21
2.4.	Os reagentes químicos de alvura.....	24
2.5.	O número Kappa.....	26
2.6.	Efluentes de processo e danos ambientais.....	28
2.7.	Indústria 4.0 e a Simulação de Processos no setor brasileiro de Polpa e Papel.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1.	O software IDEAS.....	34
3.2.	Concepção dos parâmetros de simulação.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1.	Avaliando as diferentes vazões de processo.....	40
4.2.	Avaliação da eficiência do processo.....	42
4.3.	Avaliação da contribuição da Indústria 4.0.....	43
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	45
	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da produção de celulose, a madeira passa por processos físicos e químicos para preparo da polpa. A depuração, o cozimento, a deslignificação e o branqueamento são técnicas de polpação da metodologia *Kraft* empregada no Brasil. O propósito destes processos é o preparo de uma pasta celulósica, que será utilizada nos setores alimentício, farmacêutico, de tecidos e principalmente de papeis e embalagens (ALVES, 2021).

A fibra da madeira possui constituição química básica de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, além de resinas. A celulose é o composto-alvo do processo de polpação enquanto a lignina e os derivados da hemicelulose são os produtos indesejados. A lignina é o composto responsável pela tonalidade marrom da polpa e os subprodutos das hemiceluloses ao longo do alveamento reagem de forma a reverter a alvura da pasta.

Após o processo de pré-branqueamento, a pasta celulósica continua com tonalidade marrom e precisa passar pelo processo de branqueamento até atingir sua alvura ideal para comercialização e produção do papel. O propósito do alveamento é remover os compostos indesejados para cumprir as especificações de qualidade da polpa, principalmente a alvura e sua respectiva estabilidade e resistência (VENTORIM, 2009).

Para obter um produto de alta clareza, pela natureza do processo de branqueamento da polpa celulósica, são gerados efluentes com alto teor de ácidos resinosos e hidrocarbonetos organoclorados, que são substâncias cancerígenas e responsáveis pelo detrimento dos ecossistemas aquáticos. A indústria celulósica comumente emprega o dióxido de cloro, elemento que gera efluente com substâncias organocloradas, além de ácidos derivados da hemicelulose após o branqueamento, que podem escurecer novamente a polpa durante a armazenagem, e ácidos oxálicos, que são responsáveis pela formação de inscrustrações nos equipamentos e tubulações (LAPOLLI et al., 2000).

A atual tecnologia de tratamento de efluentes para celulose é suficiente para atender à alguns parâmetros definidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA nº 430 como cor, temperatura e pH. Entretanto, é vetado nessa norma a emissão de poluentes orgânicos persistentes (POP's) como os organoclorados mas na prática ainda é detectada a presença dessas substâncias nos recursos hídricos.

Dito isso, investigações mais aprofundadas acerca do uso de novos reagentes químicos de branqueamento são requeridas. Principalmente quanto ao emprego do peróxido de hidrogênio, que surge como solução para reduzir a toxicidade do efluente industrial, visto que

não gera compostos organoclorados, bem como não reagem com os subprodutos ácidos prejudiciais à alvura. A eficiência das sequências de alvura da pasta utilizando esses reagentes conhecidos como livres de cloro elementar (ECF), pode ser examinada por meio da obtenção do parâmetro Kappa, que é um indicador de lignina residual na polpa celulósica (KLUG-CONSERVATION, 2008).

A obtenção desse parâmetro Kappa é padronizada pela Organização Internacional de Normalização ISO 302:2015 por meio da retirada de amostras da polpa para reação com o permanganato de potássio. Entretanto, com a utilização de produtos da Indústria 4.0, como os softwares de simulação, a determinação do parâmetro pode ser facilitada por meio da replicação do processo em uma planta virtual.

O Simulador *Integrated Design Engineering with Advanced Simulation* (IDEAS) é uma poderosa ferramenta para a simulação de processos devido à sua vasta base de dados. Por meio de cálculos iterativos, ele transforma fenômenos físicos, químicos e biológicos em equações matemáticas que tornam a modelagem de alta fidelidade à realidade, dependendo apenas do nível de detalhamento fornecido (OLIVEIRA et al, 2018).

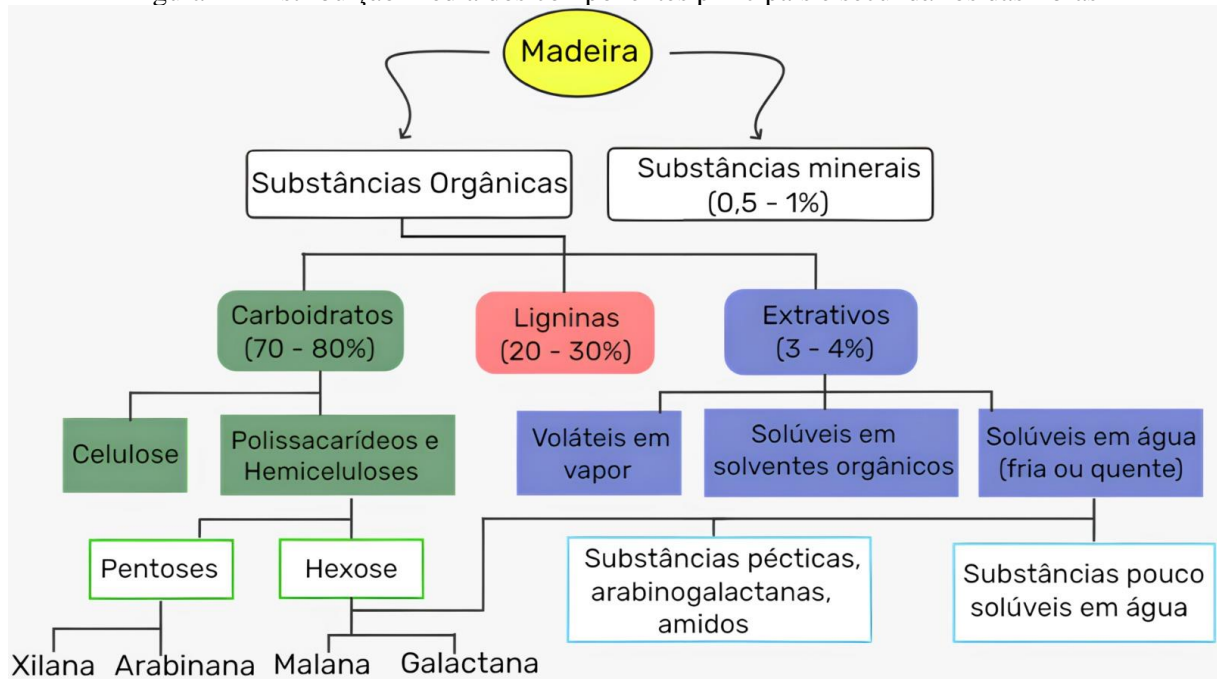
Por fim, o presente trabalho utilizará este fruto da Indústria 4.0 como ferramenta para obtenção do número Kappa de forma a avaliar o peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro nos processos de branqueamento. Vazões de alimentação diferentes serão utilizadas e por fim o parâmetro será utilizado para uma reflexão acerca do impacto ambiental nos efluentes líquidos que cada um desses compostos gera.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A química da madeira

As fibras da madeira possuem composição química predominantemente celulósica, seguida de hemicelulose, lignina e compostos de baixas proporções de extrativos como as pectinas e ceras e constituintes inorgânicos como diversos sais (SAMPAIO, 2013). A distribuição média dos componentes é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Distribuição Média dos componentes principais e secundários das fibras



Fonte: adaptado de (FENGEL; WEGENER, 1989)

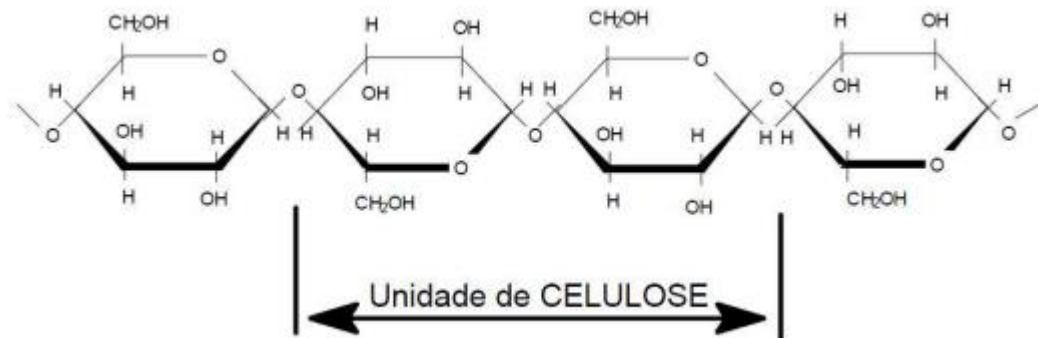
A parte ordenada da fibra é predominantemente celulósica e as hemiceluloses e lignina representam a parte amorfa, diferenciando sua composição a cada tipo de madeira ou mesmo para a mesma madeira em condições ambientais diferentes. Consequentemente, as propriedades físico-químicas da polpa celulósica final também serão influenciadas por sua constituição (SAMPAIO, 2013).

Ademais, na produção *Kraft* a química da madeira é a principal responsável pelo rendimento da gravimetria ao longo da depuração. Além disso, ela também é responsável pela carga de álcali utilizada e consequentemente pelo deslocamento de reações objetivo e paralelas com os demais compostos da madeira. Com isso, tanto a qualidade da pasta quanto o consumo de reagentes químicos de alvura são afetados pela composição das fibras (DEMUNER, 2011).

Dito isso, a fim de analisar individualmente os principais compostos que formam a fibra, a celulose é um longo conjunto de monômeros de glicose que conforma um polímero de cadeia

linear e estável como demonstrado pela Figura 2. Vale ressaltar que esse composto com unidades de anidroglicopirranose possui alta propensão para realizar ligações de hidrogênio devido à presença de grupos hidroxilas. Logo, essas forças intermoleculares juntamente com as forças de van der Waals dão origem ao principal constituinte da fibra da madeira. O resultado desse arranjo de forma predominantemente ordenada são estruturas de alta resistência e insolúveis à grande parte dos solventes (KLOCK et al., 2005).

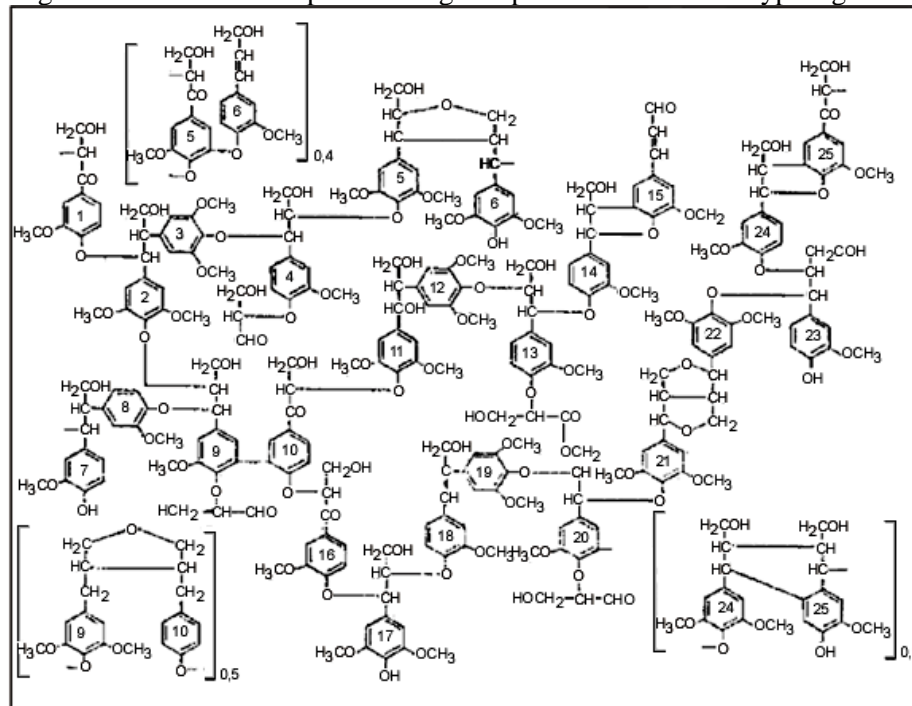
Figura 2 - Estrutura molecular da celulose.



Fonte: (SAMPAIO, 2013)

A madeira possui fibras lenhosas e não lenhosas, das quais são obtidas a celulose, que por sua vez é industrialmente comercializada como produto principal para a fabricação de papel e embalagens. Entretanto o produto final desse polissacarídeo não se restringe a este setor, podendo estar presente em tecidos, comprimidos farmacêuticos, estabilizantes de alimentos, adesivos, biocombustíveis dentre outros.

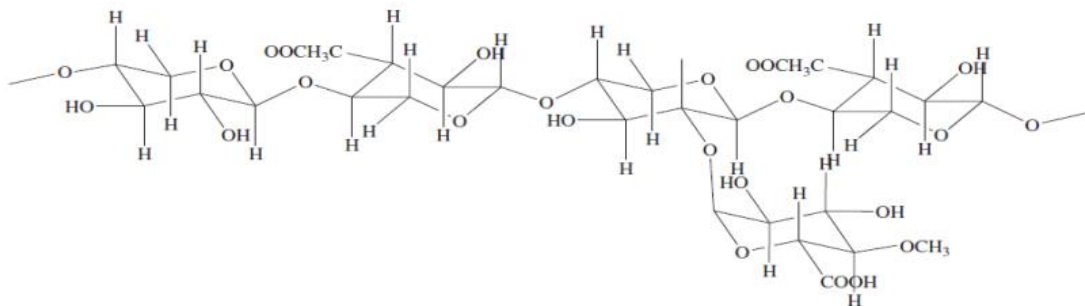
Em sequência, a lignina é um composto polimérico tridimensional, com grupos aromáticos sendo caracterizada como amorfa e de natureza muito complexa, como demonstrado pela Figura 3. Sua constituição básica pode ser dividida em substâncias fenólicas de baixo peso molecular e polímeros fenilpropanóides responsáveis pela sua resistência à degradação (SALIBA, 2001).

Figura 3 - Natureza Complexa da Lignina proveniente do *Eucalyptus grandis*

Fonte: (SALIBA, 2001).

Por fim, o outro material amorfo da estrutura das fibras é a hemicelulose, constituída de polissacarídeos heterogêneos organizados em um arranjo aleatório como demonstrado pela Figura 4.

Figura 4 - Estrutura parcial da molécula de hemicelulose (xilana).



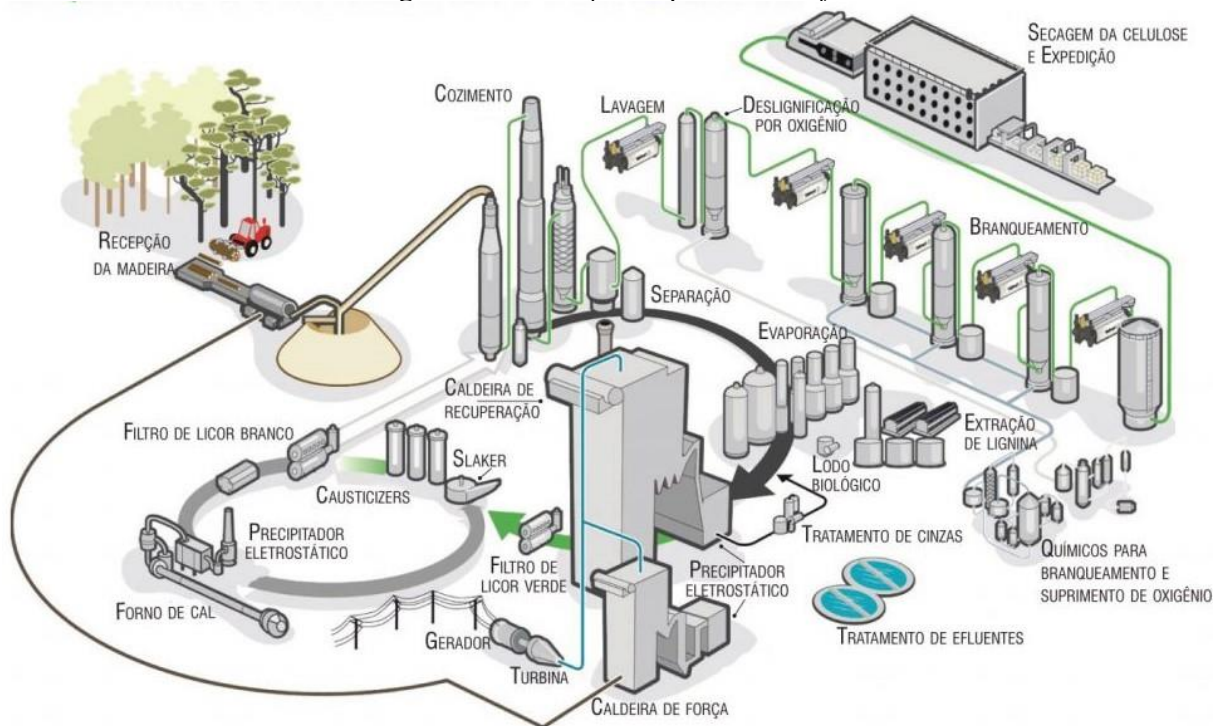
Fonte: (DE MORAES et al., 2005)

2.2. O processamento *Kraft*

O mercado brasileiro de papel e celulose se diferencia internacionalmente devido à suas condições manufatureiras, desde a climatização até o manejo da matéria-prima. Utilizando principalmente a madeira de eucalipto e pinus, com emprego da metodologia de polpação *Kraft*, o setor alcança baixos custos e alta escala produtiva.

O processo *Kraft*, também conhecido como metodologia alcalina, baseia-se no cozimento da madeira utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Tal mecanismo proporciona a dissolução da lignina com conservação de grande parte das propriedades mecânicas das fibras com rendimento entre 50 a 60% (FAVARO, 2015). A Figura 5 a seguir ilustra a ordenação do processo *Kraft* empregado no Brasil.

Figura 5 - Ordenação do processo *Kraft*



Fonte: (TIMMER, 2020).

O processamento *Kraft* é feito em uma série de etapas, ilustradas na Figura 6 e brevemente descritas a seguir. Os blocos em vermelho representam a linha de fibras. Nesse processo, alimenta-se a madeira, que é descascada, cortada e enviada para o cozimento, no qual, na presença de NaOH e Na₂S – o licor branco – e sob condições específicas de temperatura e pressão, cerca de 140°C e 3,5 bar respectivamente. Dessa forma, as fibras são separadas e a lignina é dissolvida. Após essa etapa, a polpa de celulose é lavada e espessada para separar os resíduos do cozimento – o licor negro – e, então, passa pelo processo de branqueamento (LUIZ, 2014), em que são melhoradas sua alvura, limpeza e pureza química. Por fim, pode ser feita a secagem da polpa, ou esta pode ser enviada à máquina de papel (BATISTA, 2018).

Os blocos em roxo representam a unidade de recuperação química, cujo principal objetivo é recuperar NaOH e Na₂S utilizados no cozimento e reduzir parte dos efluentes da planta. Para isso, o licor negro diluído oriundo da lavagem da polpa é concentrado via

evaporação e enviado para a caldeira de recuperação, em que são queimados os compostos orgânicos do licor para produzir vapor de água e outros componentes voláteis como metanol. O material não queimado (*smelt*) é misturado com licor branco, formando o licor verde, que é filtrado e enviado para a caustificação. Então, o licor verde clarificado é transformado em licor branco e lama de cal, que é convertida em óxido de cálcio no forno de cal (LUIZ, 2014).

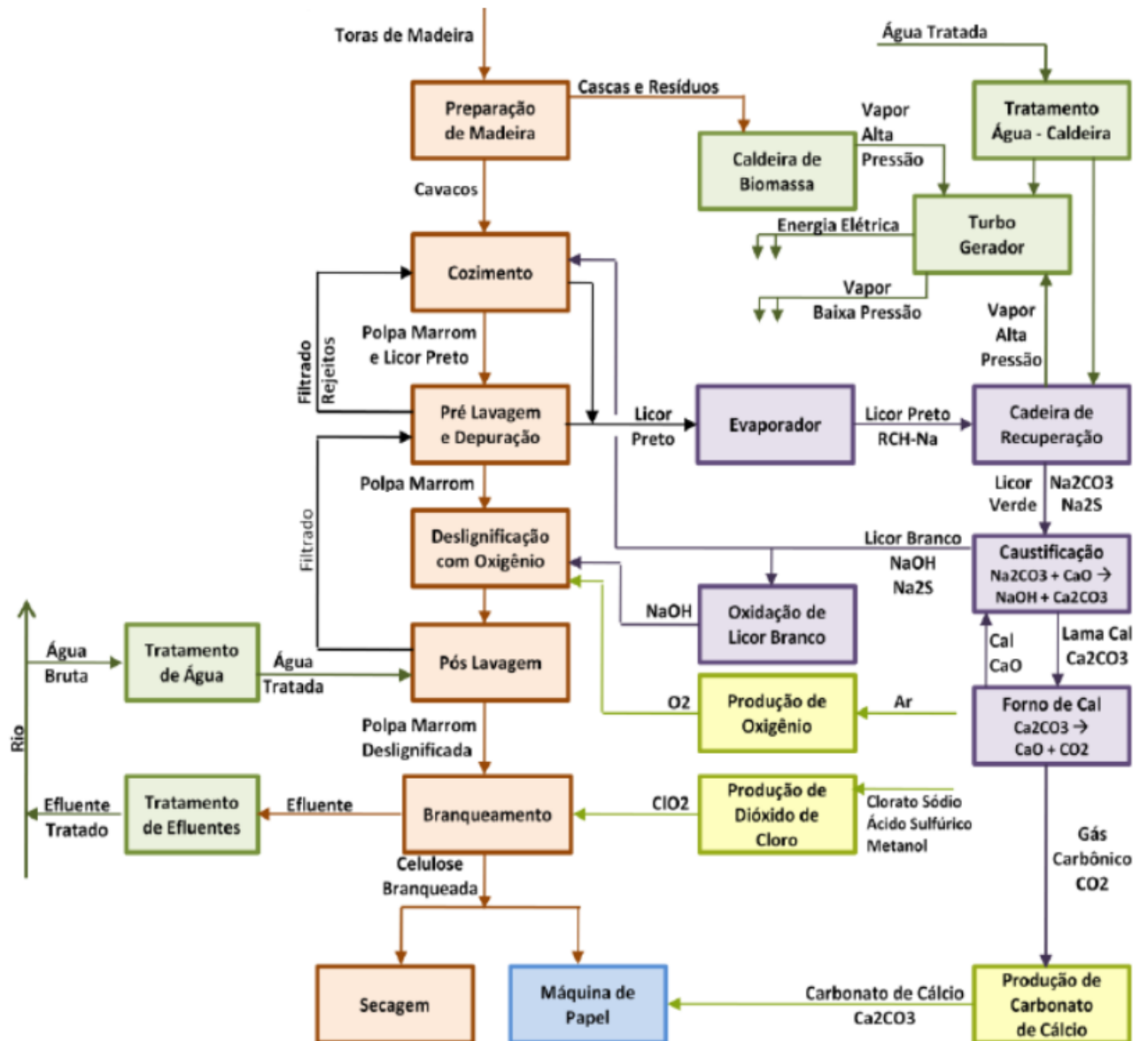
Em verde, são representadas as utilidades (LUIZ, 2014). O processamento de papel e celulose demanda entre 20 e 50 m³ de água por tonelada de produto, que deve atender aos padrões de qualidade necessários para a operação da usina, sendo, portanto, tratada em uma estação de tratamento de água. Nas caldeiras, a água de processo precisa atender padrões de qualidade mais rigorosos, sendo necessários mais processos para remoção de minerais e oxigênio dissolvidos, realizados na estação de tratamento de água para caldeiras (TAKIGUCHI, 2020).

Na estação de tratamento de efluentes, objetiva-se remover os sólidos suspensos dos efluentes, que são compostos principalmente por fibras ou materiais fibrosos, os quais demandam elevadas quantidades de oxigênio em sua decomposição (BATISTA, 2018). Por fim, têm-se os turbogeradores, responsáveis pela geração de energia nas usinas de papel e celulose, a partir do vapor produzido nas caldeiras (TAKIGUCHI, 2020).

Tendo em vista que o principal produto da celulose são os papeis, muitas fábricas de celulose já possuem um processo integrado para a produção desses artigos. A linha da produção a partir de fibras longas da origem aos papeis de mais diversos tipos como para escrita, embalagem, impressão e os com propriedades absorvedoras – *tissues*. Já as linhas de fibras curtas dão origem aos papelões e seus derivados (MOURA, 2015).

Em azul, são representadas as máquinas de papel como fim da cadeia produtiva integrada. Nelas, a celulose é restaurada e diluída em água com aditivos de propriedades adesivas para a composição do papel. Há ainda o rebobinamento, armazenamento e direcionamento dos depósitos para máquinas específicas para cada artigo final com os atributos desejados (MOURA, 2015).

Figura 6 - Esquema do processamento de papel e celulose



Fonte: (LUIZ, 2014.)

2.3. Os processos de Deslignificação e Branqueamento

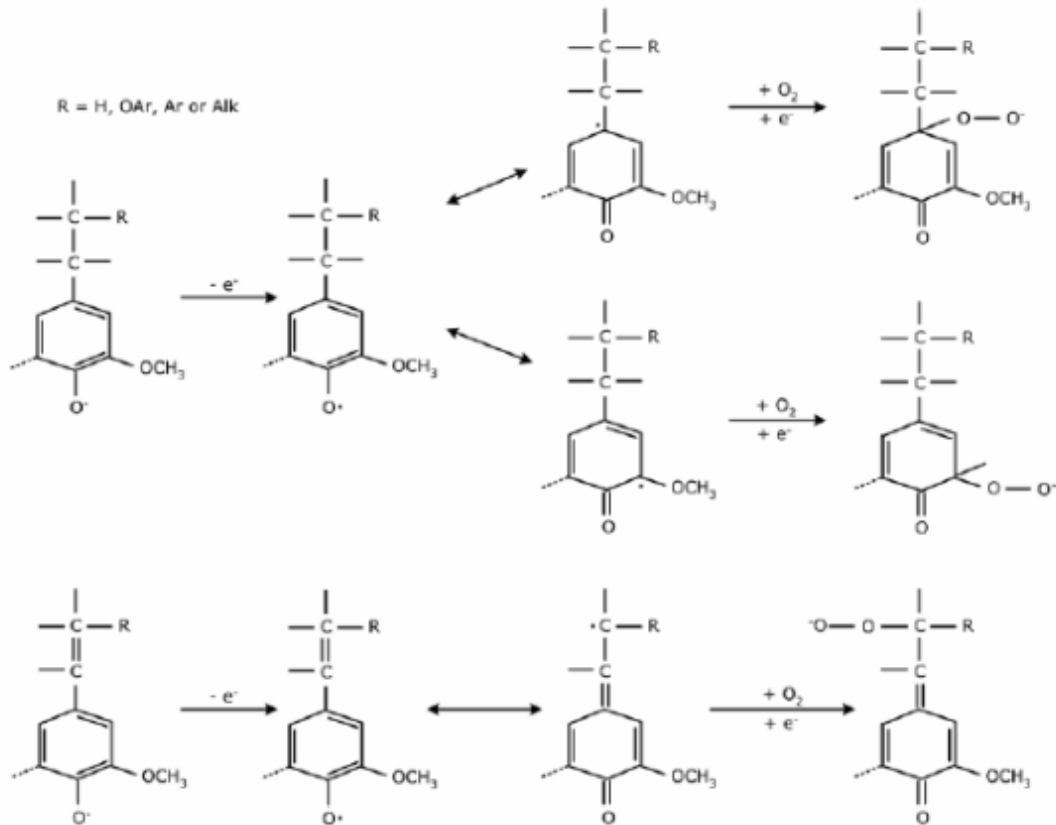
Se tratando da linha de fibras, a madeira que passa pela depuração segue para o estágio de cozimento no qual o processo de cocção é iniciado juntamente com o licor branco em altas temperaturas e pressões. Até esse estágio a polpa de coloração marrom é composta por lignina residual e porções de hemicelulose podendo passar ou não pela deslignificação (SIXTA, 2006).

Segundo o trabalho proposto por Gellerstedt (1992) e Sixta (2006), a deslignificação pode ser subdividida em três fases de clivagem de suas unidades fenólicas seguindo um aumento de temperatura. Na primeira fase a degradação é comandada por difusão abaixo de 140°C , na segunda fase o índice de remoção é comandado por reações químicas acima de 140°C

nas quais 90% da lignina é retirada e por fim, a ultima etapa é comandada por oscilação da carga alcalina e temperatura de cocção da polpa.

As reações sucedidas em cada uma das etapas são demonstradas através da Figura 7.

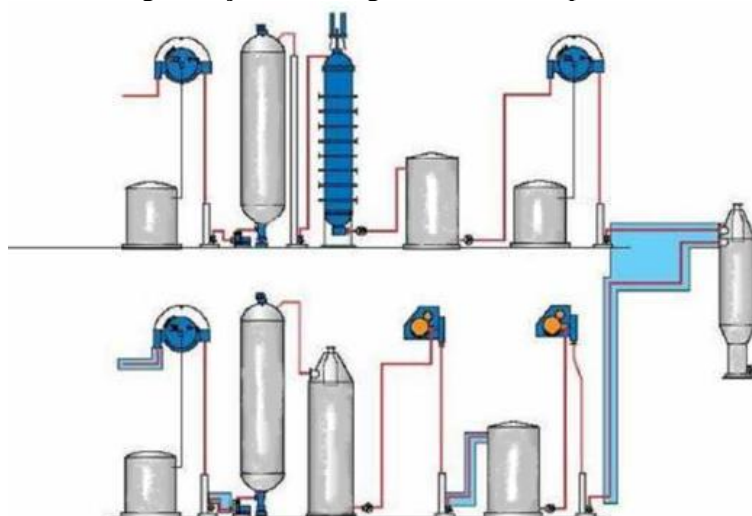
Figura 7 - Reações do pré-branqueamento.



Fonte: (DENCE ; REEVE, 1996)

De forma a descrever o pré-branqueamento, o trabalho de Ruscheil (2012) resume cada etapa de processo e com seus principais equipamentos. De acordo com o autor, após a redução do licor branco utilizado no cozimento, a solução alcalina é inserida na pasta antes da bomba de alimentação do reator de deslignificação. Após o bombeamento, o oxigênio é disseminado através de bolhas devido à sua baixa solubilidade em água. No reator, o oxigênio é consumido ao longo de seu fluxo ascendente. Esse processo pode ser demonstrado na Figura 8.

Figura 8 - Planta de deslignificação com oxigênio de uma empresa brasileira em Monte Alegre.



Fonte: adaptado de (VIANNA, 2009)

Além disso, esse método de pré-branqueamento faz uso de oxigênio de forma à viabilizar o processo de recuperação química *Kraft*. Tendo em vista a minimização de impactos ambientais, a adição de oxigênio à pasta induz à alta compatibilidade do seu filtrado com o licor negro para a produção de energia, acarretando à redução de carga de poluente no efluente (VENSON, 2008).

De acordo com os autores Pinto (2010) e Rabelo em (2006) , os principais benefícios do pré-branqueamento com oxigênio vão além da deslignificação adicional e redução do consumo de reagentes químicos de alvura. As outras vantagens apresentadas são a retirada adicional de palitos e estratos, manutenção da resistência da pasta e facilidade de parada do ciclo.

A coloração marrom é configurada à pasta devido à presença de compostos cromóforos provenientes da lignina e dos extrativos da madeira. Sendo assim, o processo de branqueamento é responsável pela retirada dessas substâncias para alvura final do produto. Entretanto, essa técnica é aplicada de modo a encontrar um ponto perfeito de brancura que atenda à alto rendimento sem a perda de propriedades mecânicas da fibra com baixos riscos ambientais e custo mínimo (FAVARO, 2015).

Evidencia-se que o alvejamento perturba o separação das cadeias de celulose conforme o agente empregado. Agentes oxidantes que atuam por mecanismos radiculares afunilam os arranjos das massas molares, agindo de forma inversa aos reagentes iônicos (VIANNA, 2009).

Dando seguimento aos processos, após o armazenamento da polpa deslignificada, a vazão de reagentes é definida proporcionalmente a vazão de polpa, observando parâmetros como o pH, temperatura e cinética do alvejante utilizado. Uma bomba levará a pasta para um misturador de vapor de média pressão a fim de se administrar a temperatura. De maneira geral,

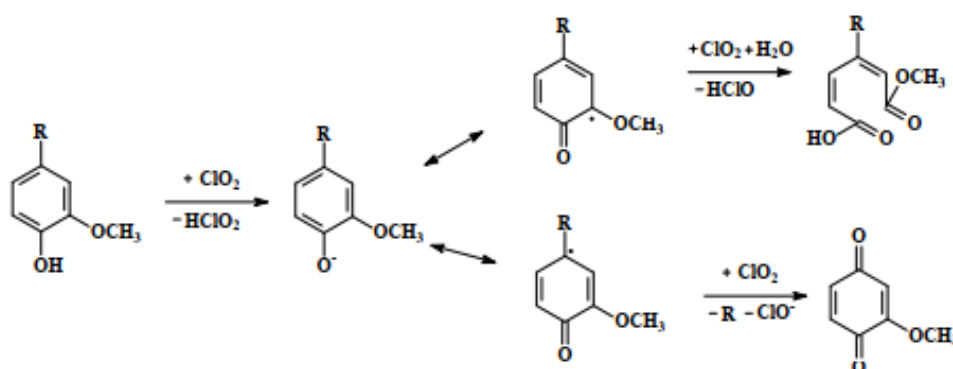
a polpa celulósica seguirá para um misturador do reagente de alvejamento e posteriormente será bombeado para as torres de branqueamento (VIANNA, 2009).

2.4. Os reagentes químicos de alvura

O dióxido de cloro (ClO_2) é uma substância de peso molecular equivalente a $67,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e se encontra no estado gasoso nas condições ambientes de temperatura e pressão, de geometria angular e é um composto polar, sua cor verde-amarelado e seu odor se assemelham ao gás cloro. Entretanto, diferentemente do cloro, o ClO_2 não se hidrolisa na presença de água e é altamente solúvel em água (LAPOLLI et al., 2000).

Esse alvejante suscetível ao ecebimento de elétrons foi descoberto acidentalmente através da reação entre o clorato de potássio (KClO_3) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e para produção em grandes escalas atualmente, pode ser obtido tanto através da oxidação do clorito (ClO_2^-) ou por redução do clorato (ClO_3^-) (Chernicharo, 2001). A capacidade de oxidação desse reagente químico pode ser justificada pelo seu mecanismo de deslocamento de um único elétron, dando origem ao íon clorito (ClO_2^-) não formando gás cloro ou hipoclorito. A Figura 9 demonstra a reação de oxidação entre o dióxido de cloro e as estruturas fenólicas da lignina. (CHERNICHARO, 2001).

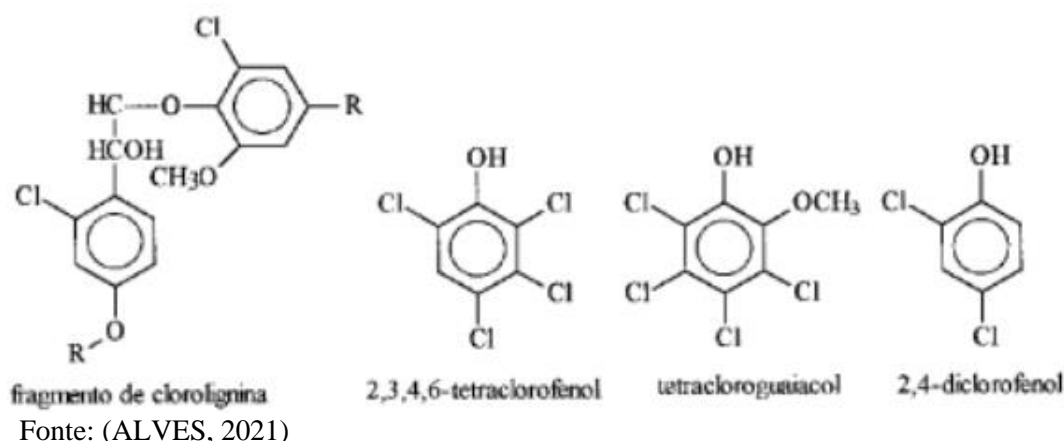
Figura 9 - Reação de oxidação de estruturas fenólicas da lignina com dióxido de cloro (ClO_2)



Fonte: (AZEVEDO, 2011).

Conseqüentemente, esse reagente químico é uma alternativa ao uso do cloro elementar (Cl_2) visto que reduz a formação de compostos organoclorados quando reage com os ácidos hexenurônicos. Os subprodutos nocivos nos efluentes do branqueamento são demonstrados na Figura 10 (LAPOLLI, 2000).

Figura 10 - Compostos Organoclorados presentes em efluentes celulósicos



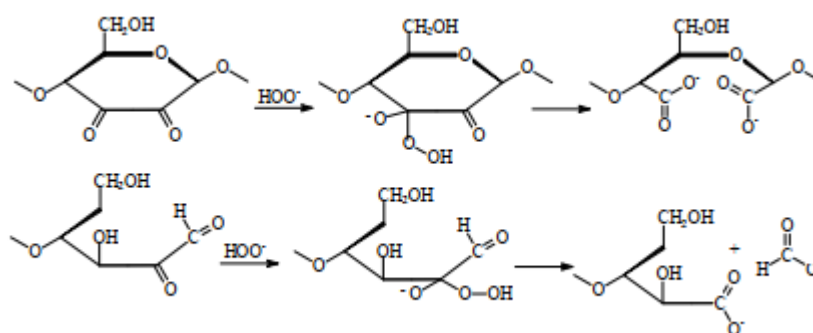
Ressalta-se ainda, que os ácidos hexenurônicos provenientes da oxidação da hemicelulose, possuem alta reatividade ao longo do processo de branqueamento com essa substância. Esses ácidos são responsáveis também por um “falso” resultado no número de Kappa visto que também consomem este reagente além da lignina. O trabalho do autor Sjoberg et al. (2001) confirma a hidrólise desses ácidos das hemiceluloses contidas na estrutura da fibra.

Para solucionar esse problema, novos estudos são sugeridos a fim de otimizar o estágio de branqueamento com o ClO_2 . A proposta de correção atualmente empregada é uma combinação de um estágio ácido com o dióxido de cloro sem a lavagem da polpa entre os estágios. Tal solução nem sempre é empregada pelas indústrias de celulose devido ao aumento de custos para instalação e ainda o impacto ambiental visto que em pHs ácidos, a formação dos subprodutos é favorecida (EIRAS, 2002).

Ainda quanto ao emprego industrial do ClO_2 em papel e celulose, segundo o Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose (2008), a característica oxidante poderosa deste reagente químico faz com que ele seja gerado na própria unidade industrial. Sendo assim, muitas vezes os altos investimentos em sua produção podem tornar o seu uso mais caro.

O outro reagente químico de alvura é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), uma substância líquida em condições ambientes de temperatura e pressão, de massa molecular é $34,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de estrutura não linear e apresenta polaridade devido a diferença de eletronegatividade entre o oxigênio e o hidrogênio. Além disso, sua ligação simples entre as moléculas de oxigênio faz com que esse elemento possua número de oxidação -1, justificando sua alta reatividade e poder oxidativo principalmente em relação à matéria orgânica (VENSON, 2008). Seu poder de alvura deve-se a forma do íon perhidroxila (HOO^-) com as substâncias cromóforas da lignina, especificamente com o grupo funcional das carbonilas (CO). Essa adição nucleofílica com as quinonas e enonas é demonstrada pela Figura 11. (VENSON, 2008).

Figura 11 - Reação entre a lignina e o íon hidroperóxido.



Fonte: (AZEVEDO, 2011).

Durante o tratamento da pasta, é necessário monitorar o pH e a temperatura para evitar a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxilas (OH^\ominus) que desgastam a celulose. Esse reativo nucleofílico não atua diretamente na decomposição dos carboidratos da pasta quando em meio ácido. Logo, para obter um produto final com alvura estável, o processo de deslignificação com consumo completo da solução alcalina faz-se imprescindível para a obtenção de uma polpa com qualidade (VENSON, 2008).

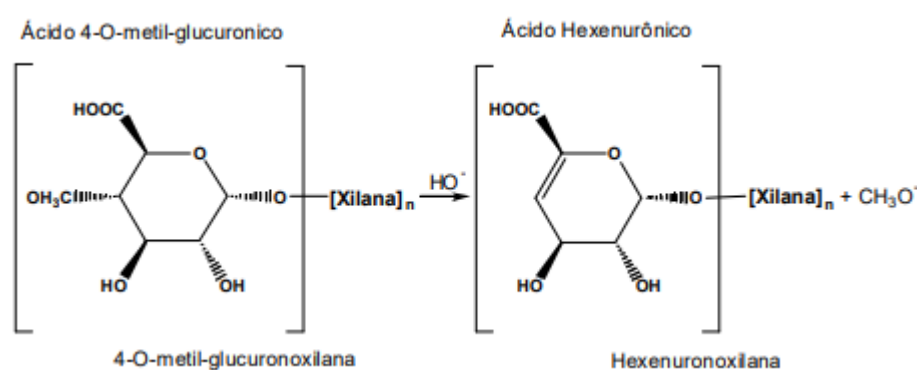
2.5. O número Kappa

O número Kappa é o parâmetro que indica a quantidade de lignina residual na polpa celulósica. Ao decorrer do processamento da pasta, seja ele químico ou mecânico, moléculas de lignina residual presentes influenciam na alvura e estabilidade da pasta. Dito isso, estimar o número Kappa torna-se imprescindível para avaliar a produção de celulose, que é inversamente proporcional ao teor de lignina. Analisar esse parâmetro é útil para a tomada de decisões operacionais ao longo da vida útil de uma planta, sendo relevante para a análise dos processos de polpação e principalmente para o branqueamento dado que indica a estabilidade do seu grau de alvura ao longo do seu desgaste natural (KLUG-CONSERVATION, 2008).

A ISO 302:2015 descreve a padronização da obtenção do número Kappa. Esse por sua vez, pode ser medido através de testes de polpa por meio da aferição do consumo de permanganato de potássio numa solução de KMnO_4 à uma concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (15,8g a cada litro de água) em um meio ácido ao longo da oxidação da polpa. Após o procedimento, o valor obtido é uma aferição indireta da lignina residual em uma polpa tratada. O valor da lignina residual pode ser obtido através da multiplicação do número Kappa pelo fator 0,165 (ISO 302:2015; KLUG-CONSERVATION, 2008).

Entretanto, é necessário um olhar crítico sobre os resultados visto que além das reações com as estruturas fenólicas, aromáticas e duplas ligações facilmente oxidáveis, o KMnO_4 pode também ser responsável por oxidar substâncias residuais do processo de polpação. Esses compostos podem ser resinas e ácidos hexenurônicos provenientes da oxidação dos ácidos glicurônicos presentes nas xilanas (hemiceluloses) como demonstrado pela Figura 12. (LI; GELLERSTED 1997)

Figura 12 - Conversão do 4-O-metil-glicuronoxilana em hexenuronoxilana durante a polpação Kraft.



Fonte: (VENTORIM, 2009)

Vale ressaltar que os ácidos hexenurônicos são compostos não desejáveis durante o processo de branqueamento da polpa dado que aumentam o consumo de reagentes químicos clorados. Além disso, podem causar reversão da alvura da polpa já branqueada e dão origem ao ácido oxálico, causador de incrustações de tubulações e equipamentos. Surge então mais uma vantagem em relação ao uso do Peróxido de Hidrogênio como composto oxidante visto que esses ácidos não são reativos com esse composto (VENTORIM, 2009).

O trabalho proposto por Dahlman et al. em 1996 de extração das xilanas (hemiceluloses) em sulfóxido de dimetila ao longo do processo de branqueamento utilizando peróxido de hidrogênio relatou a obtenção de 4-6 moles de ácidos hexenurônicos a cada 100 moles de xilose, comprovando assim a não reatividade e estabilidade desse ácido em relação ao peróxido de hidrogênio.

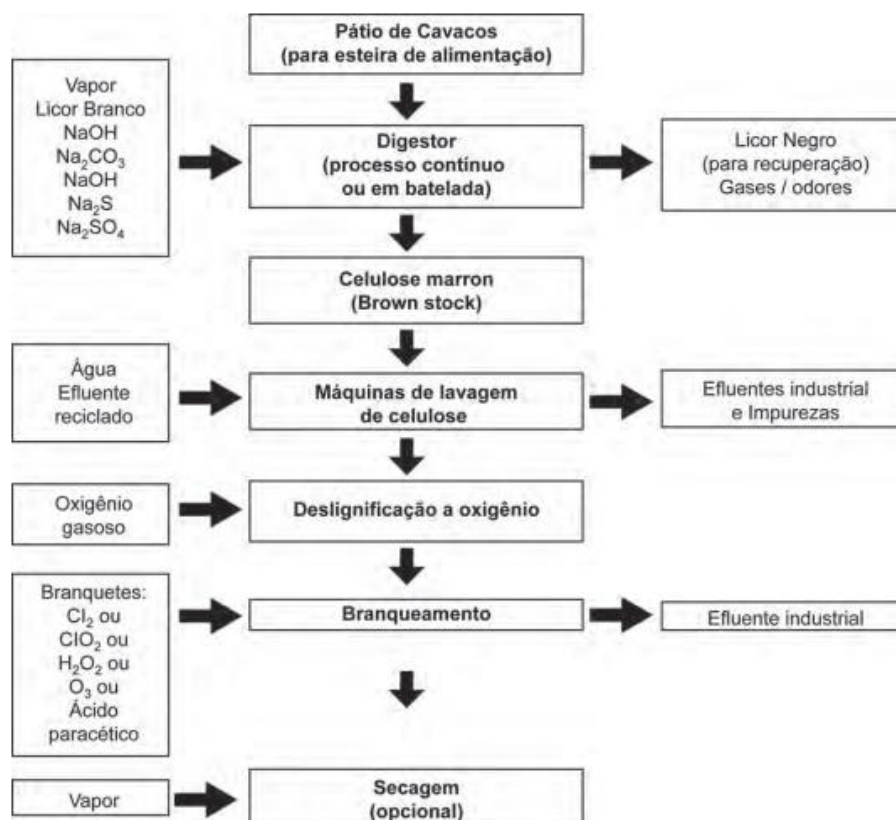
Por sua vez, a deslignificação ou pré-branqueamento é uma etapa baseada na decomposição da lignina, majoritariamente de seus compostos fenólicos ao longo da polpação *Kraft* acarretando uma redução no número Kappa. Vale salientar que as ligações intermoleculares dessas substâncias conferem à molécula diferenças em termos de reatividade e conseqüentemente a heterogeneidade do material (FAVARO, 2015).

Segundo a literatura de Foelkel (2013), o número de Kappa de uma polpa não branqueada que utiliza o método *Kraft* e advém da madeira de eucalipto no Brasil corresponde a 17; sendo 10 unidades correspondentes ao conteúdo de lignina e 7 devido à presença de ácidos hexenurônicos. Para a polpa deslignificada com 2 reatores, o valor cai para 11,5; constituído de 4 referente à lignina e 7 dos ácido hexenurônicos. O trabalho realizado por Milanez e Colodette (2006), um valor-alvo de Kappa para um processo de branqueamento utilizando deslignificação atinge cerca de 2,5 unidades, de forma que há um valor de produção com pouca perda das propriedades mecânicas da fibra.

2.6. Efluentes de processo e danos ambientais

O Mercado de celulose atualmente aborda os requisitos ambientais com alta prioridade ao negócio devido ao seu alto leque de poluentes como demonstrado pela Figura 13. O segmento brasileiro utiliza a madeira reflorestada de eucalipto e metodologia alcalina (*Kraft*) com incremento de tecnologias de ponta para a gestão e controle dos processos e recursos (GUIA, 2008).

Figura 13 - Esquema simplificado dos efluentes gasosos e líquidos da produção papel e celulose.



Fonte: (IPPC, 2000; PIOTTO, 2003)

Com enfoque nos efluentes líquidos, sua constituição e carga variam conforme a etapa de processamento da matéria-prima. A quantidade em volume e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) para mineralizar toda a matéria orgânica contida ao longo de 5 dias, são apresentados por valores médios por tonelada de celulose seca ao ar - tsa na Tabela 1.

Tabela 1 - Faixas Típicas de Geração de Efluentes Líquidos nas principais Etapas da Indústria de Celulose

Operação	Volume Gerado (m³/tsa)	Concentração do Efluente (kg DBO5/tsa)
Beneficiamento da madeira	1,3 – 6,0	0,1 – 5,0
Cozimento	1,2 – 2,0	0,8 – 1,2
Lavagem e Depuração	3,0 – 7,0	5,0 – 8,0
Branqueamento	15,0 – 30,0	3,0 – 5,0
Secagem	4,0 – 7,0	0,5 – 2,0
Evaporação	0,5 – 2,0	0,2 – 1,0
Caldeira de recuperação	1,0 – 2,0	0,5 – 1,0
Caustificação	1,0 – 2,0	2,0 – 4,0
Forno de Cal	1,0 – 2,0	0,5 – 1,0

Fonte: (adaptado de ABTCP, 2006)

Em adição, os principais componentes poluentes presentes nos efluentes da indústria celulósica são os metais pesados, tensoativos, ácidos e compostos organoclorados (AOX). E, a abordagem atual de gestão de contaminantes, majoritariamente os hídricos, atua diretamente na erradicação de tais substâncias nocivas. Sendo o processo de branqueamento um dos maiores geradores de carga contaminadora, chegando ao valor de 2,5 kilos de AOX por tsa, uma discussão mais aprofundada dos agentes de alvura é necessária (IPPC, 2001).

De forma a dimensionar as consequências ambientais causadas na contaminação das águas pelo organoclorados, análises consecutivas dos recursos hídricos confirmaram seu alto teor em regiões próximas ao Texas e no Báltico levaram ao insucesso reprodutivo da truta-dorador e da águia-marinha. Além disso, as espécies de aves como os falcões, açores e águias sofreram decréscimo populacional devido à interferência dessas substâncias na formação das cascas de ovos (FLORES et al., 2004).

A alta afinidade desses compostos com as gorduras justifica sua dissolução e além disso sua consequente ocorrência em toda a cadeia alimentar. Foi possível identificar a presença dessas substâncias no leite de vacas, no soro sanguíneo e tecido adiposo humano e também no leite materno. Também aponta-se como um dos principais causadores do câncer gastrointestinal em humanos. No Brasil, estudos apontam o comprometimento na captação de diversas redes de abastecimento de água para a população. Foram detectadas altas concentrações de organoclorados na bacia do Rio Piracicaba (SP), nos lençóis freáticos próximos ao município de Duque de Caxias (RJ) e em detritos sedimentados do Ribeirão São Bartolomeu (MG) (FLORES et al., 2004).

Dito isso, de acordo com o Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose de 2008, o cloro gasoso está extinto do processo de branqueamento por inviabilidade ambiental. As opções alternativas à ele são os métodos Livres de Cloro Elementar (ECF) e Totalmente Livres de Cloro (TCF). O método ECF faz o uso de produtos altamente reativos como o dióxido de cloro e o TCF com compostos de maior especificidade ao analito como o peróxido de hidrogênio, ainda pouco utilizado no Brasil devido aos custos de renovação fabril para uso desse composto, para o dióxido de cloro há o custo de implemento da sua unidade de geração dentro da própria planta e para o peróxido de hidrogênio há o custo de inserção do processo de deslignificação para aquelas indústrias que já não o utilizam. O dióxido de cloro é o composto substituinte ao cloro elementar mais empregado pela indústria celulósica brasileira. Seu emprego como agente de alvura da polpa ainda gera efluentes com alta carga de elementos organoclorados.

Desde os anos 2000, o *Greenpeace* aponta a indústria de celulose como a principal responsável pelo despejo de compostos organoclorados nas águas, chegando a cerca de 2 milhões de toneladas por ano. Além disso, a instituição afirmou que processos ECF proporcionam 80% de redução dessa emissão, entretanto previu em escala mundial que mesmo se todas as empresas utilizassem o dióxido de cloro como reagente químico de alvura, a emissão ainda seria de 140.000 toneladas por ano (HILGEMBERG et al, 2000).

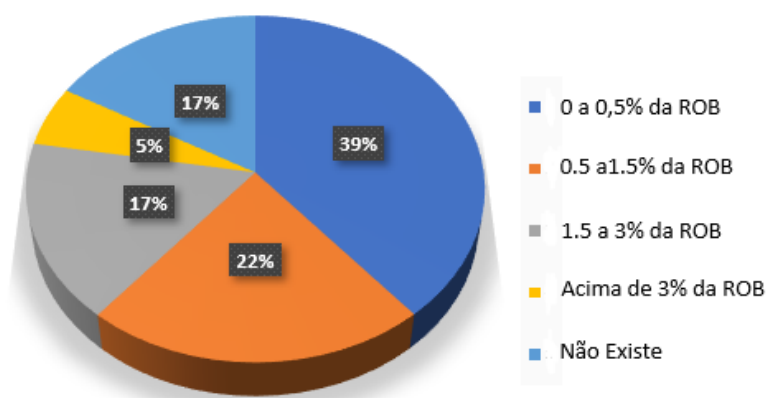
2.7. Indústria 4.0 e a Simulação de Processos no setor brasileiro de Polpa e Papel

Com a quarta revolução Industrial, o termo “Indústria Inteligente” sofre uma mudança de concepção. Um alto grau de automação não é mais suficiente para designá-lo, a interpretação adequada é a comunicação entre a produção e o produto de forma autônoma, na qual o operador torna-se responsável apenas de sua supervisão (COSTA; STEFANO, 2014)

De forma sistematizada, Hermann, Pentek e Otto (2016), definiram seis princípios para o amadurecimento das Indústrias após a quarta revolução: a capacidade produtiva em tempo real, a orientação a serviço, a modularidade, a descentralização, a interoperabilidade e a virtualização. Cada uma dessas soluções impactará na identificação de etapas limitantes, padronização e gestão de custos. O resultado da aplicação dessas premissas culmina numa gestão assertiva da produção, com o aumento da margem competitiva de empresa frente a seus concorrentes e na promoção da inovação de mercado. (COSTA, 2019)

A sintonia entre a Indústria 4.0 com o setor de polpa e papel é demonstrada através da pesquisa divulgada na revista O Papel (2019). Nessa pesquisa foram entrevistados especialistas de 18 empresas brasileiras, líderes em fornecimento de soluções em engenharia e automação. Os profissionais apresentaram o alto investimento de mercado para a atualização como demonstrado na Figura 14.

Figura 14 - Investimento em tecnologias da Indústria 4.0 nas empresas de Celulose e Papel.



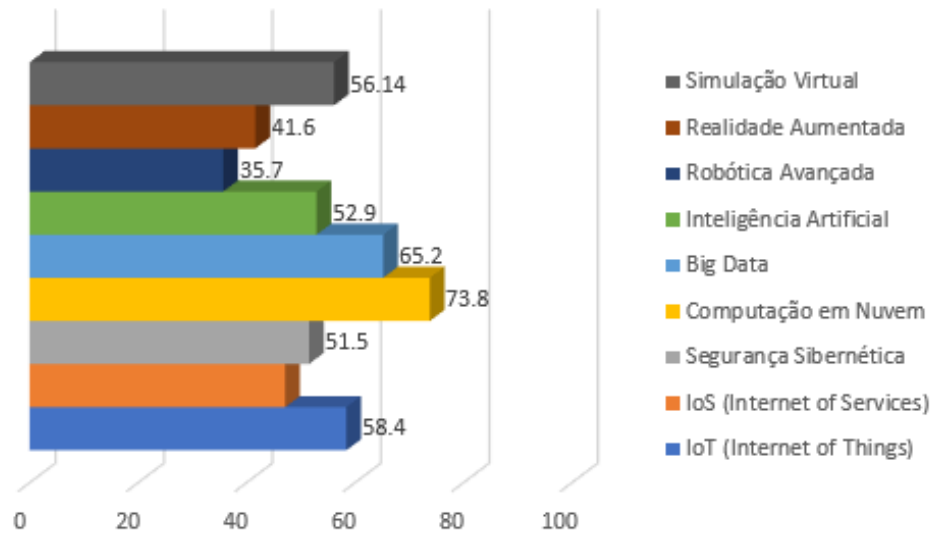
Fonte: adaptado de FRIAS et al, 2019.

Além disso, como também ressaltado no mesmo artigo de Martin (2017), um melhor aproveitamento do profissional especializado para manipulação das ferramentas provenientes da Indústria 4.0 é requerido. Assim como o cenário relatado pelo especialista brasileiro em produtos de automação para o setor de celulose e papel, Schuck : “As novas tecnologias irão automatizar o trabalho cognitivo e repetitivo de forma a focarmos os nossos esforços em atividades de análise e tomada de decisão.”

A pesquisa apresenta como parte da Transformação Digital diversos produtos como a mineração de dados através de sensores, inteligência artificial, treinamentos virtuais para operadores de fábrica, gêmeos digitais e a simulação de processos. Nela, ainda é destacado a

simulação virtual como uma das 5 tecnologias mais aplicadas no setor como demonstrado pela Figura 15.

Figura 15 - Tecnologias habilitadoras da Indústria 4.0 consideradas aplicáveis no setor de Polpa e Papel.



Fonte: adaptado de FRIAS et al, 2019.

Por fim, a aplicação da simulação é a síntese da Indústria 4.0 no mercado, sendo útil para o desenvolvimento e validação do projeto de engenharia, dimensionamento do maquinário, afinidade e legitimação das lógicas de controle, treinamento de operadores de fábricas até mesmo identificação de limitações produtivas e análise de produção após o *start-up* da planta e demais vantagens como descritas pela Tabela 2 (MILANEZ et al, 2016).

Tabela 2 - Aplicações da Simulação de Processos

Desafios do Processo	Aplicação da Simulação
Projeto de equipamentos	Explorar o dimensionamento/arranjo físico do equipamento.
	Estudar a interação de várias partes do processo.
Operação da Planta	Melhorar o entendimento do processo.
	Desenvolver, testar e qualificar procedimentos operacionais de partida, parada e testes.
	Analisar diferentes modos ou filosofias de operação.
	Prover recursos para treinamento de operadores nas mais diversas condições operacionais.
Sistemas de Controle de Processos	Selecionar ajustes de controladores, projetar lógicas de controle.
Otimização das Condições Operacionais	Melhorar a utilização dos recursos disponíveis.
	Maximizar rendimentos operacionais e minimizar custos.

Fonte: PINTO et al, 2015.

Frente à transformação digital e o alto investimento do mercado brasileiro de polpa e papel para sua atualização de serviços, a simulação de processos desponta como ferramenta vantajosa para esse setor. Além de todos os benefícios apresentados, a simulação à alta fidelidade também surge como aplicação útil na determinação de parâmetros por amostragem como refletido por esse presente trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

De forma a replicar as condições operacionais do branqueamento da polpa, serão utilizados, como base, descritivos de processos das diversas bibliografias básicas de engenharia química, os quais contém informações de referência para a construção do modelo de simulação. Em conformidade com a literatura, o software IDEAS e sua respectiva biblioteca de dados serão utilizados para garantir a verificação dos modelos termodinâmicos, como UNIFAC, UNIQUAC, ASOG e demais definidos ao longo da concepção do simulador e cálculos das informações de processo.

Após a construção do modelo, será utilizada a biblioteca do software voltada para o processamento de polpa e papel a qual contém um transmissor que lê a composição da corrente simulada. Nele, é possível selecionar se a corrente de interesse se encontra antes ou depois do processo de depuração, para levar em conta os palitos e cavacos remanescentes na composição e calcula o teor de alvura da polpa.

Feito isso, os compostos dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio serão aplicados separadamente no processo e em diferentes vazões de forma a avaliar o efeito da vazão no consumo de reagentes. Serão registrados os valores de Kappa mensurados e serão comparados com a literatura. Em sequência, o parâmetro será analisado de forma a concluir a eficiência de cada uma das substâncias utilizadas.

3.1. O software IDEAS

O software IDEAS é uma poderosa ferramenta que congrega um conjunto de equações matemáticas capazes de retratar processos físicos e químicos reais por meio de cálculos iterativos em meio de um simulador híbrido, que combina as técnicas modular sequencial e de solução simultânea de equações. Esse recurso é amplamente empregado para aprimorar o conhecimento de processos; construir, testar e avaliar procedimentos operacionais de *start-up* das plantas de vários setores industriais e investigar diferentes filosofias operacionais como neste presente trabalho (PARTHASARATHM et al, 2009).

O Simulador de propriedade Andritz possui um conjunto de bases de dados conhecidos como bibliotecas, cada uma com seu grupo de objetos específicos para a indústria a ser empregada sendo divididas por operações unitárias principais. Essa ferramenta calcula equações que configuram os balanços de momento, massa e energia de determinado volume de controle. E, quanto mais complexo for o processo, mais rigoroso é o modelo e uma maior

quantidade de detalhamentos é necessária para descrever com fidelidade o processo real (MILANEZ et al, 2016).

Sua base de materiais possui 485 componentes com seus respectivos parâmetros termodinâmicos e propriedades físico-químicas. É possível ainda adicionar novos componentes que não estejam presentes na biblioteca do software, desde que se possua dados confiáveis sobre eles, assim como configurar e avaliar as propriedades de mistura e excesso (ANDRITZ, 2023).

As correntes de processo podem ser configuradas como objetos *sources*, em que são definidas as condições de temperatura, pressão, vazão da composição da corrente simulada, e até mesmo a elevação a qual essa corrente está posicionada para cálculos de pressão e perda de carga ao longo das tubulações. Para a Indústria de celulose e papel, este objeto consegue simular com fidelidade a composição da corrente de polpa englobando seus compostos químicos da madeira e até mesmo os residuais de processos como os *shives* e nós da fibra (ANDRITZ, 2023).

O software IDEAS é ainda capaz de realizar simulações em estado estacionário ou dinâmico, ou seja, as propriedades do fluido sendo invariáveis ou variáveis ao longo do tempo, cabendo ao especialista em modelagem utilizar seu senso crítico ao analisar o processo em questão, sua complexidade e a aplicação a qual a simulação se destina. Para simulações em regime permanente, o software dispõe de objetos *macro*, que realizarão os cálculos conforme os dados de balanço de massa disponíveis. Já para a simulação em regime estacionário, o simulador dispõe de objetos dinâmicos como os *nodes*, que convertem dados de fluxo em dados de pressão (ANDRITZ, 2023).

Assim, para a simulação de uma corrente de processo, deve-se sempre dispor de um objeto source com a composição da corrente a ser simulada, que passará por equipamentos de processo como bombas, válvulas, e suas respectivas operações unitárias. Cálculos de perda de carga, tempo de residência, velocidade, temperatura, densidade e conversões de pressão em fluxo e vice-versa serão realizados. E por fim, a corrente terminará em um objeto *sink*, no qual uma pressão ou fluxo final de convergência será configurado (ANDRITZ, 2023).

Ao decorrer da simulação é possível ainda controlar propriedades importantes para a determinada área a ser modelada devido à blocos de controles e blocos lógicos. Os blocos de controle Proporcional Integral Derivativo (PID) permitem a seleção e ajuste dos parâmetros do algoritmo resolutivo. Para a sintonia desses blocos, é possível a seleção manual do *set point* para alcance dos valores ótimos de sintonia que, uma vez configurados, serão passíveis de serem alcançados no modo automático (ANDRITZ, 2023).

Uma outra grande funcionalidade do software IDEAS é a biblioteca de transmissores, objetos que permitem o monitoramento de processo ao longo da simulação da planta virtual.

Cada transmissor obtém a variável de interesse através de processos interativos da correlação empírica que descreve o parâmetro em questão. As variáveis comumente medidas são temperatura, pH, condutividade, densidade, viscosidade, vazão e pressão. Vale ressaltar que para a indústria de papel e celulose, a biblioteca de transmissores ainda possui medidores de conteúdo de álcali, propriedades do digestor e número de Kappa (ANDRITZ, 2023).

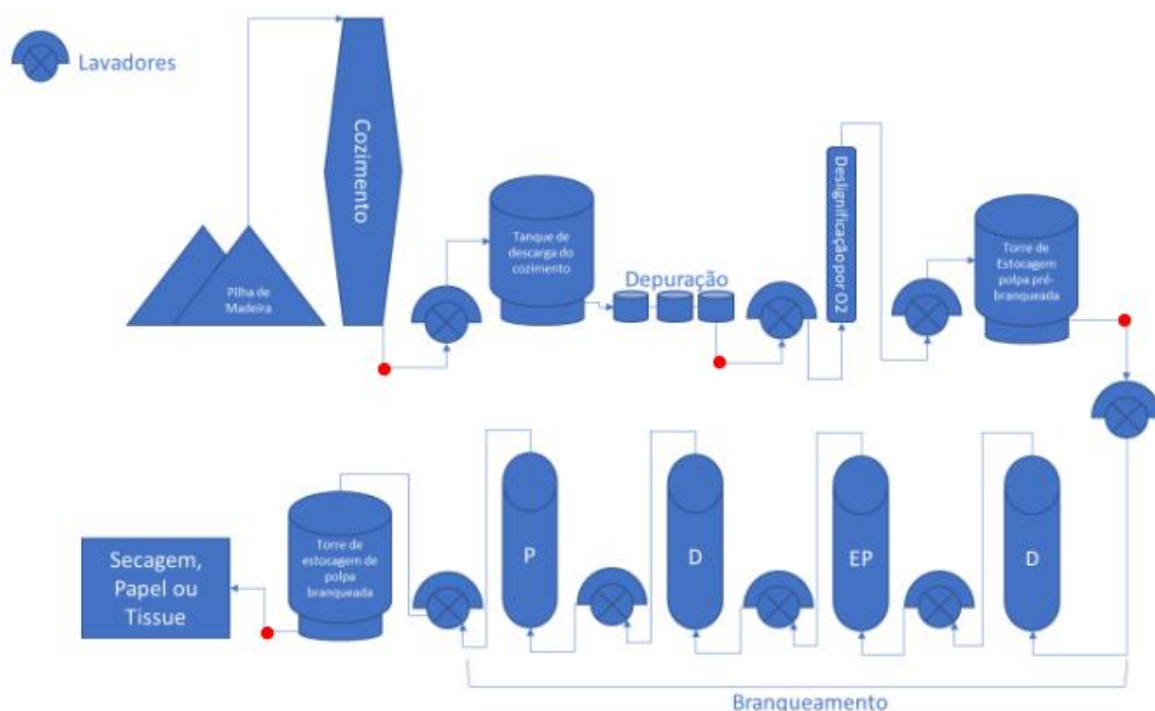
Como um dos principais parâmetros a ser avaliado nesse presente trabalho, o número de Kappa no software IDEAS é calculado através de seu transmissor. Nele é possível configurar se o valor mensurado será para uma corrente que passou ou não pelo processo de depuração de forma a levar em consideração na sua equação empírica o conteúdo de palitos remanescentes na polpa. Para uma pasta já depurada, a correlação utilizada é descrita pela equação 1 (ANDRITZ, 2023).

$$Kappa = \left(\frac{100}{0.147} \right) \frac{\%Lignina}{(\%Fibras + \%Lignina)} \quad (1)$$

3.2. Concepção dos parâmetros de simulação

Para a simulação dos parâmetros Kappa, foram configurados os objetos sources com a composição, pressão e temperatura das correntes principais do processo: a corrente de polpa que já passou pelos processos de cozimento, depuração e deslignificação com oxigênio e as correntes dos reagentes químicos de alvura. O fluxograma apresentado na Figura 21 contém as correntes principais da linha de fibras, seus processos e os pontos em vermelho representam as medições do parâmetro Kappa, cujos dados obtidos pelos software IDEAS serão controntados com os valores obtidos experimentalmente.

Figura 16 - Fluxograma da linha de fibras.



Fonte: (OLIVEIRA, 2022)

O modelo termodinâmico usado para fazer os cálculos das propriedades das correntes do processo foi ajustado para os componentes individualmente, avaliando contribuições de grupo na biblioteca do software IDEAS. A utilização desse modelo para predição das propriedades de processos da indústria e papel e celulose já foi previamente testada pelos desenvolvedores do simulador que garantem a aplicabilidade de forma fidedigna aos processos reais.

Foi inserido no objeto *source* que a corrente de polpa cozida, depurada e pré-branqueada é constituída em porcentagem mássica de 88% de água, 11% de fibras, 0.4% de lignina e os demais 0.6% são de dissolvidos orgânicos e químicos a base de enxofre remanescentes do cozimento. Já para as correntes dos alvejantes, o peróxido de hidrogênio é uma solução concentrada a 35% e o dióxido de cloro a 10%.

Após a deslignificação a polpa marrom é armazenada em uma torre e é bombeada a 7 bar para um alimentador de vapor de forma a ser pré-aquecida entre 90°C a 95°C. Uma solução de ácido sulfúrico concentrado a 98% é adicionada ao meio com uma vazão de 0,18 m³h⁻¹ para acidificação do meio e preparo para recebimento do reagente dióxido de cloro já para a simulação utilizando o peróxido de hidrogênio, há adição de soda cáustica de 1,8 m³/h para alcalinização do meio.

Com a adição do alvejante, a polpa ficará com pH alcalino e será bombeada a 9 bar para a torre de branqueamento de tempo de residência de 120 min, tempo médio de branqueamento prático industrial. Na torre, as reações de deslignificação acontecem e a polpa é resfriada a 85°C.

Em resumo, a simulação baseou-se nas condições do trabalho de Milanez e Colodette (2006), dessa forma, as condições iniciais para o dióxido de cloro e o peróxido de hidrogênio estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros iniciais da simulação

Parâmetro	Valor (Unidade)
Vazão de polpa	2500 m ³ /h
Temperatura da polpa	90 °C
Tempo de branqueamento	120 min
pH para o ClO ₂	5,5
pH para o H ₂ O ₂	8

Fonte: acervo pessoal

A variação de processo para avaliação do parâmetro Kappa será feita no estágio de dióxido de cloro, as vazões selecionadas para avaliação do parâmetro Kappa são 50 m³/h, 75 m³/h e 100 m³/h. Por sua vez, para a avaliação do peróxido de hidrogênio as vazões fornecidas serão de 2, 3 e 4 m³/h. Dessa forma, temos por base 9,7 kg de ClO₂ por tsa⁻¹ versus 4,5 kg de H₂O₂ por tsa⁻¹, baseando no trabalho de otimização de uma sequência de branqueamento por Milanez e Colodette (2006). Tal proposta foi aplicada posteriormente em escala industrial e obteve redução de 21,8% de consumo de ClO₂.

Após a torre de deslignificação, a polpa passará por uma lavagem para retirada dos resíduos não reagentes da polpa branqueada. Para lavagem, além da utilização de água branca recuperada de outras áreas da fábrica, há ainda a recirculação de filtrado. Ele pode ser utilizado para pré diluição antes da armazenagem ou antes da torre de deslignificação e para a própria lavadora.

O filtrado pode ser utilizado mesmo para desentupimento de linhas ao longo do processo, sendo uma das maiores vantagens da simulação dinâmica, a implementação de possíveis cenários de falha ao longo das condições normais de operação de uma fábrica.

Os transmissores de Kappa são posicionados antes da torre de branqueamento e antes da torre de armazenagem final da polpa. É através deles que o valor de Kappa será obtido para avaliação da eficiência de branqueamento em função de cada vazão de reagente químico de alvura utilizada.

Para certificação e validação das condições de processo, controladores PID serão utilizados para assegurar o fornecimento das vazões estabelecidas anteriormente mencionadas. Um leitor de vazão fará a medição e enviará sinal para o controlador que atuará por meio da abertura ou fechamento da válvula de alimentação do reagente químico de branqueamento.

Os stand-pipes terão controle de nível ajustados em 80% atuando na velocidade das bombas de alimentação das torres de branqueamento e estas, por sua vez, terão seu controle configurado em 70% e atuarão nas válvulas de alimentação da lavadora de polpa. Além disso, um controle de pressão será configurado para que a lavadora opere em pressões até 0.5 bar.

Por fim, a polpa branqueada seguirá para um último stand-pipe o qual receberá baixa dosagem de ácido sulfúrico concentrado para correção final de pH de forma a garantir estabilidade de alvura. A pasta será bombeada a 15 bar para tanques de armazenamento nos quais permanecerá em 80°C até seguirem para a secagem.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliando as diferentes vazões de processo

Utilizando como base a literatura de Foelkel (2013), o número de Kappa de um processo *Kraft* de polpação para a pasta deslignificada com 2 reatores é 11,5. E para a simulação no software IDEAS, este é o valor configurado de Kappa na alimentação de polpa na torre de branqueamento.

E, utilizando as diferentes vazões para cada um dos reagentes de alvura, foi possível obter os seguintes resultados:

Tabela 4 - Resultados obtidos para diferentes vazões de reagentes químicos de alvura.

Vazão de ClO_2 (m^3/h)	Valor de Kappa Final	Vazão de H_2O_2 (m^3/h)	Valor de Kappa final
50	3,21	2	3,23
75	3,17	3	3,04
100	3,01	4	2,72

Fonte: acervo pessoal

Ainda tomando como base o trabalho realizado por Milanez e Colodette (2006), utilizamos 4,5 kg de H_2O_2 por t sa^{-1} para a base de vazão visto que tal proposta foi aplicada posteriormente em escala industrial e obteve redução de 21,8% de consumo de ClO_2 . Dessa forma, ao compararmos o valor de Kappa final de seu experimento, cerca de 2,5 unidades, com os valores obtidos para o experimento em simulação, pode-se afirmar que os resultados obtidos foram satisfatórios para a obtenção de uma polpa branqueada. Logo, ambos reagentes de alvura empregados no experimento obtiveram resultados de Kappa condizentes em relação ao valor da literatura para um único estágio de branqueamento com as mesmas condições da polpa e variando-se apenas o pH requerido ao meio por cada alvejante.

Visto que na obtenção do número de Kappa de forma experimental, o permanganato de potássio pode interagir com os ácidos oxidados das xilanas, os ácidos hexenurônicos, fornecendo um valor inválido para o parâmetro, o valor obtido pelo simulador não leva em consideração a presença destes derivados.

A simulação do processo de branqueamento através do software IDEAS é ainda capaz ainda de confirmar a equiparação da eficácia de alvura do peróxido de hidrogênio como

oxidante da pasta celulósica, frente ao dióxido de cloro. Ressalta-se ainda que as mesmas condições de alimentação da polpa pós pré-deslignificação foram empregadas.

Atualmente o processo já acontece em pH alcalino de forma que o reagente de alvura atinja grupos de impedimento estérico mais altos, mas é sugerido uma pesquisa aprofundada quanto à temperatura dado que seu aumento é proporcional à cinética de reação entretanto em altas temperaturas há também a degradação dos carboidratos da cadeia celulósica (VENSON, 2008).

Uma proposta promissora que permite a potencialização de alvura do peróxido de hidrogênio é a erradicação dos íons metálicos do processo. Tais íons viabilizam reações que consomem o íon perhidroxila, ânion que reage com os compostos cromóforos da lignina (VENSON, 2008).

Como confirmado pela simulação da planta virtual, para uma vazão de $2500 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ de polpa, uma vazão de peróxido entre $4 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ fornecerá uma polpa branca com Kappa 2,72, valor satisfatório para uma polpa alva com menor perda possível de força e resistência em seu produto final. Além disso, quando comparado aos grandes valores de variação de vazão empregados para o dióxido de cloro, observa-se um melhor benefício em termos de número de Kappa para o peróxido de hidrogênio.

Quanto maior o número de Kappa, maior é a quantidade de lignina residual da pasta. Entretanto, vale lembrar que o valor remanescente deste parâmetro equivale não somente ao conteúdo de lignina mas aos ácidos hexenurônicos presentes. Tais ácidos, quando o dióxido de cloro é utilizado como reagente químico de alvura, podem continuar as reações de deslignificação ao longo do armazenamento da pasta, alterando a viscosidade do produto final.

Valores de Kappa baixos podem também implicar em perda de força da fibra devido a despolimerização, implicando em um produto final de baixa resistência. Em contraste, valores de Kappa maiores que 2.5 podem ser interpretados como a remanescência de substâncias cromóforas instáveis que podem ser capazes de interferir na estabilidade de alvura da pasta, por darem continuidade de reações paralelas mediante ao alvejante utilizado.

Outra vantagem do peróxido de hidrogênio, segundo o estudo de Silva (2000), o dióxido de cloro vem a ser mais oneroso que o peróxido de hidrogênio. E, além disso, esse agente de alvura TCF é de fácil adequação aos processos ECF que contemplam etapas de extração alcalina e indústrias nas quais a instalação da unidade de geração do dióxido de cloro é inviabilizada.

Não há reagente químico de alvura que, seja empregado de forma individual e que seja suficiente para atingir os parâmetros de alvura sem instalação de unidade adicional. Vale ressaltar novamente que para o dióxido de cloro há o custo de implemento da sua unidade de

geração dentro da própria planta e para o peróxido de hidrogênio há o custo de inserção do processo de deslignificação para aquelas indústrias que já não o utilizam. Cabe ao gestor priorizar o viés ambiental de forma que o processo fabril não seja emissor de organoclorados nos recursos hídricos.

4.2. Avaliação da eficiência do processo

O processo de pré-branqueamento utiliza como reagentes principais o oxigênio e a soda cáustica (NaOH). Essa soda cáustica, juntamente com o Na₂S constitui o licor branco oxidado que já advém do cozimento e pode ser recuperado para utilização na deslignificação. Em outras palavras, o pré-branqueamento se enquadra nas ações de minimização da carga de efluentes gerados, como prevê a Produção mais limpa (P+L).

Dessa forma, ao longo da implementação do processo de alvura de uma fábrica de celulose, cabe à gerência do projeto a tomada de decisão sob dois principais vieses, ambiental ou energético. Uma gestão inteligente conforme prevista pelo SGA, requer economia de consumo de reagentes químicos, um maior fechamento de ciclos com menor emprego de técnicas de remediação mas de reutilização e recuperação.

Sob o olhar energético, o emprego de mais reagentes químicos de branqueamento requer remediação com fechamento e recuperação destes reagentes químicos nos efluentes gerados de forma que esse material orgânico dissolvido juntamente com a lignina e as polioses sejam queimados e utilizados para geração de energia para as fábricas. Entretanto, a madeira é considerada um recurso renovável, a combustão de licor negro é atualmente considerada energia verde e nas fábricas modernas de celulose atualmente gera-se excedente em vapor e eletricidade.

Sob o olhar ambiental, que deve ser priorizado para a resolução da carga de POPs nos efluentes, deve-se priorizar um branqueamento com recirculação de filtrado utilizando um reagente químico TCF como o peróxido de hidrogênio. Esse alvejante é um eletrófilo seletivo que é capaz de atingir os parâmetros de alvura e até 89% de acordo com a ISO (MILANEZ, 2006).

Ressalta-se que após a pré-deslignificação e seus produtos orgânicos finais da quebra molecular são facilmente consumidos por bactérias anaeróbicas e aeróbicas ao longo do tratamento de efluentes. Atualmente, países como a Alemanha e Suécia possuem suas fábricas operando predominantemente com linhas de fibras com branqueamento TCF (SUESS, 2010).

Além disso, faz-se necessária uma maior rigidez por parte da fiscalização ambiental quanto à qualidade do efluente devolvido ao emissário. Mesmo que a planta possua um tratamento de poluentes envolvendo técnicas mais modernas como lodo ativado ou mesmo tratamento terciário, deve-se avaliar a relação DBO/DQO antes que a carga tóxica alcance essa etapa. Uma relação com valores entre 0,3 e 0,6 pode apontar a marcante presença dos organoclorados no processo (ALMEIDA, 2018).

O trabalho desenvolvido por Almeida (2018), acerca da recirculação de filtrado ácido do branqueamento com lavagem entre estágios e utilizando a pré-deslignificação com oxigênio, foi capaz de comprovar como a aplicação de fechamento de ciclos consegue contribuir com a carga poluente de uma fábrica de celulose visto que proporcionou uma retirada de mais de 90% do DBO e recuperação de cerca de 20% de desperdício da alcalinidade.

4.3. Avaliação da contribuição da Indústria 4.0

Fica evidente que as tecnologias advindas da indústria 4.0, como a simulação de processos, merecem maior investimento por parte do mercado de celulose e papel. A pesquisa de sintonia entre a Indústria 4.0 com o setor de polpa e papel demonstrada na revista O Papel (2019), apontou que 16,7% das empresas participantes não investem em produtos inteligentes. A utilização dos novos produtos tecnológicos para o setor é capaz de gerar economia do número de análises laboratoriais para medição de valores de Kappa.

Além disso, o presente trabalho confirma como o software IDEAS pode ser empregado para uma gestão inteligente de recursos. A transformação digital advinda da indústria 4.0 pode ser eficaz para atualização das metodologias de amostragem de forma que os profissionais especializados utilizem seu senso crítico e conhecimento na gestão de recursos e tomada de decisões.

Por fim, a simulação aqui empregada é capaz de auxiliar engenheiros e gestores na decisão de implementação de um processo de branqueamento com deslignificação. Sendo assim, os profissionais brasileiros do setor de papel e celulose utilizarão linhas TCF de alvura, abrindo vantagem competitiva da tecnologia brasileira frente a de países de primeiro mundo.

Outro produto similar à simulação de processos são os gêmeos digitais, a diferença entre as ferramentas está na sincronia de sua utilização. Enquanto uma simulação pode ser dinâmica ou estacionária e é empregada por demanda do usuário, o gêmeo digital é uma simulação necessariamente dinâmica e síncrona ao processo produtivo da planta. Dessa forma, essa moderna solução necessita de um maior nível de detalhamento das correntes e equipamentos

para a detecção de possíveis falhas de instrumentos ou acidentes e para a retirada de informações que podem ser úteis na otimização do sistema (CRUZ, 2022).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho utiliza o parâmetro Kappa para verificar o conteúdo residual de lignina após o processo de branqueamento da polpa celulósica. Suas análises visam a eficiência do peróxido de hidrogênio frente ao dióxido de cloro. A relevância deste estudo baseia-se no de alvejantes que ao final do processamento da pasta, não geram efluentes com compostos organoclorados, que são nocivos à fauna e flora do recurso hídrico ao qual é destinado.

Para o dióxido de cloro a vazão de $100 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ apresentou valor de Kappa de 3,01 e para o peróxido de hidrogênio a vazão de $4 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ um valor de 2,72. Como esperado, quanto maior o consumo de reagentes químicos, maior a remoção de lignina e conseqüentemente mais alva será a polpa e menor será o parâmetro Kappa.

Viso que um valor ótimo de Kappa sem que haja grande perda de resistência da pasta é 2,5 unidades. Sendo assim, ambos os reagentes químicos alvejantes apresentaram bons resultados, o peróxido de hidrogênio apresentou o resultado mais próximo do alvo.

Sob o olhar de eficiência do processo em relação aos ganhos ambientais, o peróxido de hidrogênio desponta como composto vantajoso em relação ao dióxido de cloro. A metodologia ECF não serve como solução para a grande carga de organoclorados despejada aos recursos hídricos e a estação de tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose brasileira não possui etapa voltada para a retirada desses compostos nocivos do cloro.

Faz-se necessária a implantação de SGA com a política de produção mais limpa de forma a atualizar processo de branqueamento das fábricas brasileiras para a metodologia TCF. Além disso, maior investimento em tecnologias da indústria 4.0 é requerido de forma a auxiliar engenheiros e gestores na tomada de decisões e melhor utilizar os recursos especializados disponíveis.

Para futuros estudos aprofundados acerca da sequência de branqueamento da polpação, sugere-se ainda variar as condições de temperatura e pH de forma a otimizar a aplicação do peróxido de hidrogênio. Outra válida proposta é o estudo mais aprofundado do processo utilizando outros reagentes químicos TCF menos empregados como o ácido peracético.

REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira de Celulose e Papel (ABTCP). Relatório Estatístico 2005/2006. 164 p;
- ALVES, S. C. EDUCAÇÃO AMBIENTAL E INTERDISCIPLINARIDADE. Recife: Even3 Publicações, 2021. DOI 10.29327/545942
- ALMEIDA, S.B.Z. Tratamento e recirculação de filtrado ácido do branqueamento para lavagem da polpa deslignificada com oxigênio. 13f. Monografia de Pós Graduação Curso – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.
- ANDRITZ. IDEAS simulation solutions. 2023. Disponível em: <https://www.andritz.com/products-en/metris/automation/simulation/ideas-simulation-solution>. Acesso em: 7 julho. 2023.
- AZEVEDO, M.A.B. Diferentes Processos de Branqueamento da Celulose e seus Efeitos nas Propriedades Físicas e Cristalinidade. 43f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.
- BATISTA, T. A indústria de papel e celulose no Brasil: produtividade, competitividade, meio ambiente e mercado consumidor. 51f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.
- CHERNICHARO, C. A. L. (coordenador). *Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios* Belo Horizonte: Projeto PROSAB; FINEP, 2001.
- COSTA, Melina; STEFANO, Fabiane. “A era das fábricas inteligentes está chegando”.2014. Disponível em: <https://exame.com/revista-xame/edicoes/1068/noticias/a-fabrica-do-futuro/>. Acesso em: 19 nov.2022.
- COSTA, Paulo Robson Melo. **Princípios e Cenários da Indústria 4.0: Uma Revisão de Literatura**. IX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, [S. l.], p. 1-12, 4 dez. 2019. Disponível em: https://aprepro.org.br/conbrepro/2019/anais/arquivos/10192019_121035_5dab32ab50f71.pdf. Acesso em: 21 nov. 2022.
- CRUZ, Richard Junior Maraschalchi da and Tonin, Luiz Antonio. Systematic review of the literature on Digital Twin: a discussion of contributions and a framework proposal. *Gestão & Produção* [online]. 2022, v. 29 [Accessed 6 July 2023], e9621. Available from: <<https://doi.org/10.1590/1806-9649-2022v29e9621>>. Epub 22 June 2022. ISSN 1806-9649. <https://doi.org/10.1590/1806-9649-2022v29e9621>.
- DAHLMAN, O.; Morck, R.; Larsson, P. T.; *Proceedings of the 1996 International Pulp Bleaching Conference*, Washington D.C., USA, 1996.
- DE MORAIS, S. A. L., do Nascimento, E.A., DE Melo, D. C. Análise da Madeira de Pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore*, 29 (3), 761-470, 2005.
- DEMUNER, W.P, Predição do impacto da madeira em fábrica *Kraft* de eucalipto. 15f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2011.
- DENCE, C.W.; REEVE, D. Pulp bleaching: Principles and Praticce. Tappi Press, Atlanta, 869 p. 1996.

EIRAS, K.M.M., Otimização do Estágio de Branqueamento de polpa *Kraft* de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura. 23f. Teste de Pós-graduação – Universidade Federal de Viçosa, 2002.

European Commission. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). reference Document on best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry. December 2001.

FAVARO, S.J.C., Estudos da polpação Kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalipstus urophylla*. Tese de Doutorado – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood, chemistry ultrastucture, reactions. New York: Walter de Gruyter, 1984. p.167-181.

FLORES, Araceli Verônica et al. Organoclorados: um problema de saúde pública. Ambiente & Sociedade [online]. 2004, v. 7, n. 2 [Acessado 27 Abril 2023], pp. 111-124. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1414-753X2004000200007>>. Epub 21 Set 2005. ISSN 1809-4422. <https://doi.org/10.1590/S1414-753X2004000200007>.

FOELKEL, C., Aspectos práticos e conceituais sobre a fabricação de celulose de mercado do tipo Kraft branqueada a partir de madeira de eucalipto. 2013. Disponível em: <https://www.eucalyptus.com.br/> [Acessado em 16 de maio de 2023]

FRIAS, R.F., Silva, F.V., Kakehasi, A.L., Indústria 4.0: A Transformação Digital nas Indústrias de Papel e Celulose no Brasil, O PAPEL vol80, num. 03, pp. 68-73, Março 2019.

Guia Técnico Ambiental da indústria de papel e Celulose – Série P+L. 2008. Disponível em: <https://www.fiesp.com.br/> [Acessado em 28 de abril de 2023]

HERMANN, M.; PENTEK, T.; OTTO, B. Design principles for industrie 4.0 scenarios. In: System Sciences (HICSS), 2016 49th Hawaii International Conference on. IEEE, 2016. p. 3928-3937.

HILGEMBERG, E.M., Bacha, C.J.C. As pressões ambientais e as alterações na demanda e oferta mundial de celulose. PESQUISA & DEBATE, SP, volume 11, número2 (18) p. 67-92, 2000.

ISO 302:2015. Pulpas –Determinação do Número de Kappa. Geneva:Organização Internacional de Padronização.

GELLERSTEDT, G.; ROBERT, D. Quantitative ¹³C NMR analysis of kraft lignins. Acta chemica Scandinavica. Series B. Organic chemistry and biochemistry, v. 41, n. 7, p. 541- 546, 1987.

GELLERSTEDT, J. Li, G.(1997). Hexeneuronic acid groups in pulp xylan. Carbohydrate Research 302, pp. 213-218.

KLOCK, U., MUÑIZ, G. I. B., HERNANDEZ, J. A., ANDRADE, A. S., 2005, Química da madeira, 3 ed, Curitiba, PR, Brasil.

KLUG-CONSERVATION, The kappa number, key figure from pulp testing. 2008. Disponível em: <http://www.klug-conservation.com/>. [Acessado em em 27 de abril de 2023].

LAPOLLI, Flávio Rubens et al. Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro. Engenharia Sanitaria e Ambiental [online]. 2005, v. 10, n. 3 [Acessado 27 Abril 2023], pp. 200-208. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522005000300004> . Epub 14 Out 2005. ISSN 1809-4457.

- LUIZ, A. Simulação do sistema de evaporação do licor negro da Klabin – KPMA. 112f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- MARTIN, C. Indústria do futuro sob o olhar dos fornecedores. Revista O Papel. São Paulo, n.12, p.68-72, dez. 2017
- MILANEZ, H.P., Alves, L., Torelli, C.P.A., Batista, E.M., Flauzino, A.L., Utilização do Operator Training Simulator (OTS) para Validação de Lógicas de Controle, 49th Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel, 25-27 Outubro, 2016, São Paulo, Brasil.
- MILANEZ, A.; Colodette, J.; Condições Otimizadas para o branqueamento de polpa *Kraft* de Eucalipto com sequência $D_{HT}(PO)D$. O PAPEL, abril, 2006.
- MOURA, J. N. C. V. **Melhoria Contínua num Processo de Produção de Papel - O caso da Renova, Fábrica de Papel do Almonda S.A.** Dissertação (Instituto Superior Técnico), Lisboa, 2015.
- OLIVEIRA, A.J.S., Kaucz, A.P., Ferreira, R.V., 51TH Congresso Internacinal de Celulose e Papel e X Congresso Ibero-Americano de Pesquisa em Celulose e Papel, 23-25 Outubro, 2018, São Paulo, Brasil.
- OLIVEIRA, E.M.P., Tratamento e controle anti-pitch em polpa de celulose branqueada *Kraft*. 19f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2022
- PARTHASARATHI, P., Szaruga, V., and Szatkowski, M., Benefits of Dynamic Process Simulation for Mineral Industry, 2009. Disponível em <http://www.andritz.com/aa-automation-benefits-dynamicprocesssimulation-mineral.pdf>.
- PINTO, P.H.Z., Milanez, H.P., Tupinambás, T.M., Utilização do Simulador de Processos IDEAS em Validação de Lógica de Controle e Treinamento Operacional, 19th Seminário de Automação e TI Industrial – ABM Week, 17-21 Agosto, 2015, Rio de Janeiro, Brasil.
- PINTO, M. S. Efeito da adição da antraquinona na pré-deslignificação com oxigênio no branqueamento e na qualidade da polpa kraft de eucalipto. 2010. 85f. Dissertação (Magister Scientiae) - Mestrado profissional em tecnologia de celulose e papel, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais
- PIOTTO, Zeila C. Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel – estudo de Caso Tese de Doutorado apresentada à escola Politécnica da universidade de São Paulo, 2003).
- RABELO, M. S. Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto. 2006. 277f. Tese (Doctor Scientiae) – Pós-graduação em ciência florestal. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.
- RUSCHEIL, M. S. Produção de celulose a partir do eucalipto. 2012. 167f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) - Curso de Engenharia Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau.
- TIMMER, T., Produção de ácido Sulfúrico a partir de gases odoríferos: Indústria de papel e Celulose. Química [online]. 2020. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/producao-de-acido-sulfurico-a-partir-de-gases-odoriferos/>. [Acessado em 06 de julho de 2023]
- SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. Ciência Rural [online]. 2001, v. 31, n. 5 [Acessado 9 Maio 2023], pp. 917-928. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782001000500031>. Epub 14 Jan 2004. ISSN 1678-4596.

SAMPAIO, J.A., Caracterização de fibras de celulose recobertas por plasma. 5f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, E. L. , Caracterização do Efeito Cumulativo das Etapas de Branqueamento TCF sobre a Composição Química e Estrutural de Polpas *kraft*. Dissertação de Pós-Graduação – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2000.

SIXTA, H. Handbook of Pulp. 1. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006. 1316p.

SOUZA, F.R.B., Síntese e Caracterização de hemiceluloses catiônicas a partir do reaproveitamento da palha de milho. 20f. Dissertação de Pós-Graduação – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Agosto 2012.

SUESS, H. U. (2010). Pulping Bleaching Today. Berlin: Walter de Gruyter

TAKIGUCHI, C. Diagnóstico ambiental em indústria de papel e celulose. 132f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Paraná, Londrina, 2020.

VENSON, I. **ESTUDOS EM DESLIGNIFICAÇÃO DE POLPAS *KRAFT* DE *Pinus spp.* COM OXIGÊNIO E PERÓXIDO.** 2008. 136f. Tese (Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

VENTORIM, Gustavo et al. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa *Kraft*. Química Nova [online]. 2009, v. 32, n. 2 [Acessado 27 Abril 2023], pp. 373-377. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200019>>. Epub 23 Abr 2009. ISSN 1678-7064.

VIANNA, V. **Modelagem e simulação do processo industrial de deslignificação com oxigênio e de branqueamento ecf de polpa celulósica.** 2009. 168f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.