

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE SILVICULTURA - ESALQ
SECÇÃO DE TECNOLOGIA DE MADEIRA

BRANQUEAMENTO EM TRÊS ESTÁGIOS DE CELULOSE SULFATO
DE *Eucalyptus saligna*

Celso Edmundo Bochetti Foelkel

Série Divulgação e Pesquisa
Trabalho nº TP - C/12

- Circulação Interna -

Piracicaba - S.P.

1 9 7 4

R E S U M O

O presente trabalho teve como finalidade estudar em laboratório o branqueamento de uma celulose sulfato obtida a partir de madeira de Eucalyptus saligna. As características de resistência e as propriedades óticas da celulose após cada um dos estágios da sequência cloração ácida, extração alcalina e tratamento com hipoclorito, foram comparadas com as da celulose não branqueada e com uma celulose branqueada comercial de eucalipto, tomada como referência.

S U M M A R Y

The purpose of this investigation was a bleaching study, under laboratory conditions, of a Eucalyptus saligna sulfate pulp . Pulp strengths and optical properties were compared to those obtained from unbleached pulp and a commercial eucalypt bleached pulp . Three stages were used in bleaching the pulp: chlorination, alkaline extraction and treatment with sodium hypochlorite.

BRANQUEAMENTO EM TRÊS ESTÁGIOS DE CELULOSE SULFATO DE *Eucalyptus saligna*

1. INTRODUÇÃO

A produção de celulose sulfato de *Eucalyptus saligna*, seu branqueamento e a fabricação de papel de boa qualidade a partir da mesma, são práticas comuns entre nós. Entretanto, muito pouco se encontra na literatura especializada a respeito dos processos de branqueamento para a espécie em questão.

O presente trabalho teve como finalidade estudar em laboratório o branqueamento de uma celulose sulfato obtida a partir de madeira de *Eucalyptus saligna* com 5 anos de idade. As características de resistência e as propriedades óticas da celulose após cada um dos estágios da sequência cloração ácida, extração alcalina e tratamento com hipoclorito, foram comparadas com as da celulose não branqueada e com uma celulose branqueada comercial de eucalipto, tomada como referência.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 1956, Dadswell e Stewart (1), revisando a literatura disponível sobre a utilização química dos eucaliptos, concluíram que a madeira de todas as espécies poderiam ser transformadas satisfatoriamente em celulose pelos processos tradicionais. Concluíram ainda que tais pastas podem ser também branqueadas pelos métodos existentes, não oferecendo problemas para esta operação de purificação da celulose.

No Brasil, a produção de celulose sulfato branqueada de eucalipto para papéis de qualidade superior tem-se revestido de grande sucesso. Alguns detalhes importantes da experiência industrial brasileira e alcançada por Leon e Borges são apresentados num artigo publicado em 1967 (2). Em outros países, inúmeras experiências bem sucedidas são também apresentadas na literatura, revelando sempre que é possível a obtenção de celulosas de elevadas alvuras e resistências a partir de madeiras de eucalipto (3, 4, 5).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Material

O material empregado neste experimento constituiu-se de uma celulose não branqueada obtida a partir de madeira de Eucalyptus saligna de povoamentos com 5 anos de idade. Foi utilizado o processo sulfato para obtenção da celulose. As seguintes condições de cozimento foram adotadas:

- álcali ativo	14%
- atividade	88%
- sulfidez	25%
- relação licor/madeira	4:1
- temperatura máxima	165°C
- tempo até temperatura máxima	2 hrs
- tempo à temperatura máxima	0,5 hr
- concentração inicial de Na ₂ O ativo	35 g/l

O equivalente a 1600 gramas de madeira absolutamente seca foi digerida conforme as condições acima enunciadas e as características da celulose obtida foram as seguintes:

- Rendimento bruto	50,0%
- Rendimento depurado	49,6%
- Teor de rejeitos	0,4%
- Número Kappa	15,3
- Teor de lignina	1,65%

A madeira utilizada para a produção de celulose mostrou em média, as seguintes características físicas e anatômicas:

- Densidade básica	0,46 g/cm ³
- Comprimento da fibra	0,91 mm
- Largura da fibra	15,0 μ
- Espessura da parede celular	4,2 μ

3.2 - Métodos

3.2.1 - Branqueamento

O processo de branqueamento foi conduzido de forma controlada, sendo as condições adotadas as que normalmente se utilizam na prática industrial. Três estágios foram necessários para trazer a celulose não branqueada de uma alvura de 35,6% até 80,5%, a saber: cloração ácida, extração alcalina e branqueamento com hipoclorito de sódio. As seguintes condições foram utilizadas para cada estágio:

Cloração ácida (C)

- Consistência 3%
- Cloro disponível 3%
- Temperatura 27°C (ambiente)
- Tempo 45 minutos
- Concentração do agente químico no
licor 0,93 g/l

Extração alcalina (E)

- Consistência 6,9%
- % NaOH 2%
- Temperatura 70°C
- Tempo 2 horas
- Concentração do agente químico no
licor 1,48 g/l

Branqueamento com hipoclorito de sódio (H)

- Consistência 10%
- Cloro disponível 2,5%
- Temperatura 50°C
- Tempo 3 horas
- pH 9,0
- Concentração do agente químico no
licor 2,77 g/l

Para cada estágio a celulose era transformada em pequenos grumos úmidos e colocada em um recipiente de plástico que era hermeticamente fechado após a adição do agente branqueador e da água para

correção da consistência ao nível desejado. O controle da temperatura nos dois estágios finais era procedido em um banho-maria com agitação constante da água.

Ao final de cada estágio da sequência de branqueamento retirava-se uma amostra do licor residual para se testar a presença e determinar, quando necessário, o excesso do agente químico adicionado. A seguir, expressava-se o consumo do agente branqueador de duas formas: porcentagem consumida em relação à quantidade inicialmente adicionada e porcentagem consumida base celulose a.s.

3.2.2 - Propriedades das celuloses

No final de cada estágio calculava-se o rendimento do estágio e determinava-se o número Kappa, o teor de lignina, a alvura e a opacidade da celulose resultante.

Para avaliação das propriedades físico-mecânicas das celuloses, estas foram refinadas em moinho Jokro a 6 tempos de refinação, incluindo o tempo 0 minutos e em intervalos de 15 minutos. A consistência de refinação foi 6%. A seguir, foram preparadas folhas em formador e secador tipo Koethen Rapid e as mesmas foram climatizadas em ambiente condicionado com temperatura $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa $65 \pm 2\%$, para posteriormente serem ensaiadas. As propriedades físico-mecânicas das celuloses foram calculadas segundo norma TAPPI T_{220m-60}.

4. RESULTADOS

Os resultados das análises químicas e óticas e dos rendimentos das celulosas aparecem nos quadros I e II:

Quadro I: Propriedades químicas e óticas das celulosas.

Propriedade	C e l u l o s e				
	Não Bran- queada	Após <u>C</u>	Após <u>E</u>	Após <u>H</u>	Comercial
Número Kappa	15,3	7,3	3,6	-	-
Teor de lignina	1,65%	0,36%	0,22%	-	-
Alvura	35,6	46,8	52,0	80,5	82,0
Opacidade	98,7	98,5	96,7	87,1	87,7
Viscosidade C _W D	55,6	18,7	28,0	9,4	9,9

Quadro II: Rendimentos no branqueamento.

E s t á g i o	Rendimento (%)
- Cloração ácida	97,9
- Extração alcalina	94,4
- Branqueamento com hipoclorito	98,7
- Rendimento total (%)	91,3

Os consumos de agentes químicos em cada estágio estão apresentados no Quadro III.

Quadro III: Consumo de agentes químicos durante o branqueamento.

Estágio	C o n s u m o	
	base agente bran- queador	base celulose
- Cloração ácida	98,5%	2,95%
- Extração alcalina	73,0%	1,45%
- Branqueamento com hipoclorito	98,7%	2,49%

Os consumos totais de cloro e soda cáustica são mostrados no Quadro IV:

Quadro IV: Consumo total de cloro e soda.

Agente branqueador	Consumo base celulose
- Cloro disponível	5,44%
- Soda cáustica	1,45%

Os teores de lignina base celulose e base madeira a.s. e a porcentagem de lignina removida por cada um dos estágios estão apresentados no Quadro V.

Quadro V: Teores e porcentagens de lignina removida por cada estágio.

Estágios	Teor de lignina (%)		% da lignina removida	
	base celulose	base madeira a.s.	base madeira a.s.	base celulose
- Madeira	-	29,70		
- Cozimento	-	-	97,23	
- Celulose				
a) não branqueada	1,65	0,82	-	-
b) após cloração ácida	0,36	0,18	2,18	78,6
c) após extração alcalina	0,22	0,10	0,25	9,0
d) após branqueamento com hipoclorito	0	0	0,34	12,4

Os resultados dos ensaios físico-mecânicos das celulosas são mostrados nos Quadros VI, VII, VIII, IX e X.

Quadro VI: Propriedades físico-mecânicas da celulose não branqueada de Eucalyptus saligna.

Tempo de moagem (minutos)	0	15	30	45	60	75
Grau de moagem (°SR)	18	24	30	35	41	46
Gramatura (g/m ²)	63,0	62,4	62,3	63,0	63,0	59,7
Comprimento de auto-ruptura (metros)	3883	8002	8849	8032	8931	8799
Esticamento (%)	0,30	1,35	2,15	2,20	2,55	2,40
Índice de arrebatamento	14,4	52,1	63,7	68,6	67,8	67,3
Índice de rasgo	58,9	139,5	138,7	138,2	126,0	130,0
Número de dobras duplas	7	140	858	1099	1208	1536
Espessura (mm)	0,138	0,105	0,098	0,096	0,096	0,092
Peso específico aparente (g/cm ³)	0,456	0,594	0,635	0,656	0,656	0,649

Quadro VII: Propriedades físico-mecânicas da celulose de Eucalyptus saligna, após cloração ácida.

Tempo de moagem (minutos)	0	15	30	45	60	75
Grau de moagem (°SR)	17	20	25	26	30	33
Gramatura (g/m ²)	62,9	59,1	59,1	58,8	60,1	59,1
Comprimento de auto-ruptura (metros)	3052	5084	7332	6827	6171	6819
Esticamento (%)	1,45	2,80	2,95	3,01	3,05	3,25
Índice de arrebatamento	12,0	30,6	48,5	40,1	41,2	47,0
Índice de rasgo	70,0	104,9	115,8	115,2	135,0	129,9
Número de dobras duplas	5	30	104	114	85	106
Espessura (mm)	0,134	0,104	0,099	0,098	0,097	0,096
Peso específico aparente (g/cm ³)	0,469	0,568	0,595	0,600	0,619	0,615

Quadro VIII: Propriedades físico-mecânicas da celulose de Eucalyptus saligna após os estágios da cloração ácida e extração alcalina.

Tempo de moagem(minutos)	0	15	30	45	60	75
Grau de moagem ($^{\circ}$ SR)	16	23	27	31	34	37
Gramatura (g/m^2)	63,8	64,9	63,8	62,4	63,7	64,9
Comprimento de auto-ruptura (metros)	2413	5799	6686	6226	6299	7146
Esticamento (%)	0,40	2,95	3,15	3,30	3,15	3,35
Índice de arrebetamento	9,4	34,6	40,0	37,5	47,7	48,7
Índice de rasgo	43,1	107,5	117,3	113,8	144,6	127,2
Número de dobras duplas	4	47	85	119	159	267
Espessura (mm)	0,144	0,107	0,102	0,101	0,101	0,099
Peso específico aparente (g/cm^3)	0,444	0,606	0,625	0,618	0,631	0,656

Quadro IX: Propriedades físico-mecânicas da celulose de Eucalyptus saligna após os três estágios de branqueamento.

Tempo de moagem(minutos)	0	15	30	45	60	75
Grau de moagem ($^{\circ}$ SR)	16	24	30	39	47	53
Gramatura (g/m^2)	66,3	62,3	61,6	63,2	61,9	62,6
Comprimento de auto ruptura (metros)	2583	5259	6470	6497	6659	7391
Esticamento (%)	1,10	2,54	2,70	2,70	2,90	3,05
Índice de arrebetamento	9,5	34,4	40,9	35,1	46,7	44,2
Índice de rasgo	61,7	116,1	119,8	95,2	106,5	96,1
Número de dobras duplas	4	50	117	221	315	608
Espessura (mm)	0,145	0,105	0,101	0,097	0,095	0,092
Peso específico aparente (g/cm^3)	0,457	0,593	0,610	0,652	0,652	0,680

Quadro X: Propriedades físico-mecânicas da celulose comercial de eucalipto.

Tempo de moagem(minutos)	0	15	30	45	60	75
Grau de moagem (°SR)	12	25	40	52	71	82
Gramatura (g/m ²)	63,6	63,0	60,9	59,6	61,5	61,3
Comprimento de auto-ruptura (metros)	1541	5905	6185	7360	7456	7210
Esticamento (%)	0,80	2,90	2,90	3,40	3,56	3,35
Índice de arrebatamento	3,8	27,4	34,0	38,8	39,5	38,0
Índice de rasgo	32,2	69,1	71,5	71,9	62,4	52,2
Número de dobras duplas	1	44	108	301	666	675
Espessura (mm)	0,151	0,108	0,100	0,093	0,086	0,081
Peso específico aparente (g/cm ³)	0,421	0,583	0,609	0,641	0,715	0,757

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - Branqueamento

Com base nos resultados alcançados observou-se que o branqueamento em três estágios segundo a sequência clássica C / E / H , possibilitou a obtenção de uma celulose de razoáveis alvura e propriedades.

Relativamente à remoção da lignina da celulose, notou-se que a redução mais drástica ocorreu no estágio da cloração ácida, onde 78,3 % da lignina inicial foi removida. Os outros dois estágios colaboraram e quivalentemente na retirada da lignina restante.

Todos os estágios colaboraram também na remoção de carboidratos da celulose, sendo que o mais eficiente nesse particular foi o estágio da extração alcalina. Isso poderia ser explicado pela solubilização de moléculas de cadeia curta de celulose e hemiceluloses, resultantes talvez de uma degradação durante a cloração ácida. Verificou-se que 7,05% de carboidratos foram removidos durante os três estágios. Isso conduziu a um rendimento total do branqueamento igual a 91,3% o qual pode ser considerado normal para o processo.

O consumo de cloro nos dois estágios onde esse elemento era o agente oxidante foi praticamente total. Por outro lado, houve um relativo excesso de hidróxido de sódio no segundo estágio, o que poderia explicar o maior ataque aos carboidratos na sua realização.

5.2 - Propriedades óticas das celulosas

Com relação às propriedades óticas das celulosas notou-se que tanto a alvura como a opacidade só sofreram grande alteração após o estágio do branqueamento com hipoclorito. Observou-se um suave decréscimo da opacidade ao longo do processo acentuando-se porém para o último estágio. A alvura aumentou de forma acentuada, principalmente após o último estágio com o tratamento com hipoclorito de sódio.

Numa comparação com a celulose comercial de eucalipto usada como referência, verificou-se que os valores para alvura e opacidade se mostraram semelhantes.

5.3 - Propriedades físico-mecânicas da celulose

As propriedades físico-mecânicas de cada tipo de celulose foram a seguir estudadas comparativamente a dois pontos de refinação: um em que as celulosas não receberam nenhuma ação de moagem, e o outro, a um grau de moagem igual a 30°SR. Os valores das propriedades a 30°SR foram obtidos por interpolação gráfica.

Os valores das propriedades físico-mecânicas das celulosas não refinadas e das refinadas até 30°SR estão apresentados nos Quadros XI e XII respectivamente.

Quadro XI: Propriedades físico-mecânicas das celulosas não refinadas .

Propriedades	C e l u l o s e				
	Não branqueada	Após <u>C</u>	Após <u>E</u>	Após <u>H</u>	Comercial
Grau de moagem	18	17	16	16	12
Comprimento de auto-ruptura	3883	3052	2413	2583	1541
Esticamento	0,30	1,45	0,40	1,10	0,80
Índice de arrebetamento	14,4	12,0	9,4	9,5	3,8
Índice de rasgo	58,9	70,0	43,1	61,7	32,2
Número de dobras duplas	7	5	4	4	1
Peso específico aparente	0,456	0,469	0,444	0,457	0,421

Quadro XII: Propriedades físico-mecânicas das celulosas. Valores estimados para 30°SR.

Propriedades	C e l u l o s e				
	Nao bran - queada	Após C	Após E	Após H	Comer- cial
Tempo de moagem	30	52	40	29	20
Comprimento de auto-ruptura	7100	6900	6400	5900	5800
Esticamento	1,95	3,15	3,20	2,60	2,75
Índice de arrebetamento	61,0	48,0	40,0	39,0	30,0
Índice de rasgo	139,0	125,0	118,0	118,0	71,0
Número de dobras duplas	750	104	108	110	74
Peso específico aparente	0,635	0,610	0,640	0,600	0,575

A análise dos resultados contidos nos Quadros XI e XII mostra um efeito sensível do branqueamento em todas as propriedades físico-mecânicas das celulosas. As seguintes alterações principais foram observadas por propriedade:

Tempo de moagem

Não foi constatada diferença no tempo de moagem necessário para se obter 30°SR entre a celulose não branqueada e a celulose totalmente branqueada. Entretanto houve necessidade de um tempo muito maior para refinação da celulose após cloração e um pouco menor para a celulose que sofreu os dois primeiros estágios de branqueamento. Isso se explicaria pela formação de grupos mais hidrofóbicos durante a cloração ácida e também pela solubilização de hemiceluloses durante a extração alcalina.

Comprimento de auto-ruptura, Índices
de arrebetamento e rasgo

Observou-se um suave decréscimo nestas propriedades com o transcorrer do branqueamento.

Número de dobras duplas

Verificou-se que a grande queda nesta propriedade ocorria após o estágio da cloração ácida. A seguir as variações foram consideradas insignificantes.

Comparativamente à celulose comercial a celulose branqueada em laboratório mostrou-se muito superior com respeito às propriedades físico-mecânicas, fruto talvez das condições mais controladas durante o processo.

6. CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados obtidos e para as condições que foram adotadas neste experimento, pode-se concluir que:

- a) é possível obter-se celulose de boa alvura e propriedades físico-mecânicas a partir de madeira de Eucalyptus saligna;
- b) as condições adotadas durante o branqueamento foram satisfatórias;
- c) o branqueamento colaborou para um decréscimo nas propriedades de resistência da celulose.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Dadswell, H.E. & Stewart, C.M. - Em "Australia CSIRO - Division of Forest Products Technological Paper Nº 17" , 1962.
2. Leon, A. & Borges, L.C. - Appita 21 (2):41-48 (1967)
3. Barbadillo, P. - Appita 21 (2):27-39 (1967)
4. Petroff, G. - Bois et Forêts des Tropiques 103:27-38
5. Watson, A.J. & Cohen, W.E. - Appita 22(4):xvii - xxx (1969)