

OTIMIZAÇÃO DOS ESTÁGIOS $E_H D_C$ DE SEQUÊNCIAS
DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO

FOELKEL, C.E.B.
MARENGO, J.V.
BUTTURE, N.S.
SACON, V.M.



Riocell - Rio Grande Cia. de Celulose do Sul - Guaíba, Brasil

1. Introdução

Os tempos atuais de alta competitividade têm colocado os produtores de celulose branqueada frente a uma situação antagônica: produzir uma celulose de elevada alvura com consumos mínimos de produtos químicos, energia e capital. Branquear celulose de eucalipto com elevadas cargas de produtos químicos, altas temperaturas e utilizando-se de enormes torres de retenção é fácil, porém um desperdício de dinheiro. Infelizmente, essa é ainda uma situação que permanece e precisa ser melhor encarada pelos fabricantes. Há alguns anos, os autores tem-se dedicado ao estudo de condições de ótimo para o branqueamento. Recentemente, em um amplo programa de otimização passo-a-passo do branqueamento, foram publicados dois trabalhos iniciais que vieram mostrar como se pode conduzir de forma adequada os estágios da cloração/dioxidação e da primeira extração alcalina (MARENGO *et alii*, 1982 e FOELKEL *et alii*, 1982).

Dando continuidade a esses estudos, realizou-se o presente trabalho, onde procurou-se otimizar, de maneira conjunta, os estágios $E_H D_C$, a saber: primeira extração alcalina seguida de uma dioxidação. A simbologia E_H e D_C foi usada porque no estágio E foi também estudada adição simultânea de hidróxido e hipoclorito de sódio e no estágio D , de cloro e dióxido de cloro.

2. Material

A polpa não-branqueada utilizada consistiu de uma celulose kraft obtida de eucalipto e mostrava as seguintes características: número kappa = 17,7, viscosidade intrínseca = 902 cm³/g, solubilidade em soda 5% = 9,6% e alvura = 35,3% ISO.

Tendo em vista o fato do presente trabalho visar a

Trabalho apresentado no III Congresso Latino-Americano de Celulose e Papel - em São Paulo - Brasil - de 21 a 26 de Novembro de 1983.

otimização dos estágios E_{HDC} , a polpa deveria inicialmente ser submetida a uma cloração/dioxidação (estágio C_D). Para tal, escolheram-se condições já otimizadas, conforme as apresentadas por MARENGO *et alii* (1982). Essas condições foram as seguintes: pH inicial = 9, temperatura = 35°C, tempo = 15 minutos, consistência = 10%, % Cl_2 ativo = 2,92% (calculado pela formulação de FOELKEL *et alii*, 1982) e relação de Cl_2/ClO_2 base cloro ativo = 70:30.

Ao final do estágio da cloração/dioxidação a polpa mostrava em média as seguintes características: pH antes da lavagem = 1,8; pH após lavagem com água = 3,2 a frio e 2,6 a 45°C; cloro ativo residual = 0,03%; número kappa = 5,8%; viscosidade intrínseca = 895 cm^3/g ; alvura = 48,4% ISO e solubilidade em NaOH 5% = 9,8%.

Essa polpa clorada é que passou a se constituir no material básico para a aplicação dos estágios E_{HDC} a serem otimizados.

Experimento 1: estudo preliminar das condições a serem adotadas em E_{HDC}

3.1. Metodologia

Na primeira fase da pesquisa procurou-se escolher condições consideradas com ampla variação, através de um estudo envolvendo um experimento tipo fatorial incompleto, consistindo de seis condições fixas para o estágio E_H e 27 condições para o estágio D_C a cada uma das condições de E_H . Disponham-se então de $6 \times 27 = 162$ tratamentos, com uma repetição por tratamento. Em cada tratamento foram determinados 21 parâmetros, considerando-se os referentes à polpa e aos estágios. Para essa fase da pesquisa dispunham-se então de 3402 dados.

As condições escolhidas para o estágio da extração alcalina foram separadas conforme o grau de severidade e na presença ou ausência de uma dosagem de hipoclorito de sódio. Assim, tinham-se:

A. Extração alcalina "suave sem hipoclorito de sódio": tempo = 15 minutos, temperatura = 45°C, pH inicial da polpa no estágio = 11,4, % NaOH base polpa = 1,46%, % NaClO como cloro ativo = 0%.

B. Extração alcalina "suave com hipoclorito de sódio": mesmas condições de A, exceto que % NaClO como cloro ativo = 0,5%.

C. Extração alcalina "média sem hipoclorito de sódio": tempo = 30 minutos, temperatura = 55°C, pH inicial da polpa no estágio = 11,6, % NaOH base polpa = 1,875%, % NaClO = 0%.

D. Extração alcalina "média com hipoclorito de sódio": mesmas condições de C, exceto que % NaClO como cloro ativo = 0,5%.

E. Extração alcalina "drástica sem hipoclorito de sódio": tempo = 90 minutos, temperatura = 65°C, pH inicial da polpa no estágio = 11,8, % NaOH base polpa = 3,33%, % NaClO como cloro ativo = 0%.

F. Extração alcalina "drástica com hipoclorito de sódio": mesmas condições de E, exceto que % NaClO como cloro ativo = 0,5%.

Para cada uma dessas condições adotadas na extração alcalina, testaram-se condições para D_C conforme um modelo fatorial 3^3 , com as seguintes variáveis e respectivos níveis:

- tempo = 15, 60 e 120 minutos
- temperatura = 50, 60 e 70°C
- relação Cl_2/ClO_2 = 0/100, 30/70 e 60/40
(base cloro ativo)

Tanto E_H como D_C foram realizados à consistência de 10%. O cloro ativo total nos estágios $E_H + D_C$ era igual a 2,75%. Isso significa que nos casos onde E_H era realizada com adição de hipoclorito, a dosagem de cloro ativo em D_C era de 2,25%. Quando E_H não tinha hipocloração concomitante, a dosagem em D_C era de 2,75%.

3.2. Resultados

Pelo elevado número de dados levantados nessa fase da pesquisa, optou-se por apresentar apenas os mais importantes e que levaram às conclusões principais do trabalho.

3.2.1. Influência da severidade da extração alcalina

A primeira questão que se desejava responder era em como melhoravam as características da polpa intensificando-se a extração alcalina. As médias gerais dos 27 tratamentos correspondentes a cada uma das 6 condições de E_H estão mostradas no Quadro I. Nesse quadro, mostram-se também as médias globais dos 54 tratamentos correspondentes às condições suave, média e drástica de E_H , independentemente da aplicação de hipoclorito. São apresentadas também as médias globais de todos os 81 tratamentos sem hipo comparados àqueles com hipo.

Quanto à intensificação da severidade da extração alcalina foi possível se notar que:

- a) Maior a severidade em E_H menor o número kappa da polpa após E_H e melhores a alvura e número de cor posterior após D_C .
- b) Com o incremento da extração alcalina, notou-se que aumentava o residual de cloro ativo no estágio D_C , indicando que quando se trabalha com extrações mais drásticas, pode-se economizar cloro ativo no estágio D_C , já que há menos lignina a remover. É entretanto possível, que em termos de economia de reagentes, isso não seja vantajoso, pois deve-se usar condições bem severas em E_H para uma economia de no máximo 0,2% de cloro ativo em D_C .
- c) Melhores viscosidades para a polpa após E_H e após D_C foram obtidas para as polpas submetidas a uma extração de média intensidade. Isso significa que as condições mais drásticas causaram ligeira degradação na polpa, enquanto a condição média promoveu alguma solubilização de carboidratos de cadeia curta que a condição suave não era capaz de fazer.

3.2.2. Influência da adição de hipoclorito em E_H substituindo cloro ativo de D_C

A aplicação de 0,5% de $NaClO$ como cloro ativo junto ao estágio E_H foi um sucesso. As principais vantagens foram:

QUADRO I - Influência da severidade do estágio E_H e da influência do hipoclorito em E_H .
 Dados de grandes médias. Experimento I

CONDIÇÃO	E_H										D_C										
	Tempo E_H					Polpa apos E_H					Tempo D_C					Polpa apos D_C					
	Tempo ratura	% CCl_2	% $NaOH$	pH inicial	pH final	Tempo	Temperatura	% CCl_2 resi dual	pH final	Kappa	S _s	Visco sída de	Alvu ra	Nº cor Posterior	Tempo ratura	% CCl_2 resi dual	pH final	Kappa	S _s	Visco sída de	Alvu ra
Suave sem hipo	15	45	0	1,460	11,4	11,36	65	60	2,75	0,14	2,4	3,45	8,9	880	49,6	9,3	741	81,4	3,75		
Suave com hipo	15	45	0,5	1,460	11,4	11,14	65	60	2,25	0,20	2,6	2,33	8,8	843	55,0	9,1	731	83,9	3,42		
Média sem hipo	30	55	0	1,875	11,6	11,49	65	60	2,75	0,27	2,4	2,68	8,9	895	49,8	9,3	761	81,4	3,89		
Média com hipo	30	55	0,5	1,875	11,6	11,38	65	60	2,25	0,24	2,6	2,40	8,9	895	54,7	9,1	746	82,2	2,84		
Drástica sem hipo	90	65	0	3,333	11,8	11,60	65	60	2,75	0,34	2,4	2,34	8,9	835	53,0	9,2	711	83,9	2,66		
Drástica com hipo	90	65	0,5	3,333	11,8	11,58	65	60	2,25	0,26	2,6	1,92	8,9	832	56,4	9,2	747	84,2	2,60		
Guave geral	15	45	0,25	1,460	11,4	11,25	65	60	2,50	0,17	2,5	2,89	8,9	861	52,3	9,2	736	82,7	3,58		
Média geral	30	55	0,25	1,875	11,6	11,43	65	60	2,50	0,26	2,5	2,54	8,9	895	52,3	9,2	754	81,8	3,37		
Drástica geral	90	65	0,25	3,333	11,8	11,59	65	60	2,50	0,30	2,5	2,13	8,9	834	54,7	9,2	730	84,0	2,63		
E_H sem hipo	45	55	0	2,223	11,6	11,48	65	60	2,75	0,25	2,4	2,82	8,9	870	50,8	9,3	738	82,3	3,43		
E_H com hipo	45	55	0,5	2,223	11,6	11,37	65	60	2,25	0,23	2,6	2,22	8,9	857	55,4	9,1	741	83,4	2,96		

- a) o hipoclorito substituiu parcialmente e vantajosamente parte do dióxido de cloro de um estágio de dioxidação que sucedia ao estágio onde foi aplicado. Essa ação de "abre-caminhos" do hipo para uma ação mais efetiva do ClO_2 tem sido afirmada por FOELKEL *et alii* (1977), ZVINAKEVICIUS *et alii* (1978) e FOELKEL *et alii* (1979);
- b) a adição do hipo conduzia a polpas com menor número kappa e maior alvura após E_H e a maior alvura e menor número de cor posterior após D_C ;
- c) não houve perda de viscosidade pelo uso do hipoclorito, nas condições e dosagem em que foi aplicado;
- d) quando se adicionava hipo, havia uma ligeira queda no pH final de E_H , por reações de oxidação e formação de grupos ácidos. Essa queda não era suficiente para desestabilizar ou dissociar o hipoclorito;
- e) da mesma forma, a adição do hipo afetava o pH final do estágio D_C , que terminava um pouco maior, já que se aplicava menos cloro ativo nesse estágio.

3.2.3. Influência da temperatura do estágio D_C

Há hoje um grande interesse em se reduzir o tempo e a temperatura do estágio de dioxidação. Branqueamentos mais curtos e com estágios a menores temperaturas devem oferecer a precíaveis ganhos em economia de vapor.

Tradicionalmente, a dioxidação é realizada em temperaturas de 70 a 80°C, as mais altas no branqueamento.

Tendo em vista o reconhecido efeito sinérgico da mistura cloro/dióxido de cloro, admitiu-se a possibilidade de que um estágio D_C , ao invés de uma dioxidação convencional, pudesse ser realizada em mais baixa temperatura.

No Quadro II foram incluídas as seguintes médias:

- a) média global para cada nível de temperatura (54 observações/nível);
- b) média para cada nível de temperatura dentro de cada nível de relação Cl_2/ClO_2 (18 observações/nível).

QUADRO II: Influência da temperatura em D_C e da interação temperatura x relação Cl_2/ClO_2
Grandes médias - Experimento 1

Condição	D_C		Polpa após D_C		
	% Cl_2 residual	pH final	Viscosidade	Alvura	Nº cor posterior
<u>Geral</u>					
50°C	0,33	2,6	756	81,4	3,72
60°C	0,26	2,5	744	82,8	3,24
70°C	0,14	2,4	719	84,3	2,62
<u>Relação 0/100</u>					
50°C	0,42	3,4	812	80,5	3,50
60°C	0,30	3,5	804	82,2	2,88
70°C	0,19	3,4	788	84,0	2,11
<u>Relação 30/70</u>					
50°C	0,30	2,2	749	81,6	3,86
60°C	0,23	2,1	741	82,9	3,30
70°C	0,10	2,0	722	84,2	2,83
<u>Relação 60/40</u>					
50°C	0,27	2,1	706	82,2	3,80
60°C	0,23	2,0	688	83,5	3,53
70°C	0,12	1,9	645	84,7	2,93

Conforme era de se esperar, em todos os casos, o efeito da temperatura foi significativo quanto a promover maior reação da polpa com a mistura Cl_2/ClO_2 , aumentar a alvura e diminuir a reversão da alvura e a viscosidade. Alvuras mais estáveis e maiores viscosidades foram obtidas, para mesmo nível de temperatura, com a relação 0/100, ou seja, somente com ClO_2 . Entretanto, as maiores alvuras foram obtidas para os tratamentos com mistura Cl_2/ClO_2 . O consumo de cloro ativo pelas polpas era maior, sobrando menor residual, conforme se promoviam misturas de Cl_2/ClO_2 , em relação ao tratamento 100% ClO_2 .

Temperatura de 50°C mostrou-se pouco eficiente para conduzir a alvura alta e estável. Aparentemente, mesmo se fazendo a adição de cloro junto ao dióxido, a temperatura mínima recomendável para D_C deve estar próxima ou acima de 60°C.

3.2.4. Influência da relação Cl_2/ClO_2 no estágio D_C

No Quadro III está apresentada a influência média global dos três níveis de relação Cl_2/ClO_2 , abrangendo cada média 54 observações.

QUADRO III: Influência da relação Cl_2/ClO_2 em D_C
Grandes médias - Experimento 1

Condição	D_C		Polpa após D_C		
	% Cl_2 residual	pH final	Viscosidade	Alvura	Nº cor posterior
0/100	0,30	3,44	802	82,2	2,83
30/70	0,21	2,09	737	82,9	3,33
60/40	0,21	1,98	680	83,4	3,42

Quando o estágio de dioxidação era realizado sem adição de cloro, obtinha-se um menor consumo de cloro ativo, o pH final do estágio era maior, a viscosidade era mais preservada e a alvura mais estável. O único ponto desfavorável era que a alvura era maior para os tratamentos onde se misturava Cl_2/ClO_2 , embora essa alvura fosse menos estável.

Baseando-se nos resultados médios e nos resultados dos branqueamentos individuais, acredita-se que a relação 60/40 seja demasiada, ficando como viável maiores estudos para relações próximas a 30/70. Lembrar que o preço do cloro ativo do cloro é bem menor que o do dióxido, justificando-se substituições do ClO_2 por Cl_2 , quando o nível de qualidade final da polpa for alcançado.

3.2.5. Influência do tempo do estágio D_C

No Quadro IV está apresentada a influência média global dos três níveis de tempo do estágio D_C , compondo-se da média de 54 observações individuais.

QUADRO IV: Influência do tempo do estágio D_C
Grandes médias - Experimento 1

Condição	D_C		Polpa após D_C		
	% Cl_2 residual	pH final	Viscosidade	Alvura	Nº cor posterior
15	0,40	2,55	757	79,6	3,88
60	0,20	2,44	736	83,5	3,09
120	0,13	2,52	726	85,4	2,61

Os resultados do Quadro IV mostram a influência positiva do aumento do tempo de reação na alvura, estabilidade de alvura e consumo de cloro ativo. O aumento do tempo provoca porém um decréscimo gradual na viscosidade. Pode-se considerar a princípio que resultados satisfatórios para estágios D_C devam ser obtidos entre 60 e 120 minutos, o que é uma considerável economia de tempo em relação a tempos convencionais de 180 a 210 minutos.

3.2.6. Identificação dos melhores tratamentos quanto alvura e número de cor posterior

Considerando que o objetivo final de um branqueamento de celulose é obter alta e estável alvura a um nível adequado de viscosidade, procurou-se verificar, dentre os 162 tratamentos, quais os melhores para cada condição analisada em E_H e D_C . Assim, para cada condição foram escolhidos os 3 tratamentos com maior alvura e os 3 com menor número de cor posterior. A identificação e os resultados desses tratamentos constam dos Quadros V e VI.

3.2.7. Seleção das melhores combinações das variáveis estudadas

Após os estudos das influências globais das variáveis e da verificação dos melhores tratamentos quanto alvura e reversão, decidiu-se particularizar as condições que deram, conforme critérios arbitrários, os melhores resultados. Dentre os 162 tratamentos, foram separados aqueles que mostravam alvura $\geq 86\%$ ISO ou número de cor posterior $\leq 2,5$ ou $\leq 2,0$. As distribuições dos tratamentos que preenchiam cada uma dessas condições isoladamente, levando-se em conta a influência das diversas variáveis em estudo para E_H e D_C , estão mostradas nos Quadros VII a X.

QUADRO V : Melhores tratamentos para cada condição ensaiada na extração alcalina E_H - Experimento I

CONDIÇÃO EM E _H	DC				Polpa após DC	
	%Cl ₂ residual	Tempo	Temperatura	Cl ₂ /Cl ₂	Viscosidade	Nº cor posterior
<u>Suave sem hipo</u>						
1º em alvura	0,050	120	60	60/40	613	85,8
2º em alvura	0,006	120	70	0/100	797	85,3
3º em alvura	0,000	120	70	60/40	626	94,5
1º em nº cor posterior	0,006	120	70	0/100	797	85,3
2º em nº cor posterior	0,064	120	60	0/100	825	84,4
3º em nº cor posterior	0,038	60	70	0/100	773	81,0
<u>Suave com hipo</u>						
1º em alvura	0,141	120	60	0/100	817	86,5
2º em alvura	0,029	60	70	60/40	616	86,3
3º em alvura	0,083	120	60	60/40	651	85,3
1º em nº cor posterior	0,070	60	70	0/100	760	85,1
2º em nº cor posterior	0,022	120	70	0/100	825	85,7
3º em nº cor posterior	0,141	120	60	0/100	817	86,5
<u>Média sem hipo</u>						
1º em alvura	0,128	120	70	0/100	837	87,2
2º em alvura	0,040	120	70	60/40	614	86,9
3º em alvura	0,022	120	70	30/70	725	86,5
1º em nº cor posterior	0,128	120	70	0/100	837	87,2
2º em nº cor posterior	0,137	60	70	0/100	826	84,3
3º em nº cor posterior	0,211	120	50	60/40	694	83,8
<u>Média com hipo</u>						
1º em alvura	0,060	120	70	0/100	797	87,8
2º em alvura	0,000	120	70	30/70	687	86,2
3º em alvura	0,003	120	70	60/40	600	36,2
1º em nº cor posterior	0,083	120	70	0/100	797	87,8
2º em nº cor posterior	0,192	120	60	0/100	769	85,2
3º em nº cor posterior	0,109	60	70	0/100	818	85,3
<u>Drástica sem hipo</u>						
1º em alvura	0,051	120	70	60/40	515	88,6
2º em alvura	0,058	120	70	30/70	636	88,4
3º em alvura	0,166	120	70	0/100	744	88,1
1º em nº cor posterior	0,166	120	70	0/100	744	88,1
2º em nº cor posterior	0,256	120	60	30/70	661	86,2
3º em nº cor posterior	0,256	60	70	0/100	779	86,5
<u>Drástica com hipo</u>						
1º em alvura	0,010	120	70	60/40	580	88,4
2º em alvura	0,013	120	70	30/70	702	87,8
3º em alvura	0,077	120	70	0/100	799	87,7
1º em nº cor posterior	0,077	120	70	0/100	799	87,7
2º em nº cor posterior	0,185	60	70	0/100	752	86,4
3º em nº cor posterior	0,111	120	60	0/100	805	85,9

QUADRO VI - Melhores tratamentos para cada condição ensaiada em D_C - Experimento I

CONDIÇÃO EM D _C	Condição em E _H		D _C			Polpa após D _C		
	Tempo em 15 minutos	Tempo	Temperatura	C ₂ /C ₀	Viscosidade	Alvura	Nº cor posterior	
<u>Tempo em 15 minutos</u>								
1º em alvura	DCH	0,236	70	60/40	746	84,3	3,19	
2º em alvura	DCH	0,268	70	30/70	782	83,4	3,04	
3º em alvura	SCH	0,377	60	60/40	695	82,7	3,87	
1º em nº cor posterior	DCH	0,343	70	0/100	828	81,4	2,40	
2º em nº cor posterior	DSH	0,323	70	60/40	672	82,0	2,50	
3º em nº cor posterior	MCH	0,537	60	0/100	805	77,4	2,62	
<u>Tempo em 60 minutos</u>								
1º em alvura	DCH	0,077	70	60/40	618	87,3	2,02	
2º em alvura	DSH	0,153	70	60/40	603	87,0	2,78	
3º em alvura	DSH	0,173	70	30/70	639	86,9	2,35	
1º em nº cor posterior	DCH	0,185	70	0/100	752	86,4	1,06	
2º em nº cor posterior	DSH	0,256	70	0/100	779	86,5	1,36	
3º em nº cor posterior	SCH	0,070	70	0/100	760	85,1	1,55	
<u>Tempo em 120 minutos</u>								
1º em alvura	DSH	0,051	70	60/40	515	88,6	1,71	
2º em alvura	DSH	0,058	70	30/70	636	88,4	1,61	
3º em alvura	DCH	0,010	70	60/40	580	88,4	1,91	
1º em nº cor posterior	DCH	0,077	70	0/100	799	87,7	0,79	
2º em nº cor posterior	DSH	0,166	70	0/100	744	88,1	0,93	
3º em nº cor posterior	MCH	0,083	70	0/100	797	87,8	1,07	
<u>Temperatura 50°C</u>								
1º em alvura	SCH	0,128	50	60/40	690	85,2	4,07	
2º em alvura	DSH	0,268	50	60/40	649	85,9	2,60	
3º em alvura	DSH	0,368	50	0/100	753	85,4	2,02	
1º em nº cor posterior	DCH	0,326	50	0/100	815	83,9	1,86	
2º em nº cor posterior	DSH	0,368	50	0/100	758	85,4	2,02	
3º em nº cor posterior	DCH	0,454	50	0/100	803	82,0	2,23	
<u>Temperatura 60°C</u>								
1º em alvura	DCH	0,089	60	60/40	633	87,4	2,29	
2º em alvura	DSH	0,185	60	60/40	615	87,2	2,27	
3º em alvura	DCH	0,141	50	30/70	737	86,9	2,15	
1º em nº cor posterior	DCH	0,134	60	0/100	805	86,9	1,11	
2º em nº cor posterior	DSH	0,255	60	30/70	661	86,2	1,26	
3º em nº cor posterior	MCH	0,192	60	0/100	789	85,2	1,39	

+ Continua

QUADRO VI - Continuação ...

CONDICÃO EM D _C	Condição em E _H	D _C			Polpa após D _C			
		%Cl ₂ residual	Tempo	Temperatura	Cl ₂ /ClO ₂	Viscosidade	Alvura	Nº cor posterior
<u>Temperatura 70°C</u>								
1º em alvura	DSH	0,051	120	70	60/40	515	98,6	1,71
2º em alvura	DSH	0,058	120	70	30/70	636	93,4	1,61
3º em alvura	DCH	0,010	120	70	60/40	580	88,4	1,91
1º em nº cor posterior	DCH	0,077	120	70	0/100	799	87,7	0,79
2º em nº cor posterior	DSH	0,166	120	70	0/100	744	88,1	0,83
3º em nº cor posterior	MCH	0,083	120	70	0/100	797	87,8	1,07
<u>Relação Cl₂/ClO₂ = 0/100</u>								
1º em alvura	DSH	0,166	120	70	0/100	744	88,1	0,83
2º em alvura	MCH	0,083	120	70	0/100	797	87,8	1,07
3º em alvura	DCH	0,077	120	70	0/100	799	87,7	0,79
1º em nº cor posterior	DCH	0,077	120	70	0/100	799	87,7	0,79
2º em nº cor posterior	DSH	0,166	120	70	0/100	744	88,1	0,83
3º em nº cor posterior	MCH	0,083	130	70	0/100	797	87,8	1,07
<u>Relação Cl₂/ClO₂ = 30/70</u>								
1º em alvura	DSH	0,053	120	70	30/70	636	88,4	1,61
2º em alvura	DCH	0,013	120	70	30/70	702	87,8	1,68
3º em alvura	DCH	0,141	120	60	30/70	737	86,9	2,15
1º em nº cor posterior	DSH	0,256	120	60	30/70	661	86,2	1,26
2º em nº cor posterior	DSH	0,058	120	70	30/70	636	88,4	1,61
3º em nº cor posterior	DCH	0,013	120	70	30/70	702	87,8	1,68
<u>Relação Cl₂/ClO₂ = 60/40</u>								
1º em alvura	DSH	0,051	120	70	60/40	515	88,6	1,71
2º em alvura	DCH	0,010	120	70	60/40	580	88,4	1,91
3º em alvura	DCH	0,089	120	60	60/40	633	87,4	2,29
1º em nº cor posterior	DSH	0,051	120	70	60/40	515	88,6	1,71
2º em nº cor posterior	DCH	0,010	120	70	60/40	580	88,4	1,91
3º em nº cor posterior	DCH	0,077	60	70	60/40	618	87,3	2,02

SSH = SUAVE SEM HIPO SCR = SUAVE COM HIPO MSH = MÉDIA SEM HIPO

MCH = MÉDIA COM HIPO DSH = DRÁSTICA SEM HIPO DCH = DRÁSTICA COM HIPO

QUADRO VII: Freqüência porcentual encontrada para cada condição de E_H para os tratamentos com alvura $\geq 86\%$, ou número de cor posterior $\leq 2,5$ ou $\leq 2,0$

Condição de E_H	% Freqüência tratamentos		
	Alvura ≥ 86	Nº cor posterior	
		$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
Suave sem hipo	0	0	0
Suave com hipo	13,3	4,8	0
Média sem hipo	10,0	4,8	8,3
Média com hipo	16,7	9,5	8,3
Drástica sem hipo	30,0	38,1	41,7
Drástica com hipo	30,0	42,9	41,7
Nº de tratamentos encontrados dentro os 162	30	21	12

QUADRO VIII: Freqüência porcentual encontrada para cada nível de tempo no estágio D_C

Nível de tempo	% Freqüência tratamentos		
	Alvura ≥ 86	Nº cor posterior	
		$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
15'	0	0	0
60'	23,3	23,8	16,7
120'	76,7	76,2	83,3
Nº de tratamentos encontrados dentro os 162	30	21	12

QUADRO IX: Freqüência porcentual encontrada para cada nível de temperatura no estágio D_C

Nível de temperatura	% Freqüência tratamentos		
	Alvura ≥ 86	Nº cor posterior	
		$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
50°C	3,3	0	0
60°C	30,0	33,3	18,2
70°C	66,7	66,7	81,8
Nº de tratamentos encontrados dentre os 162	30	21	12

QUADRO X: Freqüência porcentual encontrada para cada nível de relação Cl_2/ClO_2 no estágio D_C

Nível de relação Cl_2/ClO_2	% Freqüência tratamentos		
	Alvura ≥ 86	Nº cor posterior	
		$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
0/100	30	47,6	58,3
30/70	30	28,6	25,0
60/40	40	23,8	16,7
Nº de tratamentos encontrados dentre os 162	30	21	12

3.3. Conclusões sobre o experimento 1

Os resultados obtidos até o momento permitiram verificar a possibilidade de se alcançar facilmente alvuras acima de 86% ISO com apenas 3 estágios, seqüência $CpEHDC$. Foram inclusive obtidas alvuras acima de 88% ISO com número de cor posterior abaixo da unidade. Para tanto, a carga global de cloro ativo foi de 5,67%, para uma polpa não-branqueada com número kappa 17,7.

Os resultados indicaram que para branqueamentos curtos, em três estágios, é preferível se trabalhar com condições mais severas no estágio E_H (maior pH, maior tempo e maior temperatura). Com isso, promove-se uma melhor remoção de ligno-compostos cromóforos e se permite uma melhor eficácia do estágio D_C aplicado a seguir, obtendo-se polpas brancas com adequada e mais estável alvura. Embora necessariamente não conduzindo às maiores alvuras, a aplicação de 100% de ClO_2 no estágio D_C resultava em polpas com menor número de cor posterior. Como o residual de cloro ativo era algo maior para

os tratamentos onde se aplicava 100% de ClO_2 , é possível que melhores alvuras possam ser obtidas pelo aumento do tempo de reação, p.e., de 120 para 180 minutos. Quando se trabalha no estágio D_C com alta proporção de ClO_2 , além do tempo de reação precisar ser maior, a temperatura deve obrigatoriamente ser a mais próxima de $70^\circ C$, sob pena de não se obter um adequado consumo do ClO_2 e consequente branqueamento.

Todas essas considerações são aplicáveis principalmente quando se deseja produzir polpa branqueada em apenas três estágios. Se tivermos um ou mais estágios, além dos três em questão, podemos buscar uma economia de reagentes, vapor e investimentos. Dessa forma, podemos terminar o estágio D_C com alvuras 85 - 87% ISO e número de cor posterior entre 1 e 2, pois novos estágios se seguirão para continuar a purificação e alvejamento da polpa.

As principais economias que podem ser alcançadas são:

- a) Substituir 0,5% do cloro ativo do estágio D_C por 0,5% de cloro ativo referido a hipoclorito de sódio, a ser aplicado no estágio de extração alcalina E_H .
- b) Realizar um estágio de extração alcalina E_H , após a cloração/dioxidação, em condições de moderada intensidade, para evitar desperdícios de soda cáustica, energia e investimentos em enormes torres. É óbvio, que se intensificarmos mais e mais a extração alcalina, obteremos melhores resultados no branqueamento, porém o desperdício é algo que deve ser evitado. Temos que descobrir o ponto ideal, onde os acréscimos em custo para o tratamento não resultem em correspondentes ganhos na qualidade final da polpa.
- c) Substituir parte do ClO_2 do estágio D_C por cloro, em uma proporção de até 30% de Cl_2 e 70% ClO_2 base cloro ativo.
- d) Reduzir a temperatura do estágio D_C para igual ou ligeiramente acima de $60^\circ C$, já que a mistura de Cl_2/ClO_2 favorece uma reatividade mais rápida e em menor temperatura.
- e) Reduzir o tempo do estágio D_C para valores entre 60 e 120 minutos, desde que obedecidas as condições c e d.

4. Experimento 2: otimização conjunta dos estágios $E_H D_C$ para seqüências a quatro (p.e., $C D E_H D C H$), cinco (p.e., $C D E_H D C E_H D$) ou mais estágios

Conforme já discutido, para os casos onde o número de estágios é maior que 3, podemos visar alvuras entre 85 - 87% ISO e números de cor posterior abaixo de 2, após $C D E_H D C$. O importante, nesse caso, é se minimizar o uso de insumos, desde que obtidas essas condições. Em estágio(s) seguinte(s), a otimização do(s) mesmo(s) permitirá a obtenção dos níveis desejados de alvura, estabilidade de alvura e viscosidade.

Nessa etapa da pesquisa, procurou-se realizar um novo ensaio de otimização, agora mais particularizado. O material utilizado continuou a ser a mesma polpa kraft que sofreu cloração/dioxidação, conforme condições e resultados relatados no item 2.

4.1. Metodologia

Essa nova etapa de otimização consistiu em um experimento com 54 tratamentos, do tipo fatorial 2×3^3 , com uma repetição. As variáveis analisadas e respectivos níveis foram:

- pH inicial do estágio E_H : 10,8; 11,1 e 11,4
- temperatura do estágio D_C : 55, 60 e 65°C
- tempo do estágio D_C : 90 e 120 minutos
- relação Cl_2/ClO_2 no estágio D_C : 0/100; 15/85 e 30/70

Foram mantidas constantes as seguintes condições para todos os tratamentos:

Extração alcalina/hipocloração: consistência = 10%; tempo = 75 minutos; temperatura = 50°C e % $NaClO$ como cloro ativo = 0,5%.

Dioxidação/cloração: consistência = 10%, % Cl_2 ativo = 2,25%.

4.2. Resultados

Da mesma forma que no item 3.2, serão apresentadas apenas informações globais dos efeitos das variáveis e os principais tratamentos, pelo elevado número de dados disponíveis (54 tratamentos \times 16 variáveis por tratamento = 864 dados).

4.2.1. Influência do pH inicial do estágio E_H

Mantida fixa a aplicação de 0,5% de cloro ativo em E_H e arbitrando-se uma temperatura de 50°C e um tempo de 75 minutos, procurou-se determinar qual nível de pH inicial deveria ser utilizado para resultados satisfatórios. Ressalte-se que a temperatura de 50°C é em média 10°C abaixo da temperatura convencional do estágio de extração alcalina.

As médias gerais dos 18 tratamentos correspondentes a cada uma das três condições de pH em E_H estão mostradas no Quadro XI.

QUADRO XI: Influência global do pH do estágio E_H . Dados de grandes médias. Experimento 2.

Nível de pH	ESTÁGIO E_H					ESTÁGIO D_C	POLPA APÓS D_C		
	Z NaOH	pH final	Número kappa	Viscosidade	Alvura	Cloro ativo residual	Viscosidade	Alvura	Nº cor posterior
10,8	0,958	9,1	2,30	962	54,9	0,129	796	83,7	3,06
11,1	1,125	10,1 *	2,30	904	54,3	0,144	870	83,9	2,81
11,4	1,500	11,2	2,22	832	56,1	0,118	791	84,3	2,40

Conforme o esperado, a intensificação da severidade do estágio E_H resultava em polpa com menor número kappa e maior alvura após E_H , o que permitia uma maior ação do estágio D_C , obtendo-se, na polpa final, maior alvura e menor número de cor posterior. A intensificação de E_H refletia-se em um maior gasto de $NaOH$ e esse gasto era tanto maior quanto maior o pH inicial do estágio.

4.2.2. Influência da temperatura do estágio D_C

O objetivo era se descobrir a temperatura mínima

que se podia realizar D_C . Procurou-se individualizar o efeito da temperatura para cada nível da relação Cl_2/ClO_2 . Também, as médias globais de todos os 18 tratamentos para cada nível de temperatura estão apresentadas no Quadro XII.

QUADRO XII: Influência da temperatura do estágio D_C e da interação temperatura x relação Cl_2/ClO_2 .
Grandes médias. Experimento 2.

Condição	Estágio D_C	Polpa após D_C		
	Cloro ativo residual	Viscosidade	Alvura	Nº cor posterior
<u>Geral</u>				
55°C	0,187	831	83,1	3,17
60°C	0,119	819	83,9	2,74
65°C	0,085	801	84,8	2,35
<u>Relação 0/100</u>				
55°C	0,272	857	83,4	2,29
60°C	0,186	849	84,5	2,02
65°C	0,141	827	85,3	1,70
<u>Relação 15/85</u>				
55°C	0,122	841	82,2	3,45
60°C	0,076	831	82,9	2,84
65°C	0,047	810	84,0	2,52
<u>Relação 30/70</u>				
55°C	0,167	796	83,6	3,78
60°C	0,097	776	84,5	3,35
65°C	0,068	763	85,2	2,84

O aumento da temperatura do estágio D_C beneficiava o consumo de cloro ativo, a alvura e o número de cor posterior, prejudicando apenas a viscosidade. Isso ocorria para qualquer nível da relação Cl_2/ClO_2 .

Os residuais de cloro ativo mostravam claramente que 55°C era insuficiente para o tempo médio de reação do estágio, sendo requerida a temperatura mínima de 60°C para D_C , desde que se estivesse trabalhando com a mistura Cl_2/ClO_2 . Para os tratamentos 100% ClO_2 , mesmo 65°C era questionável, devendo-se elevar a temperatura para 70°C ou aumentar o tempo médio de reação do estágio para 120-180 minutos.

Para branqueamentos a baixas temperaturas, devia-se optar por temperaturas de 60 - 65°C para o estágio D_C , conjugando-se Cl_2/ClO_2 na proporção 15/85 ou 30/70, dependendo da qualidade da polpa e do nível da economia desejado para o dióxido de cloro. Para branqueamentos visando polpa com melhor qualidade, sugere-se adotar a relação 0/100 e uma temperatura mínima de 65°C. Mesmo com um residual de cloro ativo alto (média de 0,141%), essa condição foi a que melhor se destacou, dando maior alvura, menor número de cor posterior e ótima viscosidade.

4.2.3. Influência do tempo do estágio D_C

O objetivo era se descobrir o tempo mínimo para realizar o estágio D_C . Procurou-se individualizar o efeito do tempo para cada nível da relação Cl_2/ClO_2 . As médias globais de todos os 27 tratamentos para cada nível de tempo estão apresentadas no Quadro XIII.

QUADRO XIII: Influência do tempo do estágio D_C e da interação tempo x relação Cl_2/ClO_2 .
Grandes médias. Experimento 2.

Condição	Estágio D_C	Polpa após D_C		
	Cloro ativo residual	Viscosidade	Alvura	Nº cor posterior
<u>Geral</u>				
90 min.	0,153	820	83,7	2,89
120 min.	0,108	814	84,2	2,63
<u>Relação 0/100</u>				
90 min.	0,225	848	84,2	2,12
120 min.	0,173	843	84,7	1,88
<u>Relação 15/85</u>				
90 min.	0,095	830	82,8	3,06
120 min.	0,068	824	83,4	2,81
<u>Relação 30/70</u>				
90 min.	0,138	781	84,2	3,48
120 min.	0,082	775	84,7	3,19

A influência do tempo do estágio D_C mostrava-se importante no consumo do cloro ativo e no abatimento do número de cor posterior. Um aumento de 30 minutos no tempo (90 para 120 minutos) possibilitou ganhos médios de apenas 0,5% ISO na alvura. Interessante notar a pouca influência do tempo sobre a viscosidade da polpa após estágio D_C , para as condições adotadas nesse experimento 2. De forma geral, a mais importante ação do tempo do estágio é sobre a redução do número de cor posterior.

Para branqueamentos econômicos, pode-se mesmo adotar 90 minutos de tempo e relações de Cl_2/ClO_2 entre 15/85 e 30/70. Para branqueamentos visando melhor qualidade, é fundamental se ter pelo menos 120 minutos para o estágio. Caso se use no estágio D_C apenas dióxido de cloro, uma alternativa é reduzir a carga de cloro ativo em pelo menos 0,1% base polpa, pois a dosada de 2,25% mostrou-se demasiada para o tempo de 120 minutos.

4.2.4. Influência da relação Cl_2/ClO_2 no estágio D_C

No Quadro XIV está apresentada a influência média global dos três níveis estudados da relação Cl_2/ClO_2 , abran-

gendo cada média 18 tratamentos.

QUADRO XIV: Influência da relação Cl_2/ClO_2 em D_C .
Grandes médias. Experimento 2.

Condição	Estágio D_C	Polpa após D_C		
	Cloro ativo residual	Viscosidade	Alvura	Nº cor posterior
Relação 0/100	0,201	845	84,5	2,00
Relação 15/85	0,082	835	83,1	2,94
Relação 30/70	0,110	778	84,4	3,33

Os resultados do Quadro XIV reforçam comentários anteriores de que há possibilidades de se reduzir ligeiramente a carga de cloro ativo em D_C quando a relação for 0/100, desde que mantidas as demais condições.

Para qualidade de polpa, não resta dúvidas que a aplicação de apenas dióxido de cloro no estágio D_C é melhor, pois resulta em maior viscosidade, boa alvura e adequado número de cor posterior.

Para fins de economia desse produto químico caro que é o ClO_2 , o uso da mistura de até 30% de Cl_2 no cloro ativo do estágio conduz a adequada alvura, ligeira perda de viscosidade e apreciável aumento do número de cor posterior da polpa. Quanto maior o grau de substituição do ClO_2 por Cl_2 , maiores são a perda de viscosidade e o número de cor posterior.

4.2.5. Identificação dos melhores tratamentos quanto alvura e número de cor posterior

Dentre os 54 tratamentos, escolheram-se os dez que apresentaram maior alvura (Quadro XV) e os dez com menor número de cor posterior (Quadro XVI)

QUADRO XV: Relação dos dez tratamentos com maiores alvuras

Classificação	Alvura	Nº de cor posterior	pH inicial E_H	Estágio D_C		
				temperatura	tempo	Cl_2/ClO_2
1º	85,9	1,43	11,4	65	90	0/100
2º	85,7	1,34	11,4	65	120	0/100
3º	85,7	1,66	11,4	60	120	0/100
4º	85,6	2,47	11,4	65	90	30/70
5º	85,5	2,74	11,4	60	120	30/70
6º	85,5	3,13	10,8	65	120	30/70
7º	85,3	1,62	11,1	65	120	0/100
8º	85,3	1,77	10,8	65	120	0/100
9º	85,3	2,41	11,4	65	120	30/70
10º	85,1	2,10	10,8	65	90	0/100

QUADRO XVI: Relação dos dez tratamentos com números de cor posterior menores

Classificação	Nº de cor posterior	Alvura	pH inicial E_H	Estágio D_C		
				temperatura	tempo	Cl_2/ClO_2
1º	1,34	85,7	11,4	65	120	0/100
2º	1,43	85,9	11,4	65	90	0/100
3º	1,62	85,3	11,1	65	120	0/100
4º	1,66	85,7	11,4	60	120	0/100
5º	1,77	84,3	11,1	60	120	0/100
6º	1,77	85,3	10,8	65	120	0/100
7º	1,89	84,4	11,4	55	120	0/100
8º	1,94	84,8	11,1	65	90	0/100
9º	1,99	84,2	11,4	60	90	0/100
10º	2,01	83,3	11,4	55	90	0/100

4.2.6. Seleção das melhores combinações das variáveis estudadas

Após caracterizadas as influências globais das variáveis e verificados os melhores tratamentos quanto alvura e sua reversão, particularizaram-se, conforme critérios arbitrários, as condições que deram melhores resultados. Dentre os 54 tratamentos, foram separados aqueles que mostravam alvura $\geq 85\%$ ISO ou número de cor posterior $\leq 2,5$ ou $\leq 2,0$. As distribuições dos tratamentos que preenchiam cada uma dessas condições, isoladamente, levando-se em conta a influência das diversas variáveis em estudo para E_H e D_C , estão mostradas nos Quadros XVII a XX.

QUADRO XVII: Frequência percentual encontrada para nível de pH inicial de E_H para os tratamentos com alvura $\geq 85\%$, ou número de cor posterior $\leq 2,5$ ou $\leq 2,0$

pH inicial E_H	% Frequência tratamentos		
	Alvura ≥ 85	Nº cor posterior	
		$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
10,8	23,1	20,0	11,1
11,1	30,8	32,0	33,3
11,4	46,1	48,0	55,6
Nº de tratamentos encontrados dentre os 54	13	25	9

QUADRO XVIII: Frequência porcentual encontrada para cada nível de temperatura no estágio D_C

Nível de temperatura	% Frequência tratamentos		
	Alvura ≥ 85	Nº cor posterior	
		$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
55°C	0	20,0	11,1
60°C	23,1	32,0	33,3
65°C	76,9	48,0	55,6
Nº de tratamentos encontrados dentre os 54	13	25	9

QUADRO XIX: Frequência porcentual encontrada para cada nível de tempo no estágio D_C

Nível de tempo	% Frequência tratamentos		
	Alvura ≥ 85	Nº cor posterior	
		$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
90'	38,4	44,0	33,3
120'	61,6	56,0	66,7
Nº de tratamentos encontrados dentre os 54	13	25	9

QUADRO XX: Frequência porcentual encontrada para cada nível da relação Cl_2/ClO_2 no estágio D_C

Nível de relação Cl_2/ClO_2	% Frequência tratamentos		
	Alvura ≥ 85	Nº cor posterior	
		$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
0/100	46,1	68,0	100,0
15/85	0	20,0	0
30/70	53,9	12,0	0
Nº de tratamentos encontrados dentre os 54	13	25	9

4.3. Conclusões sobre o experimento 2

A otimização realizada, no que consistiu o experimento 2, permitiu dividir as recomendações finais em dois grupos: (a) quando o objetivo for produzir polpas de altas alvura, viscosidade e estabilidade da alvura; (b) quando o objetivo for a produção de polpas com possibilidades de maior reversão da alta alvura obtida e com um nível ligeiramente menor para viscosidade da celulose.

Grupo (a)

Independentemente da forma como completarmos o branqueamento, é certo que se o fizermos adequadamente, boas propriedades alcançadas após CD^EHD^C poderão ser preservadas. Assim sendo, condições de "ótimo" podem ser consideradas como próximas às que se seguem:

- pH inicial do estágio da extração alcalina/hipocloração: 11,4;
- carga de cloro ativo (hipoclorito de sódio) no estágio EH: 0,5%
- tempo de EH: 60 - 75 minutos ou até menos;
- temperatura de EH: 60°C;
- relação cloro/dióxido de cloro no estágio DC: 0/100 (dioxidação isenta de cloro);
- carga de cloro ativo no estágio DC: 2,00 a 2,25%, dependendo dos estágios que se seguirem;
- tempo do estágio DC: 120 - 180 minutos;
- temperatura do estágio DC: entre 65°C mínimo e 70°C;
- pH final do estágio DC: 3,5 a 4,2 (conforme ZVINAKEVICIUS *et alii*, 1978).

Grupo (b)

Para os propósitos das polpas do grupo (b), poderemos considerar os três estágios CD^EHD^C como iniciais e, por isso, a qualidade da polpa após esses estágios não necessita ser "prime". Dessa forma, poderemos procurar obter economias no branqueamento, sem com isso comprometer irreversivelmente a qualidade final da polpa. Acredita-se, que com um branqueamento final do tipo CD^EHD^CEHD , com um estágio final de dioxidação isenta de cloro, realizado em condições de boa eficiência do ClO_2 , poder-se-á atingir qualidade de celulose a nível tão bom quanto com condições convencionais. Essa seqüência a 5 estágios vem sendo estudada pelos autores e breve um artigo será trazido à literatura especializada.

Para um branqueamento do tipo "econômico", são sugeridas as seguintes condições para os estágios EHD^C :

- pH inicial do estágio EH: 11,1;
- carga de cloro ativo (hipoclorito de sódio) no estágio EH: 0,5%;
- temperatura de EH: 50°C;
- tempo do estágio EH: 60 a 75 minutos;
- relação cloro/dióxido no estágio DC: de preferência a que der adequadamente a maior economia em substituição de ClO_2 por Cl_2 , mas não superior a 30/70;

- carga de cloro ativo no estágio D_C : 2,00 a 2,25%, dependendo dos estágios que se seguirem;
- tempo do estágio D_C : 90 a 120 minutos, dependendo do residual de cloro ativo e da temperatura do estágio;
- temperatura do estágio D_C : 60°C para 120 minutos e 65°C para 90 minutos, quando a carga de cloro ativo for igual a 2,25%. É também possível adequar a temperatura em função do residual de cloro ativo. Para as condições da pesquisa, uma alternativa viável seria a combinação de 60°C, 90 minutos e 2,15% de cloro ativo em D_C , para uma relação 30/70, embora essas condições viessem a oferecer uma alvura de aproximadamente 84,5% ISO e número de cor posterior de aproximadamente 2,5 - 3,0. Ficaria a cargo dos próximos estágios concluir a purificação da polpa para mais altas e estáveis alvuras.

Como recomendação geral sugere-se que cada situação seja perfeitamente analisada, principalmente visando um balanço dos níveis de qualidade almejados, dos estágios que sucederam $E_H D_C$, e das condições mais econômicas dos diversos estágios do branqueamento.

5. Literatura citada

- FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.O.M.; SIQUEIRA, L.R.O. & KATO, J. Ensaio em laboratório para se otimizar a seqüência $CE_1HD_1E_2D_2$ no branqueamento de celulose kraft de eucalipto. O Papel, São Paulo, (12): 85-97, dez. 1977.
- FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; MILANEZ, A.F.; FONSECA, M. J.O. & GADIOLI, O. Branqueamento em multi-mini-estágios. In: CONGRESSO ANUAL ABCP, 12, São Paulo, 1979. Trabalhos técnicos p. 45-52.
- FOELKEL, C.E.B.; CABRERA, A.C. & VESZ, J.B.V. Novas fórmulas para dosagens de cloro ativo e soda cáustica nos estágios C & E, do branqueamento de celulose kraft de eucalipto. O Papel (entregue para publicação), 1982.
- MARENGO, J.V.; FOELKEL, C.E.B.; BUTTURE, N.S.; SACON, V.M.; BRITO, M.S.; ALVES, J.S.F. & BORSSATTO, M.F.B. Cloração/dioxidação como estágio inicial do branqueamento de polpa kraft de eucalipto: um estudo de otimização. In: CONGRESSO ANUAL ABCP, 15, São Paulo, 1982. Trabalhos técnicos p. 263-277.
- ZVINAKEVICIUS, C.; FOELKEL, C.E.B.; KATO, J. & FONSECA, M.J.O. Seqüências exóticas para branqueamento em múltiplos estágios de celulose kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL ABCP, 11, São Paulo, 1978. Trabalhos técnicos p. 45-55.

6. Observação

Essa pesquisa foi realizada através de convênio firmado entre a Riocell - Rio Grande Cia. de Celulose do Sul e a Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio.