

NOVOS RELATOS SOBRE SEQÜÊNCIAS EXÓTICAS PARA
BRANQUEAMENTO DE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO

por



Celso Edmundo Bochetti Foelkel, Riocell
Ceslavas Zvinakevicius, Cenibra
Jorge Kato, Cenibra
Maria José Oliveira Fonseca, Cenibra

Introdução

Nos últimos anos, o branqueamento da celulose kraft do eucalipto vem merecendo, em nosso país, uma atenção especial dos pesquisadores industriais. As razões para isso são simples: não se conhecia muito sobre a branqueabilidade dessa celulose e com o início das pesquisas no assunto, descobriu-se que as possibilidades de otimização do processo, para melhor uso dos insumos e para melhoria da qualidade da polpa, são inúmeras. Assim, uma série de trabalhos surgiram, enriquecendo sobremaneira a literatura. Merecem menção, por se relacionar ao propósito desse trabalho, os realizados por BARRICHELO, FOELKEL e BRITO (1977); ZVINAKEVICIUS *et alii* (1978); STONIS (1979) e FOELKEL *et alii* (1979).

O termo seqüências exóticas de branqueamento surgiu em 1978, definido por Zvinakevicius *et alii*, como seqüências não convencionais. Conforme se sabe, o branqueamento industrial da celulose se apoia em um número reduzido de seqüências clássicas, onde, muitas vezes, não se tira o máximo proveito dos insumos, devido a uma combinação não muito adequada dos estágios. Como o branqueamento da celulose kraft do eucalipto brasileiro por seqüências contendo dioxidação é recente, não tendo portanto história, é muito larga a margem de segurança que os fabricantes de celulose branqueada costumam trabalhar, onerando assim seus cus-

tos.

A escolha das seqüências para branquear deve ser realizada antes de se instalar a unidade de branqueamento e ela é função das características da celulose branqueada final. É fundamental se otimizar, em laboratório, o branqueamento da polpa antes de se definir a seqüência, com pena de se superestimar ou subestimar consumos, torres, etc e se arcar com notáveis prejuízos "a posteriori". Além disso, como os custos de capital para investimento pesam cada vez mais no custo de produção da celulose, é essencial que o setor de branqueamento seja uma instalação simples. É essencial também que a operação de branqueamento seja simplificada.

A presente pesquisa continua nossa linha de trabalho no sentido de se simplificar ao máximo o branqueamento da celulose para se evitar desperdícios. A adoção de algumas das seqüências exóticas desenvolvidas, até o momento, pode representar, para um fabricante de celulose, economias de capital (menos torres, menor planta química, menos filtros, etc), economia de insumos (menos cloro ativo, menos soda cáustica, menos vapor, menos aditivos), melhoria ambiental (efluentes mais claros e pouco contaminados) a um mesmo nível de qualidade da polpa branqueada resultante.

Material

Para se conseguir um melhor grau de comparação das seqüências ensaiadas, escolheram-se duas amostras de celulose kraft de eucalipto destinadas à fabricação de polpa branqueada para papel. Uma das amostras provinha de linha industrial da Riocell-Rio Grande Cia. de Celulose do Sul (Amostra A) e a outra da linha industrial da Celulose Nipo Brasileira S.A. (Amostra B).

As celuloses lavadas e depuradas mostravam as seguintes características:

	<u>Amostra A</u>	<u>Amostra B</u>
Número kappa	18,9	18,5
Viscosidade, cP	40,4	38,8
Alvura, °GE	34,2	30,5

Metodologia

Sobre cada uma das amostras de celulose, ensaiaram-se oito seqüências de branqueamento, a saber: CHDH, CEDH, CE_eDH, CE/PDH, CHPH, C(E/H)_eDH, CEHDH e CEHDED. Conforme se pode notar, as seqüências a quatro estágios consistiam em variações da seqüência CEDH, pois a mesma tem-se mostrado de alto potencial em pesquisas realizadas pelos autores. Para fins de comparação, usaram-se a seqüência a cinco estágios CEHDH, também bastante promissora, e a seqüência clássica a seis estágios, CEHDED.

As condições pré-fixadas para cada estágio de branqueamento foram as que se seguem:

Cloração ácida:

(C)

Consistência = 3%
Temperatura = 25°C
Tempo = 30 minutos

Extração alcalina:

(E)

Consistência = 12%
Temperatura = 60°C
Tempo = 90 minutos

Extração alcalina tipo lavagem:

(E_e)

Consistência = 6%
Temperatura = 70°C
Tempo = 5 minutos

Extração alcalina/hipocloração tipo lavagem:

(E/H)_e

Consistência = 12%
Temperatura = 50°C
Tempo = 5 minutos

Extração alcalina/peroxidação:

(E/P)

Consistência = 12%
Temperatura = 60°C
Tempo = 90 minutos

Hipocloração:

(H)

Consistência = 12%
Temperatura = 40°C
Tempo = 120 minutos

Peroxidação:

(P)

Consistência = 12%

Temperatura = 70°C

Tempo = 120 minutos

Dioxidação:

(D)

Consistência = 12%

Temperatura = 70°C

Tempo = 210 minutos

No estágio da peroxidação não se adicionou qualquer tipo de aditivo para tamponar pH ou supostamente para proteger a polpa.

Após cada estágio, determinavam-se o consumo do produto químico aplicado, a viscosidade e a alvura da celulose e o pH final da massa.

Ao término da seqüência, procedia-se a uma lavagem da polpa com solução acidificada de sulfito de sódio, fazendo-se uma aplicação de 0,5% de Na₂SO₃ base polpa a.s., por 15 minutos, à temperatura ambiente e a 5% de consistência. A seguir, lavava-se a polpa com água destilada e se determinavam alvura, número de cor posterior e viscosidade da celulose.

As seqüências eram comparadas quanto às características que conferiam à polpa branqueada e quanto ao consumo de produtos químicos. Em todas as seqüências, exceto para a seqüência CPH, e para as duas polpas, aplicava-se um total de cloro ativo de 6,10 % base polpa a.s..

Resultados

Com a finalidade de permitir ao leitor acompanhar o obtido em cada estágio para cada seqüência e polpa, decidiu-se apresentar os resultados para cada seqüência, comparando as duas polpas. Isso foi feito nos Quadros 1 a 8. Os resultados para aplicação e consumo de produtos químicos no branqueamento estão referidos à porcentagem do produto base polpa não-branqueada absolutamente seca.

Quadro 1: Seqüência CHDH

Polpa/análise	Estágio				Após lavagem com Na ₂ SO ₃
	C	H	D	H	
<u>Amostra A</u>					
% Cl ₂ ativo aplicado	3,06	1,00	1,79	0,25	-
% Cl ₂ ativo consumido	3,02	0,99	1,76	0,13	
% NaOH aplicado	-	1,10	0,32	0,15	-
Alvura, °GE	42,0	65,6	86,2	89,1	90,5
Viscosidade, cP	29,5	24,8	21,4	20,7	21,8
pH final	1,7	10,2	3,9	10,0	-
<u>Amostra B</u>					
% Cl ₂ ativo aplicado	3,02	1,00	1,83	0,25	-
% Cl ₂ ativo consumido	2,98	0,98	1,81	0,13	-
% NaOH aplicado	-	0,89	0,23	0,14	-
Alvura, °GE	45,0	67,4	85,6	89,1	90,5
Viscosidade, cP	30,7	27,8	28,2	22,7	21,2
pH final	1,6	10,3	3,3	10,0	-

Quadro 2: Seqüência CEDH

Polpa/análise	Estágio				Após lavagem com Na ₂ SO ₃
	C	E	D	H	
<u>Amostra A</u>					
% Cl ₂ ativo aplicado	3,06	-	2,79	0,25	-
% Cl ₂ ativo consumido	3,03	-	2,75	0,16	-
% NaOH aplicado	-	1,00	0,59	0,23	-
Alvura, °GE	46,3	48,0	86,6	89,9	90,7
Viscosidade, cP	35,1	29,7	23,6	19,5	19,8
pH final	1,6	8,5	3,2	10,2	-

Amostra B

% Cl ₂ ativo aplicado	3,02	-	2,83	0,25	-
% Cl ₂ ativo consumido	3,00	-	2,81	0,19	-
% NaOH aplicado	-	1,00	0,59	0,44	-
Alvura, °GE	46,4	46,3	85,5	89,3	89,9
Viscosidade, cP	35,0	31,9	27,8	19,8	20,4
pH final	1,6	8,0	3,2	9,8	-

Quadro 3: Seqüência CE_eDH

Polpa/análise	Estágio				Após lavagem com Na ₂ SO ₃
	C	E _e	D	H	
<u>Amostra A</u>					
% Cl ₂ ativo aplicado	3,06	-	2,79	0,25	-
% Cl ₂ ativo consumido	3,03	-	2,75	0,15	-
% NaOH aplicado	-	1,00	0,66	0,30	-
Alvura, °GE	46,3	46,5	85,9	89,8	90,3
Viscosidade, cP	35,1	29,0	25,6	22,1	21,5
pH final	1,6	10,0	3,1	9,9	-
<u>Amostra B</u>					
% Cl ₂ ativo aplicado	3,02	-	2,83	0,25	-
% Cl ₂ ativo consumido	3,00	-	2,82	0,18	-
% NaOH aplicado	-	1,00	0,66	0,30	-
Alvura, °GE	46,4	44,4	83,1	89,7	89,7
Viscosidade, cP	35,0	30,5	26,9	22,9	20,5
pH final	1,6	10,2	3,0	9,8	-

Quadro 4: Seqüência CE/PDH

Polpa/análise	Estágio				Após lavagem com Na_2SO_3
	C	E/P	D	H	
<u>Amostra A</u>					
% Cl_2 ativo aplicado	3,06	-	2,79	0,25	-
% Cl_2 ativo consumido	3,03	-	2,77	0,11	-
% NaOH aplicado	-	1,60	0,59	0,30	-
% H_2O_2 aplicado	-	0,50	-	-	-
Alvura, °GE	46,3	66,8	89,4	89,9	91,0
Viscosidade, cP	35,1	26,9	24,2	20,6	17,2
pH final	1,6	10,2	3,8	10,7	-
<u>Amostra B</u>					
% Cl_2 ativo aplicado	3,02	-	2,83	0,25	-
% Cl_2 ativo consumido	3,00	-	2,60	0,13	-
% NaOH aplicado	-	1,57	0,59	0,30	-
% H_2O_2 aplicado	-	0,50	-	-	-
Alvura, °GE	46,4	61,5	88,8	89,6	90,5
Viscosidade, cP	35,0	25,4	21,8	19,8	19,0
pH final	1,6	10,0	3,9	10,6	-

Quadro 5: Seqüência CHPH

Polpa/análise	Estágio				Após lavagem com Na ₂ SO ₃
	C	H	P	H	
<u>Amostra A</u>					
% Cl ₂ ativo aplicado	3,06	1,25	-	0,50	-
% Cl ₂ ativo consumido	3,02	1,24	-	0,21	-
% NaOH aplicado	-	1,20	1,00	0,19	-
% H ₂ O ₂ aplicado	-	-	1,00	-	-
Alvura, °GE	42,0	68,5	82,6	87,2	88,9
Viscosidade, cP	29,5	28,5	24,7	15,5	14,4
pH final	1,7	10,4	11,2	10,4	-
<u>Amostra B</u>					
% Cl ₂ ativo aplicado	3,02	1,25	-	0,50	-
% Cl ₂ ativo consumido	2,98	1,23	-	0,28	-
% NaOH aplicado	-	1,00	1,10	0,18	-
% H ₂ O ₂ aplicado	-	-	1,00	-	-
Alvura, °GE	45,0	70,0	83,6	87,5	88,3
Viscosidade, cP	30,7	26,2	23,2	17,6	17,3
pH final	1,6	10,2	11,2	10,6	-

Quadro 6: Seqüência C(E/H)_eDH

Polpa/análise	Estágio				Após lavagem com Na ₂ SO ₃
	C	(E/H) _e	D	H	
<u>Amostra A</u>					
% Cl ₂ ativo aplicado	3,06	0,20	2,34	0,50	-
% Cl ₂ ativo consumido	2,96	0,20	2,34	0,33	-
% NaOH aplicado	-	0,50	0,13	0,10	-
Alvura, °GE	46,4	49,1	83,0	89,5	90,2
Viscosidade, cP	28,3	26,8	22,0	14,7	14,9
pH final	1,6	7,0	3,2	10,1	-
<u>Amostra B</u>					
% Cl ₂ ativo aplicado	3,02	0,20	2,38	0,50	-
% Cl ₂ ativo consumido	2,98	0,20	2,38	0,37	-
% NaOH aplicado	-	0,50	0,10	0,12	-
Alvura, °GE	45,4	46,2	78,5	88,8	89,0
Viscosidade, cP	38,3	28,4	26,4	14,8	11,9
pH final	1,6	7,2	3,2	10,0	-

Quadro 7: Seqüência CEHDH

Polpa/análise	Estágio					Após lavagem com Na_2SO_3
	C	E	H	D	H	
<u>Amostra A</u>						
% Cl_2 ativo aplicado	3,06	-	1,00	1,79	0,25	-
% Cl_2 ativo consumido	2,96	-	0,91	1,76	0,13	-
% NaOH aplicado	-	1,00	0,10	0,12	0,08	-
Alvura, °GE	46,4	48,2	84,0	88,6	90,9	91,3
Viscosidade, cP	28,3	22,8	12,9	11,6	10,2	10,7
pH final	1,6	9,9	9,6	3,9	10,5	-
<u>Amostra B</u>						
% Cl_2 ativo aplicado	3,02	-	1,00	1,83	0,25	-
% Cl_2 ativo consumido	2,98	-	0,93	1,81	0,13	-
% NaOH aplicado	-	1,00	0,12	0,10	0,12	-
Alvura, °GE	45,4	47,2	80,5	89,6	90,4	91,6
Viscosidade, cP	38,3	29,7	18,5	16,7	16,7	14,1
pH final	1,6	9,8	9,8	3,9	10,6	-

Quadro 8: Seqüência CEHDED

Polpa/análise	Estágio						Após lavagem com Na ₂ SO ₃
	C	E	H	D	E	D	
<u>Amostra A</u>							
% Cl ₂ ativo aplicado	3,06	-	0,93	1,58	-	0,53	-
% Cl ₂ ativo consumido	2,96	-	0,81	1,52	-	0,50	-
% NaOH aplicado	-	1,95	0,08	0,30	0,50	0,15	-
Alvura, %GE	46,4	51,1	83,7	89,5	89,8	91,3	92,2
Viscosidade, cP	28,3	22,4	16,8	13,0	12,0	11,6	12,5
pH final	1,6	11,7	10,1	3,6	11,2	3,9	-
<u>Amostra B</u>							
% Cl ₂ ativo aplicado	3,02	-	0,97	1,58	-	0,53	-
% Cl ₂ ativo consumido	2,98	-	0,85	1,52	-	0,48	-
% NaOH aplicado	-	1,93	0,08	0,30	0,50	0,13	-
Alvura, %GE	45,4	50,8	83,6	89,7	89,4	91,4	92,0
Viscosidade, cP	38,3	29,2	15,9	15,5	13,7	13,6	13,3
pH final	1,6	11,4	10,8	3,7	11,2	3,8	-

A seguir, para uma comparação global das oito seqüências para cada tipo de celulose, foram compostos os Quadros 9 e 10. Nesses, comparavam-se as aplicações e consumos totais dos produtos químicos de branqueamento e as características obtidas nas polpas branqueadas. Por se tratar de um parâmetro do mais alto significado econômico, apresentou-se também, nessa comparação, a proporção porcentual do cloro ativo total aplicado, que era representada por cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro, todos como cloro ativo.

Quadro 9: Amostra A - Comparações global entre seqüências

Resultados do Branqueamento	Seqüência						CEHDH	CEHDH
	CHDH	CEDH	CE _e DH	CE/PDH	CHPH	C(E/H) _e DH		
% Cl ₂ ativo total								
- aplicado	6,10	6,10	6,10	6,10	4,81	6,10	6,10	6,10
- consumido	5,90	5,94	5,93	5,91	4,47	5,85	5,76	5,79
% NaOH total aplicada	1,57	1,82	1,96	2,49	2,39	0,75	1,30	2,98
Proporção porcentual do cloro ativo								
- cloro	50,16	50,16	50,16	50,16	63,62	50,16	50,16	50,16
- hipoclorito de sódio	20,49	4,10	4,10	4,10	36,38	11,47	20,49	15,24
- dióxido de cloro	29,35	45,74	45,74	45,74	0,0	38,36	29,35	34,60
% H ₂ O ₂ aplicado	0,0	0,0	0,0	0,50	1,00	0,0	0,0	0,0
% Na ₂ SO ₃ aplicado	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Alvura final, °GE	90,5	90,7	90,3	91,0	88,9	90,2	91,6	92,2
Viscosidade final, cP	21,8	19,8	21,5	17,2	14,4	14,9	14,1	12,5
Número de cor posterior	0,64	0,85	0,92	0,68	0,94	0,50	0,40	0,31

Quadro 10: Amostra B - Comparação global entre seqüências

Resultados do Branqueamento	Seqüência						GE/H _e DH	CE/H _e DH	GE/DH	CEDH	CHDH	Resultados do Branqueamento
	CHDH	CEDH	CE _e DH	CE/H _e DH	GEPH	C(E/H) _e DH						
% Cl ₂ ativo total												
- aplicado	6,10	6,10	6,10	6,10	4,77	6,10	6,10	6,10	6,10	6,10	6,10	
- consumido	5,90	6,00	6,00	5,73	4,49	5,93	5,85	5,85	5,85	5,85	5,85	
% NaOH total aplicada	1,26	2,03	1,96	2,46	2,28	0,72	1,34	1,34	1,34	1,34	2,94	
Proporção porcentual do cloro ativo												
- cloro	49,51	49,51	49,51	49,51	63,51	49,51	49,51	49,51	49,51	49,51	49,51	
- hipoclorito de sódio	20,49	4,10	4,10	4,10	36,69	11,47	20,49	20,49	20,49	20,49	15,90	
- dióxido de cloro	30,00	46,39	46,39	46,39	0,0	39,02	30,00	30,00	30,00	30,00	34,59	
% H ₂ O ₂ aplicado	0,0	0,0	0,0	0,50	1,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
% Na ₂ SO ₃ aplicado	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	
Alvura final, %GE	90,5	89,9	89,7	90,5	88,3	89,0	91,6	91,6	91,6	91,6	92,0	
Viscosidade final, cP	21,2	20,4	20,5	19,0	17,3	11,9	14,1	14,1	14,1	14,1	13,3	
Número de cor posterior	0,81	0,76	1,08	0,83	0,86	0,76	0,69	0,69	0,69	0,69	0,50	

Discussão dos Resultados

Os resultados indicaram o amplo potencial das seqüências ensaiadas. Conforme era de se supor, algumas diferenças importantes ocorreram entre elas, o que coloca em destaque algumas das seqüências exóticas pelo seu comportamento.

Para facilitar a interpretação dos resultados, decidiu-se dividir esse item em tópicos de importância, os quais serão discutidos um a um.

Comportamento das polpas

Ressalte-se o comportamento quase idêntico das celuloses Cenibra e Riocell, quando submetidas aos branqueamentos. A similaridade de resultados foi notável. Logo, a reproduibilidade dos resultados para polpas de fabricantes diferentes reforça o significado das conclusões que podem ser tiradas do trabalho.

Seqüência CHPH (sem dioxidação)

Foram alcançados bons resultados para alvura, viscosidade e número de cor posterior para essa seqüência. Além disso, o total de cloro ativo aplicado foi inferior a 5%. A seqüência mostra boa viabilidade para fabricantes de polpas para o mercado interno, onde alvuras na faixa 88-89°GE se constituem inclusive num aspecto favorável. O ponto positivo dessa seqüência é que não precisa de dióxido de cloro, sendo recomendável para pequenos fabricantes de polpa branqueada que atualmente se utilizam da seqüência CEHH para atingir 86°GE de alvura e viscosidades próximas a 10 cP.

Seqüência clássica CEHDED (seis estágios)

É óbvio que a introdução de mais estágios em uma seqüência promove uma mais eficiente purificação da polpa. Entretanto, deve-se saber quando parar de se incluir estágios em função da qualidade desejada na polpa e do investimento que se quer fazer na planta de branqueamento.

A seqüência CEHDED é uma das mais clássicas desde que o branqueamento passou a contar com o dióxido de cloro. É uma seqüência muito boa, resultando em polpas com elevada alvura (igual ou acima de 92°GE nessa pesquisa), alta estabilidade da alvura (número de cor posterior igual ou inferior a 0,50 nessa pesquisa) e razoável viscosidade (entre 12 a 14 cP nessa pesquisa). Seu inconveniente é demandar mais soda cáustica, mais vapor e maior custo de instalação, pois requer seis torres de branqueamento.

Seqüências com 4 estágios (CEDH e variações)

Para as diversas variações da seqüência CEDH ensaiadas, alcançaram-se resultados bastante satisfatórios para alvura, viscosidade e estabilidade da alvura nas polpas. Em todos os casos, obtiveram-se alvuras entre 89 a 91°GE e viscosidades de 15 a 20 cP. Entretanto, algumas das seqüências mostraram vantagens que as colocam em destaque.

Os melhores resultados de uma forma global foram obtidos para $C(E/H)_e DH$ e CHDH. Na verdade, a diferença entre as duas seqüências é que o estágio E/H é rápido para a primeira, dispensando a construção de torre, enquanto a primeira hipocloração da seqüência CHDH não passa de uma extração/hipocloração combinada e feita de forma convencional. Observar que no H₁ da seqüência CHDH foi aplicado cerca de 1% de NaOH base polpa a.s.. Vantagem adicional de CHDH e de $C(E/H)_e DH$ é a menor proporção de dióxido de cloro no cloro ativo total, já que parte desse oneroso agente de branqueamento é substituída por hipoclorito de sódio.

A introdução de peróxido na extração alcalina, conforme a seqüência CE/PDH não resultou em ganhos que justificassem a sua adoção.

Seqüência com cinco estágios (CEHDH)

Essa seqüência constituiu-se em uma alternativa viável e

mais econômica em comparação a CEHDED. Além de resultar em alta e estável alvura e boa viscosidade, a seqüência em cinco estágios requer uma torre a menos e menores consumos de vapor, de soda cáustica e de dióxido de cloro.

Conclusões

Baseados nos resultados, é possível se concluir que:

a) A seqüência CHPH constitui-se em alternativa para os fabricantes de celulose branqueada que não dispõem de dióxido de cloro e que almejam alvuras de 88 a 89°GE.

b) A seqüência clássica com seis estágios CEHDED pode ser substituída, quando houver conveniência, pela seqüência CEHDH, com mesmos resultados de qualidade e menores consumos de soda cáustica e de dióxido de cloro.

c) Para fabricantes que desejam obter polpas com alvuras 89 a 91°GE, as seqüências com quatro estágios C(E/H)₂DH (três torres) e CHDH (quatro torres) são plenamente viáveis e potenciais, técnica e economicamente. Especial atenção merece ser dada a essas seqüências pelas vantagens que elas acumulam.

Bibliografia

BARRICHELO, L.E.G.; FOELKEL, C.E.B. & BRITO, J.O. - Estudo de algumas seqüências de branqueamento para celulose kraft de Eucalyptus saligna. In: Trabalhos Técnicos, X Congresso Anual ABCP, São Paulo, 1977, 47-51

FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; MILANEZ, A.F.; FONSECA, M.J.O. & GADIOLI, O.M. - Branqueamento em multi-mini estágios. In: Trabalhos Técnicos, XII Congresso Anual ABCP, São Paulo, 1979, p. 45-52

STONIS, A. - Branqueamento compacto (DCH) n. In: Trabalhos Técnicos, XII Congresso Anual ABCP, São Paulo, 1979, p. 181-192

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: Trabalhos Técnicos, XI Congresso Anual ABCP, São Paulo, 1978, p. 45-55