



SEQÜÊNCIAS EXÓTICAS PARA BRANQUEAMENTO EM MÚLTIPLOS ESTÁGIOS DE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO

CESLAVAS ZVINAKEVICIUS
CELSO E.B. FOELKEL
JORGE KATO
MARIA JOSÉ DE O. FONSECA
Cenibra

1. INTRODUÇÃO

A produção mundial de celulose de eucalipto está gradualmente aumentando com a entrada em operação de novas fábricas de grande porte. Atualmente a fibra do eucalipto já conquistou muitos mercados papaleiros, como o europeu, o japonês e o brasileiro. Novos desenvolvimentos da indústria de celulose de eucalipto devem ocorrer, pois países como o Brasil, Portugal, Espanha, Marrocos, África do Sul, Rodésia, etc. estão expandindo suas plantações homogêneas de espécies do gênero *Eucalyptus*. Além disso, a difusão do eucalipto foi tal que mesmo países como os Estados Unidos, Nova Guiné, Indonésia, Coréia, etc. já estão promovendo estudos sobre sua adaptabilidade nas condições inerentes a cada destes países, para posterior utilização com fins papaleiros. Conforme frisaram muito bem WATSON & COHEN, 1969, o eucalipto deverá ser a matéria-prima fibrosa que dominará no futuro, dentro da indústria de celulose e papel.

A tecnologia de produção de celulose branqueada de eucalipto é jovem, atingindo, agora, aproximadamente 20 anos de operações, em ampla escala. Anteriormente já ocorria a produção de polpa de eucalipto, mas em escala mais reduzida.

A explosão de desenvolvimento da indústria de celulose do eucalipto começou há cerca de cinco a dez anos e está longe de terminar.

Dentro deste contexto de que é certa a ampliação das fronteiras da "eucapulp" pelo mundo, passou-se a estudar maneiras de otimizar esta tecnologia. Não se pode fugir da realidade que a tecnologia inicial da produção de celulose de eucalipto se baseou no que existia disponível para madeiras de fibras longas e para algumas madeiras de folhosas de características distintas da do eucalipto. Até hoje, muitas das heranças da tecnologia de fibra longa: ainda se mantêm vivas dentro da indústria de "eucapulp". Um exemplo disso é a alta adição de cloro ativo ainda aplicada no branqueamento da celulose, o que

pode ser reduzido sem danos à alvura e com melhoria na viscosidade, conforme relatou FOELKEL et alii, 1977.

Procurando otimizar as fases de produção e branqueamento de celulose kraft de eucalipto, o Departamento de Controle de Qualidade da Celulose Nipo-Brasileira S.A., iniciou um amplo programa que se encontra em pleno andamento. Numa primeira fase, estudou-se a fundo a branqueabilidade da celulose kraft do eucalipto, sendo que parte dos resultados obtidos estão relatados neste trabalho. Em fase seguinte se buscará a otimização do processo de cozimento, para no final se buscar a otimização integrada, pois nas fases individuais se colherão as ferramentas, para se montar um esquema definitivo de otimização.

O objetivo deste trabalho, que é o segundo da série de otimizações do branqueamento, visto que o primeiro foi apresentado no X Congresso Anual da ABCP, em 1977, foi o de estudar a branqueabilidade de uma polpa kraft de eucalipto,

aplicando-se sobre ela uma infinidade de seqüências de branqueamento, desde seqüências com um estágio, até seqüências com sete estágios. A combinação de diferentes agentes oxidantes como cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, juntamente com agentes de purificação como o H₂S₂O₃, agentes de extração alcalina como a soda cáustica e agentes protetores de carboidratos, como o ácido sulfâmico, permitiu se conhecer as melhores formas de atingir as alvuras almejadas, preservando a viscosidade da celulose.

Neste trabalho ainda não se realizaram ensaios com gases no branqueamento, como oxigênio, amônia, ar, dióxido de cloro e cloro gasoso. Este estudo faz parte de uma etapa seguinte que está sendo iniciada presentemente pela Cenibra.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Em geral a maioria das seqüências de branqueamento envolvem a combinação dos estágios:

C = cloração ácida, com Cl₂

E=extração alcalina, com NaOH

H = hipocloração, com NaClO₂ ou Ca (ClO)₂

D = dioxidação, com ClO₂

P = peroxidação, com H₂O₂

Por esta razão, decidiu-se apresentar, a seguir, alguns comentários sobre cada um destes estágios.

2.1 Cloração ácida

É muito comum em todo o mundo a utilização de cloro no primeiro estágio do branqueamento, isso porque o cloro é um reagente barato e possui alta ação de ataque e seletividade pela lignina. O principal objetivo da cloração é transformar a maior parte da lignina e extrativos em formas solúveis, as quais são removidas na lavagem com água, ou no estágio seguinte, que normalmente é uma extração alcalina a quente.

DAHM, 1959, ressaltou que em geral a degradação na cloração ácida corresponde apenas a uma redução de viscosidade, sem haver perda de resistência.

Tem-se discutido muito, nos dias de hoje, a substituição do cloro no estágio da cloração, parcial ou totalmente, por dióxido de cloro. É bem possível que tal fato venha a ocorrer nas indústrias em futuro próximo, pois o ClO₂ é menos perigoso de ser trabalhado, seu custo relativo está diminuindo cada vez mais e a qualidade da polpa final é melhorada. Sabendo-se das vantagens do uso do ClO₂ e da viabilidade de recuperação dos reagentes químicos de branqueamento, e que o ClO₂ vem a facilitar esta recupe-

ração, torna-se fácil notar que esta modificação é bastante potencial.

Na realidade, o dióxido de cloro foi introduzido no branqueamento com a finalidade de substituir parcialmente o cloro e há enormes possibilidades de se associar seqüências com oxigênio e dióxido de cloro.

Em celulose kraft, o ClO₂ pode substituir o cloro na etapa da cloração, com inúmeras vantagens (RAPSON & ANDERSON, 1966, e STONIS, 1978). A combinação dióxido de cloro e cloro resulta na melhoria da alvura final, bem como na menor degradação da celulose. As misturas que melhor atendem a este propósito são relativamente divergentes e variam com o tipo de matéria-prima empregada. RAPSON & ANDERSON, 1966, mencionam que, para *Pinus*, a melhor mistura se faz com 75% de ClO₂ e 25% de Cl₂. STONIS, 1978, recomenda que a melhor proporção se faz com 50% de cada reagente. BARRICHELO, FOELKEL & BRITO, 1977, mostraram enormes vantagens em se substituir na cloração 0,263% de Cl₂ por 0,1% de ClO₂.

FOELKEL et alii, 1977, verificou em ensaios de laboratório, que a maior parte do cloro adicionado à polpa era consumida em menos de cinco minutos na cloração. Concluiu-se que o tempo de retenção neste estágio podia ser grandemente diminuído, podendo-se até retirar a torre de retenção para o mesmo. Os autores sugerem uma cloração curta recomendando para isto a fórmula:

$$\% \text{ Cl}_2 = 0,969 + 0,102 (\text{N}^\circ \text{ kappa}).$$

2.2 Extração alcalina

Esta etapa tem por finalidade remover cloro-ligno compostos insolúveis em água e formados na etapa precedente. Como segunda função ela colaboraria na remoção de extrativos e de carboidratos de cadeia curta. Normalmente adiciona-se 20 a 30 kg de NaOH por tonelada de polpa e se mantém a temperatura de 60°C por 60 a 120 minutos. Deve-se ter cuidado com a extração alcalina para se evitar uma degradação alcalina, por excesso de álcali ou por facilitar uma reprecipitação de lignina, por falta de álcali. O pH final do estágio deve estar na faixa de 10,8 a 11,2.

Quando na etapa da cloração se substitui parte do cloro por ClO₂, o consumo de NaOH é diminuído na etapa de extração alcalina (STONIS, 1978 e RAPSON & ANDERSON, 1966).

O tempo de retenção neste estágio é afetado pela temperatura. Elevando-se a temperatura para

70°C pode-se realizar o estágio em 15 a 30 minutos (RYDHOLM, 1965).

2.3 Hipocloração

O hipoclorito é um forte oxidante que normalmente é aplicado sobre a polpa já clorada após o estágio de extração alcalina. Pode facilmente oxidar e degradar a celulose se não forem tomadas as devidas precauções para evitar isso. De acordo com RYDHOLM, 1965, a ação oxidante do hipo cessa quando se atinge pH acima de 11. O autor sugere que o branqueamento com hipoclorito deva ser realizado a um pH entre 8,5 e 10,5. O branqueamento deve ser iniciado a um pH de 10,0 a 10,5 e terminar com 8,5 a 9 (STONIS, 1978). O pH nunca deve ser inferior a 8, devendo estar entre 9 e 11 (FOELKEL & BARRICHELO, 1975).

A utilização do estágio de hipoclorito é muito discutida atualmente, havendo uma forte tendência para sua eliminação. Entretanto, alguns autores ainda defendem o seu uso, mencionando que o hipoclorito afeta a superfície das fibras, deixando-as em um estado mais reativo, favorecendo as etapas de oxidação seguintes. FOELKEL et alii, 1977, consideram o hipoclorito como uma espécie de "abre caminhos" para uma mais efetiva ação do dióxido de cloro.

Aumentando-se a temperatura neste estágio, deve-se, em contrapartida, diminuir a consistência, pois a reação se eleva com a temperatura pelo aumento da concentração. É normal se utilizar 10 a 12% de consistência para 34-45°C de temperatura.

O tempo de branqueamento com o hipoclorito dependerá do pH, temperatura e concentração em cloro ativo. Em estágios iniciais recomenda-se 1 a 2 horas de tratamento, enquanto em estágios finais 3 a 4 horas em altas consistências e de 5 a 8 horas em baixas consistências.

2.4 Dioxidação

É de vital importância a seletividade do reagente em estágios de branqueamento da celulose, isto porque otimiza as alvuras obtidas, aliando-se a uma mínima degradação dos carboidratos. O reagente deve assegurar um mínimo de reversão de cor ou envelhecimento com os anos. A adoção quase total do ClO₂ se deu porque este reagente mais se aproxima destas condições desejáveis. O único problema é o alto custo do ClO₂.

O ClO₂ reage rapidamente com a lignina, mesmo em temperaturas baixas. Entretanto, pode-se accele-

rar a reação, trabalhando-se a altas temperaturas, diminuindo assim a quantidade de ClO₂ a adicionar. Uma condição importante neste estágio é sempre se manter um residual de ClO₂, sem o qual a alvura perde alguns pontos por envelhecimento ácido no interior das torres. Em mesmas condições de branqueamento, a consistência não afeta o estágio, podendo-se utilizar de 4-15% sem maiores alterações.

As maiores alvuras são encontradas em longa faixa de pH: de 2 a 7-8. Entretanto não se deve ter pH's menores que 3, por haver problemas de hidrólise e pH's maiores que 6, por causa do aumento na reversão da alvura. Tem-se recentemente provado que o pH não deve ser acima de 5 ao final do estágio, e que os valores ótimos são encontrados a 3,5-4,2.

Em um estudo das reações que ocorrem entre a lignina e o ClO₂, RAPSON & ANDERSON, demonstraram que a lignina fica solúvel em água por degradação oxidativa da macromolécula, após ser tratada por ClO₂. Também notaram que o ClO₂ não reage significativamente com ácidos alifáticos saturados, amidas, etc, não sendo também reativo com aldeídos e cetonas. Entretanto, o clorito formado durante a reação com água ou celulose oxida aldeídos para grupos carboxílicos em pH menor que 4,5. Portanto, os carboidratos não são degradados pelo ClO₂ pela estabilização do radical redutor. Enquanto os hidrocarbonetos aromáticos e carboidratos não são atacados pelo ClO₂, este composto é particularmente efetivo em quebrar e oxidar o anel benzênico dos fenóis, éter fenólicos dicarboxílicos solúveis como ácidos oxálicos, maléico e fumárico (RAPSON & ANDERSON, 1966).

2.5 Peroxidação

O peróxido de hidrogênio também permite se alcançar celuloses superbrancas pelo seu uso no branqueamento. Contudo, o seu alto preço e a necessidade de se ter equipamentos especiais para seu uso e manuseio limitam sua utilização.

O peróxido é um ótimo estabilizador de alvura, por este motivo muitas indústrias o utilizam apenas com esta finalidade, além de se conseguir ligeira melhoria na alvura.

A presença de íons metálicos na polpa ou no licor de branqueamento faz com que este produto passe a degradar a celulose, pois estes íons catalisam reações de despolimerização da celulose pelo peróxido. Certos aditivos como complexos e sais de magnésio e

EDTA inibem as reações de despolimerização por se aglutinarem com os íons pesados, protegendo desta forma os carboidratos.

O pH neste estágio necessita estar entre 9,5 e 11,5 pois em pH acima de 12, o peróxido não se hidrolisa a íon peridroxila (HALPERN, 1975). Este pH ideal normalmente é conseguido utilizando-se tampões, podendo estes serem silicato de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, etc.

A hidrólise do H₂O₂ é dada pela equação:



A utilização do silicato de sódio tem como efeito lateral o inchamento da celulose, além de ser mais efetivo que os outros tampões, conduzindo a uma melhor ação do peróxido (LINCOLN & MEYERS, 1972).

De acordo com DELATTRE & PAPAGEORGES, s/d., pode-se introduzir o peróxido com muitas vantagens em seqüências de branqueamento, sobretudo em lugar das extrações alcalinas. A seqüência proposta pelos autores era CPDPD, onde obtinham alvuras superiores à seqüência CEDED, respectivamente de 93,7 e 90,5%. A estabilização da alvura era maior também para as celuloses branqueadas com seqüências contendo peróxidos.

2.6 Purificação por lavagem com ácido sulfuroso

Geralmente após o estágio de dioxidação deve-se destruir o residual do reagente. Normalmente utiliza-se NaOH; contudo o SO₂ tem mostrado ação muito melhor, conduzindo a ganhos de 0,5 a 2 pontos na alvura. Isso porque, além de neutralizar o ClO₂, o H₂SO₃ solubiliza compostos de Fe, Cu, Mn, que porventura estejam presentes na polpa contribuindo para diminuir a alvura.

Em fábricas que utilizam o ClO₂ como último estágio do branqueamento, o uso de solução de SO₂ na lavagem final é excepcionalmente benéfico. Na reação do ClO₂ com o SO₂ formam-se HCl e H₂SO₄ que lavam os íons metálicos. Em locais onde a água é rica em íons metálicos, o uso de lavagem com SO₂ é imprescindível.

2.7 Seqüências em múltiplos estágios para celulose kraft de eucalipto

O arranjo dos estágios discutidos anteriormente, ou de outros não citados, em seqüências, permite tirar o máximo proveito no branqueamento, conseguindo-se purificar a polpa dos compostos cromóforos, sem degradar, sobremaneira, as cadeias celulósicas.

Recentemente, BARRI-

CHELO, FOELKEL & BRITO, 1977, apresentaram os resultados de algumas seqüências de branqueamento para celulose kraft de *Eucalyptus saligna*. Foram estudadas doze seqüências, desde seqüências com três até seis estágios. Os autores discutiram as vantagens de cada seqüência individualmente e as modificações da qualidade da celulose conforme a combinação dos reagentes químicos de branqueamento.

3. MATERIAL

Todas as seqüências de branqueamento analisadas neste estudo foram aplicadas sobre celulose kraft não-branqueada de eucalipto com as seguintes características: alvura 30,4^o GE; número kappa = 16,2; número de permanganato = 11,3; viscosidade = 45,0 cps.

4. METODOLOGIA

4.1 Dosagens

A carga total de cloro ativo foi estipulada com base na seguinte equação:

$$\% \text{ Cl}_2 \text{ ativo total} = 0,319 \times (\text{N}^\circ \text{ kappa});$$

Esta carga foi fracionada ao longo dos estágios da seguinte forma:

a) seqüências com 1 estágio com cloro ativo:

o total de cloro ativo era aplicado de uma única vez;

b) seqüências com 2 estágios com cloro ativo:

no primeiro estágio onde se aplicava cloro ativo, em quaisquer de suas formas (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), dosava-se a seguinte carga de cloro:

$$\% \text{ Cl}_2 \text{ ativo} = 1,02 + 0,108 (\text{N}^\circ \text{ Kappa}).$$

No estágio seguinte, onde se devia dosar cloro, este era calculado como a diferença entre o cloro total a ser aplicado e o cloro ativo aplicado no estágio anterior;

c) seqüências com três estágios com cloro ativo:

nestas condições dosava-se o cloro ativo em cada um destes estágios da seguinte forma:

$$1^\circ \text{ estágio: } 1,02 + 0,108 (\text{N}^\circ \text{ Kappa}).$$

$$2^\circ \text{ estágio: } 0,75 \text{ (cloro total - cloro aplicado no primeiro estágio)}$$

$$3^\circ \text{ estágio: } 0,25 \text{ (cloro total - cloro aplicado no primeiro estágio)}$$

d) seqüências com quatro estágios com cloro ativo:

as dosagens de cloro ativo se faziam da seguinte forma:

$$1^\circ \text{ estágio: } 1,02 + 0,108 (\text{N}^\circ \text{ kappa})$$

$$2^\circ \text{ estágio: } 0,225 (\text{N}^\circ \text{ kappa após estágio precedente})$$

3º estágio: 0,75 (cloro total - E cloro nos dois estágios anteriores)

4º estágio: 0,25 (cloro total - E cloro nos dois primeiros estágios contendo cloro)

e) seqüências com cinco estágios com cloro ativo:

as dosagens eram calculadas da mesma forma que em d, somente que no quinto estágio aplicava-se 0,5% de cloro ativo. Diminuíam assim ligeiramente as dosagens do cloro no terceiro e quarto estágios com cloro.

Ressalte-se que a dosagem de cloro ativo no segundo estágio onde existisse cloro era feita com base no número kappa da polpa que deveria sofrer este estágio, independentemente se o estágio anterior era cloração, extração alcalina, peroxidação, etc.

A dosagem de cloro no primeiro estágio, na maioria das vezes, foi feita conforme a fórmula apresentada anteriormente. Quando na apresentação dos quadros com resultados não se mencionam a dosagem de cloro no primeiro estágio ou apenas se apresenta o símbolo F, significa que a dosagem foi aplicada com base na fórmula. Nos demais casos será apresentada a dosagem aplicada.

A dosagem da soda cáustica nas extrações alcalinas era feita com base nas seguintes fórmulas:

Primeira extração alcalina

$\text{NaOH} = 1,36 + 0,031 (N + \text{kappa da celulose não-branqueada})$

Segunda extração alcalina

$\% \text{NaO} = H = 0,5\%$

Nos quadros de resultados a sigla F significa que a dosagem da soda se fez conforme o enunciado acima.

A adição de H₂O₂ era variável entre 0,25 e 1% base polpa absolutamente seca, dependendo da posição onde se procedia a adição do peróxido. O licor mãe para branqueamento com peróxido era preparado à parte, da seguinte maneira: dissolvia-se 0,5 g de MgSO₄·7H₂O em 900 ml de água fria, adicionava-se 15 ml de silicato de sódio 52,9%, bé agitava-se a solução e adicionava-se 5 gramas de H₂O₂ 50%. A seguir completava-se para 1 litro e titulava-se o H₂O₂.

O peróxido foi sempre aplicado de forma aditiva em relação ao cloro, ou seja, além da carga normal de cloro que se aplicava na seqüência, que era igual para todas elas, adicionava-se, quando o caso, uma certa dosagem extra de peróxido de hidrogênio.

Ao final de todos os branqueamentos realizava-se purificação e lavagem da polpa com solução acidificada de sulfito de sódio.

Aplicava-se 1% de Na₂SO₃ como tal para cada destas lavagens.

Em razão da grande diversidade de seqüências, muitas vezes alteravam-se ligeiramente as regras de dosagens dos produtos químicos nos diversos estágios. Para fins de esclarecimento do leitor, estão apresentadas nos quadros que compõem os resultados, algumas das dosagens dos produtos oxidantes aplicados.

4.2 Condições dos estágios

A exceção das seqüências com um estágio, onde o tempo de tratamento foi prolongado, nas demais seqüências os estágios tiveram condições preestabelecidas, quanto a tempo, temperatura, consistência, etc. Existiram também algumas seqüências onde se variaram ligeiramente estas condições, como no caso das dioxidações iniciarem o branqueamento. Entretanto estas condições extras serão discutidas oportunamente, no desenrolar da discussão de cada situação.

De forma geral as condições de cada estágio foram as constantes do quadro 1.

Quadro 1: Condições dos estágios

Estágio Variável	Cloração	Extração alcalina	Hipo-cloração	Dioxi-dação	Peroxi-dação	Lavagem com Na ₂ SO ₃
Temperatura, °C	ambiente	60	40	70	60	ambiente
Tempo, minutos	30	90	120	210	120	15
Consistência, %	3,5	12	12	12	12	5
pH final	1,5-2,0	11,0-11,5	10,5-11,5	3-4	10,5-11,0	-

4.3 Ensaio realizados nas celulosas

Após cada estágio do branqueamento determinaram-se viscosidade e alvura da polpa, número kappa quando aplicável, consumo dos reagentes químicos aplicados e

Quadro 2: Condições e resultados dos branqueamentos em estágio

Condições e propriedades	Seqüência único			
	C	H	D	P
% cloro ativo consumido	82,7	93,5	100,0	-
% H ₂ O ₂ aplicado	-	-	-	2,0
Tempo, minutos	120	360	480	240
Temperatura, °C	ambiente	40	70	60
Consistência, %	3,5	6,0	6,0	6,0
pH final	1,0	11,5	1,2	11,0
Alvura antes da lavagem com Na ₂ SO ₃ , °GE	57,2	80,3	64,0	60,4
Alvura após lavagem com Na ₂ SO ₃ , °GE	60,6	79,7	65,1	60,4
Alvura após reversão, °GE	53,5	73,1	62,0	57,0
Viscosidade, cps	8,4	7,6	22,0	41,8
Nº cor posterior	6,27	1,36	2,12	3,22

pH final da massa. A determinação da viscosidade foi realizada conforme método TAPPI T 230, o número kappa de acordo com TAPPI T 236 e a alvura segundo TAPPI T 217 e TAPPI T 218.

Ao final do branqueamento procedeu-se ao teste de reversão da alvura em estufa a 105°C durante 18 horas. Com base nas reflectâncias, antes e após envelhecimento, de uma camada de folhas tal que a luz não a atravessasse, determinou-se o número de cor posterior, expresso pela relação:

$$\text{Número de cor posterior} = 100 \frac{k'}{s} - \frac{k}{s}$$

onde:

k' e k = coeficientes de absorção de luz, após e antes do envelhecimento acelerado

s' e s = coeficientes de dispersão de luz, após e antes do envelhecimento acelerado.

O consumo total de reagentes foi também determinado e expresso com base na celulose não-branqueada absolutamente seca inicial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Seqüências em um estágio

Foram ensaiados quatro tipos de seqüências em único estágio, conforme as condições e resultados mostrados no quadro 2. O objetivo

era se conhecer o potencial branqueador e degradante de cada dos reagentes oxidantes principais do branqueamento, ou seja: cloro, hipoclorito, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio.

Como a mesma celulose não-branqueada foi tratada em um único estágio com quatro diferentes oxidantes, foi possível se notar que:

a) a ação branqueante do hipoclorito de sódio foi a mais efetiva, conseguindo-se elevar a alvura a 80°GE. É sabido que nesta faixa de alvura realmente o hipoclorito suplanta o dióxido de cloro em efetividade;

b) os estágios únicos de cloração, dioxidação e peroxidação apenas semibranqueavam as polpas. Destes, o peróxido mostrou a melhor ação protetora sobre as fibras, visto que a viscosidade foi mantida alta, acima de 40 cps;

c) a polpa mostrou maior avidez pelo dióxido, havendo um consumo total do dióxido aplicado;

d) nas faixas de baixa alvura o número de cor posterior geralmente é alto, pois a perda de poucos pontos de alvura representa muito sobre a alvura inicial. Como a seqüência com hipoclorito conduziu a maiores alvuras, mesmo perdendo mais pontos por reversão, ainda assim sua estabilidade pode ser considerada melhor que a das demais.

5.2 Seqüências em dois estágios

Nestas seqüências procurou-se associar o efeito branqueador de dois produtos clorados dos três utilizados. Foram então feitas combinações que resultaram nas cinco seqüências apresentadas no quadro 3. No caso das dioxidações iniciando a seqüência, o tempo de tratamento foi de 30 minutos a uma temperatura de 70°C.

Novamente aqui se confirmou o enunciado por FOELKEL et alii, 1977, que o efeito do dióxido de cloro é melhor apresentado em termos de alvura, quando a dioxidação é combinada à hipocloração. O dióxido quando encontra uma polpa ainda rica em ligno-compostos reage quase que completamente com os mesmos, porém isso não se traduz por melhoria em alvura: observe-se isso na seqüência CD. Quando se combinou hipoclorito e dióxido nas seqüências HD e DH, conseguiram-se os melhores resultados no que diz respeito a alvura. Observe-se que a seqüência DH permitiu se alcançar 82,3° GE de alvura, com um número de cor posterior 1,57 e viscosidade de 28 cps. Estas características são muito boas a permitir a utilização desta polpa para inúmeros fins.

A combinação CH também teve boa ação de branqueamento, atingindo-se alvura de 80,4°GE, porém a viscosidade foi menor que nas seqüências CD, DH e DD.

Já no caso da seqüência DD atingiu-se a melhor das viscosidades, mostrando o efeito pouco degradante do dióxido.

Com base nos resultados aqui enunciados e inclusive nos dados obtidos ao longo das seqüências, é possível se concluir que para polpas com relativamente altos teores de ligno-compostos (números kappa de 1,8 a 5,0) não é recomendado o uso de um único estágio de dióxido a seguir, mesmo que a dosagem seja alta. Os melhores e mais econômicos resultados se conseguem quando esta polpa com ligno-compostos residuais é ligeiramente oxidada por hipoclorito antes da dioxidação. Frente à maior capacidade do hipoclorito elevar alvura nestas faixas de baixa alvura, pequenas dosagens de hipoclorito em estágio anterior refletem uma

bem melhor ação do dióxido, aplicado a seguir.

Baseados nas observações coletadas neste e em outros ensaios, recomenda-se passar a aplicar estágios de dióxido quando a alvura da celulose kraft do eucalipto for superior a 55°GE. Com isso estará se tirando maior proveito do cloro ativo total.

5.3 Seqüências em três estágios

A partir das seqüências com três ou mais estágios, passaram-se a combinar mais intensamente os produtos químicos de branqueamento, inclusive com a aplicação de estágios onde se combinavam dois ou mais reagentes. Como exemplo, tiveram-se algumas seqüências em três estágios onde um dos estágios combinava a extração alcalina com peroxidação (E/P) e outras onde a extração alcalina se combinava com a hipocloração (E/H). Isso é possível, levando-se em conta que tanto a peroxidação como a hipocloração exigem pH alcalino para atuação.

Na combinação tipo E/H dosou-se 1,5% de cloro ativo junto com 0,5% de NaOH. A temperatura do estágio foi mantida a 40°C e o tempo foi de 120 minutos.

Para o tratamento duplo E/P, dosou-se 0,5% de H₂O₂ junto à soda regular, mantendo-se a temperatura de 60°C durante 90 minutos.

As seqüências CHD e CPD foram realizadas de duas maneiras, variando-se entre as duas realizações a dosagem de cloro ativo na cloração. Nas seqüências CHD (1) e CPD (1) a dosagem de cloro ativo obedeceu ao enunciado na metodologia. Nas seqüências CHD (2) e CPD (2) a dosagem da cloração foi aumentada em 20% do valor obtido pela aplicação da fórmula. Não obstante, a carga total de cloro ativo foi mantida constante e igual a 0,319 x (Nº kappa). Para tal, redistribuiu-se o cloro ativo a adicionar entre os demais estágios, conforme as fórmulas descritas na metodologia.

No quadro 4 estão relacionadas as catorze seqüências que se compuseram de três estágios.

Alguns resultados bastante expressivos foram alcançados com seqüências de apenas três estágios, como no caso das seqüências CPD (1) e (2), onde a alvura esteve acima de 91°GE.

Dentro destas seqüências em três estágios existiam diversas onde não se incluíram extrações alcalinas: CHD, CDD, CPD, HHD, DHD.

A razão desta tentativa se pren-

Quadro 3 : Condições e resultados dos branqueamentos em dois estágios

Variável \ Estágio	CH	CD	HD	DH	DD
‡ Cl ₂ ativo total consumido	95,7	96,2	99,0	100,0	100,0
Alvura, °GE					
- após 1º estágio	49,8	49,8	68,8	54,7	54,7
- após 2º estágio	79,7	63,9	80,5	80,6	71,5
- após lavagem com Na ₂ S ₂ O ₃	80,4	65,2	80,6	82,3	77,8
- após reversão	75,3	60,6	76,1	76,9	72,8
Viscosidade, cps					
- após 1º estágio	34,0	34,0	20,0	37,9	37,9
- após 2º estágio	19,0	41,1	20,4	26,4	46,5
- após lavagem com Na ₂ S ₂ O ₃	18,9	27,8	18,2	28,0	35,0
Nº de cor posterior	1,66	3,52	1,42	1,57	1,91

Quadro 4 : Condições e resultados dos branqueamentos em três estágios

Condições e Resultados	Seqüência	CEH	CE/HD	CE/PH	CE/DP	CH ¹ (1)	CHD (2)	CPD	CPD (1)	CPD (2)	JHD	OED	DHD	DE/HD	DE/PD
% Cl ₂ ativo total consumido		95,4	98,7	80,8	97,3	98,8	95,5	96,1	91,3	97,6	99,0	89,8	99,2	99,3	100,0
% NaOH total consumido		78,2	80,0	86,4	89,3	-	-	-	-	-	-	57,6	-	100,0	-
Número kappa		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- após 1º estágio		-	-	-	-	4,2	3,8	-	4,2	3,8	6,5	5,4	7,4	-	-
- após 2º estágio		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alvura, °GE		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- após 1º estágio		43,0	45,3	52,3	48,4	48,6	52,0	47,6	48,0	52,0	68,8	46,6	55,4	45,9	53,8
- após 2º estágio		45,7	65,8	69,5	66,6	62,4	65,0	63,0	65,6	65,0	78,6	51,7	83,0	76,0	77,5
- após 3º estágio		87,0	85,4	87,9	89,3	88,1	85,2	74,1	88,9	90,5	82,6	82,5	88,6	83,1	89,3
- após lavagem com Na ₂ S ₂ O ₃		86,7	86,4	87,5	89,3	88,7	87,5	76,6	91,3	91,7	83,3	82,8	88,4	84,4	88,2
- após reversão		76,5	77,4	79,3	82,9	81,6	78,1	70,6	86,6	87,2	76,7	76,0	83,0	79,8	79,6
Viscosidade, cps		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- após 1º estágio		46,2	53,2	40,0	47,1	36,0	31,1	43,3	36,0	31,1	20,0	38,9	41,8	36,7	47,6
- após 2º estágio		42,4	34,9	34,4	35,7	31,5	32,5	32,7	29,0	32,5	11,8	36,8	22,6	22,6	51,6
- após 3º estágio		5,1	54,5	7,1	35,4	14,2	31,0	27,6	33,8	28,5	9,0	28,0	10,0	13,2	28,4
- após lavagem com Na ₂ S ₂ O ₃		4,9	36,4	6,1	33,3	29,3	28,0	31,2	31,3	35,5	9,1	27,9	23,6	20,5	31,5
Nº de cor posterior		2,59	2,23	1,81	1,12	1,35	2,18	2,55	0,62	0,56	1,88	2,00	0,88	1,11	1,82

deu ao seguinte: durante a cloração de celulose kraft de eucalipto com base na fórmula desenvolvida por FOELKEL et alii, 1977, os autores verificaram que o número kappa da massa clorada cai para valores entre 4,5 e 5,0 e o pH final entre 1,5 e 2,0. Após a extração, com aproximadamente 20 kg de NaOH por tonelada de celulose, o número kappa cai para 3,5 a 4,0. Considerou-se que o gasto em soda para apenas pequeno efeito era demasiado, já que o decréscimo no número kappa era em média de um ponto. Partiu-se a admitir então que a cloração removia praticamente a maior parte dos ligno-compostos, e a extração convencional tornava-se dispensável. Assim resolveu-se testar diversas seqüências que não possuíam estágio de extração em álcali quente. Muitas destas seqüências possuíam, logo após o primeiro estágio, um estágio alcalino oxidante, que poderia realizar remoção parcial dos cloro-ligno-compostos residuais. Uma possível explicação para tão eficiente ação da cloração poderia ser o fato de que a lignina do eucalipto é parcialmente solúvel em ácido, o que facilitaria sua remoção, visto que a cloração é um estágio ácido. Como a cloração representava papel-chave na redução do número kappa, testaram-se duas dosagens de cloro para as seqüências CHD e CPD: uma normal, conforme a fórmula, e outra 20% mais elevada.

Os resultados para as seqüências em três estágios, sem extração alcalina convencional, foram excitantes. As seqüências CPD e DHD resultaram em celuloses excepcionalmente alvas para três estágios e com viscosidades igualmente elevadas, acima de 20 cps. A estabilidade da alvura destas celuloses, representada por números de cor posterior abaixo da unidade, foi igualmente muito boa.

A adição conjunta de hipoclorito e soda cáustica mostrou alguns efeitos positivos, principalmente na estabilização da alvura.

Compara-se, por exemplo, as seqüências DED vs DE/HD. Houve uma melhoria da alvura de 82,8 para 84,4°GE, uma queda da viscosidade de 27,9 para 20,5 cps e uma melhoria do número de cor posterior que caiu de 2,00 para 1,11.

A carga adicional de peróxido de hidrogênio resultou em elevação da alvura em todos os casos. O peróxido mostrou uma ação branqueadora muito boa, permitindo, quando associado à cloração e dioxidação, a obtenção de alvuras tão altas quanto 91,7°GE, em seqüência com três estágios.

A combinação do peróxido de hidrogênio com a soda cáustica na extração alcalina mostrou que esta prática conduz a uma maior e mais estável alvura, conforme atestam os resultados das seqüências CEH vs CE/PH; DED vs DE/PD.

Observou-se uma ação pouco degradante dos estágios com peróxido de hidrogênio, o que é essencial para se preservar altas resistências na celulose.

5.4. Seqüências em quatro estágios

Ensaíram-se trinta e sete seqüências em quatro estágios. Nestas procurou-se combinar os agentes branqueantes em inúmeras formas, buscando-se o máximo proveito destas combinações. Alguns novos ensaios foram realizados, como a tentativa de se usar o clorato de sódio no branqueamento.

A adição do clorato de sódio visava confirmar sua baixa ação como branqueador de celulose.

As condições adotadas na cloração foram: % Cl₂ ativo = 1,5%; temperatura = 70°C; tempo = 210 minutos; consistência = 12%; pH inicial = 2, 3 e 4.

Foram também ensaiadas seqüências em quatro estágios onde:

a) não se dispunham de extrações alcalinas convencionais;

b) associavam-se em um único estágio dois produtos químicos como E/H ou E/P;

c) procurava-se recuperar os filtrados das lavagens, reciclando-os em lavagens de outros estágios.

Para este caso realizou-se a seqüência CHDD onde a cloração seguia-se uma hipocloração sem lavagem. Após H lavava-se a massa com o filtrado da lavagem da segunda dioxidação. A seguir realizavam-se as duas dioxidações, só lavando a massa com água virgem após a segunda dioxidação;

d) associava-se no primeiro estágio da seqüência o hipoclorito e a soda cáustica, calculando-se o cloro a adicionar com base na fórmula para o cloro ativo no primeiro estágio e dosando-se 1,5% de NaOH. A seqüência em estudo era H/E DED;

e) aplicava-se no primeiro estágio da seqüência o dióxido de cloro e no estágio seguinte o cloro, mantendo a mesma dosagem original de cloro ativo para o primeiro estágio, só que distribuía em 50% como cloro e 50% como dióxido de cloro. A seqüência em questão era DC E/P D;

f) em dois casos, para as seqüências CPDD e CHHD, dosaram-se as clorações de duas formas: em uma usava-se o teor de cloro ativo conforme o usual e na outra usava-se 20% mais. Em todos os casos porém a dosagem total de cloro ativo era mantida constante.

Os resultados para os branqueamentos em quatro estágios estão relatados no quadro 5.

Dentre as seqüências em quatro estágios estudadas, observaram-se resultados excepcionais, com a obtenção de alvura tão alta quanto 94,6°GE para a seqüência CPDP. Aliás, esta seqüência, além da elevada alvura, apresentou grande estabilidade, com o número de cor posterior igual a 0,38. A viscosidade de 22,6 cps foi também muito boa. Resta lembrar que para esta seqüência, além da carga regulamentar de cloro ativo total, também se adicionou 1,5% de H₂O₂. Por outro lado foi uma seqüência que dispensou o uso de soda cáustica para extrações.

De forma geral observaram-se alvuras que variaram desde valores de 76,8 até 94,6°GE. As seqüências que usaram clorato foram as piores, já que o clorato, mesmo em pH ácido, não teve efeito branqueante. O clorato mostrou inatividade tanto em termos de alvejamento como em degradação, pois a viscosidade praticamente não foi alterada pelo seu uso. Curiosamente houve um consumo de quase 90% do clorato adicionado, sem causar efeito algum.

A ausência da extração alcalina convencional após a cloração não trouxe prejuízos à qualidade da celulose branqueada em quatro está-

Quadro 5 : Condições e resultados para os branqueamentos em quatro estágios

Condições e resultados Sequências	% Agente no estágio				% Cl ₂ ativo total consumido	% NaOH total consumido	Número kappa		Alvura por estágio, °GE					Viscosidade por estágio, cps					Nº de cor posterior	
	1º	2º	3º	4º			1º estágio	2º estágio	1º	2º	3º	4º	após Na ₂ SO ₃		após reversão					
													1º	2º	1º	2º	3º	4º		
CEHD	F	F	0,63	1,77	94,4	83,5	-	2,8	46,7	46,4	76,0	90,4	90,7	82,8	40,7	38,7	28,7	25,3	24,5	1,31
CEHH (1)	F	F	1,68	0,72	81,8	74,2	-	2,9	45,8	45,8	82,2	85,4	84,9	78,2	51,7	51,0	12,2	9,4	8,5	1,69
CEHN (2)	F	F	1,20	0,40	97,4	100,0	-	3,1	44,7	47,9	82,4	84,5	86,0	75,6	38,3	33,0	14,2	7,5	8,9	2,79
CEHClO ₂																				
- pH 4	F	F	0,64	1,50	97,3	64,2	-	2,8	45,9	47,7	77,2	76,3	76,8	71,8	34,2	40,6	20,2	17,5	16,8	2,03
- pH 3	F	F	0,64	1,50	97,8	64,5	-	2,8	45,9	47,7	77,2	76,4	77,4	71,9	34,2	40,6	20,2	17,1	15,5	2,19
- pH 2	F	F	0,64	1,50	98,2	65,7	-	2,8	45,9	47,7	77,2	76,0	77,0	71,3	34,2	40,6	20,2	20,5	19,5	2,34
CEHP	F	F	2,40	0,25	90,1	73,6	-	-	51,2	53,1	84,6	87,0	86,1	77,5	38,1	34,9	9,6	10,3	10,1	2,14
CEPH	F	F	0,25	2,40	80,4	63,9	-	-	50,0	52,7	70,1	84,9	84,9	77,6	40,1	42,1	58,2	14,0	13,5	1,89
CEDP	F	F	2,40	0,50	97,1	79,6	-	2,5	49,5	53,0	86,7	89,8	88,2	84,5	43,0	40,0	23,4	19,0	19,7	0,63
CEPD	F	F	0,25	2,40	96,3	59,3	-	-	53,3	52,5	71,5	91,7	91,2	84,1	42,4	40,6	35,2	29,2	28,0	1,08
CEDH	F	F	2,40	0,50	91,0	68,5	-	-	51,0	52,6	88,3	93,6	92,8	87,5	44,0	40,7	33,2	18,0	20,0	0,61
CEDD	F	F	1,80	0,60	94,2	69,9	-	2,4	46,3	49,2	87,1	88,7	89,2	79,2	43,5	37,9	38,1	35,5	35,2	2,08
CEH/E H	F	F	1,68	0,72	89,1	76,7	-	-	44,1	47,0	80,9	85,5	86,9	79,0	53,6	51,6	12,7	6,8	6,6	1,80
CHHD	F	1,04	0,86	0,50	91,9	-	4,6	-	51,1	63,7	88,5	92,2	92,5	85,8	44,3	10,1	44,1	19,0	21,0	0,87
CHHD (1)	F	1,00	0,50	0,90	90,2	-	4,6	-	44,6	68,8	81,9	88,6	90,5	85,1	36,0	33,6	24,8	24,2	25,6	0,80
CHHD (2)	F	1,00	0,50	0,36	88,2	-	4,6	-	46,6	68,7	82,7	86,6	89,0	82,5	39,7	33,8	22,3	26,0	23,6	1,18
CHDD	F	0,86	0,74	0,25	97,0	-	3,8	-	52,0	64,8	84,5	87,2	89,8	81,5	31,1	31,4	30,1	27,6	28,2	1,52
CHDD	F	0,96	1,07	0,35	96,6	-	4,2	-	48,6	64,4	87,0	90,2	90,4	84,5	36,0	33,1	35,1	28,2	36,0	0,91
CHDD	F	1,00	1,04	0,55	99,0	-	4,3	-	45,5	69,0	84,5	85,2	87,0	80,5	42,4	35,0	36,0	33,0	31,0	1,39
CHDP	F	0,98	1,40	0,50	97,7	-	4,4	-	47,7	68,0	87,5	90,4	91,1	86,6	44,1	29,5	30,3	26,1	25,2	0,60
CE/PHD (1)	F	0,15	0,46	1,94	94,7	77,0	-	-	45,3	51,2	73,0	90,6	90,2	76,8	48,5	46,8	29,2	23,9	22,4	2,97
CE/PHD (2)	F	0,15	0,54	1,86	94,2	73,5	-	-	45,8	51,4	80,0	90,0	91,4	85,6	42,4	39,9	29,2	24,2	26,0	0,81
CE/PHD (3)	F	0,50	1,00	1,40	94,6	60,3	-	-	48,1	68,5	87,1	92,0	92,7	84,5	42,4	35,7	13,4	13,0	13,5	1,15
CE/PHD (4)	F	0,50	0,80	1,60	92,8	60,0	-	1,7	48,5	60,0	84,4	92,2	92,6	85,0	43,6	38,2	14,7	14,2	15,2	1,05
CE/P DH	F	0,50	2,40	0,40	88,3	55,4	-	1,6	46,6	66,7	90,4	90,0	92,0	89,0	42,8	35,9	31,6	25,1	22,2	0,33
CE/P DP	F	0,50	2,40	0,25	91,7	56,1	-	1,6	46,6	66,7	90,4	90,0	92,0	89,0	40,7	33,6	10,6	11,0	11,0	2,07
CE/P HP	F	0,50	2,40	0,25	91,7	50,3	-	-	51,1	62,5	86,9	87,5	87,5	78,4	35,0	32,0	35,0	20,9	20,7	0,65
CPDH	F	0,50	1,51	0,50	92,9	-	-	-	51,6	66,8	88,2	90,6	91,1	86,3	36,0	28,0	33,3	34,2	25,6	0,55
CPDD (1)	F	0,50	1,80	0,60	91,5	-	-	-	48,6	66,1	88,5	91,2	92,1	87,5	31,1	29,5	29,6	29,8	31,2	0,79
CPDD (2)	F	0,50	1,40	0,46	94,7	-	3,8	-	52,0	66,4	90,2	92,4	93,3	86,6	44,3	27,6	27,0	22,5	22,6	0,38
CPDP	F	1,00	2,40	0,50	90,7	-	4,6	-	51,1	78,5	92,7	94,0	94,6	90,2	36,2	27,8	28,0	14,9	15,4	1,45
HCEH	0,5	2,81	F	2,19	76,5	66,6	-	-	34,5	49,9	53,4	82,9	84,3	79,5	36,2	27,8	28,0	26,2	26,4	1,45
HCED	0,5	2,81	F	2,19	96,2	50,5	16,6	-	34,5	49,9	53,4	84,0	85,7	79,5	36,2	27,8	28,0	26,2	26,4	1,45
H/E DED	1,50	1,68	-	0,72	98,9	60,8	-	-	63,4	72,3	75,1	84,5	85,4	81,4	17,9	16,7	16,0	17,0	19,0	0,85
DEND	F	P	1,22	1,18	98,7	61,7	-	5,4	46,6	51,7	83,6	88,6	88,1	82,0	48,9	36,8	13,1	13,5	13,1	1,17
DE/P DP	F	0,50	2,40	0,25	100,0	64,2	-	-	53,6	77,5	89,2	90,8	91,2	85,9	50,1	46,5	27,2	25,2	24,2	0,73
DCS/P D	1,39	1,39	0,50	2,40	90,1	62,4	-	-	42,0	53,8	74,5	92,0	91,5	85,8	44,5	47,5	40,8	32,2	28,6	0,76

gios. Poder-se-ia supor que em casos como este a alvura fosse menos estável, mas isso não ocorreu. As seqüências sem extração alcalina, combinando C, H, D e P, apresentaram números de cor posterior em torno da unidade.

Outro mito que foi derrubado foi o término do branqueamento com um estágio suave de hipocloração. Em geral, argumenta-se que o hipoclorito não deve terminar seqüência onde se queira alta e estável alvura. As seqüências CEDH, CHDH, CE/PDH e CPDH levaram a alvura da polpa a valores acima de 91°GE, com alta estabilidade, devido ao número de cor posterior inferior a 1. A ação do hipoclorito sobre a superfície das fibras cromóforas, elevando a alvura de 2 a 4°GE, no final da seqüência. É, portanto, perfeitamente viável se combinar os estágios DH para encerrar seqüências de branqueamento.

Os branqueamentos sem dioxidação, conforme esperado, mesmo combinando H e P, não resultaram em altas alvuras. É de se esperar que no máximo sejam conseguidas alvuras de 87°GE pela combinação destes agentes oxidantes em seqüências, a quatro estágios como: CEHH, CEHP, CEPH, CEH/E H, CE/P HP e HCEH.

A carga adicional de peróxido foi muito benéfica, mostrando elevação de aproximadamente 3-4°GE

na alvura quando aplicado após o estágio de dioxidação. Em estágios iniciais ou em mistura com a soda na extração alcalina, o peróxido mostrou resultados excepcionais dando alvuras após a extração/peróxido de 10 a 20 °GE maiores que as obtidas apenas pela extração alcalina.

Em final de seqüência, as combinações DP e PD são igualmente eficazes, parecendo porém mais recomendável se utilizar PD que consegue elevar ligeiramente mais a alvura.

As associações de H com D e P traduziam-se sempre em elevadas alvuras, com quedas na viscosidade. O uso de seqüências contendo apenas H refletem-se em queda da viscosidade e maior número de cor posterior.

As seqüências iniciadas com hipocloração, HCEH, HCED e H/E DED, não resultaram promissoras.

Já as seqüências iniciadas com dioxidação mostraram resultados animadores em termos de altas alvuras e viscosidades. Dentre elas, a seqüência DC E/PD foi a mais interessante, confirmando que a dioxidação em início de branqueamento seguida imediatamente por cloração dá ótimos resultados (conceito da cloração seqüencial).

Na única seqüência onde se utilizou filtrado de estágios para se lavar a massa, (CEDD), inclusive realizando apenas duas lavagens para quatro estágios, chegou-se à alta

alvura de 90,4°GE, com viscosidade de 36 cps e número de cor posterior de 0,91. Isso demonstra que, além da celulose kraft do eucalipto poder ser branqueada a 90°GE com apenas quatro estágios, ela dispensa para tal as extrações alcalinas e as lavagens após a cloração e após a primeira dioxidação.

5.5. Seqüências em cinco estágios

Um total de quarenta e quatro seqüências com cinco estágios foi ensaiado. Foi possível se combinar estágios oxidantes com estágios de extração, de forma a se buscar a ótima aplicação destes produtos alvejantes. Seqüências tradicionais em cinco estágios como CEDED e CEHED se alternaram com seqüências exóticas como CECEH, CHHDH ou CEHDH.

Algumas aplicações não usuais foram:

a) CEHSO₂D onde se aplicou uma lavagem ácida com ácido sulfuroso entre os estágios H e D;

b) combinação do cloro com dióxido de cloro no primeiro estágio, variando-se a relação entre ambos e valendo-se de condições de tempo, temperatura e consistência similares às da cloração pura;

c) utilização do Na₂SO₃ em tratamentos logo após a cloração e hipocloração;

d) adoção de extrações alcalinas curtíssimas (CEsHDP) em 5 minutos, a 80° C, utilizando-se 50% e 75% do valor usual da dosagem de

soda calculada pela fórmula anteriormente enunciada, respectivamente em CEcsHDP (1) e CEcsHDP (2);

e) combinação apenas de agentes oxidantes, sem extrações alcalinas convencionais (CHHDH);

f) aplicação simultânea de soda cáustica ou com hipoclorito ou com peróxido de hidrogênio, em estágios de extração/oxidação;

g) aplicação de apenas dióxidos como estágios oxidantes (DEDED).

Além destas seqüências não usuais foram testadas inúmeras outras combinando-se cloro, hipoclorito, dióxido e peróxido, mais os estágios de extrações alcalinas.

As condições e resultados para os branqueamentos em cinco estágios estão relatados no quadro 6.

xido na extração alcalina, quer na primeira como na segunda extração, foi muito proveitoso quanto a ganhos em alguns pontos na alvura. A combinação de peróxido, hipoclorito e dióxido resultou também em boa branqueabilidade, porém não se recomenda como rotina, pois com isso uma fábrica deveria manusear até cinco produtos químicos, como no caso da seqüência CEHDP.

A extração curtíssima, ou seja, em 5 minutos a 80°C, com metade da carga usual de soda, encerrou-se com pH 9 e funcionou a contento como removedora de cloro-ligno-compostos. Entretanto, já está sobejamente demonstrado neste trabalho que as extrações no branqueamento de celulose kraft de eucalipto podem até mesmo ser-

O estágio de hipocloração suave após dióxidação, encerrando o branqueamento, manteve-se conduzindo a boa alvura e viscosidade.

Curioso foi um provável efeito negativo entre o peróxido e o sulfato de sódio da lavagem ácida. Quando a celulose recebia um estágio final de peroxidação, a lavagem com Na2SO3 ácido, ao invés de melhorar sua alvura, reduzia-a.

A combinação do hipoclorito com a soda cáustica no estágio E/H não trouxe vantagens que pudessem recomendá-la como prática rotineira. Parece que a mistura de ambas é mais eficaz na primeira que na segunda extração alcalina.

Muitas conclusões podem ser tiradas da análise do quadro 6, fugindo ao escopo deste trabalho discutir seqüência por seqüência. Os

Quadro 6: Condições e resultados para os branqueamentos em cinco estágios

Seqüências	1 Agente no estágio					1 Cloro ativo total consumido	1 NaOH total consumida	Número kappa		Alvura por estágio, %GE					Viscosidade por estágio, cps					Número de cor posterior			
	1º	2º	3º	4º	5º			12 estágio	15 estágio	1º	2º	3º	4º	5º	Anos Na2SO3	Anos reversão	1º	2º	3º		4º	5º	Anos Na2SO3
CECEH	2,50	F	1,50	F	1,50	72,9	88,3	4,8	-	42,8	48,0	61,0	58,7	88,9	86,5	74,0	42,3	45,8	18,0	13,5	7,5	7,5	3,51
CEHEH	F	F	0,59	F	1,81	84,0	58,1	4,1	2,60	48,4	50,4	79,5	78,5	87,4	87,8	78,9	44,0	34,2	24,9	22,8	5,8	6,3	1,94
CEHNI (1)	F	F	0,54	1,36	0,50	87,0	71,2	4,0	2,40	48,8	50,5	80,1	90,1	92,6	92,4	85,2	45,7	37,3	26,0	29,8	10,3	16,5	0,97
CEHNI (2)	F	F	0,63	0,50	1,27	88,5	83,5	4,2	2,80	46,7	46,4	76,0	87,5	90,8	90,9	81,7	40,7	38,7	28,7	26,3	7,3	7,5	1,59
CEHND	F	F	0,80	0,48	1,20	88,5	59,0	4,5	-	44,6	59,8	78,2	82,5	86,8	89,8	83,5	40,9	39,2	17,3	12,2	12,7	11,7	1,05
CEHED (1)	F	F	0,65	F	1,75	93,8	64,9	4,7	2,80	48,5	50,5	84,8	78,6	90,9	91,4	86,6	33,8	32,5	19,5	19,5	17,5	19,2	0,63
CEHED (2)	F	F	1,40	F	1,00	90,0	58,1	4,6	3,22	45,9	47,3	81,4	81,2	90,3	90,3	82,2	33,8	31,7	9,4	9,4	9,1	9,7	1,41
CEHED (3)	F	F	1,40	F	1,50	91,2	65,5	5,2	3,22	45,9	47,3	81,4	81,2	89,1	90,0	82,7	33,8	31,7	9,4	9,4	8,9	8,5	1,25
CEHED (4)	F	F	0,61	F	0,80	95,1	65,5	4,8	2,69	47,0	50,2	76,4	76,1	89,9	89,9	80,2	33,5	30,2	27,3	28,4	27,0	20,0	0,54
CEHED (5)	F	F	0,65	F	1,75	94,7	66,2	4,5	2,90	45,8	45,6	74,9	74,6	87,8	90,6	86,5	31,7	31,0	33,0	30,3	24,1	25,8	0,57
CEHDD	F	F	0,54	1,39	0,46	91,9	69,0	4,7	2,40	46,3	49,2	77,7	89,0	90,8	90,5	82,4	43,3	37,9	28,0	28,7	19,8	20,5	1,38
CEHE/HD (1)	F	F	0,65	0,20	1,55	92,0	66,2	4,1	2,81	47,2	50,3	75,2	80,9	85,5	87,8	82,5	42,5	37,9	25,2	29,7	22,1	23,0	1,01
CEHE/HD (2)	F	F	1,00	0,20	0,75	84,3	63,9	4,2	2,81	47,2	50,3	78,4	83,1	87,7	89,0	83,0	42,5	37,9	25,2	29,7	22,1	23,0	1,01
CEHSO3D	F	F	0,55	1,00	1,85	91,5	67,9	4,0	2,43	47,5	50,2	79,5	79,7	90,9	90,0	84,0	40,8	35,0	29,0	30,0	29,4	26,0	0,83
CE/H MED	F	0,50	0,54	F	1,56	94,2	68,8	4,1	2,42	44,1	53,4	81,9	82,0	88,9	89,5	84,8	28,6	30,5	17,2	20,1	19,1	17,4	0,73
CE/H DEB (1)	F	0,40	0,60	F	0,20	95,7	73,6	4,3	-	44,8	48,7	82,9	82,9	87,5	89,2	84,5	43,3	39,4	30,7	28,6	25,9	25,6	0,77
CE/H DEB (2)	F	1,00	0,99	F	0,35	95,6	78,9	4,7	4,00	47,2	65,3	86,6	87,0	91,2	92,3	88,3	45,5	42,0	33,8	38,0	31,8	31,4	0,45
CE/HD	F	1,88	F	0,72	98,5	72,7	4,2	2,90	45,8	45,8	82,1	81,1	89,5	90,9	87,0	87,0	51,7	51,0	39,2	33,8	33,4	33,1	0,51
CE/H ME/HD	F	0,30	0,58	0,20	1,32	91,1	73,8	4,7	2,90	46,6	51,2	80,1	82,2	90,7	91,4	86,2	35,9	34,6	21,4	19,5	17,1	16,8	0,70
CEHND	F	1,00	0,50	0,40	0,30	88,2	56,4	-	-	51,1	63,3	82,3	89,0	92,2	92,2	85,8	44,3	43,4	28,0	23,6	13,5	15,0	0,84
C/D EDED (75Cl2; 25ClO2)	F	F	1,80	F	0,60	98,0	56,4	-	-	48,5	49,2	86,0	82,2	90,3	90,9	87,5	51,4	36,6	33,6	33,5	30,0	30,0	0,44
C/D EDED (50Cl2; 50ClO2)	F	F	1,80	F	0,60	96,1	55,5	-	-	48,3	51,6	86,5	89,7	91,2	92,0	87,7	52,0	41,7	38,9	34,1	30,7	31,1	0,51
C/D EDED (25Cl2; 75ClO2)	F	F	1,80	F	0,60	90,5	56,4	-	-	48,0	55,0	81,4	88,8	90,0	90,7	86,4	53,6	40,6	42,0	38,3	37,5	35,0	0,59
CSO3SO3D	F	3,00	0,77	1,00	1,63	94,7	-	3,40	47,3	49,1	78,7	74,0	97,8	90,5	84,2	42,8	42,0	33,5	36,5	36,0	32,1	32,1	0,80
DEDED	F	F	0,80	F	1,40	99,4	53,8	6,9	5,40	46,6	51,7	75,4	74,9	88,2	89,0	83,4	38,9	36,8	24,8	31,8	29,7	29,2	0,97
CEHDP (1)	F	F	0,53	1,87	0,25	94,2	71,5	-	2,30	49,2	53,6	78,3	88,4	91,4	90,6	87,0	39,5	44,3	35,0	31,8	25,2	24,6	0,48
CEHDP (2)	F	F	0,53	1,87	0,25	93,4	71,5	-	2,30	49,2	53,6	78,3	88,4	90,7	92,0	87,4	39,5	44,3	35,0	31,8	21,9	19,8	0,56
CEHDP (3)	F	F	0,60	2,12	0,50	90,8	53,2	-	2,68	46,0	50,3	79,2	89,9	92,6	91,4	88,0	41,4	39,9	21,2	21,5	17,2	19,2	0,41
CEHDP (4)	F	F	0,60	2,12	0,75	89,6	53,2	-	2,68	46,0	50,3	79,2	89,9	92,6	91,7	87,8	41,4	39,9	21,2	21,5	17,5	19,0	0,47
CEHDP (5)	F	F	0,54	1,85	0,50	95,9	74,5	-	2,40	49,1	54,0	79,0	90,0	91,0	91,4	86,6	37,1	39,8	29,2	25,2	22,6	21,7	0,63
CEHDP (6)	F	F	0,54	1,85	0,75	85,9	76,3	-	2,40	49,1	54,0	79,0	90,0	91,0	90,3	84,4	37,1	39,8	29,2	25,2	20,1	19,1	0,92
CEcsHDP (1)	F	0,5 F	0,68	2,05	0,50	92,7	97,9	-	2,97	46,0	45,5	76,6	88,3	91,7	90,2	86,2	35,3	35,9	26,1	26,6	18,9	20,8	0,59
CEcsHDP (2)	F	0,75 F	0,68	2,05	0,75	92,7	100,0	-	2,97	45,5	46,0	77,3	88,5	91,0	91,5	88,4	35,3	35,9	26,1	26,6	19,1	24,6	0,56
CEZDP	F	F	0,50	2,40	0,30	91,9	68,5	-	-	51,6	53,0	68,0	92,3	93,5	93,8	90,4	35,0	35,2	39,6	29,6	25,8	22,9	0,70
CEHP	F	F	1,68	0,72	0,30	91,7	68,8	-	2,50	51,6	54,0	65,7	84,0	87,6	87,1	83,4	37,5	33,8	38,1	24,0	22,5	21,9	0,70
CEHP	F	F	1,68	0,72	0,30	90,4	66,8	-	2,50	51,6	54,0	65,5	86,1	88,1	88,4	83,7	37,5	33,8	35,4	19,8	18,9	20,3	0,83
CE/PDED	F	0,50	1,80	F	0,60	95,9	56,7	-	-	51,0	65,6	91,0	90,5	91,4	92,8	86,3	36,0	45,2	28,0	26,0	31,5	29,7	0,57
CE/PDED	F	0,50	1,00	F	1,40	88,0	62,8	-	-	52,4	67,6	83,3	84,8	92,2	91,9	85,5	42,0	35,0	16,1	14,5	14,8	14,0	0,60
CE/PHDP	F	0,50	1,00	1,40	0,25	84,3	58,9	-	-	43,7	66,2	84,4	91,5	92,4	92,8	84,2	43,5	35,4	19,3	16,1	15,0	14,1	1,20
CEHE/PD	F	F	0,58	0,25	1,85	81,2	60,6	-	-	46,6	51,4	78,5	81,8	91,5	92,2	88,3	41,0	40,8	30,0	27,4	21,2	20,2	0,44
CEDE/PD	F	F	1,80	0,25	0,60	94,2	67,4	-	-	51,2	53,1	84,0	91,0	93,0	92,2	86,5	38,1	34,9	38,2	28,5	30,5	34,7	0,72
CEHE/PH	F	F	0,59	0,15	1,81	92,2	59,1	-	-	48,4	50,4	79,5	83,9	90,0	89,0	74,2	44,0	34,2	24,9	19,8	5,6	6,3	3,80
CE/PHDP	F	0,50	1,00	0,25	1,40	92,8	62,3	-	-	52,4	67,6	83,3	87,4	92,2	91,3	82,4	42,0	35,0	18,1	18,1	17,0	16,8	1,46
CE/PDE/PD	F	0,50	1,80	0,25	0,60	94,0	63,7	-	-	51,2	62,5	89,1	92,3	94,0	93,0	86,5	40,7	33,6	34,5	33,6	30,8	29,4	0,79

As melhores seqüências quanto a alvura e preservação de uma viscosidade aceitável foram: CEPDP, CE/PDE/PD, CE/PDED e CE/PHDP. Em todas elas ocorria a combinação de peroxidações e dióxidações.

Não se pode porém fugir da realidade que o peróxido foi adicionado sobre uma celulose que já possuía uma carga prefixada de cloro. Entretanto isso não tira os seus excepcionais méritos, já que se alcançaram altas e estáveis alvuras com o mesmo. O uso do peróxido

dispensadas. Talvez por esta razão, ou talvez por seu próprio efeito, os estágios de sulfatação após a cloração e hipocloração, conduziram a uma celulose de alta alvura e viscosidade, conforme a seqüência CSO3HSO3D.

Excelentes resultados quanto a alvura e viscosidade foram obtidos combinando-se C/D no primeiro estágio das seqüências C/DEDED. Aparentemente a melhor proporção entre C e D deve estar por volta dos 50% de cada como cloro ativo.

dados ficam porém abertos ao leitor para análise e conclusões.

5.6. Seqüências em seis estágios

As trinta e uma seqüências a seis estágios ensaiadas mostravam grande variedade de combinações, geralmente incluindo uma ou duas extrações alcalinas.

gio suave de hipocloração (HCE-HEH e HCEDED);

b) seqüência com extrações alcalinas realizadas por NH₄OH ao invés de NaOH convencional (CAHADAD);

c) seqüência CEHDSaLED, onde se introduziram 2g de NaCl por litro do licor de branqueamento no primeiro estágio de dioxidação;

d) lavagem em contracorrente na seqüência CEHDEH;

e) utilização de um estágio de SO₂ no meio da seqüência CEH-SO₂ED;

f) redução no número de lavagens da polpa entre estágios;

CEHDED: não se lavou a polpa após os estágios C e H;

CEHDED: não se lavou a polpa após os estágios C e D1;

CEHDED: não se lavou a polpa após os estágios C, H e D1;

CcEcHDEcD: não se lavou a polpa após o estágio Cc;

CcEcHcDcEcDc: não se lavou a polpa após os estágios Cc; Hc e Dc;

CcEcHcDcEcDc: não se lavou a polpa após os estágios Cc, Hc e Dc. Após o estágio de primeira extração lavou-se a polpa com o filtrado da segunda extração;

g) adoção de estágios curtos, representados pelo índice c sob a letra maiúscula indicativa do estágio. Os estágios curtos eram assim realizados:

Cloração curta:

5 minutos
temperatura ambiente
dosagem pela fórmula
6% de consistência

Extração alcalina curta:

15 minutos
temperatura de 80°C
dosagem pela fórmula
12% de consistência

Hipocloração curta:

15 minutos
temperatura de 70°C
dosagem pela fórmula
12% de consistência

Dioxidação curta:

90 minutos
temperatura de 90°C
dosagem pela fórmula
12% de consistência;

h) adoção de extração alcalina curtíssima, realizada durante 5 minutos, à temperatura ambiente e a 18% de consistência. A sigla usada para identificar o estágio foi Ecs. As dosagens testadas foram de 50% e 75% da fórmula;

i) utilização de dioxidações e clorações seqüenciais no mesmo estágio no meio e final do branqueamento. Nos estágios Dc12 adicionou-se primeiro o dióxido a 70°C e 12% de consistência. Após duas horas de reação adicionou-se o cloro sem se alterar a temperatura e manteve-se o estágio por mais 90 minutos. As dosagens de cloro e dióxido foram respectivamente de 0,28 e 1,11% na primeira Dc 2 e de 0,19 e 0,27% na segunda Dc12;

j) uso de ácido sulfâmico no estágio da cloração (Caf) e hipocloração (Has);

l) aplicação da cloração seqüencial no primeiro estágio do branqueamento, Dc, da seguinte maneira: 50% da dosagem de cloro

ativo calculada pela fórmula aplicou-se como ClO₂ à temperatura ambiente, durante 30 minutos e a 4% de consistência. A seguir, sem lavar, adicionou-se os 50% restantes de cloro ativo como cloro, corrigiu-se a consistência para 3,5% e manteve-se por mais 30 minutos à temperatura ambiente;

m) combinação do peróxido de hidrogênio na primeira e/ou segunda extração alcalina;

n) aplicação de cloração em meio de seqüência, como em CEH-CED.

Os resultados obtidos nas seqüências relatadas anteriormente e em outras não citadas estão apresentados no quadro 7.

A análise do quadro 7 permite a avaliação do comportamento de uma série de novas modificações nos esquemas tradicionais de branqueamento. Algumas conclusões mais evidentes serão a seguir apresentadas. Caberá ao leitor, também analisando o quadro, chegar a muitas outras conclusões não mencionadas pela dimensão do trabalho.

Observou-se de forma geral que:

a. o uso de dioxidações e clorações simultâneas, com o dióxido precedendo ao cloro, conduz a resultados excepcionais. A seqüência CEHDc12EDc12 permitiu obter 94,2°GE de uma alvura bem estável e com 21 cps de viscosidade da polpa. Por outro lado, a seqüência DcEHDED mostrou uma polpa final com 94,5° GE e 21,6 cps. Após reversão esta celulose ainda apresentava 90,3°GE;

Quadro 7: Condições e resultados para os branqueamentos em seis estágios

Condições e resultados Seqüências	% Agente no estágio						Cloro ativo consumido	NaOH total consumido	Número kappa	Alvura por estágio, °GE						Viscosidade por estágio, cps						Número de cor posterior				
	1º	2º	3º	4º	5º	6º				1º estágio	2º estágio	3º	4º	5º	6º	Após Na2SO3	Após reversão	1º	2º	3º	4º		5º	6º	Após Na2SO3	
HCEHEH	0,5	2,81	F	1,31	F	0,88	82,4	51,1	16,6	-	34,5	49,9	53,4	81,3	80,5	85,3	87,8	80,7	36,2	27,8	28,0	22,2	21,2	13,6	13,3	1,44
HCEDED	0,5	2,81	F	1,31	F	0,88	94,9	52,1	16,6	-	34,5	49,9	53,4	82,3	81,2	90,7	91,2	87,6	36,2	27,8	28,0	19,9	25,2	21,5	20,5	0,44
CEHHEH	F	F	1,20	0,72	F	0,48	78,0	69,5	-	-	45,7	49,9	81,4	85,9	86,3	88,1	81,1	57,1	37,6	18,9	9,3	8,3	7,1	7,2	1,40	
CEHDED	F	F	0,63	-	0,50	1,27	90,7	68,9	-	2,80	46,7	46,4	76,0	75,8	84,7	90,9	91,0	82,5	40,7	38,7	28,7	28,8	13,2	12,9	12,5	1,41
CEHCHD	F	F	0,54	0,50	F	1,35	88,6	63,6	-	2,40	46,3	49,2	76,9	81,3	83,0	91,5	93,0	88,6	45,3	37,9	28,9	28,9	29,0	24,5	20,0	0,47
CAHADAD	F	F	0,80	0,60	F	0,20	93,6	-	-	3,54	41,6	40,1	55,5	75,4	76,4	80,9	81,5	76,9	50,4	46,6	35,0	26,2	28,7	23,8	24,1	1,40
CEHDSaLED	F	F	0,70	1,58	F	0,55	95,6	63,5	-	3,11	49,7	49,4	76,0	88,7	88,2	90,1	90,5	86,7	37,8	36,3	24,6	20,8	17,4	16,6	19,6	0,52
CEHDED	F	F	0,65	1,31	F	0,44	92,0	73,4	-	2,90	45,8	45,8	73,7	87,0	86,3	91,1	92,5	87,2	51,7	51,0	32,7	28,6	27,8	26,0	22,5	0,64
CEHDED	F	F	0,59	1,58	F	0,53	94,4	66,7	-	2,60	45,0	45,2	79,1	88,7	90,4	91,6	92,3	85,8	39,8	35,8	35,6	28,3	24,8	24,0	24,5	0,85
CEHDS2ED	F	F	0,55	1,00	F	1,85	92,1	82,4	-	2,43	47,5	50,2	79,5	79,4	79,5	91,0	92,2	85,1	40,8	35,0	29,0	28,5	29,0	21,6	26,4	0,88
CEHDED	F	F	0,63	1,33	F	0,44	98,7	80,4	-	2,78	-	45,6	-	78,3	76,5	87,6	89,0	83,5	-	49,3	-	19,9	20,9	18,5	18,7	0,95
CEHDED	F	F	0,69	1,32	F	0,44	92,7	88,6	-	2,80	46,7	50,4	78,3	89,7	89,3	91,0	92,3	81,2	44,1	45,1	24,4	24,3	22,0	22,2	20,1	1,85
CEHDED	F	F	0,69	1,32	F	0,44	89,1	80,0	-	2,80	46,7	50,4	77,5	85,4	84,6	90,4	91,0	80,0	44,1	45,1	25,0	19,2	18,2	17,5	17,6	2,08
CEcaHDED (1)	F	0,93	0,69	1,53	F	0,18	92,6	90,2	-	3,03	50,3	47,0	76,3	88,3	89,7	91,3	92,1	87,6	39,3	37,6	25,9	23,6	20,3	19,6	25,2	0,54
CEcaHDED (2)	F	0,40	0,65	1,30	F	0,43	92,4	69,5	-	2,90	50,1	50,1	77,5	90,0	88,1	92,5	92,5	87,4	38,5	35,2	30,5	25,5	25,9	22,3	21,2	0,50
CcEcHDEcD	F	F	0,77	1,22	F	0,41	99,0	84,3	-	3,40	45,7	49,6	76,6	90,3	89,7	91,6	92,2	89,5	53,0	46,1	26,2	24,8	23,0	22,8	23,6	0,29
CcEcHDEcD	F	F	0,61	1,34	F	0,44	98,8	70,8	-	2,70	46,1	49,0	73,2	90,1	89,6	91,4	92,6	87,3	52,3	46,4	41,4	34,3	33,1	26,9	27,2	0,63
CcEcHcDcEcD	F	F	0,61	1,34	F	0,44	97,5	69,4	-	2,70	46,1	49,0	76,3	90,5	89,0	91,7	92,8	87,6	52,3	46,4	35,5	26,5	23,9	22,0	23,7	0,60
CcEcHcDcEcDc	F	F	0,61	1,34	F	0,44	95,4	66,9	-	2,70	46,1	49,0	76,3	87,1	86,7	90,6	93,0	88,2	52,3	46,4	35,5	25,6	24,7	24,4	22,7	0,53
CcEcHcDcEcDc	F	F	0,79	1,19	F	0,40	88,5	82,6	-	3,50	-	-	-	-	82,2	88,0	91,0	85,1	-	-	-	19,1	18,3	20,0	0,86	
CcEcHcDcEcDc	F	F	0,50	1,24	F	0,42	95,3	84,7	-	3,20	46,8	46,8	73,0	84,1	84,1	90,2	92,5	87,6	42,4	51,4	31,9	25,9	26,7	19,7	20,8	0,67
CEHDc12EDc12	F	F	0,55	0,28	F	0,19	95,7	75,0	-	2,45	47,5	50,2	79,5	92,2	89,6	94,6	94,2	88,2	40,8	35,0	29,0	27,7	22,0	20,9	21,0	0,54
CEcaEHDED	F	F	0,65	1,33	F	0,44	90,7	64,9	-	2,81	46,0	46,5	74,6	86,1	83,8	89,8	91,5	83,9	44,1	47,3	33,4	25,6	27,3	25,9	24,6	1,14
CEHcaDED	F	F	0,69	1,36	F	0,45	94,0	66,3	-	2,61	43,0	50,5	70,7	85,2	84,4	90,5	91,0	83,1	37,9	47,4	29,3	29,5	25,2	27,1	25,5	1,28
DcEHDED (1)	4,05	F	0,52	1,30	F	0,45	94,2	69,5	-	2,77	46,9	49,7	76,6	88,3	86,9	90,0	90,9	86,1	32,8	32,9	25,0	29,1	26,4	24,4	22,5	0,67
DcEHDED (2)	1,34	F	0,54	1,40	F	0,46	94,1	56,4	-	2,40	54,0	57,5	83,4	92,3	89,4	94,4	94,5	90,3	39,5	39,5	28,3	26,5	23,5	24,0	21,6	0,36
CEHEDP	F	F	0,53	F	1,87	0,25	95,2	58,9	-	2,30	49,2	53,6	78,3	76,7	88,9	92,6	91,8	88,4	39,5	44,3	35,0	24,2	23,1	25,0	21,9	0,38
CEPHED	F	0,50	F	1,00	F	1,40	84,3	67,7	-	-	43,7	58,8	64,0	82,8	83,0	92,5	92,0	84,6	42,5	36,5	34,4	21,0	20,1	19,5	18,2	1,05
CE/PHDED	F	F/0,50	0,36	1,52	F	0,51	94,0	65,1	-	-	51,0	65,6	81,6	90,4	90,5	92,7	93,0	86,7	56,0	42,5	28,1	23,5	26,5	24,9	23,7	0,76
CEHDE/PD	F	F	0,54	1,39	F/0,25	0,46	93,6	80,1	-	2,40	46,6	51,4	78,5	87,3	92,1	92,8	92,0	88,9	41,0	40,8	30,0	32,4	26,7	21,8	21,5	0,34
CE/PHDE/PD	F	F/0,50	0,36	1,52	F/0,25	0,51	93,6	-	-	-	51,0	65,6	81,7	90,8	92,0	92,7	93,0	86,6	56,0	42,5	28,6	24,0	20,4	17,8	17,0	0,77

b. a reciclagem de filtrados e as seqüências com ausência de uma ou mais lavagens nas seqüências convencionais estiveram geralmente associadas a uma maior reversão da celulose branqueada final. O fenômeno de reversão foi menos acentuado quando se reciclaram filtrados dos estágios curtos. Em alguns casos porém se justificaria se suprimir uma ou mais lavagens;

c. os estágios curtos resultaram em viscosidades e alvuras surpreendentemente boas para as condições drásticas de temperatura. Observe-se que o consumo dos produtos químicos aplicados é bem maior, havendo portanto maior eficiência na utilização dos agentes branqueadores pelos estágios curtos a condições mais drásticas de temperatura. Ênfase espe-

minutos, à temperatura ambiente e com consistência de 6%. Estes tratamentos ácidos visavam a remoção de metais pesados que poderiam se complexar ao longo do processo de branqueamento. Os agentes de purificação em pré-tratamento foram HNO₃, HCl, Na₂SO₃, NaHSO₃, efluentes ácidos da cloração, da dioxidação e da cloração/dioxidação combinados.

Outra seqüência interessante foi CEHDEDH, que consiste na seqüência regular CEHDED com uma hipocloração final. A seqüência restante foi uma em que se introduziram três extrações alcalinas, compondo CEHEDED.

Os resultados estão relatados no quadro 8.

Os resultados mostram mais uma

vez a ação positiva do estágio H após o estágio D, encerrando o branqueamento CEHDEDH. A elevada alvura de 94°GE foi obtida com viscosidade de 15,9 cps e número de cor posterior 0,36.

A seqüência com três extrações alcalinas não mostrou vantagens para ser adotada na prática.

Por outro lado, todas as seqüências com pré-tratamento ácido, antes da aplicação da seqüência regular CEHDED, apresentaram alvura superior a 92°GE e viscosidade acima de 18 cps. Estes resultados comprovam o ideal de se trabalhar com polpas isentas de metais como ferro e manganês principalmente, que prejudicam a alvura da celulose. Os efluentes ácidos da cloração e dioxidação ou a combinação de ambos, quando usados

Quadro 8 : Condições e resultados para os branqueamentos em sete estágios

Seqüência	Agente no estágio							Cloro ativo total consumido	V. H ₂ O ₂ total consumido	Número kappa			Alvura por estágio, °GE							Viscosidade, cps							Número de cor posterior			
	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º			1º	2º	3º	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	Após Na ₂ SO ₃	Após reversão	1º	2º	3º	4º	5º		6º	7º	Após Na ₂ SO ₃
CEHDEDH	F	F	0,54	1,02	F	0,34	0,50	88,0	65,2	-	2,40	-	48,8	50,5	79,4	91,2	89,1	93,3	84,3	94,0	90,0	43,7	37,3	27,0	28,3	23,2	24,5	19,0	15,9	0,36
CEHDED	F	F	0,60	F	1,39	0,20	0,46	92,9	66,2	-	2,48	-	49,7	49,7	77,6	76,9	89,0	87,9	90,4	90,7	84,4	34,3	34,8	22,0	24,6	21,0	19,1	18,1	18,9	0,37
Na ₂ SO ₃ CEHDED	0,2	2,63	F	0,45	1,31	F	0,44	90,4	70,9	14,9	-	2,90	39,1	44,4	52,1	79,0	90,1	89,0	92,1	91,2	89,5	45,4	42,7	45,0	27,6	25,3	27,6	23,0	23,6	0,42
HClCEHDED	0,5	2,73	F	0,59	1,28	F	0,45	92,0	66,4	15,8	-	2,60	39,7	47,7	51,7	78,6	89,6	88,0	92,3	93,8	89,4	46,0	41,8	47,0	34,5	30,8	29,0	23,4	25,0	0,41
NaHSO ₃ CEHDED	0,3	2,48	F	0,59	1,36	F	0,45	91,7	65,4	15,4	-	2,60	38,7	49,0	51,3	78,5	90,5	89,6	92,0	93,3	88,8	48,0	46,2	41,8	33,5	24,4	26,6	22,6	21,0	0,45
NaHSO ₃ CEHDED	0,3	2,68	F	0,61	1,34	F	0,45	92,1	61,5	15,4	-	2,70	38,5	50,0	50,4	78,5	89,3	87,6	92,3	93,8	89,9	44,3	44,0	50,2	35,0	31,5	27,0	28,4	22,0	0,36
HClCEHDED	-	F	F	0,42	1,41	F	0,47	93,4	73,8	15,8	-	2,75	-	44,5	47,8	76,8	89,4	88,9	92,4	92,8	89,0	-	40,6	34,8	21,5	20,4	19,4	18,8	16,6	0,48
NaHSO ₃ CEHDED	-	F	F	0,59	1,40	F	0,53	91,1	77,9	14,7	-	2,40	-	46,4	52,0	79,4	87,3	85,9	90,0	92,8	85,9	-	34,0	41,3	35,4	24,4	24,1	22,2	22,0	0,48
CPDP	-	F	F	0,64	1,40	F	0,47	93,3	73,2	15,4	-	2,65	-	42,6	45,1	75,1	88,5	89,3	92,8	92,8	85,9	-	39,8	35,3	24,8	21,7	21,5	20,5	18,6	0,48

cial deve ser dada pelos pesquisadores a estes estágios em minutos, pois as vantagens que eles conduzirão são inúmeras, quer em termos de custos de instalação, como de insumos e operacionais;

d. a hipocloração suave iniciando seqüência e a adição de ácido sulfâmico ou na cloração ou na hipocloração, não resultaram em ganhos que justificassem o seu uso em escala rotineira;

e. as combinações do peróxido de hidrogênio em uma ou duas das extrações alcalinas resultaram em alvuras acima de 92°GE e em viscosidades próximas a 20 cps;

f. a seqüência com cloração intermediária CEHDED justificou-se plenamente pela alvura de 93°GE obtida e viscosidade de 20 cps.

Conforme o leitor pode observar, as seqüências em seis estágios na sua maioria conduziram a alvuras acima de 90°GE e viscosidade superiores a 20 cps. Isso mostra o eficiente uso dos produtos químicos pelas seqüências mais longas e a maior proteção que os carboidratos recebem pelo fracionamento na distribuição dos agentes oxidantes em maior número de estágios.

5.7. Seqüências em sete estágios

Apenas nove seqüências em sete estágios foram ensaiadas, das quais sete tratavam-se da seqüência CEHDED que possuíam como primeiro estágio um tratamento suave de purificação ácida, durante 15

Quadro 9 : Seqüências de branqueamento mais relevantes quanto a alvura, viscosidade e número de cor posterior (Dosagem = fator x número kappa k)

Seqüência	Alvura °GE	Viscosidade cps	Número de cor posterior	Dosagem	
				Cloro	H ₂ O ₂
CPDP	94,6	22,6	0,38	0,319 k	0,093 k
D ₀ CEHDED	94,5	21,6	0,36	0,319 k	-
CEHDED ₁₂ ED ₁₂	94,2	21,0	0,54	0,319 k	-
CEHDEDH	94,0	15,9	0,36	0,319 k	-
HClCEHDED	93,8	25,0	0,41	0,319 k	-
NaHSO ₃ CEHDED	93,8	22,0	0,36	0,319 k	-
CEPDP	93,8	22,9	0,20	0,319 k	0,049 k
CPDD	93,3	31,2	0,79	0,319 k	0,031 k
Na ₂ SO ₃ CEHDED	93,3	21,0	0,45	0,319 k	-
HNO ₃ CEHDED	93,2	21,6	0,42	0,319 k	-
CE/PDE/PD	93,0	29,4	0,79	0,319 k	0,046 k
CEHDED	93,0	20,0	0,47	0,319 k	-
C ₀ E ₀ H ₀ D ₀ E ₀ D ₀	93,0	22,7	0,53	0,319 k	-
CE/PHDED	93,0	23,7	0,76	0,319 k	0,031 k
CE/PHDE/PD	93,0	17,0	0,77	0,319 k	0,046 k
CEDH	92,8	20,0	0,61	0,319 k	-
CE/PDED	92,8	29,7	0,50	0,319 k	0,031 k
CE/PHDP	92,8	14,1	1,20	0,319 k	0,046 k
C ₀ E ₀ H ₀ D ₀ E ₀ D ₀	92,8	23,7	0,60	0,319 k	-
E ₀ D ₀ CEHDED	92,8	18,6	0,40	0,319 k	-
E ₀ D ₀ CEHDED	92,8	22,0	0,88	0,319 k	-
E ₀ A ₀ CEHDED	92,8	18,6	0,68	0,319 k	-
CE/PHD	92,7	13,5	1,13	0,319 k	0,031 k
C ₀ E ₀ H ₀ D ₀ E ₀ D ₀	92,6	27,2	0,65	0,319 k	-
CE ₀ E ₀ H ₀ D ₀ E ₀ D ₀	92,5	21,2	0,50	0,319 k	-
CEHDED	92,5	22,5	0,64	0,319 k	-

para pré-tratar a polpa antes do branqueamento, reduzem o número kappa de 0,5 a 1,0 ponto. Com isso recupera-se o cloro ativo residual, recircula-se mais a água na fábrica, diminui o problema de poluição e economiza-se reagente no branqueamento. Não houveram indícios de que estes efluentes pudessem prejudicar a alvura por conterem cloro-ligno-compostos dissolvidos.

6. CONCLUSÕES

Cento e quarenta e sete seqüências foram realizadas para se branquear celulose kraft de eucalipto. Inúmeros resultados foram levantados, alguns mostrando grande potencial para práticas não usuais, outros confirmando dados de literatura.

Foram levantados alguns pontos inéditos em branqueamento de celulose kraft de eucalipto, que em muitos casos devem poder ser extrapolados para outras celulosas kraft de folhosas e talvez de coníferas. Em razão da aplicação de apenas uma repetição em laboratório para cada seqüência, os autores consideram ser possível se melhorar industrialmente os resultados, desde que se realize operação contínua do branqueamento e se adotem técnicas de otimização.

Já foram discutidas dentro do item anterior as principais vantagens de algumas seqüências, principalmente aquelas onde se adotaram tecnologias exóticas. Assim sendo, neste capítulo procurar-se-á apenas relacionar vinte e seis das melhores seqüências obtidas no que diz respeito a alvura, viscosidade e número de cor posterior. Estas seqüências relevantes estão apresentadas no quadro 9. Outras seqüências mais, com alvuras igualmente boas, e, até mais econômicas, acham-se mostradas nos diversos quadros que compõem este estudo. Cabe ao técnico, que busca escolher uma seqüência para branquear sua celulose kraft de eucalipto, ponderar os prós e contras de cada uma e opinar pela que melhor convier às suas necessidades.

7. BIBLIOGRAFIA

BARRICHELO, L.E.G.; FOELKEL, C.E.B. & BRITO, J.O. - Estudo de algumas seqüências de branqueamento para celulose kraft de *Eucalyptus saligna*. X Congresso Anual da ABCP, 1977
DAHM, H.P. - Norsk Skogindustri 13 (9): 294 - 300, 1959
DELATTRE, M.G. & PAPA-GEORGES, G - Introdução do pe-

róxido de hidrogênio na extração alcalina no branqueamento de polpas kraft. Interlox S.A.

FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. - *Tecnologia de Celulose e Papel*. Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz", 1975.

FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; SIQUEIRA L.R.O.; KATO, J.; ANDRADE, J.O.M. - Ensaio em laboratório para se otimizar a seqüência CE1HD1E2D2 no branqueamento de celulose kraft de eucalipto. *O Papel*, Dezembro, 1977
HALPERN M.G. - *Pulp mill processes - Pulping, bleaching, recycling*. Noyes Datas Corporation, 403 p., 1975

LINCOLN, R.M. & MEYERS, J.A. - U.S. Patent 3645840, Fevereiro 29, 1972.

RAPSON, W.H. & ANDERSON, C.B. - *Pulp and Paper Magazine of Canada* 67: T 47, 1966

RYDHOLM, S. - *Pulping processes*. Interscience Publishers, 1965
STONIS, A - Branqueamento de polpa de eucalipto. *O Papel*, Fevereiro, 1978

WATSON, A.J. & COHEN, W.E. - *Appita* 22 (4). 17-32, 1969.