

BRANQUEAMENTO COM AR *

SINOPSE

A pesquisa revelou que, a partir de uma matéria-prima química bem mais barata que o oxigênio e o cloro, no caso, o ar, é possível se iniciar, com sucesso, seqüências de branqueamento de celulose kraft. Um estágio inicial de ar/álcali deve substituir, sem maiores problemas, aos estágios CE de seqüências convencionais. A tecnologia do ar é uma realidade, que merece ser aperfeiçoada para outros usos, como cozimentos de madeira, aeração de polpas em fases diversas do processamento para redução de lignina, etc.

INTRODUÇÃO

O conhecimento da ação alvejante do ar sobre materiais celulósicos é tão ou mais antigo; que o próprio processo de fabricação de celulose e papel. Até hoje, é bem conhecida a prática de se alvejar tecidos fibrosos após lavagem, estendendo-os ao sol em ambiente arejado. A ação combinada da elevação da temperatura, proveniente da energia térmica dos raios solares, com o oxigênio do ar, promove alveamento desses materiais. Reações de oxidação dos compostos cromóforos, em condições suaves de temperatura, promovem uma alteração da estrutura química dos mesmos, tornando-os menos escuros.

Há alguns anos, tem-se procurado usar o mesmo princípio, de domínio público há séculos, para se branquear polpas celulósicas. Apenas o processo é bem mais sofisticado: ao invés do ar, é usado oxigênio a rela-

tivamente alta pureza e aplicado em reatores sob pressão. Os processos de deslignificação de madeira e fibras com oxigênio a média alcalinidade têm-se mostrado bastante bem-sucedidos e existe um largo e comprido caminho à frente dos mesmos para ser seguido.

A pergunta que nos restou foi a seguinte: por que a sofisticação de se usar oxigênio individualmente, se talvez a simplificação pelo uso do ar poderia resultar em mesmos benefícios?

Em 1978, ZVINAKEVICIUS *et alii* já lembravam a possibilidade do emprego do ar para branqueamento, ou mesmo melhor, para deslignificação a média alcalinidade, relatando que ensaios já estavam em andamento.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de se verificar a potencialidade do uso do ar para deslignificação inicial de polpas celulósicas em primeiro estágio de seqüências de branqueamento.

MATERIAL

Celulose kraft, obtida industrialmente a partir da madeira do eucalipto foi utilizada para servir de material básico, onde se testaram os diversos tratamentos.

METODOLOGIA E RESULTADOS

Sobre uma polpa kraft típica de eucalipto, amostrada após lavagem e depuração em uma linha industrial de fabricação, foi executada uma série de aplicações, visando detectar

CESLAVAS ŽVINAKEVICIUS, Cenibra
CELSO E. B. FOELKEL, Riocell
AUGUSTO F. MILANEZ, Riocell
JORGE KATO, Cenibra
MARIA JOSÉ DE O. FONSECA, Cenibra

o potencial do uso do ar para branquear. Para fins de comparação, executavam-se também ensaios sobre a mesma polpa, através da aplicação de deslignificação com oxigênio e através da aplicação de branqueamento convencional CE₁HE₂D.

Inicialmente, a celulose kraft não branqueada, que serviu de polpa-mãe para todos os ensaios, foi perfeitamente caracterizada. Sobre ela realizaram-se determinações de número kappa, viscosidade em cuprietenodiamina e alvura. Ensaios físico-mecânicos, após desenvolvimento de resistências em moinho PFI, foram também realizados, conforme metodologia adaptada a partir das normas da Technical Association of the Pulp and Paper Industry-TAPPI.

Exceto para os resultados dos refinados, que serão apresentados posteriormente, a celulose não-branqueada mostrou as seguintes características: número kappa = 17,7; viscosidade = 32,2cP e alvura = 29,5°GE.

Essa polpa foi a seguir branqueada de acordo com cinco seqüências, a saber: OD₁ED₂: Ar D₁ED₂: Ar HE₂D. Condições e resultados obtidos nos branqueamentos estão apresentados nos Quadros 1 a 5. Resta lembrar, que no final de cada branqueamento, a polpa era lavada com solução acidificada de sulfito de sódio, durante 15 minutos à temperatura ambiente. A carga de Na₂SO₃ aplicada base polpa era de 0,5%.

* Processo de patente em andamento

Quadro 1: Branqueamento de celulose kraft de eucalipto pela se-
quência OD₁ED₂

Condições/resultados	Estágio					Total
	O	D ₁	E	D ₂	Na ₂ SO ₃	
% Cl ₂ ativo aplicado	-	2,50	-	1,00	-	3,50
% Cl ₂ ativo consumido	-	2,50	-	0,94	-	3,44
% NaOH aplicado	2,50	0,30	0,50	0,20	-	3,50
% NaOH consumido	n.d.	-	0,28	-	-	-
% Oxigênio aplicado	14,9	-	-	-	-	14,9
Pressão de oxigênio no estágio de oxigena- ção, kgf/cm ²	8	-	-	-	-	-
Temperatura de rea- ção, °C	110	70	60	70	Amb.	-
Tempo de reação, minu- tos	10	210	90	210	15	-
% MgCO ₃	1,0	-	-	-	-	-
Consistência, %	18	12	12	12	5	-
Temperatura para inje- ção de oxigênio, °C	80	-	-	-	-	-
Tempo para se atingir 80°C, minutos	30	-	-	-	-	-
Tempo de 80 a 110°C , minutos	20	-	-	-	-	-
Rendimento do está- gio, %	95,7	-	-	-	-	-
pH final	8,9	3,6	11,2	3,9	-	-
Alvura, %GE	56,0	-	-	-	90,0	-
Viscosidade, cP	22,0	16,9	16,0	15,1	14,9	-
Nº de cor posterior	-	-	-	-	0,80	-
Número kappa	8,8	-	-	-	-	-

Quadro 2: Branqueamento de celulose kraft de eucalipto pela sequência Ar D₁E D₂

Condições/resultados	Estágio					Total
	Ar	D ₁	E	D ₂	Na ₂ SO ₃	
% Cl ₂ ativo aplicado	-	2,63	-	1,37	-	4,00
% Cl ₂ ativo consumido	-	2,60		1,30		3,90
% NaOH aplicado	2,50	0,40	0,50	0,27		3,67
% NaOH consumido	n.d.	-	0,25	-	-	-
% Ar aplicado base polpa	21,3	-	-	-	-	21,3
% O ₂ do ar aplicado base polpa	4,9	-	-	-	-	4,9
Pressão do ar aplicado no estágio de aeração, kgf/cm ²	12	-	-	-	-	-
Temperatura de reação, °C	110	70	60	70	Amb.	-
Tempo de reação, minutos	30	210	90	210	15	-
% MgCO ₃	1,0	-	-	-	-	-
Consistência, %	16	12	12	12	5	-
Temperatura para injeção do ar, °C	80	-	-	-	-	-
Tempo para se atingir 80°C, minutos	30	-	-	-	-	-
Tempo de 80 a 110°C, minutos	20	-	-	-	-	-
Rendimento do estágio	97,1	-	-	-	-	-
pH final	11,3	3,9	11,3	4,0	-	-
Alvura, °GE	51,5	79,4	83,0	88,8	90,0	-
Viscosidade, cP	22,6	16,9	15,8	13,5	12,7	-
Nº de cor posterior	-	-	-	-	1,06	-
Número kappa	9,4	-	-	-	-	-

Quadro 3: Branqueamento de celulose kraft de eucalipto pela sequência
Ar HO₁ED₂

Condições/resultados	Estágio						Total
	Ar	H	D ₁	E	D ₂	Na ₂ SO ₃	
% Cl ₂ ativo aplicado	-	1,00	1,58	-	0,53	-	3,11
% Cl ₂ ativo consumido	-	1,00	1,58	-	0,50	-	3,08
% NaOH aplicado	2,50	0,52	0,27	0,50	0,13	-	3,92
% NaOH consumido	n.d.	-	-	0,24	-	-	-
% Ar aplicado base polpa	21,3	-	-	-	-	-	21,3
% O ₂ do ar aplicado base polpa	4,9	-	-	-	-	-	4,9
Pressão do ar aplicado no estágio de aeração, kgf/cm ²	12	-	-	-	-	-	-
Temperatura de reação, °C	110	40	70	60	70	Amb.	-
Tempo de reação, minutos	30	120	210	90	210	15	-
% MgCO ₃	1,0	-	-	-	-	-	-
Consistência, %	16	12	12	12	12	5	-
Temperatura para injeção do ar, °C	80	-	-	-	-	-	-
Tempo para se atingir 80°C, minutos	30	-	-	-	-	-	-
Tempo de 80 a 110°C, minutos	20	-	-	-	-	-	-
Rendimento do estágio, %	97,1	-	-	-	-	-	-
pH final	11,3	10,7	3,8	12,8	3,1	-	-
Alvura, °GE	51,5	78,2	84,8	84,8	89,8	90,1	-
Viscosidade, cP	22,6	16,4	13,0	12,8	11,2	11,3	-
Nº de cor posterior	-	-	-	-	-	1,07	-
Número kappa	9,4	-	-	-	-	-	-

Quadro 4: Branqueamento de celulose kraft de eucalipto pela sequência
Ar CE₁HD₁E₂D₂

Condições/resultados	Estágio								
	Ar	C	E ₁	H	D ₁	E ₂	D ₂	Na ₂ SO ₃	Total
% Cl ₂ ativo aplicado	-	2,00	-	0,29	1,58	-	0,53	-	4,40
% Cl ₂ ativo consumido	-	1,61	-	0,16	1,44	-	0,34	-	3,55
% NaOH aplicado	2,50	-	1,93	0,25	0,23	0,50	0,06	-	5,47
% NaOH consumido	n.d.	-	0,87	-	-	0,20	-	-	-
% Ar aplicado base polpa	21,3	-	-	-	-	-	-	-	21,3
% O ₂ do ar aplicado base polpa	4,9	-	-	-	-	-	-	-	4,9
Pressão do ar aplicado no estágio de aeração, kgf/cm ²	12	-	-	-	-	-	-	-	-
Temperatura de reação, °C	110	Amb.	60	40	70	60	70	Amb.	-
Tempo de reação, minutos	30	30	90	120	210	90	210	15	-
% MgCO ₃	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Consistência, %	16	3,5	12	12	12	12	12	5	-
Temperatura para injeção do ar, °C	80	-	-	-	-	-	-	-	-
Tempo para se atingir 80°C, minutos	30	-	-	-	-	-	-	-	-
Tempo de 80 a 110°C, minutos	20	-	-	-	-	-	-	-	-
Rendimento do estágio, %	97,1	-	-	-	-	-	-	-	-
pH final	11,3	1,7	11,4	10,7	3,9	11,5	4,0	-	-
Alvura, °GE	51,5	69,3	72,4	85,6	90,1	90,5	91,2	92,1	-
Viscosidade, cP	22,6	14,1	13,0	13,1	12,3	11,2	10,3	10,1	-
Nº de cor posterior	-	-	-	-	-	-	-	0,49	-
Número Kappa	9,4	2,80	1,25	-	-	-	-	-	-

Quadro 5: Branqueamento de celulose kraft de eucalipto pela sequência CE₁HE₂D

Condições/resultados	Estágio						Total
	C	E ₁	H	E ₂	D	Na ₂ SO ₃	
% Cl ₂ ativo aplicado	3,18	-	0,80	-	2,10	-	6,08
% Cl ₂ ativo consumido	3,10	-	0,75	-	2,07	-	5,92
% NaOH aplicado	-	2,00	0,15	0,30	0,30	-	2,75
% NaOH consumido	-	1,07	-	0,28	-	-	-
Temperatura, °C	Amb.	60	40	60	70	Amb.	-
Tempo, minutos	30	90	120	90	210	Amb.	-
Consistência, %	3,5	12	12	12	12	5	-
pH final	1,8	11,2	10,8	11,1	3,5	-	-
Alvura, °GE	49,2	50,6	78,3	80,0	89,5	90,2	-
Viscosidade, cP	28,0	26,0	16,0	15,7	15,0	14,0	-
Nº de cor posterior	-	-	-	-	-	0,95	-
Número kappa	6,0	3,0	-	-	-	-	-

Importantes características das celuloses são as suas propriedades desenvolvidas com o refino. Dessa forma, tanto a polpa não-branqueada, como as polpas após os estágios

de oxigenação/álcali e aeração/álcali, e também as polpas branqueadas completamente, foram submetidas a ensaios físico-mecânicos.

Os resultados dos refinos, interpolados a valores de "freeness" canadense de 400, 280 e 200 CSF estão apresentados nos Quadros 6, 7 e 8.

Quadro 6: Propriedades físico-mecânicas das celuloses a 400 CSF de grau de refino.

Propriedades a	Polpas							
	400 CSF	Não-branqueada	Após O ₂	Após Ar	CO ₂ ED ₂	Ar O ₂ ED ₂	Ar HO ₂ ED ₂	Ar CE ₁ HO ₂ E ₂ O ₂
Nº de revoluções do PFI, 10 ³	1,6	1,2	2,0	2,0	3,6	4,0	5,0	1,6
Auto-ruptura, km	7,1	6,1	7,7	6,2	6,5	5,8	6,2	5,6
Elongação, %	2,7	3,0	3,8	3,2	4,0	3,5	4,0	2,4
Fator de estouro	45	47	48	46	49	44	43	33
Fator de rasgo	106	113	112	107	118	115	112	53
Dobras duplas, MIT	46	44	25	42	48	29	40	20
Densidade aparente, g/cm ³	0,61	0,61	0,63	0,53	0,63	0,64	0,63	0,60
Porosidade, seg/100 cm ³	7,4	10,5	12,6	6,0	7,6	14,0	6,0	6,0
Coefficiente de dispersão de luz, cm ² /g	-	-	-	365	403	362	354	420

Quadro 7: Propriedades físico-mecânicas das celuloses a 280 CSF de grau de refino

Propriedades a	Polpas							
	280 CSF	Não-branqueada	Após O ₂	Após Ar	CO ₂ ED ₂	Ar O ₂ ED ₂	Ar HO ₂ ED ₂	Ar CE ₁ HO ₂ E ₂ O ₂
Nº de revoluções do PFI, 10 ³	7,0	5,2	8,5	6,9	12,1	12,5	11,2	5,2
Auto-ruptura, km	6,8	7,9	6,6	7,9	7,3	7,0	7,4	7,3
Elongação, %	3,6	3,6	4,1	4,0	4,5	3,6	4,0	3,3
Fator de estouro	65	64	59	65	64	59	56	48
Fator de rasgo	120	124	110	116	123	123	122	110
Dobras duplas, MIT	174	214	135	172	200	185	160	55
Densidade aparente, g/cm ³	0,68	0,65	0,72	0,70	0,66	0,68	0,67	0,64
Porosidade, seg/100 cm ³	20,6	33,6	33,0	24,5	26,0	29,6	20,4	20,2
Coefficiente de dispersão de luz, cm ² /g	-	-	-	328	307	300	330	370

Quadro 8: Propriedades físico-mecânicas das celuloses a 200 CSF de grau de refino

Propriedades a	Polpas								
	200 CSF	Não-branqueada	Após O ₂	Após Ar	OD ₁ ED ₂	Ar D ₁ ED ₂	Ar HD ₁ ED ₂	Ar CE ₁ HD ₁ E ₂ D ₂	CE ₁ HE ₂ D ₂
Nº de revoluções do RFI, 10 ³		14,6	12,8	15,0	12,5	20,0	20,4	17,4	17,0
Auto-ruptura, km		9,6	9,7	10,2	8,8	7,7	7,8	7,8	8,4
Elongação, %		4,2	4,6	4,9	4,6	4,5	4,4	4,4	3,8
Fator de estoura		74	76	84	74	69	68	66	60
Fator de rasgo		110	116	104	106	127	123	120	116
Dobras duplas, MBT		522	532	530	720	280	160	187	151
Densidade aparente, g/cm ³		0,71	0,70	0,72	0,74	0,67	0,69	0,72	0,68
Porosidade, seg/100 cm ³		62,2	110,4	105,1	54,0	41,0	48,0	50,3	62,3
Coefficiente de absorção de luz, cm ² /g		-	-	-	288	302	300	285	340

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise dos resultados encontrados nessa pesquisa permitiu verificar que as seqüências de branqueamento iniciadas por um estágio de aeração/álcali eram perfeitamente viáveis tecnicamente. Os resultados indicaram que o branqueamento com ar pode ser uma realidade tão ou mais importante como é o branqueamento com oxigênio.

O mais interessante porém, é a verificação, que o ar comprimido junto a um meio de moderada alcalinidade, consegue deslignificar materiais celulósicos com eficiência tão boa quanto à do oxigênio em meio similar.

Como o presente estudo baseou a interpretação de seus dados comparativamente entre procedimentos de branqueamento envolvendo estágio inicial com oxigênio, ar ou cloro, é possível se conseguir uma série de importantes observações. Essas certamente colaborarão para o desenvolvimento adicional da tecnologia de branqueamento com ar.

As principais observações que podem ser tiradas dos dados alcançados são as seguintes:

a) Estágio de deslignificação com ar/álcali é uma realidade.

b) Embora utilizando-se de maiores pressões para a aeração, em relação à oxigenação, seus resultados foram ligeiramente inferiores, já que o teor de oxigênio do ar é de cerca de 21% em relação ao do oxigênio puro. Entretanto, os resul-

tados com aeração podem ser considerados tão bons, que é mesmo possível se pensar em usar pressões de ar menores para o estágio.

c) Tanto o ar como o oxigênio são bastante efetivos na redução do número kappa das polpas para cerca de 50 a 55% do original. Embora o oxigênio reduzisse mais o número kappa, resultava paralelamente em significativamente menor rendimento no estágio, em relação ao ar. Isso certamente é da maior importância, pois parece que o ar é menos agressivo sobre os carboidratos da polpa, tendo assim menor ação de solubilização. Não obstante, as viscosidades das polpas após o estágio inicial de oxigenação ou aeração não demonstraram isso, pois foram praticamente iguais.

d) Comparando-se os branqueamentos OD₁ED₂ e Ar D₁ED₂ que objetivavam produzir celuloses branqueadas com 90°GE, observou-se que as mesmas foram mais facilmente produzidas pela seqüência OD₁ED₂, pois as necessidades em cloro ativo total e soda cáustica total foram inferiores para essa seqüência. Não se pode porém negar, que a seqüência Ar D₁ED₂ foi bastante eficaz, dando origem a uma polpa de boas alvura e viscosidade, com consumo de cloro ativo dentro do normal para seqüências iniciadas com oxigênio (FOELKEL *et alii*, 1980).

e) Quando se usaram seqüências com mais estágios, como Ar HD₁ED₂ e Ar CE₁HD₁E₂D₂ foi possível ou se atingir alvura de cerca

de 90°GE com aplicação bem mais reduzida de cloro ativo total (3,11%), ou se alcançar a elevada alvura de 92,1°GE com aceitável viscosidade (10,1 cP) e razoavelmente baixa carga de cloro ativo (4,40%).

f) Aparentemente, quer o estágio inicial de oxigênio/álcali como o estágio ar/álcali, atuam de maneira similar e podem substituir, sem maiores problemas, os estágios CE (cloração ácida, extração alcalina) de seqüências convencionais de branqueamento.

g) Em se comparando os branqueamentos iniciados com ar com a seqüência clássica CE₁HE₂D₂, pode-se verificar que ambos os procedimentos levam a polpas bastante similares, quanto à alvura, viscosidade e número de cor posterior. As seqüências com ar permitem uma economia de cerca de 2,0 a 2,5% de cloro ativo total base polpa, porém exigem um consumo adicional de soda cáustica de cerca de 1% base polpa a.s.

h) Os valores das propriedades físico-mecânicas das polpas, mostrados nos Quadros 6 a 8, indicam que todos os tratamentos ensaiados resultaram em polpas de qualidade perfeitamente comercial. Não obstante, algumas pequenas diferenças puderam ser observadas entre as mesmas, a saber:

- As celuloses branqueadas por seqüências com ar demandavam maior tempo de refino que as demais.

- As celuloses branqueadas por seqüências com ar ou oxigênio mos-

travam melhor ligação entre fibras, o que se traduzia em resistências à tração, ao estouro, ao dobramento e mesmo ao rasgo, ligeiramente maiores que para a celulose branqueada convencionalmente pela seqüência CE₁HE₂D. Pelo mesmo motivo, eram também ligeiramente maiores a densidade aparente das folhas de celulose e a elongação das mesmas e menor o coeficiente de dispersão de luz.

- As seqüências com estágio inicial de ar foram as que mostraram maiores resistências ao rasgo, o que é um ponto bastante positivo a favor das mesmas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa revelou a viabilidade técnica de se usar ar comprimido para se deslignificar celulose kraft, desde que em condições de média alcalinidade. A partir de uma maté-

ria-prima química bem mais barata que o oxigênio ou o cloro, no caso, o ar, é possível se iniciar, com sucesso, seqüências de branqueamento, conforme demonstrado. Um estágio inicial de aeração/álcali deve substituir, sem maiores inconvenientes, aos tradicionais estágios CE (cloração ácida, extração alcalina) das seqüências usuais. Outra importante consideração, é a abertura que os processos com ar/álcali podem trazer para a tecnologia de produção de celulose. Processos de deslignificação de madeira com ar/álcali podem ser, talvez, uma nova alternativa como processos não poluentes de produção de celulose. Outra vantagem evidente é a possibilidade de se injetar ar comprimido em estágios em que a polpa não-branqueada se encontre quente e com alcalinidade. É o caso, por exemplo, da extração alcalina em branqueamentos con-

vencionais. É também o caso de tanques de massa, lavadores difusores, etc. Maiores pesquisas são necessárias nessas áreas para verificar esses possíveis usos do ar.

LITERATURA CITADA

ZVINAKEVICIUS, C.; FOELKEL, C.E.B.; KATO, J. & FONSECA, M.J.O. *Seqüências exóticas para branqueamento em múltiplos estágios de celulose kraft de eucalipto*. XI Congresso Anual da Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel - Trabalhos Técnicos, 1978.

FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; MILANEZ, A.F.; KATO, J. & TERRA, J.C. - *Branqueamento de celuloses com seqüências contendo oxigênio. I. Celuloses kraft de eucalipto*. Entregue para publicação. Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1980.