



artigo técnico

efeito da adição de cloreto de sódio no estágio da dioxidação em seqüências de branqueamento de celulose kraft de eucalipto

CESLAVAS ZVINAKEVICIUS
JOSÉ ORLANDO M. DE ANDRADE
CELSO E. B. FOELKEL
Cenibra Pesquisa

APRESENTAÇÃO

Neste trabalho, os autores buscaram analisar o efeito da adição de NaCl no estágio da dioxidação. Para tanto várias seqüências de branqueamento de celulose kraft de eucalipto foram realizadas.

Ao final, concluiu-se que a adição de cloreto de sódio trazia algumas melhorias na qualidade da celulose, mas, devido ao grande consumo que acarretaria a utilização do NaCl na dioxidação, os autores desaconselham a adoção de tal prática.

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO DA LITERATURA

O dióxido de cloro, graças à sua capacidade de produzir celuloses de alta e estável alvura e com alta resistência, tem sido intensivamente usado no branqueamento de celuloses kraft. Ele é considerado como um agente branqueador bastante efetivo e seletivo à lignina, causando apenas ligeiros danos aos componentes celulósicos da madeira. Um dos inconvenientes do branqueamento com ClO_2 é que durante a dioxidação da celulose, parte do ClO_2 não é aproveitada, pois se converte em outros com-

postos clorados não eficientes como branqueadores. Existem muitas evidências de que parte do dióxido de cloro se converte em íon clorato ClO_3 e torna-se não disponível ao branqueamento nas condições dos estágios da dioxidação ou da cloração/dioxidação simultâneos. Quando o pH do estágio é relativamente alto, forma-se também íon ClO_2 (clorito) que é pouco efetivo para branqueamento nestes altos pHs. Somente com a queda do pH é que o clorito se decompõe a ClO_2 e tem maior poder de alveijamento.

Recentemente, RAPSON & ANDERSON, 1977, notaram que a

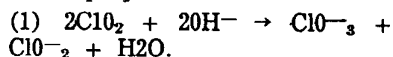
formação de íon clorato se dava preferencialmente a pHs próximos a 2,5 e diminuía com o aumento do pH. Paralelamente, com o aumento do pH, passava a ocorrer o aumento da formação de íons clorito inativos. Os autores concluíram que o pH onde máxima alvura era obtida estava na faixa 3,7 — 4,3, o que confirma as observações de FOELKEL et alii, 1977, que consideraram como pH ideal final do estágio a faixa 3-4. O pH de máxima alvura corresponde àquele onde é mínima a soma do cloro presente na forma de ClO_3^- e ClO_2^- .

Em 1974, MEDIR observou em

seu trabalho de tese de mestrado para a Universidade de Toronto — Canadá, a decomposição do dióxido de cloro por reação com água a pH 9. Esta autora notou que o íon cloreto Cl^- inibia a formação do íon clorato a partir do ClO_2 . Concluiu com isso que a adição de NaCl no estágio da dioxidação deveria aumentar a eficiência de branqueamento do estágio. Os resultados experimentais mostraram que a adição de sal tinha um efeito positivo mas limitado na elevação da alvura, quando se trabalhava com carga constante de ClO_2 no estágio.

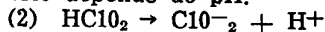
Considerou-se que o sal definitivamente diminuía a formação de clorato e aumentava a eficiência do ClO_2 . As razões para o pequeno ganho em alvura deveria estar no efeito paralelo do pH. O pH possui um efeito muito maior na perda de ClO_2 por transformação deste em ClO_3^- ou ClO_2^- na presença ou ausência de NaCl. Os dois efeitos, do sal e do pH, são independentes, mas atuam simultaneamente.

Foi observado por MEDIR que, menor o pH, maior é a fração do ClO_2 convertida a ClO_3^- durante o branqueamento. Essa descoberta surpreendeu a autora, pois a taxa de formação ClO_3^- e ClO_2^- deveria ser proporcional ao teor de íons OH^- , conforme a conhecida equação:



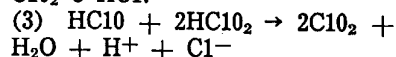
Em 1977, RAPSON & ANDERSON realizaram experimento semelhante a MEDIR, tentando alcançar uma aplicação para a máxima alvura ser obtida em pHs entre 3,7 e 4,3 e para o efeito do NaCl no melhor desempenho de ClO_2 no branqueamento. Concluíram os autores:

“A qualquer pH, o dióxido de cloro reage com a lignina da celulose e forma HC1O_2 , que imediatamente estabelece um equilíbrio com seus produtos de dissociação, o íon clorito e o íon hidrogênio. A posição deste equilíbrio depende do pH.

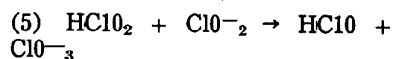
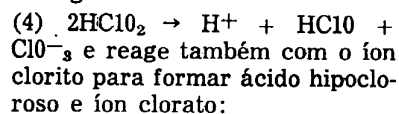


O íon clorito não reage com a lignina, mas o ácido cloroso é muito reativo. Ele oxida a lignina e é reduzido a ácido hipocloroso, que na ausência de íon Cl^-

reage com HC1O_2 para formar ClO_2 e HCl .



Simultaneamente o HC1O_2 reage consigo mesmo para formar clorato, ácido hipocloroso e íon hidrogênio:



O HC1O das reações (4) e (5) é então disponível para a reação (3) e o ClO_2 formado reage com a lignina. Assim estas diversas reações ocorrem em proporções diferentes, dependendo do pH.

A baixo pH, a concentração de HC1O_2 é maior, e a formação de clorato é acelerada. Quando o pH é aumentado, a formação de dióxido de cloro é aumentada em relação ao clorato, mas o equilíbrio da reação (2) diminui a concentração de HC1O_2 , desacelerando suas reações e acumulando clorito não reativo”.

Os mesmos autores no supra referido experimento realizaram uma série de experimentos adicionando 2 g/l de NaCl no estágio da dioxidação. A alvura foi aumentada de 2,4 pontos a pH 2,3 até 1,6 ponto a pH 6,3 e insignificadamente a pHs mais elevados.

A formação de clorato foi diminuída para cerca de 0,2% como cloro ativo na mesma faixa de pH e menos a pHs maiores.

Desde que o residual de clorito aumentou suavemente enquanto o clorato decresceu, concluiu-se que o cloreto diminuía a perda de clorito, diminuindo a formação de clorato, sendo que parte deste clorito colaborava no aumento da alvura da polpa, e parte permanecia residual. O cloreto não tem efeito na reação do dióxido de cloro com a lignina, mas diminui a transformação indesejável do ClO_2^- em ClO_3^- .

Estas observações, segundo RAPSON & ANDERSON, permitem interpretar uma série de descobertas empíricas usadas no branqueamento comercial de celuloses. Uma mistura de ClO_2 e Cl_2 dá maior alvura que a mesma quantidade equivalente de cloro ativo para o ClO_2 ou Cl_2

puros. Conforme o dióxido de cloro reage para formar ácido cloroso, o cloro presente forma ácido hipocloroso, que reage com o íon clorito, regenerando dióxido de cloro. O íon Cl^- resultante (vide reação 3) diminui a concentração de clorato, aumentando a eficiência da utilização do dióxido de cloro.

O fato de que as aplicações sequenciais de ClO_2 e Cl_2 dão melhores resultados que as misturas pode ser interpretado da seguinte forma: o maior pH resultante da aplicação do ClO_2 primeiro em uma polpa com alto teor de lignina promove a formação de clorito e inibe a formação de clorato. A aplicação subsequente do cloro forma mais ClO_2 pela reação do HC1O com ClO_2^- formado anteriormente.

A adição de ClO_2 e Cl_2 pode ser realizada no primeiro estágio do branqueamento ou em estágios finais, sempre com vantagens em relação ao uso de um deles isoladamente.

Concluíram os autores:

“Um pequeno, mas significativo aumento em alvura pode ser obtido pela adição deliberada de NaCl a qualquer estágio do branqueamento onde se tenha ClO_2 . Entretanto este benefício pode ser conseguido sem se adicionar sal ao licor de branqueamento. Quando o filtrado da cloração é reciclado para diluir a polpa e diminuir o consumo de água, ele naturalmente carrega mais que 2 g/l de equivalente NaCl. Em estágios finais pode-se conseguir o mesmo ganho substituindo-se parte de ClO_2 por Cl_2 , visto que esta prática diminui a formação de ClO_3^- pela presença de Cl^- , com consequente aumento em alvura. Aparentemente, se o dióxido de cloro for aplicado em dois estágios, primeiro a maior pH (talvez 5-7) e depois acidificando a pH 3 com HCl , isso dará ainda maior alvura para a mesma aplicação de ClO_2 . Alternativamente, o clorito pode ser ativado pela adição de Cl_2 subsequentemente à reação de ClO_2 com a polpa”.

2. OBJETIVO

O presente estudo visava analisar o efeito da adição de NaCl

no estágio da dioxidação, para diversas seqüências de branqueamento de celulose kraft de eucalipto.

3. MATERIAL

Os ensaios foram divididos em duas fases, usando-se materiais diferentes em ambos os casos.

1.^a Fase: realizou-se branqueamento completo CE₁HE₂D adicionando-se 2 g/l de NaCl no estágio D. A celulose não-branqueada utilizada possuía as seguintes características: número kappa = 19,3, viscosidade = 48,8 cps, alvura = 29,2°GE.

2.^a Fase: realizaram-se diferentes adições de NaCl em polpas industriais amostradas em fases da seqüência de branqueamento:

- a) CEH: viscosidade = 18,4 cps
b) CEH: viscosidade = 16,0 cps
c) CE₁HE₂: viscosidade = 9,5 cps

Após estes estágios, é que se aplicou o estágio D, com e sem NaCl.

4. METODOLOGIA E RESULTADOS

4.1. Primeira fase: branqueamento CE₁HE₂D completo

Nesta fase, partindo-se da celulose não-branqueada, aplicaram-se os cinco estágios da seqüência CE₁HE₂D. Em duas das repetições adicionaram-se 2 g de NaCl por litro de solução branqueante, no estágio de dioxidação. Em outras duas repetições não se utilizou NaCl nas dioxidações.

Considerando-se que a consistência na dioxidação era de 12%, significava a presença de 88 litros de solução por 12 kg a.s. de celulose. Isso significava 176 g de NaCl/12 kg de celulose ou ainda 1,47 kg de NaCl/100 kg de polpa a.s. A taxa de adição de NaCl deveria ser portanto de 1,47% no estágio de dioxidação para atender ao proposto por RAPSON & ANDERSON, 1977.

Nos quadros 1 a 4 estão relatados os resultados de cada um dos quatro branqueamentos completos.

No quadro 5 resumiram-se os resultados observados para alvuras e viscosidades das celulosas branqueadas.

Quadro 1: Branqueamento CE₁HE₂D sem NaCl na dioxidação. Primeira repetição.

ESTÁGIO	C	E ₁	H	E ₂	D	SO ₂
% Cl ₂ ativo aplicado	3,1	-	0,8	-	2,10	-
% Cl ₂ ativo consumido	97,2	-	75,8	-	77,5	-
% NaOH aplicado	-	1,94	-	0,5	-	-
% NaOH consumido	-	69,7	-	12,0	-	-
% Na ₂ SO ₃	-	-	-	-	-	0,5
Consistência, %	3,5	12	12	12	12	5
Tempo, min.	30	90	120	90	210	30
Temperatura, °C	amb.	60	40	60	70	amb.
pH final	2,7	11,9	11,5	11,8	2,8	-
Alvura, °GE	-	-	-	-	-	89,2
Viscosidade, cps	-	-	-	-	-	18,4

Quadro 2: Branqueamento CE₁HE₂D sem NaCl na dioxidação. Segunda repetição.

ESTÁGIO	C	E ₁	H	E ₂	D	SO ₂
% Cl ₂ ativo aplicado	3,1	-	0,8	-	2,10	-
% Cl ₂ ativo consumido	97,9	-	83,3	-	80,8	-
% NaOH aplicado	-	1,94	-	0,5	-	-
% NaOH consumido	-	69,7	-	20,0	-	-
% Na ₂ SO ₃	-	-	-	-	-	0,5
Consistência, %	3,5	12	12	12	12	5
Tempo, min.	30	90	120	90	210	30
Temperatura, °C	amb.	60	40	60	70	amb.
pH final	1,7	11,9	11,5	11,7	3,0	-
Alvura, °GE	-	-	-	-	-	88,9
Viscosidade, cps	-	-	-	-	-	20,4

Quadro 3: Branqueamento CE₁HE₂D com NaCl na dioxidação. Primeira repetição.

ESTÁGIO	C	E ₁	H	E ₂	D	SO ₂
% Cl ₂ ativo aplicado	3,1	-	0,8	-	2,10	-
% Cl ₂ ativo consumido	95,1	-	92,5	-	80,0	-
% NaOH aplicado	-	1,94	-	0,5	-	-
% NaOH consumido	-	69,7	-	27,0	-	-
% Na ₂ SO ₃	-	-	-	-	-	0,5
Consistência, %	3,5	12	12	12	12	5
Tempo, min.	30	90	120	90	210	30
Temperatura, °C	amb.	60	40	60	70	amb.
pH final	1,7	11,8	11,6	11,7	2,8	-
Alvura, °GE	-	-	-	-	-	88,9
Viscosidade, cps	-	-	-	-	-	22,3

Quadro 4: Branqueamento CE₁HE₂D com NaCl na dioxidação. Segunda repetição.

ESTÁGIO	C	E ₁	H	E ₂	D	SO ₂
% Cl ₂ ativo aplicado	3,1	-	0,8	-	2,10	-
% Cl ₂ ativo consumido	97,2	-	89,2	-	77,5	-
% NaOH aplicado	-	1,94	-	0,5	-	-
% NaOH consumido	-	69,7	-	15,3	-	-
% Na ₂ SO ₃	-	-	-	-	-	0,5
Consistência, %	3,5	12	12	12	12	5
Tempo, min.	30	90	120	90	210	30
Temperatura, °C	amb.	60	40	60	70	amb.
pH final	1,7	11,7	11,7	11,8	2,9	-
Alvura, °GE	-	-	-	-	-	89,0
Viscosidade, cps	-	-	-	-	-	23,8

Quadro 5: Alvuras e viscosidades das celuloses branqueadas por CE₁HE₂D com e sem NaCl na dioxidação.

Repetição \ Tratamento	Sem NaCl		Com NaCl	
	Alvura °GE	Viscosidade cps	Alvura °GE	Viscosidade cps
1	89,2	18,4	88,9	22,3
2	88,9	20,4	89,0	23,8
Média	89,0	19,4	89,0	23,0

4.2. Segunda fase: Ensaio com a celulose após CEH

Em uma celulose da linha industrial, coletada após o filtro do estágio da hipocloração e que houvera sofrido os estágios CEH, foram aplicados os tratamentos:

T₁ = dioxidação sem NaCl

T₂ = dioxidação com NaCl (1 g/l)

T₃ = dioxidação com NaCl (2 g/l)

T₄ = dioxidação com NaCl (3 g/l)

A viscosidade da celulose CEH era de 18,4 cps.

As condições para o estágio D foram as seguintes:

% Cl₂ ativo = 2,10%

Tempo, min. = 210

Consistência, % = 12

Temperatura, °C = 70

Para cada tratamento foram realizadas três repetições. Os resultados para as seqüências CEHD constam do quadro 6.

Quadro 6: Características das celuloses e resultados dos estágios de dioxidação com e sem NaCl. Polpa inicial CEH.

TRATAMENTO	REPETIÇÃO			MÉDIA
	1	2	3	
T₁ (sem NaCl)				
— Alvura, °GE	87,9	89,3	89,2	88,8
— Viscosidade, cps	18,4	20,5	17,9	18,9
— Consumo Cl ₂ , %	90,0	87,5	88,0	88,5
— pH final	2,5	2,4	3,4	2,8
T₂ (com 1g/l NaCl)				
— Alvura, °GE	88,6	89,2	89,0	88,9
— Viscosidade, cps	18,5	19,0	19,2	18,9
— Consumo Cl ₂ , %	92,5	88,8	88,9	90,0
— pH final	2,5	2,5	2,5	2,5
T₃ (com 2g/l NaCl)				
— Alvura, °GE	89,5	89,4	89,3	89,4
— Viscosidade, cps	17,4	18,2	19,6	18,4
— Consumo Cl ₂ , %	92,5	90,0	90,0	90,8
— pH final	2,4	2,7	2,8	2,6
T₄ (com 3g/l NaCl)				
— Alvura, °GE	89,9	89,8	89,8	89,8
— Viscosidade, cps	18,6	20,5	18,2	19,1
— Consumo Cl ₂ , %	92,5	91,3	90,2	91,3
— pH final	2,5	2,6	2,4	2,5

A seguir, aplicou-se lavagem com ácido sulfuroso (0,5% Na₂SO₃) sobre estas celuloses. As

características das mesmas após eficiente lavagem estão apresentadas no quadro 7.

**Quadro 7: Características das celuloses após seqüência CEHD/
SO₂ com ou sem adição de NaCl na dioxidação.**

TRATAMENTO	REPETIÇÃO			MÉDIA
	1	2	3	
T₁ (sem NaCl)				
— Alvura, °GE	88,7	89,0	89,7	89,1
— N.º cor posterior	1,30	1,52	1,74	1,52
— Viscosidade, cps	18,9	17,3	17,0	17,7
T₂ (com 1g/l NaCl)				
— Alvura, °GE	88,9	88,9	89,0	88,9
— N.º cor posterior	1,43	1,65	1,54	1,54
— Viscosidade, cps	16,3	17,6	17,1	17,0
T₃ (com 2g/l NaCl)				
— Alvura, °GE	89,6	89,5	89,0	89,4
— N.º cor posterior	1,66	1,66	1,57	1,63
— Viscosidade, cps	17,1	18,4	17,5	17,7
T₄ (com 3g/l NaCl)				
— Alvura, °GE	90,0	89,4	89,5	89,6
— N.º cor posterior	1,30	1,37	1,02	1,23
— Viscosidade, cps	17,4	18,3	18,0	17,9

**Quadro 8: Características das celuloses e resultados dos estágios de
dioxidação com e sem NaCl. Polpa inicial CEH.**

TRATAMENTO	REPETIÇÃO			MÉDIA
	1	2	3	
T₁ (sem NaCl)				
— Alvura, °GE	87,4	87,0	86,1	86,8
— Viscosidade, cps	15,9	16,0	15,7	15,9
— Consumo ClO ₂ , %	86,0	90,0	86,0	87,3
— pH final	2,0	1,8	2,0	1,9
T₂ (com 3g/l NaCl)				
— Alvura	88,4	86,4	86,1	87,0
— Viscosidade, cps	16,4	16,7	17,0	16,7
— Consumo ClO ₂ , %	86,0	86,0	87,0	86,3
— pH final	1,8	1,8	1,9	1,8

**Quadro 9: Características das celuloses após seqüência CEHD/SO₂
com e sem adição de NaCl na dioxidação.**

TRATAMENTO	REPETIÇÃO			MÉDIA
	1	2	3	
T₁ (sem NaCl)				
— Alvura, °GE	87,5	87,2	86,1	86,9
— N.º cor posterior	1,31	2,02	1,86	1,73
— Viscosidade, cps	17,2	17,0	16,2	16,8
T₂ (com 3 g/l NaCl)				
— Alvura, °GE	89,6	86,4	86,3	87,4
— N.º cor posterior	1,90	1,49	1,62	1,67
— Viscosidade, cps	15,6	17,9	17,0	16,8

Tendo em vista os resultados melhores encontrados para o tratamento T₁ (com 3 g/l de NaCl) decidiu-se amostrar nova celulose após os estágios CEH e aplicar-se novamente a dioxidação sem NaCl e com 3 g/l de NaCl. A celulose possuía viscosidade de 16 cps. Foram realizadas igualmente 3 repetições por tratamento:

T₁ = dioxidação sem NaCl

T₂ = dioxidação com 3 g/l de NaCl

As condições mantidas fixas no tratamento da celulose com ClO₂ foram:

% Cl₂ ativo = 2,63%

Tempo, min. = 210

Consistência, % = 12

Temperatura, °C = 70

Os resultados obtidos para o estágio da dioxidação constam do quadro 8.

Igualmente, as celuloses foram lavadas com 0,5% Na₂SO₃ base polpa a.s. As características das mesmas após a lavagem estão apresentadas no quadro 9.

5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados permitiu visualizar uma ligeira tendência de melhoria na qualidade da celulose pelo uso do NaCl na dioxidação. Ocorreram pequenas melhorias na viscosidade (entre 0,5 e 2,0 cps de aumento em média) e na alvura (entre 0,5 e 1,0°GE) da celulose quando se usava entre 2 e 3g/l de NaCl no ciclo de branqueamento do estágio com dióxido de cloro.

Frente ao grande consumo de

Quadro 10: Características das celuloses e resultados da dioxidação com e sem NaCl. Polpa inicial CE₁HE₂.

TRATAMENTO	REPETIÇÃO			MÉDIA
	1	2	3	
T₁ (sem NaCl)				
— Alvura, °GE	90,4	88,9	89,9	89,7
— Viscosidade, cps	9,4	9,8	9,0	9,4
— Consumo ClO ₂ , %	88,8	90,0	93,8	90,9
— pH final	1,9	2,5	2,3	2,2
T₂ (com 2g/l NaCl)				
— Alvura, °GE	90,1	90,0	90,4	90,2
— Viscosidade, cps	8,8	9,4	8,9	9,0
— Consumo ClO ₂ , %	89,5	93,8	93,8	92,4
— pH final	2,1	2,4	2,5	2,3

Estas celuloses, após o estágio D, foram lavadas com 0,5% Na₂SO₃ base polpa a.s. As caracte-

terísticas das mesmas após o tratamento com SO₂ estão mostradas no quadro 11.

Quadro 11: Características das celuloses após seqüência CE₁HE₂D/SO₂ com e sem adição de NaCl na dioxidação.

TRATAMENTO	REPETIÇÃO			MÉDIA
	1	2	3	
T₁ (sem NaCl)				
— Alvura, °GE	90,6	89,4	90,1	90,0
— N.º cor posterior	1,41	0,96	1,25	1,21
— Viscosidade, cps	9,0	8,8	8,3	8,7
T₂ (com 2g/l NaCl)				
— Alvura, °GE	90,3	90,3	90,6	90,4
— N.º cor posterior	1,36	0,94	1,23	1,18
— Viscosidade, cps	10,4	9,3	9,1	9,6

NaCl que se faria necessário caso se pensasse em adicioná-lo ao processo (aproximadamente 15 kg por tonelada de celulose), desaconselha-se a adoção da prática de se salgar a celulose na dioxidação. Considera-se que as únicas possibilidades deste esquema vir a se popularizar seriam na reciclagem de efluentes de estágios onde se tenha formação de cloreto como, por exemplo, do filtrado do estágio da cloração, ou no uso simultâneo ou seqüencial de dióxido de cloro e cloro em único estágio.


6. BIBLIOGRAFIA

FOELKEL, C. E. B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J. O. M.; SIQUEIRA, L. R. O. & KATO, J. — Ensaio em laboratório para se otimizar a seqüência CE₁HD₁E₂D₂ no branqueamento de celulose kraft de eucalipto. X Congresso Anual ABCP, 1977.

MEDIR, M. — Tese de mestrado. Universidade de Toronto, Canadá — 1974.

RAPSON, W. H. & ANDERSON, C. B. Improving the efficiency of chlorine dioxide bleaching. *Pulp & Paper, Canada*, Junho, 1977.

O PAPEL

 **abcp - associação técnica brasileira de celulose e papel**
Único órgão oficial de divulgação de noticiário da
De Utilidade Pública, pelo Decreto Nº 11091 de 12/1/78 OUTUBRO/1979

índice

MENSAGEM: Participação	pág. 3
TRABALHOS TÉCNICOS:	
O programa de pesquisa e desenvolvimento de processos de alto rendimento do CTCP-IPT	pág. 31
Efeito da adição de cloreto de sódio no estágio da dioxidação em seqüências de branqueamento de celulose kraft de eucalipto	pág. 41
Aplicação de válvulas de controle na fabricação de papel e celulose	pág. 59
NOTICIÁRIO ABCP:	
Notícias das várias divisões que compõem a Associação: Ensino, Normas e Especificações, Associativa e Biblioteca	pág. 67
NOTICIÁRIO NACIONAL:	
Treinamento para gráficos especializados; Madeira como recurso energético; etc.	pág. 84
NOTICIÁRIO ABRAP	pág. 91
NOTICIÁRIO INTERNACIONAL:	
Utilização do refugo da casca de madeira; Cooperação sueco-canadense; Expansão da polpa sintética; etc.	pág. 95
XII CONGRESSO ANUAL DA ABCP:	pág. 98

Este número contém 104 páginas