



ESTUDO DE ALGUMAS SEQÜÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO PARA CELULOSE KRAFT DE *EUCALYPTUS SALIGNA*

LUIZ ERNESTO GEORGE BARRICHELO
Esalq - USP
CELSO EDMUNDO BOCHETTI FOELKEL
Cenibra S.A.
JOSÉ OTÁVIO BRITO
Esalq - USP

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, com a sofisticação do mercado consumidor e com a competição na oferta de celulose, nossa indústria, que tradicionalmente produzia celulose branqueada com alvuras entre 78 a 83%, passou a ser pressionada no sentido de produção de celuloses mais alvas. Assim, passou a ocorrer a procura de seqüências de branqueamento que mostrassem economicidade e permitissem alcançar alvuras superiores a 85%. Praticamente todas as fábricas em nosso país usam seqüências para branquear celulose kraft em que os principais agentes oxidantes são o cloro, o hipoclorito e o dióxido de cloro. A soda cáustica é utilizada como um agente de purificação, removendo compostos coloridos que são solúveis em soluções alcalinas.

A experiência industrial, confirmada por ensaios de laboratório,

tem mostrado que a celulose kraft de eucalipto é facilmente branqueável. Com 6% de cloro ativo distribuído ao longo de seqüências em múltiplos estágios é possível se atingir alvuras próximas a 90%, partindo-se de celuloses com números de permanganato entre 13 a 15. Os resultados podem ser melhorados ainda mais quando ao final do branqueamento se processa a uma lavagem rápida com ácido sulfuroso, o que conduz a maior e mais estável alvura.

O presente estudo visou estudar diversas das seqüências mais clássicas de branqueamento para a celulose kraft de *Eucalyptus saligna*.

2. METODOLOGIA E RESULTADOS

2.1 Material

Para os ensaios de branqueamento produziu-se em laboratório celulose kraft de madeira de *Eucalyptus saligna* proveniente de povoamentos localizados em Mogi Guaçu S.P. e com 9 anos de idade.

A celulose kraft foi obtida através de uma carga de álcali ativo de 13% sobre madeira a.s., a uma temperatura de 165°C durante 30 minutos, sendo que o tempo de elevação da temperatura foi de 2 horas. A relação licor/madeira era de 4:1.

A celulose, matéria-prima para este experimento, mostrava as seguintes características: número de permanganato = 13,6; viscosidade CED = 55,6 cps; alvura = 32,5%; alvura após reversão = 32,0%.

2.2 Métodos e resultados

Inicialmente foram testadas doze seqüências de branqueamento, cada uma das quais com uma carga total de cloro ativo de 6%. Procurou-se variar a forma e a distribuição do cloro ativo, buscando-se analisar os reflexos na qualidade da celulose após cada estágio.

Os tratamentos estudados foram os relatados no quadro 1.

As adições de soda foram iguais a:

E ou E1 = 2% NaOH base celulose

E2 = 1% NaOH base celulose.

Adotaram-se as seguintes convenções na elaboração do quadro 1.

QUADRO 1: Sequências de branqueamento estudadas

| Tratamento | Sequência | Distribuição do cloro ativo (t base celulose) |
|-----------------|---|---|
| T ₁ | CEH | C = 3,6 % H = 2,4 % |
| T ₂ | C ₁₀ E ₁ | C ₁₀ = 3,337 % Cl ₂ 0,263 % ClO ₂ como Cl ₂ H = 2,4 % |
| T ₃ | CEH ₁ H ₂ | C = 3,6 % H ₁ = 1,2 % H ₂ = 1,2 % |
| T ₄ | CEHD | C = 3,6 % D = 2,4 % |
| T ₅ | C ₁₀ HD | C ₁₀ = 3,337 % Cl ₂ 0,263 % ClO ₂ como Cl ₂ D = 2,4 % |
| T ₆ | CEHD ₂ | C = 3,6 % H = 1,2 % D = 2,4 % |
| T ₇ | CEH ₁ E ₁ D ₂ | C = 3,6 % D ₁ = 1,2 % D ₂ = 1,2 % |
| T ₈ | CE ₁ E ₁ D ₁ D ₂ | C = 3,6 % D ₁ = 1,2 % D ₂ = 1,2 % |
| T ₉ | CE ₁ E ₁ H ₂ D ₂ | C = 3,6 % H = 1,2 % D = 1,2 % |
| T ₁₀ | C ₁₀ E ₁ H ₂ D ₂ | C ₁₀ = 3,337 % Cl ₂ 0,263 % ClO ₂ como Cl ₂ H = 1,2 % D = 1,2 % |
| T ₁₁ | CE ₁ E ₁ H ₁ D ₁ D ₂ | C = 3,6 % H = 0,6 % D ₁ = 0,9 % D ₂ = 0,9 % |
| T ₁₂ | C ₁₀ E ₁ H ₁ D ₁ D ₂ | C ₁₀ = 3,337 % Cl ₂ 0,263 % ClO ₂ como Cl ₂ H = 0,6 % D ₁ = 0,9 % D ₂ = 0,9 % |

C = cloração ácida

CD = cloração ácida com substituição de 0,263% do Cl₂ por ClO₂ como cloro ativo.

E = extração alcalina

H = hipocloração (hipoclorito de sódio)

D = dioxidação (dióxido de cloro)

Após cada estágio a celulose era analisada quanto a sua alvura, reversão de alvura, viscosidade e rendimento do estágio. A alvura era determinada em medidor de alvura e opacidade Regmed a 457 nm de comprimento de onda; a reversão era processada em estufa a 105°C ± 3°C durante 24 horas e a viscosidade era determinada na solução de celulose a 0,5% em etileno diâmina cúprica 0,5 M.

Foram mantidas constantes as condições relatadas no quadro 2.

No quadro 3 estão apresentados os resultados dos branqueamentos, estágio por estágio.

QUADRO 2: Condições adotadas nos estágios de branqueamento, exceto carga química.

| Estágios | Clorações | Extrações | Hipoclorações | Dioxidações |
|-----------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| Consistência, % | 3 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 25 | 60 | 50 | 60 |
| Tempo, horas | 1 | 2 | 2 | 2 |
| pH final | 2 | 11-12 | 9-10 | 3 |

Destas doze seqüências inicialmente estudadas foram selecionadas quatro, a saber: CEH1H2; CEHD; CED e CE1HD1E2D2. A primeira é a seqüência mais comum entre nós e a última é a seqüência mais clássica para se obter celuloses superbrancas. A seqüência CED produziu celulose branqueada de elevada viscosidade e a seqüência CEHD mostrou bom potencial para alta alvura, embora com viscosidade apenas sofrível.

Celulose kraft de E. saligna foi novamente branqueada conforme as quatro seqüências citadas, em quantidades suficientes para permitir avaliação de suas propriedades físico-mecânicas. As características finais destas celuloses confirmaram aquelas obtidas no primeiro ensaio (tratamentos T3, T4, T6 e T11).

A celulose não branqueada e as quatro celuloses branqueadas foram submetidas ao refino em moino tipo Jokro e suas curvas de refino foram obtidas conforme a seguinte metodologia: grau de refino = ABCP C 10; formação de folhas = gramatura de aproximadamente 60 g/m² em formador tipo Koethen Rapid de dois secadores; condicionamento das folhas para testes = umidade relativa de 65 ± 2% e temperatura de 20 ± 2°C; ensaios físico-mecânicos = TAPPI T 220.

Por interpolação gráfica foram obtidos os valores das seguintes propriedades das celuloses a 30 e 45°SR:

- tempo de refino: expresso em minutos

- resistência à tração: expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em km

- resistência ao rasgo: expressa pelo índice de rasgo

- resistência ao estouro: expressa pelo índice de estouro

- esticamento expresso em porcentagem

- peso específico aparente: expresso em gramas por centímetro cúbico.

Os resultados encontram-se nos quadros 4 e 5.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

A análise do quadro 3 permite visualizar uma ampla variação nas propriedades das celuloses ao final das doze seqüências de branqueamento. Isso mostra que tão importante quanto a carga total de cloro ativo é a forma de agente químico em que este cloro se apresenta e a sua distribuição ao longo da seqüência.

3.1 Discussão dos resultados para as seqüências isoladamente

3.1.1 CEH

Consiste na seqüência mais tradicional para o branqueamento em três estágios de celuloses sulfito e kraft. Conduz as celuloses ou com baixa alvura ou com baixa viscosidade, ou ambos simultaneamente.

No caso específico, para 6% de cloro distribuído em apenas dois estágios, houve intensa degradação de carboidratos e a viscosidade da celulose foi de apenas 5,6 cps. A alvura de 85% obtida pode ser considerada boa, porém foi obtida às custas de uma degradação concomitante. A reversão de alvura, que normalmente é influenciada pelo grau de degradação, mostrou-se a mais alta dos doze tratamentos.

QUADRO 4: Propriedades físico-mecânicas das celuloses a 30° SR

| Celulose Propriedade | Não branqueada | CEH ₁ H ₂ (7,5 cps) | CEHD (11,7 cps) | CE ₁ HD ₁ E ₂ D ₂ (18,7 cps) | CED (29,3 cps) |
|--------------------------|-------------------|--|--------------------|---|-------------------|
| | Tempo de refino | 34 | 22 | 27 | 31 |
| Auto-ruptura | 7,8 | 7,2 | 7,6 | 7,4 | 7,7 |
| Índice de rasgo | 158 | 87 | 116 | 130 | 142 |
| Índice de estouro | 62,1 | 54,7 | 58,9 | 55,2 | 60,1 |
| Esticamento | 2,2 | 3,4 | 3,6 | 3,9 | 3,7 |
| Peso específico aparente | 0,524 | 0,547 | 0,550 | 0,557 | 0,553 |

QUADRO 3: Resultados dos ensaios de branqueamento

| TREATAMENTO | ENSAIO | CLORADO | CLORADO (D) | EXTRACÇÃO | HIPOCLORADO | HIPOCLORADO | DIOXIDADO | DIOXIDADO | EXTRACÇÃO | DIOXIDADO | RENDIMENTO FINAL |
|--|----------------------|---------|-------------|-----------|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| T ₁ CEH | Rendimento | 96,48 | | 98,75 | 97,60 | | | | | | 93,00 |
| | Alvura | 43,5 | | 57,9 | 85,0 | | | | | | |
| | Alvura após reversão | 37,0 | | 53,7 | 75,8 | | | | | | |
| | % Reversão | 14,9 | | 7,3 | 10,82 | | | | | | |
| | Viscosidade | 21,3 | | 25,1 | 5,6 | | | | | | |
| T ₂ C ₁ EH | Rendimento | | 97,64 | 98,95 | 99,97 | | | | | | 96,55 |
| | Alvura | | 44,8 | 59,2 | 85,9 | | | | | | |
| | Alvura após reversão | | 35,7 | 55,7 | 78,0 | | | | | | |
| | % Reversão | | 20,3 | 5,9 | 9,2 | | | | | | |
| | Viscosidade | | 27,6 | 41,0 | 7,5 | | | | | | |
| T ₃ CEH ₁ H ₂ | Rendimento | 96,48 | | 98,75 | 97,60 | 99,99 | | | | | 92,98 |
| | Alvura | 43,5 | | 57,9 | 83,4 | 86,8 | | | | | |
| | Alvura após reversão | 37,0 | | 53,7 | 75,8 | 79,3 | | | | | |
| | % Reversão | 14,9 | | 7,3 | 9,1 | 8,6 | | | | | |
| | Viscosidade | 21,3 | | 25,1 | 10,7 | 7,5 | | | | | |
| T ₄ CED | Rendimento | 96,48 | | 98,75 | | | 97,81 | | | | 93,19 |
| | Alvura | 43,5 | | 57,9 | | | 83,1 | | | | |
| | Alvura após reversão | 37,0 | | 53,7 | | | 75,8 | | | | |
| | % Reversão | 14,9 | | 7,3 | | | 8,8 | | | | |
| | Viscosidade | 21,3 | | 25,1 | | | 29,3 | | | | |
| T ₅ C ₁ ED | Rendimento | | 97,64 | 98,95 | | | 97,95 | | | | 94,63 |
| | Alvura | | 44,8 | 59,2 | | | 83,1 | | | | |
| | Alvura após reversão | | 35,7 | 55,9 | | | 75,4 | | | | |
| | % Reversão | | 20,3 | 5,9 | | | 9,3 | | | | |
| | Viscosidade | | 27,6 | 41,0 | | | 31,3 | | | | |
| T ₆ CEHD | Rendimento | 96,48 | | 98,75 | 98,90 | | 98,78 | | | | 93,08 |
| | Alvura | 43,5 | | 57,9 | 83,1 | | 87,1 | | | | |
| | Alvura após reversão | 37,0 | | 53,7 | 76,6 | | 80,5 | | | | |
| | % Reversão | 14,9 | | 7,3 | 7,8 | | 7,6 | | | | |
| | Viscosidade | 21,3 | | 25,1 | 9,7 | | 11,7 | | | | |
| T ₇ CEH ₁ D ₂ | Rendimento | 96,48 | | 98,75 | | | 99,36 | 99,09 | | | 93,80 |
| | Alvura | 43,5 | | 57,9 | | | 80,5 | 83,6 | | | |
| | Alvura após reversão | 37,0 | | 53,7 | | | 73,6 | 79,1 | | | |
| | % Reversão | 14,9 | | 7,3 | | | 8,6 | 5,4 | | | |
| | Viscosidade | 21,3 | | 25,1 | | | 29,6 | 27,7 | | | |
| T ₈ CE ₁ D ₁ E ₂ D ₂ | Rendimento | 96,48 | | 98,75 | | | 99,72 | | 98,97 | 99,14 | 93,27 |
| | Alvura | 43,5 | | 57,9 | | | 79,4 | 77,1 | 84,4 | | |
| | Alvura após reversão | 37,0 | | 53,7 | | | 72,9 | 72,8 | 79,5 | | |
| | % Reversão | 14,9 | | 7,3 | | | 8,2 | 5,6 | 5,8 | | |
| | Viscosidade | 21,3 | | 25,1 | | | 29,6 | 27,3 | 25,2 | | |
| T ₉ CE ₁ HE ₂ D | Rendimento | 96,48 | | 98,75 | 99,41 | | | | 98,62 | 97,97 | 92,51 |
| | Alvura | 43,5 | | 57,9 | 81,8 | | | | 80,8 | 87,0 | |
| | Alvura após reversão | 37,0 | | 53,7 | 76,2 | | | | 77,3 | 81,6 | |
| | % Reversão | 14,9 | | 7,3 | 6,8 | | | | 4,3 | 6,2 | |
| | Viscosidade | 21,3 | | 25,1 | 12,1 | | | | 11,1 | 11,3 | |
| T ₁₀ C ₁ D ₁ HE ₂ D | Rendimento | | 97,64 | 98,95 | 99,19 | | | | 98,25 | 98,99 | 94,13 |
| | Alvura | | 44,8 | 59,2 | 82,5 | | | | 82,0 | 87,2 | |
| | Alvura após reversão | | 35,7 | 55,9 | 76,2 | | | | 77,8 | 82,5 | |
| | % Reversão | | 20,3 | 5,9 | 7,6 | | | | 5,1 | 6,5 | |
| | Viscosidade | | 27,6 | 41,0 | 13,1 | | | | 11,3 | 12,6 | |
| T ₁₁ CE ₁ HD ₁ E ₂ D ₂ | Rendimento | 96,48 | | 98,75 | 99,91 | | 99,99 | | 97,69 | 99,99 | 92,97 |
| | Alvura | 43,5 | | 57,9 | 79,4 | | 85,0 | | 83,3 | 87,5 | |
| | Alvura após reversão | 37,0 | | 53,7 | 73,5 | | 76,4 | | 79,1 | 81,7 | |
| | % Reversão | 14,9 | | 7,3 | 7,4 | | 10,1 | | 5,0 | 6,6 | |
| | Viscosidade | 21,3 | | 25,1 | 19,5 | | 21,1 | | 19,4 | 18,7 | |
| T ₁₂ C ₁ D ₁ HD ₁ E ₂ D ₂ | Rendimento | | 97,64 | 98,95 | 98,69 | | 99,83 | | 99,56 | 99,55 | 94,34 |
| | Alvura | | 44,8 | 59,2 | 80,3 | | 85,3 | | 83,9 | 88,5 | |
| | Alvura após reversão | | 35,7 | 55,9 | 75,3 | | 76,1 | | 80,0 | 82,9 | |
| | % Reversão | | 20,3 | 5,9 | 6,2 | | 10,8 | | 4,6 | 6,3 | |
| | Viscosidade | | 27,6 | 41,0 | 25,2 | | 25,2 | | 24,5 | 20,5 | |

QUADRO 5: Propriedades físico-mecânicas das celulosas a 45° SR

| Celulose Propriedade | NÃO | | | | |
|--------------------------|------------|--|--------------------|---|-------------------|
| | branqueada | CEH ₁ H ₂ (7,5 cps) | CEHD (11,7 cps) | CE ₁ HD ₁ E ₂ D ₂ (18,7 cps) | CED (29,3 cps) |
| Tempo de refino | 48 | 33 | 42 | 60 | 70 |
| Auto-ruptura | 8,1 | 8,0 | 8,5 | 8,2 | 8,4 |
| Índice de rasgo | 161 | 88 | 117 | 143 | 155 |
| Índice de estouro | 59,7 | 61,2 | 63,7 | 62,1 | 66,7 |
| Esticamento | 2,3 | 3,5 | 3,9 | 3,9 | 3,5 |
| Peso específico aparente | 0,543 | 0,580 | 0,572 | 0,580 | 0,566 |

3.1.2 CDEH

Nesta seqüência, praticamente a mesma que a anterior, fez-se a substituição de 0,263% de cloro na cloração por dióxido de cloro, como cloro ativo. Como resultado, houve um notável aumento no rendi-

mento final do branqueamento, o que praticamente justificaria a aceitação da prática. A par disso ocorreram também sensíveis melhorias na qualidade da celulose, como maior alvura final, menor reversão e maior viscosidade, em relação a seqüência simples CEH.

3.1.3 CEH1H2

Consiste em uma das seqüências mais usadas no momento no Brasil. É praticamente a seqüência CEH, onde o estágio do hipoclorito é dividido em dois, com uma lavagem intermediária. Isso permite melhor controle de qualidade, pois pode-se variar o último estágio em função dos resultados obtidos no terceiro.

Em comparação à seqüência CEH observou-se o mesmo rendimento final, porém a alvura foi 2% mais elevada, a reversão foi menor e a viscosidade maior.

Esta seqüência, por possuir apenas o cloro e o hipoclorito como agentes oxidantes de branqueamento, causa ainda bastante degradação às cadeias de celulose. Isso pode ser atestado pela baixa viscosidade de 7,5 cps.

3.1.4 CED

É uma seqüência simples, porém pouco utilizada, pois implica em se

usar dióxido de cloro, que é um produto caro, para se obter apenas razoáveis alvuras, correspondentes às de celuloses semi-branqueadas. Como vantagem da seqüência observou-se uma elevada viscosidade graças à seletividade do dióxido de cloro pelos componentes não celulósicos da polpa.

3.1.5 CDED

Novamente aqui se confirmou o efeito benéfico da substituição de uma pequena porcentagem de cloro por dióxido de cloro no estágio da cloração ácida. O efeito foi mais acentuado para rendimento final de branqueamento e viscosidade da celulose branqueada.

3.1.6 CEHD

Consiste numa modificação da seqüência convencional CEH1H2, onde o último estágio é substituído por dióxido de cloro para se obter melhor e mais estável alvura e maior viscosidade. Como resultado deste estudo, observou-se que o rendimento do branqueamento não era afetado quando H2 era substituído por D; a alvura também praticamente não se alterou, porém a viscosidade foi de 56% maior e a reversão de alvura 15% menor.

3.1.7 CED1D2

Nesta seqüência não ocorre hipoclorito em nenhum estágio como agente de branqueamento. A carga de 2,4% de cloro ativo para o dióxido de cloro é dividida em dois estágios D1 e D2, sem extração intermediária. Comparativamente à seqüência CED ganhou-se pouco em alvura final e rendimento, porém ganhou-se em permanência da alvura. A viscosidade foi ligeiramente inferior. Com relação à seqüência CEH1H2 observou-se menor, porém, mais estável alvura, e consideravelmente maior viscosidade.

3.1.8 CE1D1E2D2

É uma seqüência bastante utilizada para produção de celuloses superbrancas com alta viscosidade. É entretanto um pouco menos eficaz que a seqüência CE1HD1E2D2. No estudo em questão observou-se alvura razoável, porém bastante estável, e alta viscosidade.

3.1.9 CE1HE2D

Consiste na seqüência CEHD com uma extração intermediária aos estágios H e D. Como resultado desta extração adicional houve uma pequena perda no rendimento final do branqueamento. Alvura e viscosidade praticamente não se alteraram em relação à CEHD, mas a alvura se tornou mais estável.

3.1.10 CDE1HE2D2

É a seqüência anterior com a adição de dióxido de cloro no pri-

meiro estágio. Novamente aqui se observaram os efeitos favoráveis do dióxido de cloro no estágio da cloração, principalmente quanto aos acréscimos em rendimento e viscosidade.

3.1.11 CE1HD1E2D2

Esta seqüência foi uma das primeiras seqüências utilizadas para produção de celuloses superbrancas e até hoje representa a seqüência ideal para a maioria dos branqueamentos de celulose kraft, com relação à qualidade, instalações e custos de produção.

Alta e estável alvura, acompanhada de boa viscosidade, foi a principal característica do esquema.

3.1.12 CDE1HD1E2D2

Os principais ganhos obtidos com a adição de ClO2 no estágio da cloração foram no rendimento final do branqueamento, alvura e viscosidade.

3.2 Comparação entre as seqüências quanto a alvura e viscosidade

No quadro 6 procurou-se relacionar as seqüências em ordem crescente de alvura.

grupos II e III e decrescentes no I. No grupo I, que se caracterizou por menores alvuras e mais altas viscosidades, somente o cloro e o dióxido de cloro eram os agentes oxidantes de branqueamento. O grupo II possuía celuloses de alvuras intermediárias, porém as menores viscosidades. As seqüências deste grupo não possuíam dióxido de cloro, apenas cloro e hipoclorito como compostos fornecedores de cloro ativo. Finalmente, o grupo III caracterizou-se por apresentar as celuloses mais alvas e com viscosidades intermediárias àquelas dos grupos I e II. Dentro do grupo III notou-se que conforme se diminuía a proporção relativa do hipoclorito de sódio frente ao dióxido de cloro, a alvura e a viscosidade aumentavam. Isso permitiu concluir que para se obter celuloses superbrancas é importante a associação de um estágio precedente de hipoclorito com estágios de dióxido de cloro. Por outro lado, este estágio de hipoclorito deve ser suave, com pequena adição de cloro ativo, para se evitar perdas em viscosidade. Parece que a ação do hipoclorito seria a de abrir caminho para uma ação mais efetiva do dióxido de cloro. No caso de seqüências sem estágio H, é possível ganhar-se alvura adicionando-se 0,2 a 0,5 % de hipoclorito, como cloro

QUADRO 6: Resultados finais para alvura e viscosidade das celuloses branqueadas.

| Grupo | Sequencia | Alvura | Viscosidade |
|-------|---|--------|-------------|
| I | C _D ED | 83,1 | 31,3 |
| | CED | 83,1 | 29,3 |
| | CE ₁ D ₂ | 83,6 | 27,7 |
| | CE ₁ D ₁ E ₂ D ₂ | 84,4 | 25,2 |
| II | CEH | 85,0 | 5,6 |
| | C _D EH | 85,9 | 7,5 |
| | CEH ₁ H ₂ | 86,8 | 7,5 |
| III | CE ₁ HE ₂ D | 87,0 | 11,3 |
| | CEHD | 87,1 | 11,7 |
| | C _D E ₁ HE ₂ D | 87,2 | 12,6 |
| | CE ₁ HD ₁ E ₂ D ₂ | 87,5 | 18,7 |
| | C _D E ₁ HD ₁ E ₂ D ₂ | 88,5 | 20,5 |

Observe-se que foi possível se separar as seqüências em três grupos, quando elas foram ordenadas, quanto à alvura. Dentro de todos os grupos as alvuras foram crescentes e as viscosidades crescentes nos

clorito seria a de abrir caminho para uma ação mais efetiva do dióxido de cloro. No caso de seqüências sem estágio H, é possível ganhar-se alvura adicionando-se 0,2 a 0,5 % de hipoclorito, como cloro

ativo, no estágio da segunda extração alcalina, e, na ausência desta, mesmo na primeira extração alcalina. Nestas condições de alto pH o hipoclorito causa pouca degradação nos carboidratos e não afeta muito a viscosidade.

3.3 Efeito da substituição de pequena parcela do cloro por dióxido de cloro no estágio da cloração ácida

Esta prática, tentada comparativamente para as seqüências CEH vs CDEH; CED vs CDED; CE1HE2D2 vs CDE1HE2D2 e CE1HD1E2D2 vs CDE1HD1E2D2, mostrou os seguintes benefícios:

a) aumento médio de 2,25% no rendimento final do branqueamento, base celulose inicial. Isso significa que para cada 100 toneladas de celulose não-branqueada que iniciam no branqueamento, termina-se o mesmo com 2,25 toneladas a mais de celulose branqueada, com a adição de dióxido de cloro no primeiro estágio. Somente este ganho já seria suficiente para justificar a adoção da técnica. Entretanto existem outros ganhos importantes que reforçam a vantagem da prática.

b) maior e mais estável alvura;

c) maior viscosidade.

Esta prática não é recente. RAPSON & ANDERSON; 1958, verificaram que a introdução de quantidades mínimas de dióxido de cloro, como 0,05% base celulose, no estágio da cloração ácida, diminuía a degradação, melhorava a resistência e aumentava a alvura da celulose branqueada. HINRICHS, 1962, estudando o fenômeno, concluiu que este efeito benéfico ocorria quando o número de permanganato da celulose após os estágios CE estava entre 3,0 e 4,5. No caso do experimento em questão, com celulose de eucalipto, o número de

permanganato após CE foi de 3,0 dentro da faixa preconizada por HINRICHS.

A função exata do dióxido de cloro neste sistema é ainda duvidosa. RAPSON & ANDERSON, 1958, sugeriram que o C102 reagiria com a lignina e formaria clorito, que por sua vez reagiria com o cloro formando mais C102. A repetição deste ciclo decrescia a concentração de cloro que iria sendo substituído por C102, o qual é mais seletivo que o cloro pela lignina e menos degradativo aos carboidratos.

3.4 Comparações entre as propriedades físico-mecânicas das celuloses branqueadas pelas seqüências CEH1H2; CEHD; CE1HD1E2D2 e CED

A análise dos quadros 4 e 5 permitiu observar que ocorreram diferenças entre as qualidades das celuloses branqueadas pelas diversas seqüências. As principais diferenças ocorriam na resistência ao rasgo e no tempo de refino. Estas diferenças poderiam ser explicadas pelas viscosidades das celuloses. Assim, o índice de rasgo mostrou alta relação positiva com a viscosidade das celuloses. A seqüência CEH1H2 apresentou o mais baixo índice de rasgo, com um valor inclusive comprometedor à sua qualidade para comercialização. Por outro lado, a seqüência CED mostrou a mais alta resistência ao rasgo. O tempo de refino acompanhou o mesmo modelo de variação: mais alta a viscosidade, maior o tempo de refino para se atingir um grau Schopper Riegler pré-estabelecido.

A resistência à tração foi pouco afetada pelas alterações na viscosidade. Para a resistência ao estouro, observou-se um suave acréscimo

na mesma com o aumento da viscosidade das massas.

Na figura 1 procurou-se relacionar a resistência ao rasgo com a viscosidade das celuloses branqueadas.

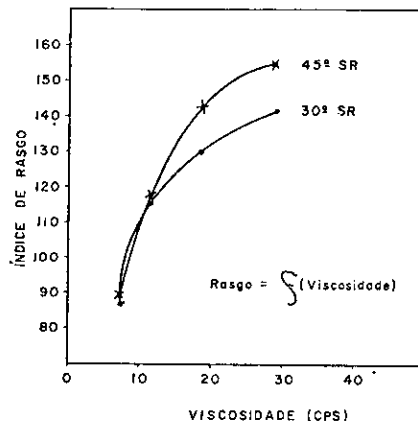


Figura 1: Índice de rasgo em função da viscosidade de celulose

Neste gráfico é possível verificar-se a possibilidade de se aumentar a resistência ao rasgo da celulose branqueada de eucalipto pela adoção de seqüências de branqueamento que conduzam a viscosidades mais elevadas. Observou-se também que os incrementos no índice de rasgo foram mais acentuados na faixa de aumento de viscosidade de 7,5 a 20, cps.

4. BIBLIOGRAFIA

HINRICHS, D.D. *Tappi* 45 (10): 765-770 (Outubro, 1962)

RAPSON, W.H. *The bleaching of pulp*. Tappi Monograph Series nº 27, 416 pp., 1963

RAPSON, W.H. & ANDERSON, C.B. *Tappi* 41 (9): 486-491 (Setembro, 1958)

RYDHOLM, S.A. *Pulping processes*. Interscience Publishers 1269 pp., 1965