**COMPORTAMENTO E APLICAÇÃO DO REDUTOR,
HIDROSSULFITO OU DITIONITO DE SÓDIO ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), EM
BRANQUEAMENTO DE PASTA KRAFT DE MADEIRA DE
EUCALIPTO**

MARCELO CORRÊA MAISTRO

Químico Industrial

Orientador : Prof. Dr. **JOSÉ MANGOLINI NEVES**

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, para obtenção do título de mestre em Ciências, Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Madeiras.

PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

Fevereiro - 2000

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Maistro, Marcelo Corrêa

Comportamento e aplicação do redutor, hidrossulfito ou ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), em branqueamento de pasta kraft de madeira de eucalipto / Marcelo Corrêa Maistro. -- Piracicaba, 2000.

108 p. : il.

Dissertação (mestrado) -- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2000.
Bibliografia.

1. Agente redutor 2. Branqueamento 3. Celulose kraft de eucalipto 4. Hidrossulfito 5. Impacto ambiental 6. Polpa de celulose 7. Propriedade física 8. Tecnologia de celulose e papel I. Título

CDD 676.126

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICATÓRIA

À minha namorada e companheira
Luciana por sua total compreensão,
apoio, estímulo e carinho dedicados
durante toda a execução deste
trabalho.

Aos meus Pais pelo total apoio,
formação moral e intelectual que
permitiram-me desenvolver este
trabalho.

AGRADECIMENTOS

Em especial ao Professor Dr. José Mangolini Neves por sua orientação, apoio, amizade e confiança.

Aos técnicos e funcionários do Agrupamento de Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, pelo apoio técnico.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" ESALQ /USP pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa de estudos concedida.

Aos Professores do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP pela formação necessária ao desenvolvimento deste.

Aos membros da coordenação do Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Madeiras.

Aos membros da Banca Examinadora, pelo empenho, profissionalismo e julgamento do trabalho.

À Champion Papel e Celulose Ltda por gentilmente ceder a amostragem utilizada na pesquisa.

A todos os amigos que direta ou indiretamente incentivaram sua realização.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	x
SUMARY.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
2.1. Objetivo global.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Características ou qualidades das pastas.....	5
3.2. Branqueamento.....	6
3.2.1. Reações em branqueamento.....	9
3.2.2. Reagentes de branqueamento.....	18
3.3. Branqueamento de pastas de alto rendimento (PAR).....	20
3.3.1. Redutor hidrossulfito ou ditionito de sódio.....	22
3.3.2. Aplicações do hidrossulfito ou ditionito de sódio em branqueamento...	24
3.3.2.1. No branqueamento de pastas de alto rendimento (PAR).....	28
3.3.2.2. No branqueamento de pastas químicas (kraft).....	30
3.4. Branqueamento de pastas químicas.....	34
3.4.1. Problemas ambientais na indústria de celulose e papel.....	36
3.4.2. Branqueamento ECF.....	38
3.4.3. Branqueamento TCF.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1. Materiais.....	41
4.1.1. Pastas.....	41

4.1.2. Reagentes de branqueamento.....	42
4.2. Métodos.....	42
4.2.1. Local de trabalho.....	42
4.2.2. Normas utilizadas.....	42
4.2.3. Procedimentos.....	44
4.3. Delineamento do trabalho.....	46
4.3.1. Coleta de amostras.....	46
4.3.2. Caracterização das amostras.....	47
4.3.3. Ensaio de branqueamento com o hidrossulfito.....	47
4.3.3.1. Aplicação em pontos da seqüência industrial padrão.....	48
4.3.3.2. Aplicação em pontos da seqüência TCF.....	48
4.3.3.3. Aplicação com os oxidantes a partir da pasta marrom.....	49
4.4. Eficácia do hidrossulfito no branqueamento.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1. Escolha da seqüência padrão.....	51
5.2. Efeitos do hidrossulfito em pontos da seqüência padrão.....	51
5.3. Efeitos do hidrossulfito na seqüência TCF.....	71
5.4. Efeitos do hidrossulfito com os oxidantes, a partir da pasta marrom.....	84
6. CONCLUSÕES.....	97
ANEXOS.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Sítios de ataque por eletrofílicos em estruturas aromáticas da lignina.....	11
2 Sítios de ataque por nucleofílicos em estruturas quinona metídeo e outras estruturas quinoidais.....	12
3 Adição de íons sulfito à estruturas quinoidais.....	16
4 Adição do íon radical $\text{SO}_2^{\bullet-}$ à estruturas quinoidais.....	17
5 Estruturas carbonilas em lignina nativa e residual.....	18
6 Reações de degradação de grupos cromóforos em pastas de alto rendimento	21
7 Sistema de branqueamento com hidrossulfito em torre.....	26
8 Ação do hidrossulfito sobre a estrutura quinoidal da lignina.....	27
9 Branqueamento com hidrossulfito de sódio.....	45
10 Resultados de alvura ISO, em %, seqüência padrão.....	53
11 Resultados em número kappa, seqüência padrão.....	55
12 Resultados de viscosidade (cP), seqüência padrão.....	57
13 Resultados de índice de tração (Nm/g), seqüência padrão.....	60
14 Resultados de índice de rasgo ($\text{mN.m}^2/\text{g}$), seqüência padrão.....	62
15 Resultados de índice de estouro ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$), seqüência padrão.....	63
16 Índice de Tração (Nm/g) X Volume específico (cm^3/g).....	66
17 Índice de Rasgo ($\text{mN.m}^2/\text{g}$) X Volume específico (cm^3/g).....	67
18 Índice de Estouro ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$) X Volume específico (cm^3/g).....	68

19 Resultados de alvura ISO, em %, seqüências TCF.....	73
20 Resultados de número kappa, seqüências TCF.....	75
21 Resultados de viscosidade (cP), seqüências TCF.....	77
22 Resultados de índice de tração (Nm/g), seqüências TCF.....	79
23 Resultados de índice de rasgo (mN.m ² /g), seqüências TCF.....	80
24 Resultados de índice de estouro (kPa.m ² /g), seqüências TCF.....	82
25 Resultados de alvura ISO, em %, redutor e oxidantes na pasta marrom..	85
26 Resultados de número kappa, redutor e oxidantes na pasta marrom.....	87
27 Resultados de viscosidade (cP), redutor e oxidantes na pasta marrom.....	88
28 Resultados de índice de tração (Nm/g), redutor e oxidantes na pasta marrom.....	91
29 Resultados de índice de rasgo (mN.m ² /g), redutor e oxidantes na pasta marrom.....	93
30 Resultados de índice de estouro (kPa.m ² /g), redutor e oxidantes na pasta marrom.....	94

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Reagentes mais utilizados em processos de branqueamento.....	9
2 Classificação dos reagentes e espécies reativas de branqueamento.....	10
3 Tipos de reações de deslignificação em (Polpação e Branqueamento)...	13
4 Reações iniciais de branqueamento (Deslignificação).....	14
5 Reações finais de branqueamento na lignina remanescente (Branquea- mento Final.....	16
6 Principais agentes químicos usados em branqueamento.....	20
7 Processos de alvejamento de pastas PAR.....	22
8 Seqüências de branqueamento de pastas químicas.....	36
9 Níveis utilizados para as variáveis de aplicação do hidrossulfito em labora- tório.....	47
10 Pastas geradas com a aplicação do hidrossulfito após os vários pontos da seqüência padrão.....	48
11 Pastas geradas com a aplicação do hidrossulfito na seqüência TCF desen- volvida em laboratório.....	49
12 Pastas geradas com o hidrossulfito aplicado com os oxidantes a partir da pasta marrom.....	50

13	Propriedades ópticas e químicas das pastas geradas com e sem as aplicações de hidrossulfito : 0,0; 0,8 e 1,0%, aplicados após cada estágio da seqüência padrão.....	52
14	Propriedades físicas e de resistência mecânica das pastas geradas com e sem as aplicações de hidrossulfito : 0,0; 0,8 e 1,0%, aplicados após cada estágio da seqüência padrão.....	59
15	Propriedades ópticas e químicas das pastas TCF geradas, seqüências do tipo 2.....	72
16	Propriedades físicas e de resistência mecânica das pastas TCF geradas, seqüências do tipo 2.....	78
17	Propriedades ópticas e químicas, seqüências do tipo 3.....	84
18	Propriedades físicas e de resistência mecânica das seqüências do tipo 3	90

COMPORTAMENTO E APLICAÇÃO DO REDUTOR, HIDROSSULFITO OU DITIONITO DE SÓDIO ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), EM BRANQUEAMENTO DE PASTA KRAFT DE MADEIRA DE EUCALIPTO

Autor : MARCELO CORRÊA MAISTRO

Orientador : Prof. Dr. JOSÉ MANGOLINI NEVES

RESUMO

No presente trabalho estudou-se o comportamento de um produto não convencional na aplicação em seqüências de branqueamento de pastas kraft obtidas a partir de madeira de eucalipto, o redutor hidrossulfito ou ditionito de sódio. O estudo baseou-se na aplicação do hidrossulfito em seqüências bastante representativas de processos atuais de branqueamento. Foi aplicado como estágio subsequente à cada estágio de uma seqüência convencional de branqueamento obtida industrialmente, representada por O-C/D-Eop-D, a qual foi tomada como padrão para o estudo. Posteriormente, aplicou-o sobre as pastas de uma seqüência totalmente livre do elemento cloro ou TCF (Totally Chlorine Free) desenvolvida em laboratório, e representada por O-Q-P. Por fim, a partir da pasta kraft industrial não branqueada, avaliou-se seu comportamento, quando aplicado com dois dos oxidantes tradicionalmente mais usados em processos ECF (Elementary Chlorine Free) ou livre de cloro elementar e TCF, respectivamente dióxido de cloro (ClO_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os efeitos de cada aplicação ou tratamento foram observados através da avaliação de suas pastas produzidas, conforme suas características de alvura, número kappa, viscosidade, e propriedades de resistência mecânica avaliadas. Com base na avaliação destas propriedades a

partir dos dados colhidos, procurou-se verificar a eficácia deste redutor nestas seqüências e identificar quais as posições (início, estágios intermediários e final) nas quais este proporciona seus melhores efeitos.

As análises dos dados mostram que a pasta kraft não branqueada aumenta sua alvura até 8,5 pontos percentuais ISO com a aplicação do hidrossulfito além de preservar sua viscosidade e resistência mecânica. Pasta kraft pré-deslignificada com oxigênio pode também obter ganho considerável de alvura, 6,5 pontos, porém com perda de viscosidade e resistência. A seqüência convencional O-C/D-Eop-D tem como posições mais favoráveis à aplicação do hidrossulfito: logo após o estágio com oxigênio e após o estágio de extração alcalina com oxigênio e peróxido. O hidrossulfito eleva os valores de volume específico das pastas dessa mesma seqüência, os quais se relacionam com os valores de resistência mecânica. O hidrossulfito preserva a viscosidade e as propriedades mecânicas das seqüência TCF estudadas, além de proporcionar ganhos de alvura até 5,0 pontos quando é aplicado no início e final da seqüência O-Q-P. A aplicação do hidrossulfito à pasta marrom anterior ou posterior a aplicação do dióxido de cloro como a do peróxido de hidrogênio não interfere nos resultados. Diferentes temperatura, tempos de retenção e consistência da pasta influenciam o efeito do hidrossulfito.

BEHAVIOR AND APPLICATION OF THE REDUCTIVE HYDROSULFITE OR SODIUM DITHIONITE ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) TO KRAFT PULPS BLEACHING OF EUCALIPTUM LUMBER

Author : MARCELO CORRÊA MAISTRO

Adviser : Prof. Dr. JOSÉ MANGOLINI NEVES

SUMMARY

In the presente paper was studied the behavior of a nonconventional product on the application in sequences of kraft pulps bleaching obtained from eucaliptum lumber, the reductive hydrosulfite or sodium dithionite. The study was based on the hydrosulfite application in sequences quite representative by present processes of bleaching. It was applied as subsequent step to each step of a conventional sequence of bleaching industrially obtained, represented by O-C/D-Eop-D, wich was taken as standard for the study. Posteriorly, it was applied over pulps of a sequence of totally chlorine free or TCF developed at laboratory and represented by O-Q-P. Finally, from unbleached industrial kraft pulp it was appraised its behavior as applied with two traditionally most used for ECF (Elementary Chlorine Free) and TCF (Totally Chlorine Free) processes, respectively chlorine dioxide (ClO_2) and hydrogen peroxide (H_2O_2). The effects of each application or treatment were observed through evaluation of their pulps produced in accondition with their brightness characteristics, kappa number, viscosity and properties of avaluated mechanical resistance. With base on the evaluation of these properties from data were obtained, it was tried to verify the exfectiveness of the reductive element in these sequences and identify wich positions (beggining, intermediate and final steps) in wich this provides their best effects.

Data analyses show that kraft pulp unbleached increases its brightness up to ISO percentile 8,5 points with application of hydrosulfite, besides preserving its viscosity and mechanical resistance. The preunlignified kraft pulp with oxygen can also reach a considerable gain of brightness, 6,5 points, but with resistance and viscosity loss. The conventional sequence O-C/D-Eop-D has as most favorable positions to hydrosulfite application : immediately after the step with oxygen and immediately after the alkaline extraction with oxygen and peroxide. The hydrosulfite elevates the specific volume rates of the pulps in that same sequence which are related to mechanical resistance rates. The hydrosulfite preserves the viscosity and the mechanical properties of the TCF pulps studied, besides providing brightness gains up to 5,0 points when it is applied at the beginning and at the end of sequence O-Q-P. The hydrosulfite application to the brown pulp, before or after chlorine dioxide application as that of hydrogen peroxide does not interfere in the results. Different temperatures, retaining time and pulp consistence influence in hydrosulfite effect.

1. INTRODUÇÃO

As grandes pressões de caráter ambiental têm forçado o setor de celulose a obter pastas branqueadas através de processos que reduzam a poluição, principalmente quanto à geração de organoclorados pelo uso de cloro elementar nas seqüências convencionais de branqueamento.

Afim de minimizar a formação de organoclorados, as fábricas têm adotado modificações no processo de produção de celulose branqueada, o que lhes permitiu melhorar a qualidade do efluente final, sem o comprometimento da qualidade final do produto.

As principais modificações são observadas em diferentes etapas do processo industrial de produção de celulose branqueada :

- 1- A primeira é efetuada antes do processo de branqueamento, incluindo modificações nos processos de cozimento e a inclusão de uma etapa complementar a este último, denominada pré-deslignificação, ou "pré-O".
- 2- A segunda, do qual faz parte o objeto do estudo, ocorre no próprio branqueamento, incluindo o uso de seqüências alternativas, como, por exemplo, a substituição do estágio de cloração pela aplicação de dióxido de cloro, parcialmente ou integralmente. Quando integralmente, este tipo de branqueamento passou a ser denominado "livre de cloro elementar", ou ECF (Elementary Chlorine Free), ou seja, passou-se a não utilizar o gás cloro, Cl_2 , como agente alvejante de pasta, mas permitindo o uso de dióxido de cloro ClO_2 . Neste tipo de modificações aparecem também as seqüências "totalmente livres

de cloro” ou TCF (Totally Chlorine Free), onde é abolido o uso de cloro, seja elementar ou na forma de dióxido. Nos processos de branqueamento incluem-se também os tratamentos com enzimas e com outros reagentes muito menos prejudiciais ao meio ambiente.

3- Por último, foram realizadas modificações após o processo de branqueamento, principalmente nos processos de tratamento dos efluentes gerados.

Informações recentes sobre branqueamento livre de cloro, apresentadas por Ducharme et al. (1993), sugerem o uso de hidrossulfito ou ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), nas sequências de branqueamento, pois os efluentes gerados são aceitáveis pelo meio ambiente.

O hidrossulfito de sódio, segundo Liebergott et al. (1983), já é tradicionalmente empregado na fabricação de pastas mecânicas e ao sulfito. Segundo ele, são poucas as informações publicadas a respeito de seu emprego em branqueamento de pastas ao sulfato ou kraft.

Nye (1996), comenta que tentativas sem êxito foram feitas no passado para introduzir a aplicação do hidrossulfito ou ditionito de sódio na área de branqueamento de pastas kraft, uma vez que neste processo predomina o uso de agentes oxidantes. Diz ainda que isto tem ocorrido devido principalmente à ausência no mercado de agentes redutores que apresentem vantagens econômicas em relação aos oxidantes, ainda que o hidrossulfito ou ditionito de sódio seja o mais conhecido e mais recomendado para tal fim.

Entretanto, o que motivou a realização deste estudo sobre as possibilidades de aplicação deste reagente nas várias etapas de um processo moderno de branqueamento de pastas kraft foram principalmente sua facilidade de aplicação e a necessidade de pequenas quantidades para atingir ganhos consideráveis de alvura, apesar de ser um produto que exija cuidados na preparação.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo global

Verificar a nível de laboratório a viabilidade técnica da aplicação do hidrossulfito ou ditionito de sódio em seqüências de branqueamento de pastas kraft de eucalipto, para, conforme os dados obtidos, avaliar a possibilidade ou não, deste tornar-se um produto alternativo neste tipo de branqueamento.

2.2. Objetivos específicos

- Escolher, baseado em informações da literatura e experiência técnica, uma seqüência industrial para servir de padrão para o trabalho, passando a ser denominada " seqüência padrão ".
- Coletar amostras das várias etapas da seqüência padrão e em laboratório, efetuar a avaliação das características de cada pasta, após cada estágio aplicado no processo industrial de branqueamento.
- Através das pastas preparadas em laboratório, verificar o efeito da aplicação do hidrossulfito ou ditionito de sódio nos vários pontos da seqüência industrial padrão. Conforme seu desempenho, propor seu uso como um possível reagente alternativo, sempre em favor de possíveis reduções ou até mesmo substituição total das cargas dos oxidantes clorados utilizados, seja em termos de cloro ou de dióxido de cloro.

- Baseando-se em dados da literatura, desenvolver em laboratório uma seqüência representativa de um processo atual e novo de branqueamento TCF. Verificar também o efeito do hidrossulfito nos vários pontos da seqüência, e se for o caso, propor seu uso como reagente alternativo para possível redução ou substituição da carga de peróxido de hidrogênio utilizado, por ser este um reagente muito oneroso ao processo.
- Aplicar o redutor em vários pontos do processo de branqueamento, iniciando-se pela aplicação sobre a pasta não branqueada até em pontos onde tradicionalmente são usados oxidantes, tais como, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio. Fazer isto tanto em uma seqüência ECF como em uma TCF, a fim de se verificar seu efeito quando, seu uso é precedente ou posterior à aplicação de cada tipo de oxidante, como é feito nas seqüências combinadas de peróxido e de hidrossulfito usadas no branqueamento de pastas de alto rendimento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Características ou qualidade das pastas

As pastas possuem importantes propriedades físicas, como propriedades de resistência mecânica e ópticas, em especial a alvura para as pastas branqueadas, a qual é avaliada pela formação de folhas manuais, Reeve (1989), ou um colchão de fibras (ABTCP P45, 1990).

A alvura da pasta, que mede seu contraste com a cor preta, fornece uma indicação da coloração de pastas celulósicas. Sua medida é feita segundo a Norma ABTCP P45 (1990) , e é definida como o valor numérico de reflectância de um espécime na faixa azul do espectro eletromagnético (457 nm), quando comparado a reflectância de um material padrão, por exemplo, óxido de magnésio (MgO) ou sulfato de bário (BaSO₄), no mesmo comprimento de onda.

Reflexão da luz, de acordo com a mesma, é a capacidade de um corpo espalhar ou dispersar parte da radiação da luz nele incidente.

Reeve (1989), afirma que a redução da resistência mecânica das folhas de papel ocorrem principalmente ou por falta de fibras na sua estrutura ou por redução do comprimento das cadeias da celulose que as compõe, seja através de danos mecânicos que podem ocorrer durante a desfibrilação dos cavacos durante os processos de obtenção de pastas, no caso a polpação e o branqueamento.

A viscosidade, método aplicado por meio da dissolução da celulose em solventes especiais, Norma TAPPI T 230 (1994), é usado para se ter indicações sobre o comprimento da cadeia de celulose e de seu grau de polimerização. É um ensaio mais simples de ser aplicado às pastas do que os testes de resistência mecânica, e por isto, é bastante utilizado, podendo ainda fornecer uma indicação do dano químico que ocorreu com a pasta celulósica durante o branqueamento.

Segundo o Projeto NBR 7537 (1981) uma outra característica importante da pasta, principalmente para o branqueamento, é o seu número kappa. Este mede o conteúdo de lignina residual ou branqueabilidade de uma pasta não branqueada, uma vez que os estágios iniciais de branqueamento são quase que exclusivamente projetados para diminuir o quanto possível o kappa inicial, Reeve (1989).

3.2. Branqueamento

Branqueamento, segundo Reeve (1989), consiste de um processo físico-químico aplicado às fibras celulósicas, visando aumentar sua alvura e também promover maior limpeza e pureza nas pastas celulósicas. Isto é conseguido seja por descoloração ou seja por dissolução dos compostos coloridos da pasta celulósica, principalmente lignina. Torna-se assim o principal propósito do branqueamento de pastas celulósicas a degradação, a dissolução ou simplesmente a modificação da estrutura da lignina de modo a melhorar as qualidades ópticas destas pastas, e preservar o máximo possível suas propriedades de resistência mecânica.

Segundo este autor, nas reações de branqueamento de pastas químicas, a lignina é atacada por reagentes químicos branqueadores, sendo oxidada, fragmentada e ionizada para tornar-se solúvel em meio aquoso.

A aplicação de um reagente alvejante à pasta recebeu a denominação de estágio, (Singh 1979). Entretanto, a experiência mostrou que não é conveniente branquear pastas celulósicas em um único estágio á altos níveis de alvura, surgindo assim os processos multi-estágios. O autor afirma que existem vários reagentes que podem ser empregados para tal fim.

A escolha de um processo de branqueamento e dos tipos de reagentes a serem usados, dependem quase que exclusivamente da matéria-prima adotada, da finalidade da pasta produzida, e principalmente do tipo de processo de obtenção das pastas. A obtenção das pastas pode se dar ou por processos químicos ácidos ou alcalinos, semiquímicos ou de alto rendimento. Singh (1979) comenta que para se obter bons resultados utiliza-se uma combinação otimizada de reagentes, aplicados em etapas seqüenciais, que definem uma seqüência de estágios ou simplesmente "seqüência" de branqueamento, que compõem atualmente o que se denomina "processo de branqueamento".

Para Maggion (1988), a escolha de uma seqüência de branqueamento depende também das condições específicas de cada fábrica, capacidade de produção da planta, fornecimento de matéria-prima, e, indiscutivelmente, da economicidade do processo.

Segundo Reeve (1989), alia-se à um processo de branqueamento outros fatores ou variáveis, que são as condições utilizadas em cada estágio do processo, as quais são de vital importância para o ótimo desempenho, tanto dos agentes químicos, como dos equipamentos. Dentre estes fatores têm-se : a faixa de temperatura, o tempo de reação, o tipo e a concentração dos reagentes químicos aplicados, a consistência da pasta e o pH do meio.

De acordo com Maggion (1988), a quantidade de reagentes químicos aplicada em cada estágio do processo de branqueamento é usualmente expressa em pontos percentuais tomados sobre massa seca em

estufa a 105° C. Muitas vezes também é expressa em kilogramas do reagente aplicado por tonelada (kg / ton) sobre massa de pasta seca, ou ainda sobre massa seca ao ar, quando a pasta apresenta 10% de umidade. A consistência refere-se ao teor de massa seca na suspensão de pasta, expressa em pontos percentuais. O tempo de reação ou de " retenção ", é o tempo de contato entre as fibras da pasta e reagente. A eficácia do tratamento é avaliada primeiro pelo ganho em alvura obtido na pasta, e em segundo lugar, pela redução de sua viscosidade e pelo consumo do reagente químico durante o processo. A temperatura deve ser ideal para favorecer a reação e promover economicidade em termos de consumo de reagentes químicos e energia. O pH deve ser estabelecido em função do nível de acidez ou alcalinidade para fornecer à reação o máximo do reagente ativo.

Reeve (1989), comenta que a quantidade de reagentes químicos aplicada em cada estágio, bem como suas condições de operação, definem a otimização de um processo, obtendo máximas alvuras e boas propriedades de resistência mecânica com mínimo custo. Quanto maior a quantidade de reagente aplicado em determinado estágio, maior a sua perda e menor a eficiência do processo.

Alguns dos reagentes mais utilizados nos vários estágios dos processos de branqueamento estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes mais utilizados em processos de branqueamento

NOME DO ESTÁGIO	SÍMBOLO	REAGENTES USADOS
Cloração	C	Cloro gasoso ou água de cloro
Extração alcalina	E	Solução de hidróxido de sódio
Hipocloração	H	Hipoclorito de sódio ou de cálcio
Dioxidação	D	Solução aquosa de dióxido de cloro
Peroxidação	P	Solução de peróxido de hidrogênio
Oxigenação	O	Gás oxigênio e álcali
Ozonólise	Z	Gás ozônio (2 à 15% de oxigênio)
Cloro/ Dióxido de cloro	C _D	Cloro seguido de dióxido de cloro (sem lavagem)
Extração oxidativa	Eop	Oxigênio e peróxido de hidrogênio no estágio de extração
Quelação	Q	Tratamento com quelantes (EDTA, DTPA)
Redução com Hidrossulfito de sódio	Y	Solução de hidrossulfito de sódio ou zinco

Fonte: Maggion (1988).

3.2.1. Reações em branqueamento

Gierer (1990) comenta que pelo fato de não se conhecer completamente nem a estrutura da lignina residual após cozimento, nem sua estrutura após cada estágio de branqueamento, torna-se extremamente difícil caracterizar todas as reações envolvidas no processo, mesmo porque durante o processo os próprios reagentes iniciais de branqueamento formam outras espécies reativas que interferem no processo.

Assim, para o estudo detalhado das reações envolvidas no processo de branqueamento, é conveniente considerar individualmente cada estágio do processo e as reações de branqueamento e suas inter-relações.

Didaticamente, Gierer (1990) dividiu as reações de branqueamento em três categorias principais em função das espécies reagentes utilizadas : catiônicas, radicalares e aniônicas.

As espécies catiônicas ocorrem em meio ácido, e as principais são (Cl^+), (HO^+) e (O_3). As radicalares, ocorrem em qualquer meio, ácido, neutro ou alcalino e são as que constituem o maior número de espécies reativas. Podem ser oxidativas ($\cdot\text{O}_2\cdot$), ($\text{ClO}_2\cdot$) ($\text{HO}\cdot$), ($\text{HOO}\cdot$) e ($\text{Cl}\cdot$), que são as mais comuns, ou, redutoras, como o radical livre do ditionito ($\text{SO}_2\cdot^-$). Por último, as espécies aniônicas, (ClO^-) e (HOO^-), ocorrem em meio alcalino.

Com base nesta divisão, as espécies reativas dos agentes branqueadores, são apresentadas na Tabela 2. As radicalares são as que mais podem formar outras espécies ativas durante as reações com o substrato, denominadas espécies reativas precursoras das iniciais, dificultando assim uma elucidação melhor dos fatos ocorridos na reação, Gierer (1990).

Tabela 2 - Classificação dos reagentes e espécies reativas de branqueamento

Catiônicos	Radicalares		Aniônicos
Ácidos	Ácidos ou Alcalinos		Alcalinos
Cl^+ , HO^+ , O_3 , H^+	$\text{ClO}_2\cdot$, $\cdot\text{O}_2\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ $\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$	$\text{SO}_2\cdot^-$	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, ClO^- , HOO^- , HO^- H^- , ClO_2^-
OXIDANTES		REDUTORES	
Eletrofílicos		Nucleofílicos	
Estruturas aromáticas e olefínicas		Estruturas carbonílicas e carbonílicas conjugadas	

Fonte: Gierer (1990).

Estas espécies, conforme Gierer (1990), também podem ser classificadas como eletrofílicas ou nucleofílicas. As primeiras compreendem as espécies catiônicas e radicalares oxidantes, portanto atacam preferencialmente posições ou sítios de alta densidade eletrônica, representadas por (δ^-), como as posições do anel aromático ricos em elétrons e estruturas olefínicas. As nucleofílicas compreendem as espécies aniônicas e as radicalares redutoras, que atacam preferencialmente sítios de baixa densidade eletrônica (δ^+), como átomos de carbono da carbonila e grupos carbonila conjugados.

Os sítios de alta densidade eletrônica, suscetíveis ao ataque por eletrofílicos, ocorrem, por exemplo, nas orto e para posições de grupos hidroxilas fenólicos livres ou eterificados, como representados na Figura 1.

Figura 1 – Sítios de ataque por eletrofílicos em estruturas aromáticas.

Os sítios de baixa densidade eletrônica, suscetíveis ao ataque por nucleofílicos, ocorrem em átomos de carbono da carbonila em estrutura quinona metídeo e outras estruturas quinoidais, Figura 2.

Figura 2 – Sítios de ataque por nucleofílicos em estruturas quinona metídeo e outras estruturas quinoidais.

Tanto as reações de polpação como as de branqueamento, principalmente estas últimas, segundo Gierer (1985), estão compreendidas no contexto das reações de deslignificação, que de maneira geral, incluem todos os processos que resultam na remoção total ou parcial da lignina nativa.

As reações de polpação e branqueamento estão incluídas em duas categorias distintas, as reações nucleofílicas e as eletrofílicas. Nas primeiras, o agente deslignificante doa um par de elétrons para geração de uma ligação química temporária ou permanente na lignina, e nas segundas, o agente deslignificante aceita um par de elétrons ou um elétron desemparelhado para geração de ligações semelhantes, Gierer (1985).

Tomando-se por base o apresentado na Tabela 3, nota-se que a polpação ocorre devido a ação externa de espécies nucleofílicas, que preferencialmente atacam centros deficientes de elétrons em estruturas carbonílicas e carbonílicas conjugadas (enonas), enquanto que o branqueamento é iniciado por espécies eletrofílicas, onde há degradação da lignina, seguido por espécies nucleofílicas nos estágios subsequentes ou finais de branqueamento, onde há remoção de cor sem degradação.

Tabela 3 - Tipos de reações de deslignificação (Polpação e Branqueamento)

POLPAÇÃO	Reações nucleofílicas
BRANQUEAMENTO (Lignina residual)	Reações iniciais eletrofílicas, degradação da lignina
BRANQUEAMENTO (Lignina remanescente)	Reações nucleofílicas, descoloração

Fonte: Gierer (1986).

Gierer, (1985), também relata que a eficiência de um processo de deslignificação, é justamente determinada pela cooperação entre os agentes nucleofílicos e eletrofílicos. Assim, nas denominadas reações eletrofílicas, o branqueamento ocorre por degradação, quando as espécies eletrofílicas atacam centros deficientes de elétrons em núcleo aromático, insaturações, e em anéis conjugados de cadeias laterais.

A Tabela 4 apresenta algumas das principais reações de degradação da lignina e seus determinados agentes eletrofílicos.

Tabela 4 - Reações iniciais de branqueamento (Designificação)

Reagente	Tipos de Reações	Sítios de Ataque
Eletrofílico		
CATIÔNICAS		
Cl^+	Substituição eletrofílica aromática	Sítios negativos em radicais livres e estruturas fenólicas eterificadas
Cloração e Hipocloração	Adição eletrofílica em duplas ligações conjugadas e olefínicas	Sítios negativos em estruturas conjugadas e olefínicas
O_3^+ Ozonólise	Adição eletrofílica	Sítios negativos em radicais livres e estruturas fenólicas eterificadas
HO^+	Substituição eletrofílica aromática	Sítios negativos em radicais livres e estruturas fenólicas eterificadas
Peroxidação	Adição eletrofílica em duplas ligações conjugadas e olefínicas	Sítios negativos em estruturas conjugadas e olefínicas
RADICALARES		
$\text{Cl}\cdot$ Corção e Hipocloração	Abstração de hidrogênio e elétrons Adição eletrofílica	Grupos hidroxila fenólicos e íons fenolatos Sítios negativos em radicais fenoxi e ciclo hexadieno
$\cdot \text{O}_2 \cdot$ Oxidação	Abstração de hidrogênio Abstração de elétrons Adição eletrofílica	Grupos hidroxila fenólicos Íons fenolato Sítios negativos em radicais fenoxi e ciclo hexadieno
$\text{HO}\cdot$ e $\text{HOO}\cdot$ Peroxidação	Abstração de hidrogênio Abstração de elétrons Adição eletrofílica	Grupos hidroxila fenólicos Íons fenolato Sítios negativos em radicais fenoxi e ciclo hexadieno
$\text{ClO}_2 \cdot$	Abstração de hidrogênio Adição de elétrons Adição eletrofílica	Grupos hidroxila fenólicos Sítios negativos em radicais fenoxi e ciclo hexadieno Sítios negativos em estruturas conjugadas

Fonte: Gierer (1985).

Estas reações, de acordo com Gierer (1986), ocorrem devido à carga positiva do íon ou da espécie radical. São estáveis somente em meio ácido e reagem sob condições semelhantes tanto em estruturas fenólicas como não. Deste ataque eletrofílico inicial por cátions ou radicais catiônicos resultam tanto na formação de produtos de substituição correspondentes como criam centros para subseqüentes reações com espécies aniônicas (nucleofílicas).

Algumas das principais reações eletrofílicas, abaixo representadas, incluem, segundo Gierer (1990), processos catiônicos e radicalares oxidantes.

Os processos catiônicos incluem as reações de oxidação e substituição eletrofílica em estruturas aromáticas, reações de adição eletrofílica em estruturas olefínicas e em carbonilas de cadeia conjugada.

Os processos radicalares oxidantes incluem também reações de oxidação e substituição em estruturas aromáticas, não aromáticas e olefínicas.

Segundo Andrews & Singh (1979), citados por Gierer (1986), as chamadas reações nucleofílicas, que ocorrem nos branqueamentos seja por agentes nucleofílicos através de descoloração sem degradação da lignina, ou por conversão de estruturas cromóforas enonas (grupos quinoidais) para estruturas menos coloridas, podendo também ocorrer a remoção sem degradação e dissolução de material lignocelulósico, principalmente no processo final de branqueamento de pastas químicas. Segundo eles os agentes nucleofílicos também são usados no branqueamento de pastas mecânicas de alto rendimento e semiquímicas.

Neste tipo de branqueamento, onde se preserva a lignina, um dos reagentes mais freqüentemente utilizados é o peróxido de hidrogênio em meio alcalino, e alguns agentes exclusivamente redutores. O hidrossulfito ou ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) e o borohidreto de sódio (NaBH_4), os quais doam os elétrons livres necessários para uma adição nucleofílica.

Na Figura 3, apresenta-se um exemplo deste tipo de branqueamento em pasta mecânica, onde se usa o sulfito de sódio (Na_2SO_3) para a adição de íons sulfito às estruturas enonas, Gierer (1986).

Figura 3 – Adição de íons sulfito à estruturas quinoidais.

A Tabela 5 apresenta algumas das principais reações de descoloração da lignina ocasionadas pelos correspondentes agentes nucleofílicos.

Tabela 5 - Reações finais de branqueamento na lignina remanescente (branqueamento final)

Reagente Nucleofílico	Tipos de Reação	Sítios de Ataque
ANIÔNICAS		
HO^-	Adição nucleofílica	Sítios positivos em intermediários quinoidais
Peroxidação	Substituição nucleofílica	Outros intermediários enonas e quinonas Cl^- substituídas, e ciclo hexadienos HOO^- substituídos
HOO^- Peroxidação	Adição nucleofílica	Sítios positivos em intermediários quinoidais e outros intermediários enonas
ClO^- Hipocloração e Dioxidação	Adição nucleofílica	Sítios positivos em intermediários quinoidais e outros intermediários enonas

Fonte : Gierer (1986).

Algumas das principais reações nucleofílicas aqui citadas, segundo Gierer (1990), incluem processos aniônicos e radicalares redutores.

Ele explica que processos radicalares redutores mais comuns ocorrem, por exemplo, em branqueamento de pastas mecânicas e quimimecânicas, onde vários redutores podem reagir por uma simples transferência de elétrons para grupos cromóforos, por exemplo, em estruturas tipo quinoidal, fornecendo ânions radicais intermediários que sofrem desproporcionação para hidroquinonas. Comenta ainda que em branqueamento com ditonito o envolvimento de íons radicais, por exemplo do tipo ânion $\text{SO}_2^{\cdot-}$, formados pelo equilíbrio de dissociação do redutor, pode acontecer como descrito na Figura 4.

Figura 4 - Adição do íon radical $\text{SO}_2^{\cdot-}$ à estruturas quinoidais.

Gierer (1990) comenta ainda que estas estruturas carbonílicas, que são suscetíveis ao ataque nucleofílico, podem estar presentes em pequenas quantidades na lignina nativa, e em quantidades maiores como produto de etapas dos processos de branqueamento e ao final da polpação, nas pastas não branqueadas. Tipos destas estruturas, que existem tanto na lignina nativa como na residual, são representadas na Figura 5.

Figura 5 – Estruturas carbonílicas em lignina nativa e residual.

3.2.2. Reagentes de branqueamento

A lignina, segundo Reeve (1989), em branqueamento sofre ação de produtos químicos, que oxidam, fragmentam e ionizam sua estrutura de macromolécula, fazendo com que torne-se mais solúvel em água, ou simplesmente reduzem seus grupos cromóforos (grupos quinoidais, enonas) para grupos não coloridos.

Segundo ele, essas reações podem ser efetuadas por agentes oxidantes, que são muito usados nos processos de branqueamentos nos quais se exige altos níveis de alvura, como no caso de branqueamento de pastas químicas. Agentes redutores, são mais usados em branqueamento de pastas de alto rendimento, uma vez que não se necessita de altos níveis de alvura ao final do processo.

Ainda segundo Reeve (1989), os agentes químicos de branqueamento são escolhidos por um número de razões, tais como : custo, seletividade, eficiência em deslignificação e no branqueamento, poder de oxidação, riscos em seu manuseio, e principalmente hoje, riscos ambientais.

Comenta este pesquisador que, nos processos de branqueamento a pasta encontra-se em suspensão em meio aquoso, e por isto, todos os reagentes químicos branqueadores devem primeiramente ser dissolvidos em água. Assim, suas reações com a lignina também devem ocorrer em meio aquoso.

Devido a isto, comenta Reeve (1989) que alguns destes reagentes sofrem hidrólise, dissociação ou decomposição em água, conforme o pH em que se encontra o meio, favorecendo a formação e a ação de determinadas espécies reativas para cada tipo de agente de branqueamento. Algumas vezes, os produtos da própria dissociação ou decomposição destes produtos é que são os agentes branqueadores. Reeve (1989) fornece como exemplo dessas reações de dissociação ou de hidrólise e as espécies reativas :

Comenta ainda que algumas das reações de decomposição e suas espécies reativas são :

As funções dos principais tipos de reagentes de branqueamento empregados, tanto oxidantes como redutores, mais suas vantagens e desvantagens de seu uso são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Principais agentes químicos usados em branqueamento

Agente	Símbolo	Função	Vantagens	Desvantagens
OXIDANTES				
Cloro	C	Oxidar e clorar a lignina	Designificação efetiva e econômica	Perdas nas propriedades de resistência (uso incorreto)
Oxigênio	O	Oxidar e solubilizar a lignina	Baixo custo e melhora na qualidade do efluente	Perdas nas propriedades de resistência (uso incorreto) e necessidade de expansão da planta
Hipoclorito	H	Oxidar, branquear e solubilizar a lignina	Fácil obtenção e uso	Alto poder de degradação da celulose
Dióxido de cloro	D	Oxidar, branquear e solubilizar a lignina	Alcança altas brancuras sem danificar a pasta	Alto custo
Peróxido de hidrogênio	P	Oxidar e branquear a lignina	Fácil uso e baixo custo	Alto custo
Ozônio	Z	Oxidar e branquear a lignina	Designificação e branqueamento efetivo, melhora do efluente	Alto custo e alto poder de degradação da pasta
ÁLCALI				
Hidróxido de sódio	E	Hidrolisar e solubilizar a lignina	Hidrólise e solubilização efetiva e econômica	Escurecimento da pasta
REDUTOR				
Hidrossulfito	Y	Reduzir e branquear a lignina	Fácil uso e baixo custo	Decompõem-se rapidamente, ganho limitado de alvura

Fonte : Reeve (1989).

3.3. Branqueamento de pastas de alto rendimento (PAR)

Em branqueamento de pastas de alto rendimento, segundo Reeve (1989), diferente do que ocorre no branqueamento de pasta química, o substrato de branqueamento é a lignina nativa da madeira, que não é degradada e nem sofre remoção posterior ao processo de branqueamento.

Esta é simplesmente descolorida por modificações em sua estrutura, praticamente sem ocorrer quebra de sua macromolécula nem de outros componentes da pasta, preservando assim o alto rendimento na transformação da madeira em pasta, que neste caso é acima de 80%.

Alterações que ocorrem nos grupos cromóforos da lignina nativa, podem ser produzidos tanto por redutores como por oxidantes. São usados quase que exclusivamente os peróxidos de hidrogênio (H_2O_2) ou de sódio (Na_2O_2), conforme relatam McDonald & Franklin (1969).

Algumas das alterações dos grupos cromóforos ocasionadas principalmente pelos peróxidos acontecem conforme apresentado na Figura 6, onde se observa o rompimento de duplas ligações em estruturas aromáticas e quinoidais.

Figura 6 – Reações de degradação de cromóforos em pastas de alto rendimento.

Tradicionalmente, os redutores mais utilizados em branqueamentos de pastas de alto rendimento, segundo estes autores, são os hidrossulfitos ou ditionitos de sódio e zinco ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e ZnS_2O_4), e menos freqüentemente o bissulfito (NaHSO_3) e o borohidreto de sódio (NaBH_4).

Alguns dos principais processos utilizados no alveijamento de pastas de alto rendimento, mais os respectivos reagentes utilizados, segundo eles, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Processos de alveijamento de pastas PAR

Tipo de Pasta	Processos de Alveijamento	Alvura (ISO)	Pontos Ganhos
Mecânica de Mó	Peróxido de sódio ou hidrogênio	65 - 75	6 - 12
	Ditionito de sódio ou zinco	65 - 75	6 - 12
	Bissulfito de sódio	62 - 64	2 - 4
	Multi-estágio (Peróxido-Ditionito)	acima de 80	acima de 20
Quimimomecânica de Mó	Peróxido	60 - 65	7 - 15
	Hipoclorito	60 - 65	7 - 15
Semiquímica	Multi-estágio (CEH)	80 - 87	40
Termomecânica ou Quimotermomecânica	Peróxido	70	7
	Ditionito	65 - 67	4

Fonte : McDonald & Franklin (1989).

3.3.1. Redutor hidrossulfito ou ditionito de sódio

Quando o dióxido de enxofre (SO_2) é borbulhado em água, segundo Kutney & Evans (1986), várias espécies podem ser formadas, dependendo principalmente do pH do meio ou da quantidade de SO_2 adicionada. Algumas das principais espécies que podem ser formadas de seus ácidos derivados, são : H_2SO_3 (ácido sulfuroso), e os ânions bissulfito (HSO_3^-), metabisulfito ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) e hidrossulfito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$).

Ainda, segundo os autores, os sais ditionito ou hidrossulfito, são largamente usados como agentes redutores industriais, e podem ser preparados pela redução de sulfitos, tanto química como eletroquimicamente.

O ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), por exemplo, pode ser preparado por redução do sulfito de sódio (Na_2SO_3) por várias rotas, sendo a mais comum aquela que se inicia pela adição de amálgamas de zinco ou de sódio, tomando-se o cuidado de manter ausência de oxigênio em todos os estágios das reações, tal como se segue :

Porém, segundo os autores, o principal meio de obtenção do hidrossulfito de sódio ocorre através da reação do borohidreto, como se segue :

Comentam ainda que, apenas esta reação é comercialmente utilizada, mas pode também ser realizada no próprio misturador de pasta, já no processo de branqueamento. Mostram que no desenvolvimento da reação, obtêm-se 4 partes de hidrossulfito de sódio para cada parte de borohidreto de sódio (NaBH_4), que tem um preço muito maior que o do próprio hidrossulfito.

A estrutura do íon ditionito, segundo Chao (1986), foi estudada por vários meios. Dados crioscópicos serviram para estabelecer o peso molecular, e confirmar que o íon que se forma é o $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, e não o SO_2^- . Estudos espectroscópicos mostraram a presença de uma frágil ligação S-S e estudos magnéticos, sugeriram a presença de algum caráter de radical livre.

Singh (1979) informa que os ditionitos são sais estáveis quando mantidos anidros, enquanto em soluções aquosas decompõem-se rapidamente.

Entretanto, ele comenta também que os ditionitos sólidos, anidros, também se decompõem. Segundo ele isto é mais freqüente na ausência de ar, via reações de desproporcionamento, facilitada quando há presença de pequena mistura de impurezas no produto sólido. Segundo ele a desproporcionamento pode ser expressa pelas reações :

Por outro lado, informa que em meio ácido ou alcalino, os ditionitos são hidrolisados conforme as reações :

3.3.2. Aplicações do hidrossulfito ou ditionito de sódio em branqueamento

Ditionito de sódio, é usado como um poderoso agente redutor para pastas de alto rendimento, mesmo que haja a necessidade de se trabalhar sob atmosfera de um gás inerte, tais como CO_2 , N_2 ou gás Argônio (Ar), a fim de se evitar sua total decomposição. (Singh, 1979).

De acordo com este autor, para evitar problemas ambientais quanto à descarga de fábricas, banuiu-se o uso do hidrossulfito de zinco (ZnS_2O_4), enquanto o de sódio se tornou o redutor mais usado em branqueamento de pastas de alto rendimento. O hidrossulfito de zinco, apesar de seu baixo custo e maior estabilidade, possui alta toxidez e grande poder de corrosão quando comparado ao de sódio, entretanto, este diminui a reversão de alvura.

O hidrossulfito de sódio, ainda segundo Singh, é disponível no mercado na forma de sólido altamente concentrado, podendo ser como pó ou em misturas já prontas como alguns produtos comerciais que contém entre 70 e 80% de hidrossulfito.

O hidrossulfito, segundo McDonald & Franklin (1969), deve ser misturado o mais rápido possível e de uma forma bastante vigorosa com a pasta para evitar sua decomposição pelo ar. Deve-se promover uma distribuição bem homogênea do produto à pasta evitando bolsões com acidez e temperatura altas, por também contribuírem para sua rápida decomposição durante o branqueamento.

Segundo estes autores, operacionalmente, por exemplo, num sistema com torre, isto pode ser conseguido efetuando-se sua adição imediatamente antes da bomba de alimentação, conforme exemplificado na Figura 7.

Figura 7 – Sistema de branqueamento com hidrossulfito em torre.

Segundo estes autores, o sistema consiste basicamente de uma única coluna misturadora, onde se faz uma pré-retenção da pasta permitindo que o ar nela contido seja retido e ventilado, mais uma bomba que é usada para dosar rapidamente a solução do hidrossulfito na pasta que vai para a torre de retenção. Há também necessidade de apenas mais um pequeno tanque para realizar a diluição do produto em água, tornando muito simples a sua aplicação no processo.

Considerando os aspectos químicos durante o branqueamento com o hidrossulfito, Singh (1979), comenta sobre as reações, tanto as desejáveis como as indesejáveis, que ocorrem durante este processo.

Segundo ele, entre as reações desejáveis, a principal é a própria ação do hidrossulfito sobre a lignina, que ocorre através da redução de suas estruturas quinoidais à estruturas fenólicas, como exemplificado na Figura 8.

Figura 8 – Ação do hidrossulfito sobre a estrutura quinoidal da lignina.

Segundo este autor, outra reação é muito desejável em branqueamento com hidrossulfito, pois contribui para sua ação sobre lignina. A molécula de hidrossulfito em meio aquoso sofre oxidação do ânion ditionito ($S_2O_4^{2-}$) passando ao íon bissulfito (HSO_3^-), ou seja, quando a valência do átomo de enxofre passa do valor +3 para o valor +4, de acordo com a equação :

$$S_2O_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + 2H^+ + 2e^-$$

Segundo Singh (1979), esta reação, inclusive, caracteriza o poder redutor máximo, quando a dissociação é completa. Comenta que a própria reação de redução dos grupos cromóforos se dá no início ao processo de branqueamento, uma vez que dois elétrons são liberados na reação e são aceitos pelos grupos cromóforos. Além disto, os íons bissulfito formados dão um pequeno reforço no branqueamento, contribuindo também para a redução da reversão de alvura.

Quanto às reações indesejáveis, Singh (1979), relata que o hidrossulfito em contato com o oxigênio dissolvido no meio, independentemente do pH, pode se decompor em bissulfito conforme a equação $2Na_2S_2O_4 + O_2 +$

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{NaHSO}_3$. Em excesso de oxigênio dissolvido pode ser oxidado a bissulfito e bissulfato, conforme a equação $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_4$.

Segundo este autor, algumas medidas podem ser tomadas para se evitar a decomposição do hidrossulfito. Deve-se tomar alguns cuidados antes de adicionar o hidrossulfito à pasta, por exemplo, evitar um longo armazenamento da solução, ou seja, usar sempre licor recém preparado, manter o licor de branqueamento frio, e operacionalmente, evitar entradas de ar em bombas, válvulas, e outros equipamentos do processo. Para melhorar o rendimento no processo de branqueamento, deve-se usar pasta com consistência média, agentes quelantes e conseguir uma perfeita desaeração.

3.3.2.1. No branqueamento de pastas de alto rendimento (PAR)

O dióxido de enxofre e todos os seus derivados ácidos, bem como o hidrossulfito ou ditionito, são todos em potencial agentes químicos redutores que podem ser usados no branqueamento de pastas de alto rendimento (PAR), incluindo as pastas mecânicas (PM). De acordo com Kutney & Evans (1986), estes foram os primeiros agentes químicos aplicados para tal finalidade. A partir de 1877, o bissulfito (HSO_3^-) já era utilizado na Alemanha para o branqueamento de pastas mecânicas, atingindo-se ganhos de até oito pontos percentuais em alvura da pasta.

Segundo Kuys & Abbot (1996), no branqueamento com bissulfito de pastas mecânicas de *Pinus* e *Eucalyptus* sp., pode-se alcançar níveis de alvura semelhantes aos conseguidos com branqueamento com ditionito. Estes autores relatam que este reagente pode ser aplicado como um substituto do ditionito em branqueamentos de pastas mecânicas ou como um auxiliar em outros processos de branqueamento.

Entretanto, relatam que quando se aplicou quantidades reduzidas de bissulfito no processo, este foi considerado economicamente inviável quando comparado ao uso do ditionito no branqueamento de pastas mecânicas, mesmo com a possibilidade de sua recuperação e reutilização.

Hillis (1991), citado pelos autores acima, comenta que soluções aquosas de ditionito se decompõem tanto durante a estocagem como durante o processo de branqueamento, formando o bissulfito de sódio como produto de decomposição. Segundo ele, o bissulfito de sódio formado também tem alguma capacidade redutora e pode agir no próprio branqueamento com o hidrossulfito ou ditionito de sódio.

Sharman (1985), comenta que a reversão da alvura observada em pastas mecânicas branqueadas com hidrossulfito é menor do que aquela apresentada por pastas que foram branqueadas com peróxido de hidrogênio. A adição de estabilizadores químicos, por exemplo, os quelantes, reduzem a reversão de alvura em pastas de alto rendimento. Comenta também, que comparando-se sob o mesmo nível de alvura, pastas que foram branqueadas tanto com peróxido como com ditionito, a redução da opacidade destas pastas foi menor quando se usou ditionito. Comenta também que a DBO e a toxidade dos efluentes do processo são maiores quando se usa peróxido.

Estudando diversos processos usados no branqueamento de pastas mecânicas e quimimecânicas, Jankecht et al. (1991), confirmaram que alguns produtos, tais como o hidrossulfito ou ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o sulfito de sódio (Na_2SO_3), podem ser usados para melhorar a alvura de pastas mecânicas. Sugeriram a aplicação desses produtos numa seqüência de branqueamento, seja o hidrossulfito tanto como o sulfito de sódio, passaria a ser um estágio designado pela letra Y, enquanto a aplicação do peróxido de hidrogênio, um estágio designado pela letra P. O borohidreto de sódio (NaBH_4) também foi proposto como agente de

branqueamento, mas não recebeu aceitação comercial devido ao seu alto preço.

Esses autores estudaram também algumas seqüências de branqueamento de pastas mecânicas envolvendo peróxido de hidrogênio e ditionito, concluindo que as mais promissoras foram: estágio único (P) com peróxido à alta consistência; estágio duplo com peróxido (PP) com o primeiro estágio em média e o segundo, em alta consistência; e por último uma seqüência com estágio duplo (PY) com um estágio P à alta consistência e o estágio Y, à média consistência. Deste trabalho extraíram-se as seguintes conclusões:

- A seqüência (PY) e (YPP) foram as mais efetivas em termos de ganhos máximos em níveis alvura, baixo amarelecimento de cor, alta luminosidade e baixa reversão de alvura ;
- O uso das seqüências citadas pode aumentar a economicidade em branqueamento, dependendo dos preços do hidrossulfito e do peróxido e da proporção em que são aplicados à pasta ;
- A carga poluente dos efluentes das fábricas de pasta mecânica diminuíram consideravelmente, uma vez que para um dado nível de alvura, são menores para a seqüência (PY), quando esta é comparada às seqüências (PP) e (P).

3.3.2.2. No branqueamento de pastas químicas (kraft)

Liebergott et al. (1983), realizando trabalho onde se evitava o uso de compostos clorados para se obter uma pasta kraft branqueada de coníferas com 90% alvura ISO, desenvolveram duas novas seqüências completamente livres de cloro (TCF) para branqueamento deste tipo de pasta. Nestas

seqüências foram somente usados oxigênio, (O), ozônio (Z), hidróxido de sódio (E), peróxido de hidrogênio (P), e hidrossulfito de sódio (Y).

Segundo estes autores, nas seqüências assim desenvolvidas, OZEPY e OZPY, conseguiram efluentes cuja cor apresentou redução entre 40 e 60 % daquela comum a um efluente de uma seqüência convencional (CEDED). Foram também alcançadas alvuras ISO de 88 à 89% quando se empregou hidrossulfito ou ditionito de sódio nos estágios finais das seqüências, mantendo-se na pasta os mesmos níveis de resistência mecânica que são encontrados após o branqueamento de uma pasta em uma seqüência convencional (CEDED).

O emprego do hidrossulfito de sódio (Y), como um agente alvejante para pastas mecânicas e sulfito de alto rendimento, segundo eles, ficou fortemente estabelecido como processo, enquanto que não há muitas informações na literatura a respeito do emprego deste agente no final de seqüências de branqueamento kraft.

Durante o estudo destas novas seqüências, outros dados importantes, segundo os mesmos autores, foram levantados :

- Um estágio com hidrossulfito após a seqüência OZEP, ou seja, na seqüência (OZEPY), faz subir a alvura de 86 para 89% ISO, além de manter as propriedades de resistência da pasta a níveis análogos aos obtidos ao final de uma seqüência convencional (CEDED);
- Com relação aos custos de fabricação de uma pasta kraft branqueada de coníferas, o uso de hidrossulfito exigirá valores similares tanto para capital fixo de investimento, como para custos diretos de produção, empregando-se ou uma seqüência convencional ou uma destas novas seqüências, isto já considerando os custos de tratamento de efluentes ;

- Tem-se ainda como vantagem o fato de que os efluentes das novas sequências são livres de íons cloretos e compostos clorados, sendo possível sua evaporação e recuperação total do efluente de branqueamento, obtendo-se assim, uma fábrica com uma planta livre de poluição, “Totally Effluent Free” (TEF).

Segundo Nye (1996), o branqueamento de pastas é predominado pelo emprego de reagentes químicos oxidantes, sendo que isto pode ser, em parte, devido à ausência no mercado de agentes redutores efetivos economicamente. O hidrossulfito de sódio é o agente deste tipo que é o mais usado e mais conhecido. Assim, no branqueamento de pastas mecânicas, onde pequenos ganhos de alvura são necessários, o agente branqueador dominante é o hidrossulfito, podendo-se obter ganhos de alvura entre 8 e 10 pontos, e sua aplicação é econômica e fácil.

Por outro lado comenta este autor que numa pasta kraft não branqueada há relativamente mais cor do que numa pasta mecânica, e por isto, sugere que nela exista uma grande disponibilidade para ganhos em alvura. Por exemplo, a pasta marrom ou não branqueada e a kraft deslignificada com oxigênio, tratadas com hidrossulfito podem apresentar ganhos de alvura ISO entre 15 e 20 pontos percentuais, enquanto que os valores máximos de ganho obtidos com pastas mecânicas ficam entre 8 e 10 pontos.

Além disto, segundo o autor, o hidrossulfito de sódio é um agente redutor que preserva a lignina, pois não rompe a sua estrutura molecular, conseqüentemente não proporciona diminuição do número Kappa, mas mesmo assim efetua o branqueamento da pasta.

Nye (1996), estudou os efeitos de aplicações do hidrossulfito de sódio em branqueamento de pastas químicas dos tipos kraft e sulfito, oriundas de espécies de madeiras de coníferas e folhosas e bagaço de cana. Quando se

contrastou o efeito deste reagente com o apresentado por estágios oxidativos, principalmente quando se partiu de pastas ainda não branqueadas, já deslignificadas com oxigênio e com algumas pastas já submetidas aos estágios CE, Eop, ou totalmente branqueadas, chegou-se as seguintes conclusões:

- Pastas químicas são passíveis de serem branqueadas com hidrossulfito de sódio;
- O branqueamento que ocorre é verificado principalmente com aquelas pastas menos branqueadas, como por exemplo as pastas não branqueada ou deslignificadas com oxigênio. Com estas pastas podem ser obtidos ganhos em alvura entre 10 e 20 pontos percentuais, enquanto quando a pasta já está totalmente branqueada ocorre somente um ganho de um ponto percentual;
- As condições necessárias para obter alvura efetiva são: alta temperatura (maior que 75°C), tempo de retenção longo (maior que 120 min), e pH neutro (entre 6,5 e 7,5);
- Os danos nas fibras da pasta, causados pela excessiva oxidação, podem ser reparados pela inclusão de um estágio com o redutor no final da seqüência. Neste caso, a aplicação de hidrossulfito de sódio, mesmo que a pasta já esteja totalmente branqueada ou quando foi tratada com ozônio, melhora suas propriedades de resistência entre 5 e 10%;
- Quanto à aplicação de hidrossulfito em combinação com peróxido, revelou-se que é preferível a aplicação do redutor seguida à do oxidante.

O uso do hidrossulfito de sódio em seqüências de branqueamento de pasta kraft TCF, segundo Ducharme & Nye (1993), é uma operação que tem sido recentemente enfocada. Segundo eles, vários pesquisadores que trabalham com branqueamento livre de cloro já sugeriram a aplicação do

hidrossulfito de sódio como um estágio intermediário dentro destas seqüências de branqueamento, pois isto também é favorável em termos ambientais.

Estes autores, procuraram identificar as variáveis mais críticas que interferem na aplicação da solução de hidrossulfito como estágio final de branqueamento TCF de pastas kraft. Procuraram também determinar os efeitos destas variáveis (pH, tempo de retenção, temperatura, dosagens de quelante e do produto) no próprio estágio de branqueamento. Com isto, e baseando-se na otimização das variáveis para um nível máximo de alvura a ser atingido, levantaram algumas considerações que são apresentadas abaixo:

- Sob condições ótimas, cerca de mais 7 pontos percentuais de alvura ISO podem ser ganhos com a adição de um estágio final com hidrossulfito em pastas do tipo TCF.
- A dosagem do hidrossulfito pode ser otimizada baseando-se no tempo de retenção e temperatura selecionados.
- O pH pode ser selecionado baseando-se na dosagem do produto.

Infelizmente, dados sobre as pastas e sobre as seqüências de branqueamento não foram apresentados no trabalho.

3.4. Branqueamento de pastas químicas

Reeve (1989), comenta que durante o branqueamento de pastas químicas, seus componentes coloridos, principalmente aqueles provenientes da lignina residual do processo de cozimento, são degradados, dissolvidos e / ou descoloridos. Comenta também que todo o material colorido não pode ser eliminado ou por um único reagente químico ou por uma única etapa. Assim, o

branqueamento de pastas químicas deve ser um procedimento em multi-etapas, mais conhecido como multiestágios.

Neste tipo de branqueamento, segundo o autor, principalmente dois tipos de reagentes químicos são usados : os oxidantes e os álcalis. Os oxidantes degradam e descolorem a lignina e os álcalis degradam e ajudam a sua dissolução. Estas seqüências de multiestágios podem ainda ser divididas em duas partes principais: a de deslignificação e a de branqueamento final. Na parte de deslignificação, ganhos menos expressivos de alvura são obtidos. É quando os oxidantes degradam a lignina residual do cozimento para dar origem a derivados menores. Estes são facilmente dissolvidos após o emprego de álcalis, enquanto que na parte do branqueamento final, tem-se como objetivo obter ganhos expressivos em alvura. Para isto, utilizam-se oxidantes que apenas modificam os grupos cromóforos remanescentes da lignina residual das etapas anteriores.

Entre estas duas etapas, de acordo com Reeve (1989), tem-se uma etapa intermediária, a de extração alcalina, que visa solubilizar na presença de álcali, os derivados do primeiro tratamento oxidante, removendo estes componente coloridos da pasta parcialmente branqueada.

Singh (1979), garante que é neste estágio que se consegue uma considerável remoção da lignina anteriormente oxidada. Como consequência, garante-se a obtenção de um maior grau de alvura e estabilidade nos estágios subsequentes, propiciando menor consumo de reagentes e melhores propriedades físicas na pasta branqueada.

Segundo Reeve (1989), algumas das seqüências mais tradicionais que são empregadas em branqueamento de pastas químicas, incluindo os estágios de pré-deslignificação e branqueamento final, são aquelas que estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Principais seqüências de branqueamento de pastas químicas

SEQÜÊNCIAS		
Etapa de Designificação	Etapa de Branqueamento	Alvura Final
CE	H	70 % de alvura ISO
CDE DCE CE	D HD HED	85 % de alvura
OCE OCE OCE	HDED DED DEpD	90 % de alvura ISO

Fonte : Reeve (1989).

3.4.1. Problemas ambientais na indústria de celulose e papel

Silva et al. (1996), comentam que as fábricas de pasta kraft branqueada vêm tentando resolver os diversos problemas que são geradores de impacto negativo sobre o ambiente, tanto aqueles advindos do processo de polpação como da parte de branqueamento. Sugerem como os mais freqüentes: o elevado consumo de água e de reagentes e a presença de contaminantes nos efluentes de polpação e branqueamento. Soma-se a isto o alto custo na obtenção de alguns dos reagentes de branqueamento, como por exemplo, o dióxido de cloro.

Com o objetivo de reduzir o impacto ambiental negativo causado por uma fábrica de pasta kraft branqueada, estes autores relatam que grandes alterações nos processos tanto de polpação como de branqueamento têm sido feitas.

Como exemplo, comentam que no caso de processos de polpação kraft, têm-se procurado utilizar processos mais eficientes de descascamento, picagem mais controlada e com classificação mais adequada dos cavacos,

melhoria nas operações de depuração e lavagem da pasta, e inclusive, o uso de procedimentos de polpação mais eficientes e seletivos.

Segundo eles, é na etapa de branqueamento que se tem concentrado os maiores esforços e resultados, objetivando um efluente final de melhor qualidade. Reforça isto Lima et al. (1994), ao comentar que esta etapa é o ponto principal para se obter reduções de AOX (Haleto Orgânico Adsorvível), cor, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) dos efluentes gerados, sem comprometer a qualidade das pastas.

As sugestões para alterações do processo de branqueamento, segundo Silva et al. (1996), incluem: o uso de um ou dois estágios de designificação intensiva com oxigênio; a completa substituição de cloro por dióxido de cloro; a inclusão de estágio de extração oxidativa com oxigênio (combinada ou não com peróxido de hidrogênio com maiores pressão e temperatura); estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio e ozônio; além da aplicação de quelantes, enzimas e outros reagentes alternativos.

Estes autores comentam ainda que as maiores modificações observadas tem sido o uso de reagentes alternativos no branqueamento, o que, inclusive, veio a caracterizar a passagem dos processos tradicionais ou convencionais para os novos processos de branqueamento dos tipos ECF e TCF.

De acordo com Pereira & Colodette (1995), a estratégia de planejamento das fábricas de celulose, tem sido adequar inicialmente suas plantas de branqueamento a processos ECF (Elementary Chlorine Free) e, posteriormente, evoluir para processos TCF (Totally Chlorine Free), incluindo o fechamento final do circuito de água da planta de branqueamento, para a obtenção da chamada fábrica " TEF " (Totally Effluent Free). Comentam também que há uma tendência de aumentar no mercado a crescente demanda por pastas EFC e TCF.

Silva et al. (1996), comenta que inúmeras indústrias de pastas estão avaliando a alternativa de operação em circuito cada vez mais fechado, para, além de atingir a qualidade ambiental e maior aceitabilidade no mercado, obter também a minimização do efluente gerado na planta de branqueamento, responsável por 40 à 50% do efluente de toda a fábrica de pasta kraft branqueada.

3.4.2. Branqueamento ECF

As tentativas de reduzir a poluição advinda de fábricas de pasta kraft, segundo Korhonen (1993), têm forçado o desenvolvimento tanto de novos processos de cozimento como de branqueamento. Segundo este autor, para atender as exigências do mercado internacional, como por exemplo, as regulamentações ambientais restritivas à presença de AOX e de organoclorados nas pastas e nos efluentes, têm pressionado para o abandono do uso de compostos à base de cloro, principalmente o cloro elementar que tradicionalmente vinha sendo utilizado no processo de branqueamento convencional, fazendo surgir como alternativas o estabelecimento dos processos de branqueamento ECF e TCF.

Ainda, segundo este autor, consegue-se muitas vantagens operando-se segundo um processo ECF, quando este é comparado ao processo convencional. São elas: menores níveis de AOX e de compostos altamente tóxicos nos efluentes, tais como as dioxinas e furanos clorados, além de se poder obter níveis mais altos de alvura final nas pastas, com níveis mais altos de viscosidade e menores níveis de reversão de alvura.

Porém, segundo Pereira & Colodette (1995), as fábricas ECF esbarram em diversos problemas, como por exemplo, o aumento do custo do branqueamento, pois agora há a necessidade de altas dosagens de dióxido de

cloro para compensar a deslignificação menos eficiente daquela que ocorre no processo convencional. Soma-se a isto o alto custo da geração deste tipo de dióxido.

Além disto, segundo Silva et al. (1996), o branqueamento ECF dificulta a implementação de técnicas de fechamento de circuito de águas do sistema, isto devido ao alto teor de cloretos presentes nos efluentes gerados, que podem ocasionar altos níveis de incrustações e corrosão nos equipamentos.

3.4.3. Branqueamento TCF

Lima et al. (1994), demonstraram que a combinação de deslignificação intensiva com oxigênio (Pré-O₂), pré-tratamento da pasta com agentes quelantes, branqueamento final com ozônio e peróxido de hidrogênio, foram importantes para branquear pasta kraft de fibra longa, até 90% ISO, sem reagentes à base de cloro, ou seja, uma seqüência exclusivamente TCF.

Segundo estes autores, para eliminar completamente a formação de AOX, é necessário fazer o branqueamento seguindo seqüências TCF, uma vez que, mesmo quando se elimina o Cl₂ (cloro elementar), usando ClO₂ (dióxido de cloro) em seqüência ECF, ocorre ainda a formação de AOX no efluente.

Seqüências TCF, segundo Korhonen (1993), tem como vantagem em relação ao processo ECF, a eliminação total de compostos a base de cloro, o que possibilita a implantação do fechamento do ciclo de efluentes para recuperação, pois numa fábrica TEF não ocorrem os íons cloretos nos filtrados de branqueamento.

Porém, os processos TCF, segundo este autor, também esbarram em diversos problemas para a sua total implantação, como a maior

suscetibilidade da pasta às condições operacionais do processo, além de o menor poder de degradação da lignina da pasta pelo apresentado pelos principais reagentes utilizados, tais como os peróxidos, o ozônio e o oxigênio, requerendo a adição extra de reagentes químicos complementares, tais como os quelantes e os protetores de viscosidade.

Comentam ainda Pereira & Colodette (1995), que se tem buscado o uso de reagentes auxiliares, a fim de complementar o poder oxidante de seus reagentes químicos nas várias seqüências de branqueamento, tanto em ECF como em TCF.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Pastas

Como neste trabalho estudou-se o efeito de aplicação de um redutor (hidrossulfito ou ditonito de sódio) nas várias etapas de processos de branqueamento de pasta kraft de eucalipto, houve necessidade de se tomar como "padrão", um processo com uma sequência de branqueamento bem estabelecida.

A escolha dessa sequência " padrão ", desenvolvida pela Champion Celulose e Papel, e, representada por O-C/D-Eop-D, baseou-se nos seguintes critérios :

- Ser um processo relativamente moderno, conforme indicação da literatura ou da experiência fabril ;
- Ser um processo atual quanto às preocupações referentes à proteção ao meio ambiente ;
- Estar aplicado em uma fábrica brasileira.

4.1.2. Reagentes de branqueamento

Em laboratório, foram preparadas soluções com os reagentes químicos necessários à execução dos tratamentos de branqueamento previstos neste estudo, cujas concentrações e em quais estágios foram usadas, são as seguintes:

- Solução de dióxido de cloro gasoso (ClO_2), gerado em laboratório, na concentração de 4 g / litro, empregada no estágio de dioxidação (D);
- Solução de hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), na concentração de 150 g / litro, empregada no estágio de hidrossulfitação (Y);
- Solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), na concentração de 10 g / litro, empregada no estágio de peroxidação (P);
- Solução de EDTA (etileno-diamino-tetracetato de sódio), na concentração de 50 g / litro, empregada no estágio de quelação (Q).

4.2. Métodos

4.2.1. Local de trabalho

Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Agrupamento Celulose e Papel da Divisão de Produtos Florestais, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A – IPT.

4.2.2. Normas utilizadas

As seguintes normas foram usadas para avaliar, em laboratório, as características das pastas, em conformidade com o ABNT :

Os ensaios aplicados às pastas celulósicas foram os seguintes :

- Determinação do teor de massa seca - Método por secagem em estufa (ISO 638 : 1978, NBR 29:003.01-002 - 1996)
- Desagregação a úmido em laboratório (ISO 5263 : 1995, NBR 14030 : 1998)
- Preparação de folhas em laboratório para determinação do fator de reflectância difusa no azul – Alvura ISO (ISO/CD 3688 : 1990, NBR 29:003.01-020 - 1996)
- Determinação do número kappa (ISO 302 : 1981, NBR 7537 : 1996)
- Determinação da viscosidade em solução de cupraetilenodiamina (CUEN) com viscosímetro do tipo capilar (TAPPI T 230 – 1994, NBR 29:003.01-010 - 1997)
- Preparação de folhas em laboratório para ensaios físicos – Método do formador de folhas convencional (ISO 5269-1 : 1979, NBR 29.003.01-019 – 1996)

Os ensaios aplicados para a avaliação de suas características físicas foram os seguintes :

- Determinação da umidade - Método por secagem em estufa (ABTCP P2 - 1994)
- Determinação da densidade aparente e do volume específico (ABTCP P5 - 1994)
- Determinação do índice de tração - Método da velocidade constante de carga (ABTCP P7 – 1994, ABTCP P46 - 1998)
- Determinação do índice de rasgo (ABTCP P8 - 1994)
- Determinação do índice de estouro ou Arrebentamento (ABTCP P9 - 1994)

Para determinação das propriedades de alvura e resistência mecânica utilizou-se as pastas como tal, sem refinação.

4.2.3. Procedimentos

Para realização dos ensaios de branqueamento, as pastas foram desagregadas à temperatura ambiente em desagregador REGMED do laboratório, com água destilada e à consistência de 4%. De acordo com a consistência especificada para cada tratamento adicionou-se água de diluição ou procedeu-se o desaguamento das pastas manualmente ou utilizando-se de um filtrador à vácuo.

As pastas foram branqueadas em sacos de polietileno mergulhados em banho-maria com água previamente aquecida, de acordo com o procedimento abaixo descrito:

- Ao se atingir a temperatura estabelecida para cada estágio de branqueamento, adicionou-se volumes necessários das soluções reagentes, misturando-os manualmente à pasta. Determinou-se em seguida, o pH inicial, permanecendo a pasta no banho até o final do tempo de retenção pré-estabelecido, realizando-se agitações da pasta com os reagentes em intervalos entre 10 e 15 minutos.
- Ao final do tempo de retenção no banho, efetuou-se a medição do pH e da temperatura da pasta, denominados pH e temperatura finais. O conteúdo do saco plástico era transferido em seguida para um saco de tela de náilon de 380 mesh, onde procedia-se o escoamento do filtrado e a lavagem da pasta com água destilada, seguida de centrifugação para a secagem.

Para os branqueamentos efetuados com hidrossulfito de sódio, a solução do reagente era preparada pouco antes de sua adição às pastas, e era dosada sob atmosfera inerte, mantida por aplicação de gás nitrogênio (N_2), sobre a suspensão de pasta. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9 – Branqueamento com hidrossulfito de sódio.

Para os ensaios de branqueamento com peróxido de hidrogênio, os aditivos complementares necessários à execução deste tipo de branqueamento, foram também aplicados com base em porcentagem sobre pasta seca em estufa (% s.e) : 0,5 % de hidróxido de sódio ($NaOH$); 1,0 % de silicato de sódio (Na_2SiO_3) e 0,05 % de sulfato de magnésio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

4.3. Delineamento do trabalho

4.3.1. Coleta de amostras

Considerando-se a seqüência padrão, foram coletadas amostras de suas pastas, ou seja, uma não branqueada mais as pastas ao final de cada um de seus diferentes estágios (tratamentos) que fazem parte do branqueamento industrial da pasta. As amostras destas pastas foram identificadas segundo cada tratamento ou estágio de branqueamento aplicado industrialmente, ou seja, após cada ponto do processo onde foi coletada. Estas amostras foram as seguintes :

- Pasta marrom ou não branqueada (M).
- Pasta O (Coletada após estágio de pré-deslignificação com oxigênio).
- Pasta O-C/D (Coletada após estágio seqüencial com cloro e dióxido de cloro).
- Pasta O-C/D-Eop (Coletada após estágio de extração alcalina com oxigênio e peróxido de hidrogênio).
- Pasta O-C/D-Eop-D (Coletada após estágio final com dióxido de cloro, pasta totalmente branqueada).

A fim de completar a quantidade de amostras necessárias à utilização nos ensaios, essas pastas foram coletadas em duas datas diferentes, julho de 1997 e maio de 1998, e conforme essas datas, as pastas foram codificadas diferentemente por lote 1, L1, e por lote 2, L2. Para o lote 1, foram coletadas amostras de todos os estágios da seqüência padrão, enquanto que para o lote 2, coletou-se somente amostras da pasta não branqueada (M) e pasta O.

4.3.2. Caracterização das amostras

Em laboratório as amostras de pastas foram caracterizadas quanto às suas propriedades : alvura, número kappa, viscosidade, e índices de tração, rasgo e estouro, conforme as normas ABNT já descritas, cujos resultados obtidos são apresentados no Anexo A.

4.3.3. Ensaio de branqueamento com hidrossulfito

O hidrossulfito foi aplicado nas várias sequências de branqueamento totalizando ao final vinte e cinco tratamentos.

As dosagens de hidrossulfito foram aplicadas conforme indicações colhidas na literatura. São de três tipos e estão indicadas como estágios na Tabela 9, ou seja, $Y_{0,8\%}$, $Y_{1,0\%}$ e $Y'_{0,8\%}$.

Os estágios $Y_{0,8\%}$ e $Y_{1,0\%}$ foram aplicados nas pastas coletadas após cada estágio da sequência padrão, gerando as sequências do tipo 1.

O estágio $Y'_{0,8\%}$ foi aplicado após cada estágio de uma sequência TCF desenvolvida em laboratório, gerando as sequências do tipo 2.

Os estágios $Y_{0,8\%}$ e $Y'_{0,8\%}$ foram aplicados respectivamente antes e após cada estágio de branqueamento com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, partindo-se da pasta marrom, gerando as sequências do tipo 3.

Tabela 9 – Níveis utilizados para as variáveis de aplicação do hidrossulfito em laboratório.

Estágio	p H	Carga de Hidrossulfito (% peso seco)	Consistência (% peso seco)	Temperatura (°C)	Tempo de Retenção (min)
$Y_{0,8\%}$	7,0 - 7,5	0,8	3,8	75	120
$Y_{1,0\%}$	7,0 - 7,5	1,0	3,8	75	120
$Y'_{0,8\%}$	7,0 - 7,5	0,8	5,0	60	20

4.3.3.1. Aplicação em pontos da sequência industrial padrão

Servindo-se das amostras de pastas industriais, coletadas após cada ponto da sequência padrão (lote 1), aplicou-se duas cargas de hidrossulfito, uma com 0,8% e outra com 1,0% deste reagente sobre massa seca de pasta, denominados respectivamente como estágios $Y_{0,8\%}$ e $Y_{1,0\%}$. As pastas geradas foram designadas como apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Pastas geradas com a aplicação do hidrossulfito após os vários pontos da sequência padrão.

TRATAMENTOS	PASTA UTILIZADA Lote 1 0,0 % Hidrossulfito	CARGA DE HIDROSSULFITO % (Base massa seca)	PASTA GERADA
01	Marrom	0,8	$Y_{0,8\%}$
02	Marrom	1,0	$Y_{1,0\%}$
03	O	0,8	$O-Y_{0,8\%}$
04	O	1,0	$O-Y_{1,0\%}$
05	O-C/D	0,8	$O-C/D-Y_{0,8\%}$
06	O-C/D	1,0	$O-C/D-Y_{1,0\%}$
07	O-C/D-Eop	0,8	$O-C/D-Eop-Y_{0,8\%}$
08	O-C/D-Eop	1,0	$O-C/D-Eop-Y_{1,0\%}$
09	O-C/D-Eop-D	0,8	$O-C/D-Eop-D-Y_{0,8\%}$
10	O-C/D-Eop-D	1,0	$O-C/D-Eop-D-Y_{1,0\%}$

4.3.3.2. Aplicação em pontos da sequência TCF

Partindo de amostra de pasta industrial pré-deslignificada com oxigênio (pasta O), coletada na fábrica e caracterizada como lote 2, foram simulados, em triplicata e no laboratório, os estágios O-Q-P de uma sequência TCF. Às pastas geradas após cada estágio foram aplicados o hidrossulfito, conforme as condições especificadas, no que foi denominado estágio $Y'_{0,8\%}$. As pastas geradas segundo estes tratamentos são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Pastas geradas com a aplicação do hidrossulfito na sequência TCF desenvolvida em laboratório.

TRATAMENTOS	PASTA UTILIZADA (PASTA INICIAL)	ESTÁGIO APLICADO	PASTA GERADA (PASTA FINAL)
11	O	Hidrossulfito ($Y'_{0,8\%}$)	O- $Y'_{0,8\%}$
12	O- $Y'_{0,8\%}$	Quelante (Q)	O- $Y'_{0,8\%}$ -Q
13	O- $Y'_{0,8\%}$ -Q	Peróxido (P)	O- $Y'_{0,8\%}$ -Q-P
14	O	Quelante (Q)	O-Q
15	O-Q	Hidrossulfito ($Y'_{0,8\%}$)	O-Q- $Y'_{0,8\%}$
16	O-Q- $Y'_{0,8\%}$	Peróxido (P)	O-Q- $Y'_{0,8\%}$ -P
17	O-Q	Peróxido (P)	O-Q-P
18	O-Q-P	Hidrossulfito ($Y'_{0,8\%}$)	O-Q-P- $Y'_{0,8\%}$

4.3.3.3. Aplicação com os oxidantes a partir da pasta marrom

A partir da pasta marrom ou não branqueada, coletada na fábrica e denominada lote 2, foram aplicados estágios com oxidantes, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, respectivamente denominados como estágios P e D. Em forma seqüencial, posterior ou anterior a estes estágios, o hidrossulfito foi aplicado conforme especificados nos estágios $Y_{0,8\%}$ e $Y'_{0,8\%}$. Um resumo dos tratamentos aplicados é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 – Pastas geradas com o hidrossulfito aplicado com os oxidantes a partir da pasta marrom.

TRATAMENTOS	PASTA USADA (PASTA INICIAL)	ESTÁGIO APLICADO	PASTA GERADA (PASTA FINAL)
19	Marrom (P1)	Hidrossulfito ($Y'_{0,8\%}$)	$Y'_{0,8\%}$
20	$Y'_{0,8\%}$	Peróxido (P)	$Y'_{0,8\%}$ -P
21	Marrom (P1)	Peróxido (P)	P
22	P	Hidrossulfito ($Y'_{0,8\%}$)	P- $Y'_{0,8\%}$
01	Marrom (P1)	Hidrossulfito ($Y_{0,8\%}$)	$Y_{0,8\%}$
23	$Y_{0,8\%}$	Dióxido de cloro (D)	$Y_{0,8\%}$ -D
24	Marrom (P1)	Dióxido de cloro (D)	D
25	D	Hidrossulfito ($Y_{0,8\%}$)	D- $Y_{0,8\%}$

4.4. Eficácia do hidrossulfito no branqueamento

A eficácia do hidrossulfito no branqueamento de pastas químicas ao sulfato foi verificada pela avaliação das propriedades das pastas geradas.

Para identificar os possíveis efeitos de sua aplicação nessas propriedades, a comparação de dados foi sempre feita contrastando as propriedades das pastas iniciais, isto é, sem a aplicação de hidrossulfito, com aqueles resultados obtidos com as pastas geradas após sua aplicação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Escolha da seqüência padrão

As novas políticas ambientais atualmente em vigor, aliadas a indicações da literatura e consultas sobre fábricas brasileiras do setor serviram para escolher uma seqüência industrial que atendia as principais exigências hoje para operação adequada de um processo de branqueamento industrial de pastas kraft. De acordo com isto, a seqüência industrial padrão escolhida deve ter feito a substituição de cloro elementar por dióxido de cloro, apresentando assim os estágios C/D e D. Deve apresentar antes do próprio branqueamento o estágio de pré-deslignificação com oxigênio (estágio O), devendo apresentar também um estágio de extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio (estágio Eop). A seqüência industrial de branqueamento que atendia estas exigências, foi da empresa Champion Celulose e Papel Ltda., onde se efetuou a coleta de amostras de pasta, ao final de cada estágio.

5.2. Efeitos do hidrossulfito em pontos da seqüência padrão

A Tabela 13 apresenta as características das pastas geradas com a aplicação do hidrossulfito aos pontos da seqüência padrão, seqüências do tipo 1, conforme os resultados médios obtidos dos ensaios realizados em triplicata.

Tabela 13 – Propriedades ópticas e químicas das pastas geradas com e sem as aplicações dos estágios de hidrossulfito: 0,0; 0,8 e 1,0%, aplicados após cada estágio da seqüência padrão, seqüências do tipo 1.

Seqüências ou pastas geradas	0,0% Na ₂ S ₂ O ₄			0,8% Na ₂ S ₂ O ₄			1,0% Na ₂ S ₂ O ₄		
	Alvura % ISO	kappa	Viscosidade c P	Alvura % ISO	kappa	Viscosidade c P	Alvura % ISO	kappa	Viscosidade c P
Marrom (M)									
Y _{0,8%}	30,6	17,5	32,6	37,7	14,6	33,4			
Y _{1,0%}							39,1	15,0	36,2
O									
O-Y _{0,8%}	47,6	12,5	28,4	51,7	11,0	27,0			
O-Y _{1,0%}							54,1	11,3	24,7
O-C/D									
O-C/D-Y _{0,8%}	69,4	2,4	18,0	71,4	*	16,6			
O-C/D-Y _{1,0%}							70,8	*	16,8
O-C/D-Eop									
O-C/D-Eop-Y _{0,8%}	77,6	*	19,1	80,0	*	18,5			
O-C/D-Eop-Y _{1,0%}							80,4	*	18,5
O-C/D-Eop-D									
O-C/D-Eop-D-Y _{0,8%}	87,3	*	20,1	86,3	*	19,6			
O-C/D-Eop-D-Y _{1,0%}							86,7	*	20,0

* - Não foram obtidos números kappa para estas pastas

As Figuras de números 10 à 12 a seguir, ilustram graficamente os resultados apresentados na Tabela 13. Os valores das propriedades apresentados são os de alvura, de número kappa e de viscosidade, todos obtidos nas pastas após as duas cargas de hidrossulfito, 0,8 e 1,0%, aplicadas após cada pasta da sequência padrão.

Na Figura 10 apresentam-se os resultados de alvura das pastas após cada estágio da sequência padrão em que foi aplicado as cargas do hidrossulfito.

Figura 10 – Resultados de alvura ISO, em %, sequência padrão.

Por exemplo, a Figura 10 mostra que o melhor efeito dentre estas aplicações onde se conseguiu o maior ganho em pontos percentuais de alvura (8,5 pontos) foi quando 1,0% de hidrossulfito foi aplicado à pasta marrom (M). Em seguida, com um ganho de cerca de 6,5 pontos em alvura foi quando este reagente foi aplicado à pasta O. Para as demais pastas não houve praticamente

alterações de alvura, exceto um ganho de cerca de 2,1 pontos quando se aplicou 0,8% de hidrossulfito após a pasta que já havia se submetido à sequência O-C/D-Eop.

Isto pode ser explicado pelo fato de que as pastas marrom e após o estágio de pré-deslignificação com oxigênio (pasta O) ainda possuem uma grande quantidade de lignina quando comparadas com as outras pastas que já são resultantes dos estágios finais do processo de branqueamento (O-C/D, O-C/D-Eop e O-C/D-Eop-D), e portanto, com muito menos lignina.

Como já apresentado, Nye (1996), comentou que o branqueamento que ocorre com o hidrossulfito de sódio em pastas químicas verifica-se mais nas pastas menos branqueadas, e isto fica mais evidente quando se observa nesta figura o comportamento das pastas marrom e deslignificada com oxigênio após as dosagens do hidrossulfito. Nestes casos, o autor comenta que pode-se atingir ganhos em alvura entre 10 e 20 pontos percentuais, enquanto que para uma pasta quase que totalmente branqueada, nenhum ou um pequeno ganho é obtido, chegando a ser somente de um ponto percentual.

Voltando aos dados da Figura 10, vê-se que apesar de apresentarem ganhos abaixo de 10 pontos, comprovam os dados obtidos por Nye (1996). Mostram ainda que quanto maior o teor de lignina na pasta, maior é o ganho em alvura provocado pelo hidrossulfito.

Sabe-se, de acordo com Maggion (1988), que o estágio de extração alcalina (E) é justamente colocado na sequência de branqueamento para solubilizar melhor as partes de lignina que foram atacadas pelo cloro. Se neste estágio é aplicado oxigênio e peróxido, segundo este autor, acontece uma oxidação forte das partes de lignina já degradadas.

Assim, o ganho de alvura verificado na pasta O-C/D-Eop com a aplicação do hidrossulfito, deve estar ligado a remoção ou dissolução da lignina até então degradada, no estágio de extração alcalina com oxigênio e peróxido (Eop), permitindo, assim, alguma ação do hidrossulfito sobre o restante de lignina.

Quanto à carga de hidrossulfito aplicado, observa-se que houve alguma diferença na resposta da pasta O, apresentando um ganho de cerca de 2,5 pontos percentuais de alvura, quando a carga aumentou de 0,8% para 1,0% de hidrossulfito. A pasta marrom também apresentou um ganho, cerca de 1,4 pontos, quando elevou-se a carga de hidrossulfito para 1,0%.

Na Figura 11 apresentam-se os resultados de número kappa para pontos da sequência padrão em que foi aplicado as cargas do hidrossulfito.

Figura 11 – Resultados em número kappa, sequência padrão.

Analisando esta figura nota-se que com a aplicação adicional de hidrossulfito houve de um modo geral redução do número kappa nas duas pastas em que foi avaliado. Entretanto, neste caso, foi com a carga de 0,8% que se obteve os melhores efeitos, ou seja, menores valores de número kappa. Esta carga de hidrossulfito reduziu o número kappa da pasta marrom em cerca de 2,9 pontos, e em cerca de 1,6 pontos, para a pasta O.

Praticamente não foram observadas alterações de número kappa quanto às duas cargas aplicadas de hidrossulfito, seja 0,8% ou 1,0%.

Com os resultados exibidos nesta figura vê-se que o efeito do hidrossulfito no branqueamento de pasta química não deve ocorrer só por alteração da estrutura da macromolécula da lignina, se dando também por reações que solubilizam parte desta molécula. Assim, estes resultados contrariam a afirmação de Nye (1996), quando disse que no branqueamento de pastas químicas o hidrossulfito de sódio não proporciona redução do número kappa, mas efetua o branqueamento da pasta.

Observa-se também, que quanto mais lignina a pasta tem mais pronunciado é o efeito da aplicação do hidrossulfito.

Na Figura 12 apresentam-se os resultados de viscosidade para os vários pontos da sequência padrão em que foi aplicado as cargas do hidrossulfito.

Figura 12 – Resultados de viscosidade (cP), sequência padrão.

A Figura 12 mostra que com o aumento da dosagem de hidrossulfito maiores valores de viscosidade são exibidos pela pasta marrom, mas com a pasta O, o efeito é contrário. Na pasta marrom, por exemplo, obteve-se o melhor efeito após os tratamentos com hidrossulfito, pois, tratada com 1,0% de hidrossulfito teve um aumento na viscosidade de cerca de 3,6 cP, enquanto que na pasta O, houve um decréscimo de cerca de 3,0 cP. Nas demais pastas, o hidrossulfito praticamente não provocou maiores efeitos.

Como os resultados de viscosidade estão ligados ao comprimento da cadeia de celulose, esta redução observada na pasta O, cuja lignina já havia sofrido algum tipo de ataque, indica que o tratamento com hidrossulfito pode atacar quimicamente a celulose.

Os resultados exibidos pela pasta marrom, não seguem este padrão, até apresentando com a aplicação do hidrossulfito, uma viscosidade maior. Assim, é possível que o poder redutor do hidrossulfito atue sobre as partes da celulose das fibras que já foi oxidada e degradada durante o cozimento.

Maiores variações de viscosidade entre as cargas aplicadas foram observadas na pasta marrom, 2,8 cP, e na pasta O, 2,3 cP.

A Tabela 14 apresenta as características físicas e de resistência mecânica das pastas geradas com a aplicação do hidrossulfito aos pontos da sequência padrão, seqüências do tipo 1, conforme os resultados médios obtidos dos ensaios realizados em triplicata.

Tabela 14 – Propriedades físicas e de resistência mecânica das pastas geradas com e sem a aplicação dos estágios de hidrossulfito: 0,0; 0,8 e 1,0%, aplicados após cada estágio da sequência padrão, seqüências do tipo 1.

Seqüências	0,0% Na ₂ S ₂ O ₄					0,8% Na ₂ S ₂ O ₄					1,0% Na ₂ S ₂ O ₄				
	V.	d.	I.T	I.R	I.E	V.	d.	I.T	I.R	I.E	V.	d.	I.T	I.R	I.E
Marrom (M)	2,29	0,44	40,7	5,1	1,5	2,43	0,41	24,7	4,9	1,1	2,46	0,41	28,9	5,6	1,3
Y _{0,8%}															
Y _{1,0%}															
O	2,37	0,42	33,8	6,3	1,3	2,45	0,41	25,2	5,9	1,4	2,77	0,36	15,0	3,0	0,2
O-Y _{0,8%}															
O-Y _{1,0%}															
O-C/D	2,32	0,43	31,7	5,1	1,1	2,41	0,41	22,3	5,8	1,1	2,51	0,40	19,4	3,9	0,9
O-C/D-Y _{0,8%}															
O-C/D-Y _{1,0%}															
O-C/D-Eop	2,25	0,44	33,1	4,8	1,3	2,55	0,39	14,5	3,8	0,7	2,83	0,35	7,6	2,3	0,2
O-C/D-Eop-Y _{0,8%}															
O-C/D-Eop-Y _{1,0%}															
O-C/D-Eop-D	2,29	0,44	33,5	5,7	1,3	2,30	0,43	14,9	4,7	0,8	2,34	0,43	16,6	5,2	1,0
O-C/D-Eop-D-Y _{0,8%}															
O-C/D-Eop-D-Y _{1,0%}															

- V. Volume específico (cm³/g)
d. Densidade aparente (g/cm³)
I.T Índice de Tração (Nm/g)
I.R Índice de Rasgo (mN.m²/g)
I.E Índice de Estouro (kPa.m²/g)

As Figuras de números 13 à 15 apresentadas a seguir, ilustram graficamente alguns dos resultados apresentados na Tabela 14. Os valores das propriedades apresentados são os de índices de tração, rasgo e estouro, todos obtidos nas pastas após as duas cargas de hidrossulfito, 0,8 e 1,0%, aplicadas após cada pasta da seqüência padrão.

Na Figura 13 apresentam-se os resultados de índice de tração das pastas após cada estágio da seqüência padrão em que foi aplicado as cargas do hidrossulfito.

Figura 13 – Resultados de índice de tração (Nm/g), seqüência padrão.

Na Figura 13 vê-se os efeitos negativos das cargas de hidrossulfito sobre os valores dos índices de tração, decrescendo-os para todas as pastas da seqüência padrão. As maiores reduções ocorreram quando foi aplicado 1,0% de hidrossulfito após a pasta O-C/D-Eop, com uma queda de 25,5 Nm/g, seguida da pasta O, com uma queda de 18,8 Nm/g.

Contudo, observa-se que para a maioria das pastas geradas após a aplicação do hidrossulfito nos vários estágios desta sequência, não há relação direta dos índices de tração com a viscosidade. Vê-se que a pasta marrom, que teve inclusive sua viscosidade aumentada pela ação do hidrossulfito, teve reduções no seu índice de tração, enquanto que a pasta totalmente branqueada, que não havia tido alteração em sua viscosidade, também sofreu redução em seu índice de tração. Resultado semelhante obteve Ito (1977), citado por Sansígolo (1988), ao verificar que a influência da viscosidade sobre a tração não é muito acentuada nas pastas sem refino.

Para todas as pastas grandes reduções no índice de tração também são observadas quando se compara as duas cargas aplicadas. Quando se aumenta a carga de 0,8% para 1,0% de hidrossulfito, por exemplo, observa-se as maiores reduções: 10,1 Nm/g quando se aplicou hidrossulfito sobre a pasta O, e 6,8 Nm/g, para a pasta O-C/D-Eop. No entanto, como observado nas pastas marrom e O-C/D-Eop-D, este aumento na carga de hidrossulfito faz subir o índice a partir deste ponto. Portanto, o que se observa é um efeito contrário com o aumento de carga nestas pastas.

Na Figura 14 apresentam-se os resultados de índice de rasgo para os vários pontos da seqüência padrão em que foi aplicado as cargas do hidrossulfito.

Figura 14 – Resultados de índice de rasgo ($\text{mN.m}^2/\text{g}$), seqüência padrão.

Estes resultados mostram que também houve redução dos índices de rasgo com o aumento da carga aplicada de hidrossulfito, principalmente nas pastas O e O-C/D-Eop. Os maiores decréscimos ocorreram quando se aplicou 1,0% de hidrossulfito sobre a pasta O, $3,4 \text{ mN.m}^2/\text{g}$, seguido da pasta O-C/D-Eop, $2,6 \text{ mN.m}^2/\text{g}$.

Entretanto, os dados apresentados nesta figura mostram que os índices de rasgo tiveram uma maior ligação com a viscosidade, em relação aos índices de tração. Nas pastas marrom e totalmente branqueada, por exemplo, os índices de rasgo seguem basicamente o mesmo comportamento com a viscosidade. Sansígolo (1988), observa também que a preservação da

viscosidade da celulose melhora consideravelmente as propriedades de rasgo, uma vez que esta é a propriedade que mais depende da resistência da fibra e portanto mais relacionado está à viscosidade.

Entre as cargas de hidrossulfito aplicadas, as maiores reduções foram verificadas na pasta O, 2,9 mN.m²/g, e pasta O-C/D-Eop, 1,5 mN.m²/g. Mais uma vez, um comportamento anômalo é apresentado quando se aplicou 1% de hidrossulfito às pastas marrom e O-C/D-Eop-D.

Na Figura 15 apresentam-se os resultados de índice de estouro para os vários pontos da seqüência padrão em que foi aplicado as cargas do hidrossulfito.

Figura 15 – Resultados de índice de estouro (kPa.m²/g), seqüência padrão.

Vê-se que os índices de estouro destas pastas seguem a mesma tendência dos índices de tração e rasgo. As maiores reduções foram aquelas observadas quando se aplicou 1% de hidrossulfito na pasta O-C/D-Eop e pasta O, ambas com $1,1 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$.

Estes resultados confirmam a hipótese de que o hidrossulfito reduz as propriedades de resistência mecânica destas pastas, mesmo que isto não tenha sido mostrado pelos resultados de viscosidade. Fato este que se torna uma desvantagem no que diz respeito à aplicação deste produto dentro de uma seqüência de branqueamento de pastas químicas.

Observa-se também na Figura 15, que entre as cargas de hidrossulfito, as maiores reduções do índice de estouro ocorreram na pasta O, com $1,2 \text{ Pa.m}^2/\text{g}$, e na pasta O-C/D-Eop, com $0,5 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$.

No entanto, sabe-se que aumentos de volume específico "bulk" das pastas proporcionam menor número de ligações entre as fibras de celulose. Isto pode ser um indicativo do porquê da ocorrência de perdas de propriedades de resistência dessas pastas. O volume específico da folha, segundo Sansígolo (1988) está associado à massa molecular da celulose que compõem a fibra. Portanto, um acréscimo no volume específico significa uma menor massa de fibra por volume, que conseqüentemente gera menos ligações entre fibras e menores propriedades de resistência mecânica. Annergren (1981), citado pelo autor, verificou um maior índice de tração com a elevação da densidade e decréscimo no volume específico.

Voltando aos dados apresentados na Tabela 14, consecutivos aumentos nos valores de volume específico são observados à medida que aumentam-se as cargas de hidrossulfito aplicadas sobre a maioria das pastas da seqüência convencional "padrão". As Figuras de números 16 à 18

apresentadas a seguir, mostram graficamente a relação entre os volumes específicos destas pastas com cada uma de suas propriedades de resistência mecânica avaliadas.

Respectivamente, as Figuras 16, 17 e 18 apresentam os resultados de índice de tração, rasgo e estouro x volume específico para as cargas de hidrossulfito aplicadas sobre os diferentes pontos da sequência padrão.

Figura16 – Índice de Tração (Nm/g) X Volume específico (cm³/g)

Figura 17 – Índice de Rasgo (mN.m²/g) X Volume específico (cm³/g).

Figura 18 – Índice de Estouro (kPa.m²/g) X Volume específico (cm³/g).

Vê-se na Figura 16 que na maioria das pastas as perdas de índice de tração ocorreram proporcionalmente ao aumento das cargas de hidrossulfito e ao aumento do volume específico, exceto a pasta totalmente branqueada (O-C/D-Eop-D), onde as perdas de índice de tração não foram acompanhadas pelo aumento do volume específico. Nota-se também que quanto maior o aumento do volume específico, como observado nas pastas O e O-C/D-Eop, maior também é a perda no índice de tração.

Na Figura 17 os resultados mostram um comportamento similar ao dos índices de tração perante os aumentos dos valores de volume específico destas pastas, principalmente aqueles observados nas pastas O e O-C/D-Eop-D.

Os resultados da Figura 18 mostram que o aumento do volume específico deve influenciar também as perdas em índice de estouro, haja vista os comportamentos similares observados em relação aos índices de rasgo e tração.

Deve-se supor a partir dos dados apresentados nestas três últimas figuras que o aumento do volume específico possa ser a causa das significantes perdas em propriedades de resistência mecânica destas pastas, não por haver possíveis quebras dos carboidratos, mas ao provocar diminuição do número de ligações entre as fibras, como reporta Sansígolo (1988).

Assim, analisando-se de um modo global os dados apresentados nestas figuras, pode-se apresentar algumas considerações sobre a aplicação do hidrossulfito de sódio nas pastas coletadas ao final dos vários estágios da sequência padrão:

- a) Todas as pastas da sequência padrão às quais se aplicou um estágio adicional com o hidrossulfito, este proporcionou pelo menos alterações em suas características mostrando que a maioria das pastas responde ao tratamento com este reagente.
- b) A pasta marrom é a mais favoravelmente modificada pela ação do hidrossulfito de sódio, uma vez que este aumenta consideravelmente sua alvura (Figura 10), reduz seu número kappa (Figura 11) e provoca um aumento em sua viscosidade (Figura 12). Entretanto, suas características de resistência mecânica são alteradas, havendo perda em seus valores de índices de tração e estouro (Figuras 13 e 15), mas ocorrendo aumento em seu índice de rasgo (Figura 14).
- c) Entre os demais estágios da sequência industrial padrão, os efeitos mais pronunciados do hidrossulfito foram verificados quando da sua aplicação sobre as pastas O e O-C/D-Eop, enquanto que para as demais pastas, a pasta O-C/D e a totalmente branqueada O-C/D-Eop-D, pouco efeito foi observado, principalmente na alvura e na viscosidade, que permaneceram quase que inalteradas.
- d) O melhor efeito da aplicação de hidrossulfito dentre estas ocorreu quando este foi aplicado à pasta O, obtendo-se o maior ganho em pontos percentuais de alvura (Figura 10), a maior redução no número kappa (Figura 11), apesar de, conseqüentemente, ter apresentado queda na viscosidade (Figura 12) e nas propriedades de resistência mecânica (Figuras 13, 14 e 15). Em seguida, o

melhor efeito verificado ocorreu na pasta O-C/D-Eop que aceitou bem os efeitos da aplicação do hidrossulfito, onde houve ganho de alvura (Figura 10), com pouca redução da viscosidade (Figura 12), mas também perdas nos índices de tração e de rasgo (Figuras 13 e 14).

e) Observou-se também (Figuras 10, 11 e 12) que para as propriedades de alvura, kappa e viscosidade, houve pouca alteração devido ao aumento da carga de hidrossulfito aplicada, ou seja, 0,8% para 1,0%. Para as propriedades de resistência mecânica, já as variações foram mais pronunciadas (Figuras 13, 14 e 15).

f) Ambas as cargas de hidrossulfito aplicadas provocaram aumento em volume específico das pastas (Figuras 16, 17 e 18).

5.3. Efeitos do hidrossulfito na sequência TCF.

Nesta etapa do trabalho, o estudo teve um escopo diferente daquele em que se verificou o comportamento do hidrossulfito após cada ponto de uma sequência já estabelecida industrialmente. O efeito do hidrossulfito foi aqui verificado através das características finais das pastas obtidas em seqüências desenvolvidas a partir de sua aplicação em posições intermediárias de uma seqüência TCF (O-Q-P) desenvolvida em laboratório, bem como considerando-se este efeito até o final das seqüências.

Os resultados obtidos para as características ópticas e químicas destas pastas geradas em laboratório com a aplicação do hidrossulfito aos pontos da sequência TCF (O-Q-P), seqüências do tipo 2, são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Propriedades ópticas e químicas das pastas TCF geradas, seqüências do tipo 2.

Seqüência ou pasta gerada	Alvura (% ISO)	Número Kappa	Viscosidade (cP)
O	48,8	12,8	28,6
O-Y' _{0,8%}	56,1	11,5	24,3
O-Y' _{0,8%} -Q	56,0	11,3	25,2
O-Y' _{0,8%} -Q-P	70,2	9,4	16,4
O-Q	52,0	13,2	25,1
O-Q-Y' _{0,8%}	58,0	11,1	24,5
O-Q-Y' _{0,8%} -P	66,9	10,1	18,8
O-Q-P	65,9	9,5	16,7
O-Q-P-Y' _{0,8%}	68,9	7,6	17,5

As Figuras de números 19 à 21 apresentadas a seguir, ilustram graficamente os resultados apresentados na Tabela 15. Os valores das propriedades apresentados são os de alvura, de número kappa e de viscosidade, todos obtidos nas pastas TCF geradas após aplicação do hidrossulfito aos estágios intermediários da sequência TCF.

Na Figura 19 apresentam-se os resultados de alvura das pastas TCF obtidas após cada estágio em que foi aplicado o hidrossulfito.

Figura 19 – Resultados de alvura ISO, em %, seqüências TCF.

Na Figura 19 vê-se que as novas seqüências TCF desenvolvidas a partir da aplicação adicional do hidrossulfito nas condição de Y' 0,8% após os pontos distintos da seqüência O-Q-P, mostram ganhos extras em pontos percentuais de alvura quando comparadas aos valores obtidos sem a aplicação do hidrossulfito.

O melhor efeito observado entre as alvuras finais destas seqüências TCF, ou seja, o maior ganho em alvura, foi de 4,3 pontos percentuais quando o hidrossulfito foi aplicado após o estágio O na seqüência O-Y'0,8%-Q-P. Um ganho um pouco menor obteve-se quando foi aplicado após o estágio P, na seqüência O-Q-P-Y'0,8%, com um ganho de 2,9 pontos. Por último, têm-se a aplicação do estágio Q na seqüência O-Q-Y'0,8%-P, com um ganho apenas de 1,0 ponto.

Ganho similar de alvura foi obtido quando Liebergott et al. (1983) aplicaram o hidrossulfito de sódio conseguindo aproximadamente mais três pontos percentuais em alvura. Neste caso, o hidrossulfito foi aplicado ao final de uma seqüência O-Z-P gerando a seqüência O-Z-P-Y.

Considerando-se agora a aplicação do hidrossulfito como substituto do estágio final com peróxido, como na seqüência O-Q-Y'_{0,8%}, vê-se que na Figura 19 houve uma redução de cerca de 8,0 pontos em alvura. Este comportamento mostra uma maior eficácia do peróxido para a obtenção de maiores alvuras. Isto se deve ao seu maior poder de degradação da lignina, uma vez que este não age somente modificando seus grupos cromóforos, embora, tenha se mostrado aqui que o hidrossulfito age da mesma forma.

Observando o efeito provocado pelo hidrossulfito internamente à esta seqüência, ou seja, somente após cada estágio ao qual foi aplicado, o maior ganho de alvura obtido foi de 7,3 pontos após o estágio O; de 5,9 pontos, após o estágio Q e 2,9 pontos, após o estágio final P.

Mais uma vez esses resultados mostram que maiores ganhos de alvura são obtidos no início, diminuindo para o final da seqüência. As pastas com maiores teores de lignina são mais atacadas pelo hidrossulfito, haja vista a ordem decrescente de ganhos em alvura da pasta O até a pasta gerada após a seqüência O-Q-P (O-Q-P-Y'_{0,8%}).

Os resultados de número kappa das pastas obtidas após a aplicação do hidrossulfito aos estágios intermediários da sequência TCF são apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Resultados de número kappa, seqüências TCF.

De acordo com eles, somente as seqüências O-Q-Y'_{0,8%}-P e O-Q-P-Y'_{0,8%} apresentaram variações no número kappa, uma vez que a seqüência O-Y'_{0,8%}-Q-P manteve um kappa praticamente inalterado. O melhor efeito foi a redução de 1,9 pontos em número kappa obtido na seqüência O-Q-P-Y'_{0,8%}, enquanto que na seqüência O-Q-Y'_{0,8%}-P o kappa sofreu uma pequena elevação.

O redutor aplicado como substituto do peróxido ocasionou um aumento do número kappa em 1,6 pontos, como mostram os resultados da seqüência O-Q-Y'_{0,8%}. Isto mostra algum poder de degradação da lignina por parte do hidrossulfito, porém em menor grau que a causada pelo peróxido.

Considerando somente a aplicação do hidrossulfito aos diferentes pontos da seqüência TCF, vê-se que houve uma redução do número kappa em 2,1 pontos quando a aplicação se deu após o estágio Q; 1,9 pontos após o estágio P; e, 1,3 pontos após o estágio O.

Estes resultados indicam que o hidrossulfito deva proporcionar reações de degradação na estrutura da lignina, pois verificou-se que após sua aplicação a cada estágio da seqüência O-Q-P, todas as pastas geradas apresentaram redução no número kappa.

Como o teor de lignina é praticamente igual nas pastas O e O-Q, ou seja, após os estágios O e Q, deve-se supor que o estágio com quelante aplicado após o estágio O, na pasta O-Q, favorece a ação do hidrossulfito, sendo que foi após este estágio que obteve-se a maior redução do kappa. Sobre a pasta O, o hidrossulfito pouco reagiu com a lignina pois pouca redução foi observada no número kappa, o que indica que grande parte do ganho em alvura nesta obtido deve ter ocorrido somente por alteração dos grupos cromóforos da lignina.

Na Figura 21 são apresentados os resultados de viscosidade das pastas obtidas após aplicação do hidrossulfito aos estágios intermediários da sequência TCF.

Figura 21 – Resultados de viscosidade (cP), seqüências TCF.

Esta figura mostra que entre estas seqüências somente a O-Q-Y'0,8%-P apresentou uma variação considerável na viscosidade, inclusive apresentando um aumento de 2,0 cP. Para as outras seqüências, as viscosidades permaneceram praticamente constantes.

Quando o hidrossulfito foi aplicado como substituto do peróxido na seqüência O-Q-Y'0,8%, vê-se que a pasta teve sua viscosidade aumentada em 7,8 cP. Isto indica que o hidrossulfito é mais seletivo do que o peróxido, ou seja, ataca menos os carboidratos das fibras.

Quanto ao efeito após cada estágio, o hidrossulfito somente reduz a viscosidade em 4,4 cP quando foi aplicado após o estágio O, praticamente não afetando a viscosidade quando sua aplicação foi feita após os estágios Q e P.

Diante destes resultados, têm-se indicações de que o hidrossulfito pouco atacou a celulose das fibras destas pastas TCF obtidas, quando redução considerável da viscosidade somente foi verificada na pasta O. Supõe-se então uma ação benéfica do agente quelante empregado como protetor da viscosidade, como observada na pasta O-Q-Y'_{0,8%}.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos para as características físicas e de resistência mecânica destas pastas geradas em laboratório a partir da aplicação do hidrossulfito aos pontos da seqüência TCF (O-Q-P), seqüências do tipo 2.

Tabela 16 – Propriedades físicas e de resistência mecânica das pastas TCF geradas, seqüências do tipo 2.

Seqüência ou pasta gerada	Volume específico cm ³ /g	Densidade aparente g/cm ³	Índice de Tração Nm/g	Índice de Rasgo mN.m ² /g	Índice de Estouro kPa.m ² /g
O	2,53	0,39	30,7	5,4	1,3
O-Y' _{0,8%}	2,28	0,44	31,5	5,2	1,3
O-Y' _{0,8%} -Q	2,29	0,44	28,8	4,9	1,3
O-Y' _{0,8%} -Q-P	2,31	0,43	31,0	6,3	1,4
O-Q	2,33	0,43	31,7	4,1	1,4
O-Q-Y' _{0,8%}	2,38	0,42	32,6	6,1	1,4
O-Q-Y' _{0,8%} -P	2,35	0,42	30,4	5,1	1,3
O-Q-P	2,42	0,41	30,5	5,5	1,4
O-Q-P-Y' _{0,8%}	2,43	0,41	28,1	5,5	1,3

As Figuras de números 22 à 24 apresentadas a seguir, ilustram graficamente os resultados apresentados na Tabela 16. Os valores das propriedades apresentados são os de índices de tração, rasgo e estouro, todos obtidos nas pastas TCF geradas após aplicação do hidrossulfito aos estágios intermediários da seqüência TCF.

Na Figura 22 apresentam-se os resultados de índice de tração para as pastas TCF obtidas da aplicação do hidrossulfito às posições da seqüência O-Q-P.

Figura 22 – Resultados de índice de tração (Nm/g), seqüências TCF.

Na Figura 22 vê-se que na seqüência O-Q-P-Y'0,8% houve uma redução de 2,4 Nm/g; não havendo praticamente alteração na seqüência O-Q-Y'0,8%-P, e na seqüência O-Y'0,8%-Q-P obteve-se um ganho de 1,8 Nm/g.

Como substituto do peróxido, observa-se na seqüência O-Q-Y'0,8%, que houve um ganho no índice de tração de 2,1 Nm/g em relação à seqüência O-Q-P. Indica isto que o hidrossulfito não causa tantos danos às fibras quanto o

peróxido, principalmente quando este é aplicado logo após o estágio com quelante, mostrando um comportamento análogo ao exibido pela viscosidade.

Considerando agora a aplicação após os estágios da seqüência O-Q-P, nota-se que o melhor efeito do hidrossulfito, com um aumento de 0,9 Nm/g, foi obtido respectivamente após os estágios Q e O, enquanto que sua aplicação após o estágio P provocou um decréscimo de 2,9 Nm/g no índice de tração.

Os resultados obtidos de índice de tração mais os obtidos de viscosidade, confirmam a indicação de que o hidrossulfito pouco ataca a celulose das fibras, uma vez que na maioria das seqüências observa-se inclusive ganhos nos índices de tração.

Na Figura 23 apresentam-se os resultados de índice de rasgo destas pastas.

Figura 23 – Resultados de índice de rasgo ($\text{mN.m}^2/\text{g}$), seqüências TCF.

De acordo com a figura, o melhor efeito da aplicação do redutor foi o aumento de $0,8 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ no índice da pasta obtida na seqüência O-Y'_{0,8%}-Q-P. Houve redução de $0,4 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ na pasta obtida na seqüência O-Q-Y'_{0,8%}-P, enquanto que não houve variação desta propriedade na pasta obtida na seqüência O-Q-P-Y'_{0,8%}.

Como substituto do peróxido na seqüência O-Q-Y'_{0,8%}, consegue-se um aumento de $0,6 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ no índice de rasgo. Mais uma vez, apesar da menor diferença observada, confirma-se, a indicação de que o peróxido causa mais danos às fibras do que o hidrossulfito.

Considerando-se somente os estágios internos da seqüência, o melhor efeito foi observado após o estágio Q, com um aumento de $2,0 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ no índice de rasgo, mas ocorrendo uma redução de $0,2 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ após o estágio O.

Mais uma vez os resultados confirmam a indicação de que houve pouco ataque aos carboidratos das fibras pelo hidrossulfito aplicado nas condições de Y'_{0,8%}, e também que o efeito mais desejado ocorre com sua aplicação após o estágio de quelação.

Na Figura 24 apresentam-se os resultados de índice de estouro destas pastas.

Figura 24 – Resultados de índice de estouro ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$), seqüências TCF.

A Figura 24 mostra os índices de estouro das pastas obtidas quando o hidrossulfito foi aplicado após os estágios da seqüência TCF. Nas seqüências O-Q-P-Y'_{0,8%} e O-Q-Y'_{0,8%}-P houve somente uma redução de 0,1 $\text{kPa.m}^2/\text{g}$ no índice de estouro e um pequeno aumento nesta propriedade de 0,1 $\text{kPa.m}^2/\text{g}$ na pasta obtida na seqüência O-Y'_{0,8%}-Q-P.

Os dados apresentados na Figura 26 mostram que o hidrossulfito, aplicado sob condição Y' _{0,8%}, não provoca alterações em índice de estouro, o que confirma que as propriedades de resistência mecânica das pastas pouco são afetadas quando o hidrossulfito é aplicado nesta seqüência TCF.

A análise global das Figuras de números 19 a 24 mostram :

- a) As seqüências onde o estágio hidrossulfito foi colocado na forma intermediária, como nas seqüências $O-Y'_{0,8\%}-Q-P$, $O-Q-Y'_{0,8\%}P$ e $O-Q-P-Y'_{0,8\%}$, sua aplicação afeta a maioria das propriedades avaliadas. Dentre estas seqüências, a que se apresentou de forma mais favorável à adição do hidrossulfito, ou seja, que apresentou as melhores propriedades após sua aplicação como estágio adicional de branqueamento, foi a seqüência $O-Y'_{0,8\%}-Q-P$. Nesta, o hidrossulfito proporcionou o maior ganho em pontos percentuais de alvura (Figura 19), mantendo praticamente inalterado o número kappa e a viscosidade (Figuras 20 e 21), proporcionando ainda, ganhos nos índices de tração, rasgo e estouro (Figuras 22 a 24).
- b) Posteriormente vem os efeitos causados na seqüência $O-Q-P-Y'_{0,8\%}$, onde o hidrossulfito provocou um ganho em alvura (Figura 19), reduziu o número kappa (Figura 20), mas provocou um decréscimo na viscosidade (Figura 21), e nos índices de tração e estouro (Figuras 22 e 24).
- c) Na seqüência $O-Q-Y'_{0,8\%}-P$, o hidrossulfito provocou efeitos menos favoráveis, uma vez que não houve nenhum ganho em alvura (Figura 19), tendo-se ainda um aumento no número kappa (Figura 20), e, apesar de aumento na viscosidade (Figura 21), houve queda nos índices de tração e rasgo (Figuras 22 e 23).
- d) Como possível substituto do peróxido (estágio P), no final da seqüência $O-Q-P$, observou-se que praticamente todas as características da pasta obtida nas seqüências $O-Q-Y'_{0,8\%}$ apresentaram alterações em relação à seqüência $O-Q-P$. Porém, essas alterações implicaram em perda de qualidade da pasta gerada na seqüência $O-Q-Y'_{0,8\%}$, uma vez que se obteve valores menores de alvura (Figura 19) e de redução de kappa (Figura 20) apesar de se ter conseguido melhoria nas propriedades de viscosidade (Figura 21) e nos índices de tração e rasgo (Figuras 22 e 23). Estes resultados permitem então concluir que, como substituto do peróxido nesta seqüência TCF, o hidrossulfito não é recomendado.

5.4. Efeitos do hidrossulfito com os oxidantes, a partir da pasta marrom

Nesta etapa mostram-se os efeitos da aplicação do hidrossulfito seguida respectivamente pela aplicação de cada um dos oxidantes tradicionalmente mais usados em processos de branqueamento ECF e TCF, ou seja, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio.

A Tabela 17 apresenta os valores obtidos das características ópticas e químicas das pastas assim geradas, ou seja, após a aplicação do hidrossulfito e oxidantes a partir da pasta marrom, seqüências do tipo 3.

Tabela 17 – Propriedades ópticas e químicas, seqüências do tipo 3.

Seqüências ou pastas geradas	Alvura (% ISO)	Número Kappa	Viscosidade (cP)
$Y'_{0,8\%}$	36,6	18,9	45,8
$Y'_{0,8\%}-P$	47,1	15,4	36,6
P	45,1	16,5	38,0
$P-Y'_{0,8\%}$	48,1	15,4	43,0
$Y_{0,8\%}$	37,7	14,6	33,4
$Y_{0,8\%}-D$	46,8	10,0	28,0
D	42,6	11,5	30,5
$D-Y_{0,8\%}$	46,8	9,8	30,8

As Figuras de números 25 à 27 apresentadas a seguir, ilustram graficamente os resultados apresentados na Tabela 17. Os valores das propriedades apresentados são os de alvura, de número kappa e de viscosidade, todos obtidos nas pastas geradas após aplicação do hidrossulfito e oxidantes na pasta marrom.

Na Figura 25 apresentam-se os resultados de alvura das pastas geradas após aplicação do hidrossulfito e oxidantes na pasta marrom.

Figura 25 – Resultados de alvura ISO, em %, redutor e oxidantes na pasta marrom.

Observando a Figura 25, nota-se que houve ganhos em alvura na pasta marrom com o hidrossulfito aplicado nos dois estágios, $Y_{0,8\%}$ e $Y'_{0,8\%}$, e também para todas as pastas geradas com o hidrossulfito e oxidantes aplicados seqüencialmente a partir da pasta marrom. O melhor efeito do hidrossulfito sobre a alvura da pasta marrom ocorre quando se aplica o hidrossulfito sob a condição do estágio $Y_{0,8\%}$, ou seja, à maiores temperatura e tempo de retenção, conforme apresentado no item 4.3.3. (Tabela 9). Obteve-se assim 1,1 pontos percentuais a mais de alvura do que quando é aplicado nas condições do estágio $Y'_{0,8\%}$.

Observa-se que a ordem de aplicação do hidrossulfito não afeta as alvuras finais, como se pode ver ao se comparar as alvuras das pastas obtidas nas seqüências $Y_{0,8\%}-D$ e $D-Y_{0,8\%}$, que são idênticas.

Nas seqüências com peróxido, apesar de pouca diferença em alvura, a ordem de aplicação garante 1,0 ponto a mais de alvura para a pasta $P-Y'_{0,8\%}$ do que na pasta obtida na seqüência $Y'_{0,8\%}-P$.

Comparando-se o efeito do hidrossulfito nas pastas obtidas com cada um destes oxidantes, dióxido e peróxido, verifica-se que quando ele é aplicado anteriormente a cada um, não há praticamente nenhum efeito nas alvuras finais, como, por exemplo, quando se obteve apenas 0,3 pontos percentuais a mais de alvura, na seqüência $Y'_{0,8\%}-P$, do que foi obtido na seqüência com dióxido, $Y_{0,8\%}-D$.

Porém, quando sua aplicação é posterior aos dois oxidantes, o melhor efeito é a favor do peróxido, mas apenas com um ganho de 1,3 pontos percentuais em alvura, na seqüência $P-Y'_{0,8\%}$.

Na Figura 26 apresentam-se os resultados de número kappa obtidos após a aplicação do hidrossulfito e oxidantes na pasta marrom.

Figura 26 – Resultados de número kappa, redutor e oxidantes na pasta marrom.

Esta figura mostra que o hidrossulfito reduz o número kappa da pasta marrom quando foi aplicado sob condições de $Y_{0,8\%}$, mas o aumenta quando aplicado sob condições de $Y'_{0,8\%}$. Vê-se também que houve redução do número kappa nas pastas geradas quando foi aplicado com ambos oxidantes.

Nas seqüências com dióxido, alternando a ordem de aplicação do hidrossulfito, praticamente não ocorre alteração em seus números kappa finais.

Nas seqüências com peróxido, o resultado final é praticamente o mesmo, seja o peróxido aplicado antes ou após o hidrossulfito, como nas seqüências $Y'_{0,8\%}-P$ e $P-Y'_{0,8\%}$.

Seu efeito entre os dois oxidantes, ou seja, quando aplicado precedente ou posterior à cada um deles, é, em ambos os casos, melhor ao lado do dióxido, com uma redução de 5,6 pontos de número kappa na seqüência D-Y_{0,8%} quando comparado à seqüência P-Y'_{0,0%}. O resultado é 5,4 pontos maior na seqüência Y_{0,8%}-D quando este é comparado à seqüência Y'_{0,8%}-P.

A Figura 27 apresenta os valores de viscosidade obtidos após a aplicação do hidrossulfito e oxidantes na pasta marrom.

Figura 27 – Resultados de viscosidade (cP), redutor e oxidantes na pasta marrom.

Vê-se nesta figura, que apesar do aumento em 11,8 cP na viscosidade da pasta marrom, obtido com o hidrossulfito aplicado como Y'_{0,8%}, este provoca redução na viscosidade quando aplicado na seqüência com o

dióxido, seqüências com $Y_{0,8\%}$, e um acréscimo quando aplicado na seqüência com o peróxido, evidenciando que com este reagente obtêm-se seu melhor efeito.

Aplicando-se o hidrossulfito na seqüência com o dióxido notou-se uma diferença de 2,8 cP com relação à ordem de aplicação do hidrossulfito, em favor da seqüência $D-Y_{0,8\%}$, ou seja, consegue-se manter a viscosidade da pasta quando a aplicação é feita após o dióxido.

Nas seqüências com o peróxido, ocorre um efeito da retenção da viscosidade, também aqui com a aplicação do hidrossulfito após o oxidante consegue-se maior retenção da viscosidade na seqüência $P-Y'_{0,8\%}$.

Entre sua aplicação nas pastas geradas com dióxido e peróxido, seu melhor efeito, tanto quando aplicado precedente ou posterior ao uso de cada oxidante, sempre ocorre quando o hidrossulfito foi aplicado na seqüência com o peróxido. Quando o hidrossulfito foi aplicado anteriormente ao oxidante, vê-se que a viscosidade da pasta gerada na seqüência $Y'_{0,8\%}-P$ apresenta 8,6 cP a mais do que a da pasta gerada na seqüência $Y_{0,8\%}-D$. Quando aplicado posteriormente ao oxidante, a viscosidade é 15,0 cP maior na seqüência $P-Y'_{0,8\%}$ do que na $D-Y_{0,8\%}$.

Estes dados mostram que quanto ao oxidante é muito mais eficiente em termos de manter a viscosidade da pasta o uso do peróxido em vez do dióxido de cloro.

A Tabela 18 apresenta os valores obtidos das características físicas e de resistência mecânica das pastas geradas após a aplicação do hidrossulfito e oxidantes a partir da pasta marrom, seqüências do tipo 3.

Tabela 18 – Propriedades físicas e de resistência mecânica das seqüências do tipo 3.

Seqüências ou pastas geradas	Volume específico cm³/g	Densidade aparente g/cm³	Índice de Tração Nm/g	Índice de Rasgo mN.m²/g	Índice de Estouro kPa.m²/g
Y' _{0,8%}	2,51	0,40	23,2	4,0	0,8
Y' _{0,8%} -P	2,49	0,40	22,9	3,7	0,9
P	2,43	0,41	28,7	3,8	0,8
P-Y' _{0,8%}	2,54	0,39	22,5	3,6	0,8
Y _{0,8%}	2,43	0,41	24,7	4,9	1,1
Y _{0,8%} -D	2,58	0,39	21,2	4,2	0,7
D	2,66	0,38	18,4	4,0	0,7
D-Y _{0,8%}	2,60	0,38	20,4	3,7	0,6

As Figuras de números 28 à 30 abaixo apresentadas ilustram graficamente os resultados apresentados na Tabela 18. Os valores das propriedades apresentados são os de índices de tração, rasgo e estouro, todos obtidos nas pastas geradas após aplicação do hidrossulfito e oxidantes na pasta marrom.

Na Figura 28 são apresentados os resultados de índice de tração das pastas obtidas nas seqüências com a aplicação do redutor e os oxidantes, ou vice-versa.

Figura 28 – Resultados de índice de tração (Nm/g), redutor e oxidantes na pasta marrom.

Observa-se, a partir dos dados apresentados nesta tabela, que a maioria das aplicações de hidrossulfito, sob ambas as condições dos estágios $Y_{0,8\%}$ e $Y'_{0,8\%}$, afetam negativamente o índice de tração. De início observa-se que houve uma redução de 1,5 Nm/g no índice de tração da pasta $Y'_{0,8\%}$, comparada à pasta $Y_{0,8\%}$. Isto pode ser um indicativo de que apesar de maiores temperatura e tempo de retenção utilizadas para gerar a pasta $Y_{0,8\%}$, ver item 4.3.3. (Tabela 9), as fibras foram menos agredidas.

Quanto as seqüências com hidrossulfito e dióxido, $Y_{0,8\%-D}$ e $D-Y_{0,8\%}$, a ordem de aplicação do redutor não tem importância pois os índices de tração são praticamente os mesmos, apenas com uma diferença de 0,8 Nm/g.

O mesmo acontece com esta propriedade quando o oxidante é o peróxido nas seqüências $Y'_{0,8\%}-P$ e $P-Y'_{0,8\%}$, pois os resultados destes índices apresentam somente uma diferença de 0,4 Nm/g.

Quando o hidrossulfito é aplicado anteriormente aos oxidantes, observa-se que o índice de tração é 1,7 Nm/g a menos do que quando é aplicado na seqüência com o peróxido. Para sua aplicação posterior, a situação é a mesma, a pasta resultante da seqüência $D-Y_{0,8\%}$ apresenta 2,1 Nm/g a menos do que a pasta $P-Y'_{0,8\%}$.

Os melhores resultados foram conseguidos nas seqüências com peróxido, $Y'_{0,8\%}-P$ ou $P-Y'_{0,8\%}$, pois os resultados finais apresentaram-se praticamente os mesmos, respectivamente 22,9 e 22,5 Nm/g.

Os resultados de índice de rasgo das pastas obtidas nas seqüências onde se aplicou o hidrossulfito e oxidantes na pasta marrom estão na Figura 29.

Figura 29 – Resultados de índice de rasgo ($\text{mN.m}^2/\text{g}$), redutor e oxidantes na pasta marrom.

Nota-se, primeiramente, que com a mesma dosagem de hidrossulfito mas efetuando sua aplicação sob diferentes condições, $Y_{0,8\%}$ e $Y'_{0,8\%}$, proporcionaram diferentes resultados. Enquanto ocorre uma redução do índice de rasgo de $0,8 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ quando a aplicação foi feita sob as condições de $Y'_{0,8\%}$, quando aplicado como $Y_{0,8\%}$, este índice praticamente não se altera.

Isto mais uma vez vêm indicar que as maiores temperatura e tempo de reação empregados par obter a pasta $Y_{0,8\%}$ menos degradam as fibras.

Comparando-se estas duas aplicações com aquelas realizadas junto com o dióxido de cloro, observa-se que o resultado final sofreu uma queda pouco maior, $0,5 \text{ mN.m}^2/\text{g}$, para a pasta gerada na sequência D- $Y_{0,8\%}$.

Não se nota diferença entre as posições de aplicação do hidrossulfito e do peróxido sobre a pasta marrom, pois os índices de rasgo entre as pastas obtidas nas seqüências $Y'_{0,8\%}-P$ e $P-Y'_{0,8\%}$ são praticamente iguais.

Comparando-se a aplicação do hidrossulfito precedente aos dois oxidantes, nota-se apenas um acréscimo de $0,5 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ no índice de rasgo exibido pela pasta gerada na seqüência $Y_{0,8\%}-D$, enquanto a aplicação posterior aos oxidantes praticamente não provocou alterações neste índice.

Na Figura 30 estão os resultados de índice de estouro destas pastas.

Figura 30 – Resultados de índice de estouro ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$), redutor e oxidantes na pasta marrom.

Observa-se nesta figura que os dois tipos de condições de aplicação do hidrossulfito afetam negativamente os resultados de índice de estouro. Vê-se ainda uma redução de $0,3 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ a mais quando o hidrossulfito é aplicado como $Y'_{0,8\%}$. Com isto novamente se confirma que houve menor degradação das fibras quando o hidrossulfito foi aplicado sob condições de $Y_{0,8\%}$, maiores temperatura e tempo de retenção e menor consistência da pasta.

Observa-se que praticamente não há diferença entre a ordem de aplicação do hidrossulfito com o dióxido quando se compara as seqüências $Y_{0,8\%}-D$ e $D-Y_{0,8\%}$. Igual comportamento observa-se em sua aplicação ao lado do peróxido nas seqüências $Y'_{0,8\%}-P$ e $P-Y'_{0,8\%}$.

Comparando-se os efeitos desses dois oxidantes junto com o hidrossulfito, observa-se que tanto na aplicação anterior ou posterior do hidrossulfito à estes dois oxidantes, obtêm-se apenas $0,2 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ a mais nos índices de estouro quando o oxidante é o peróxido.

Com base nos resultados apresentados nestas figuras, observa-se o seguinte :

- a) Partindo das duas condições de aplicação do hidrossulfito, as quais diferem em temperatura, tempo de reação e consistência da pasta, obtêm-se diferentes resultados. Os melhores resultados são obtidos quando o hidrossulfito é aplicado nas condições de $Y_{0,8\%}$, onde se obtém a maior alvura (Figura 25), maior redução do número kappa (Figura 26), pouca alteração na viscosidade (Figura 27), e os maiores índices de tração, rasgo e estouro (Figuras 28, 29 e 30).
- b) Quanto à ordem de aplicação do hidrossulfito, verifica-se que quando aplicado com dióxido de cloro, não proporciona diferença em alvura e número kappa (Figuras 25 e 26), apresentando somente pequenas alterações nas

demais propriedades (Figuras 27 a 30). Portanto, a ordem de aplicação não influi no efeito do hidrossulfito sobre as pastas nestas seqüências geradas.

c) Aplicado ao lado do peróxido, a ordem de aplicação do hidrossulfito, antes ou após este oxidante, produz alguma alteração somente na alvura (Figura 25) e na viscosidade (Figura 27). Apesar destes resultados apresentarem iguais tendências àqueles obtidos com o hidrossulfito aplicado nas seqüências com o dióxido, vale observar que o hidrossulfito ainda sofre maior influência quanto à posição de aplicação, quando ao lado do peróxido.

d) A aplicação do hidrossulfito entre os dois oxidantes, mostra que valores semelhantes de alvura são obtidos quando aplicado com os dois oxidantes (Figura 25). Maiores reduções do número kappa são obtidas ao lado do dióxido (Figura 26), e viscosidades maiores, quando aplicado com o peróxido (Figura 27). Os melhores valores nas propriedades de tração e rasgo ocorrem quando o hidrossulfito é aplicado ao lado do peróxido (Figuras 28 e 30).

Pode-se supor com o que foi comentado acima que esta diferença de comportamento entre a aplicação do hidrossulfito com os dois oxidantes, deva ser em parte devido ao poder do peróxido em modificar a estrutura da lignina e não somente degradá-la, como ocorre com o dióxido.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir o seguinte :

1. O hidrossulfito de sódio é mais efetivo em pastas que possuem maiores teores de lignina, pasta kraft marrom e a pasta kraft pré-deslignificada com oxigênio, onde se conseguiu aumento em alvura ISO até 8,5 pontos percentuais.
2. O hidrossulfito mostrou-se mais promissor quando foi aplicado sobre a pasta kraft não branqueada. Propõem-se que seja estudado como um reagente alternativo ao próprio oxigênio em tratamento de pré-deslignificação, por ser de mais fácil aplicação.
3. Reduções até 5,0 pontos em número kappa foram alcançadas. Portanto, o hidrossulfito mostrou-se capaz de solubilizar a estrutura da macromolécula de lignina.
4. As cargas de hidrossulfito elevaram o volume específico e decresceram as propriedades de resistência mecânica na maioria das pastas da seqüência padrão, podendo ser benéfico na fabricação de pastas para fins sanitários ("tissue e "fluff pulp"). Portanto, as perdas nas propriedades de resistência mecânica destas pastas devem estar mais relacionadas ao aumento do volume específico.

5. Nas pastas das demais seqüências foi observado pouca alteração no volume específico, o que deve ter sido a causa das menores perdas nas propriedades mecânicas.
6. O hidrossulfito preserva as viscosidades da maioria das pastas, com exceção somente para a pasta pré-deslignificada com oxigênio.
7. A ação do hidrossulfito tanto como a do peróxido nas seqüências TCF são favorecidas pelo uso do agente quelante, ao evitar efeitos mais indesejáveis e nocivos aos carboidratos das fibras, e também favorecendo, em algumas aplicações, a obtenção de maiores alvuras e maiores reduções no número kappa.
8. Nas seqüências TCF o hidrossulfito mostra-se mais seletivo em relação ao peróxido de hidrogênio.
9. O hidrossulfito proporciona ganhos de 3,0 até aproximadamente 5,0 pontos percentuais nas alvuras finais das pastas TCF quando é aplicado respectivamente no início e ao final da seqüência O-Q-P, além de preservar suas viscosidades e propriedades mecânicas. Portanto deve-se propor o hidrossulfito como reagente alternativo para esta seqüência para possíveis reduções nas cargas de peróxido de hidrogênio.
10. Diferentes condições de aplicação do hidrossulfito sobre pasta não branqueada influem nos efeitos sobre as características das pastas geradas. Aplicado sob as condições do $Y_{0,8\%}$, ou seja, com maiores temperatura e tempo de retenção e menor consistência da pasta, o hidrossulfito garante maiores alvura e redução do número kappa, além de preservar as características de viscosidade e garantir menores perdas de resistência mecânica.

11. A ordem de aplicação do hidrossulfito ao lado dos oxidantes aqui estudados, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, a partir da pasta marrom, não influi consideravelmente nas propriedades finais das pastas. Porém, quando aplicado com o peróxido, é preferível que se aplique o redutor após o oxidante.
12. A aplicação do hidrossulfito ao lado do dióxido de cloro e do peróxido de hidrogênio mostra que maiores reduções de número kappa são obtidos com o hidrossulfito aplicado com o dióxido de cloro, ao passo que melhores viscosidades e propriedades de resistência mecânica são obtidos quando o hidrossulfito é aplicado com o peróxido.

ANEXOS

ANEXO A

Caracterização das pastas industriais em laboratório, conforme avaliação de suas propriedades.

Propriedades	PASTAS INDUSTRIAIS (Seqüências)									
	Marrom		O		O-C _D		O-C _D -Eop		O-C _D -Eop-D	
	L1	L2	L1	L2	L1	L2	L1	L2	L1	L2
Alvura (% ISO)	30,6	30,4	47,6	48,8	69,4	66,3	77,6	*	87,3	*
Número Kappa	17,5	17,5	12,5	12,8	2,4	2,9	#	*	#	*
Viscosidade (cP)	32,6	34,1	28,4	28,6	18,0	17,1	19,1	*	20,1	*
Volume Específico (cm ³ /g)	2,29	2,58	2,37	2,35	2,32	2,41	2,25	*	2,29	*
Índice de Tração (Nm/g)	40,7	29,1	33,8	30,7	31,5	25,3	33,1	*	33,5	*
Índice de Rasgo (mN.m ² /g)	5,1	4,8	6,3	5,4	5,1	4,1	4,8	*	5,7	*
Índice de Estouro (kPa.m ² /g)	1,5	0,9	1,3	1,3	1,1	0,9	1,3	*	1,3	*

* - Amostras não coletadas.

- Não foi ensaiado o número kappa dessas pastas.

L1 - Lote 1

L2 - Lote 2

ANEXO B

Níveis aplicados industrialmente para as variáveis envolvidas nos vários estágios de branqueamento da sequência padrão.

ESTÁGIOS INDUSTRIAIS	Em dosagem – Kg / ton de pasta seca ao ar Em dosagem - % sobre pasta seca em estufa					pH	Temperatura (° C)	Consistência (% s.e)	Tempo de Retenção (min)
	NaOH	O ₂	H ₂ O ₂	Cl ₂	ClO ₂				
PRÉ- O ₂ (Pasta O)	20,0 2,22	20,0 2,22	-	-	-	Sem Controle	93	10	60
C _D Cloro/Dióxido (O-C _D)	-	-	-	13,5 1,50	3,3 0,37	Sem Controle	55	10	60
E _{OP} Extração O+P (O-C _D -E _{OP})	12,5 1,39	0,4 0,44	0,8 0,89	-	-	10,8 à 9,5	75	10	45
D Dióxido de cloro (O-C _D -E _{OP} -D)	-	-	-	-	3,7 0,41	3,8 à 4,2	70	10	240

ANEXO C

Níveis das variáveis de branqueamento feitos em laboratório, e utilizadas como controle dos branqueamentos com hidrossulfito após os vários estágios da sequência padrão, seqüências do tipo 1.

Tratamento	Repetições	Na ₂ S ₂ O ₄ (% s.e)	Consistência (% s.e)	p H Inicial	p H Final	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Retenção (min)
01	1	0,8	3,8	7,2	6,5	75	72 - 76	120
	2			7,2	6,5	75	76 - 78	
	3			7,2 - 7,6	6,6	74 - 76	74 - 77	
02	1	1,0	3,8	7,4 - 7,6	6,5	73 - 76	75 - 78	120
	2			7,4 - 7,6	6,6	75	75	
	3			7,4 - 7,7	6,8 - 6,9	75	75	
03	1	0,8	3,8	7,2	5,8	75	73 - 74	120
	2			7,1 - 7,2	5,8	73 - 75	70 - 72	
	3			7,3	5,7 - 6,0	74	73	
04	1	1,0	3,8	7,2	6,5	75	73 - 74	120
	2			7,2	6,3	75	76	
	3			7,0	6,1 - 6,3	73	74 - 76	
05	1	0,8	3,8	7,2	4,7	72	76 - 78	120
	2			7,0 - 7,3	4,6	70	73 - 75	
	3			7,3 - 7,5	4,6	71 - 72	74 - 75	
06	1	1,0	3,8	7,2	5,2	75	70	120
	2			7,3 - 7,4	5,1 - 5,3	74 - 75	72	
	3			7,4	5,2	72 - 74	71 - 73	
07	1	0,8	3,8	7,0 - 7,2	5,3	75	73 - 75	120
	2			7,2	5,8 - 5,9	75	78 - 82	
	3			7,2	5,8	73	78 - 82	
08	1	1,0	3,8	7,0 - 7,2	5,4 - 5,5	73	69 - 73	120
	2			7,1 - 7,3	5,9 - 6,0	72 - 76	72 - 74	
	3			7,2	5,6 - 5,7	75	74	
09	1	0,8	3,8	7,2	5,4	74	75	120
	2			7,2	5,5 - 5,7	74	75	
	3			7,2	5,4 - 5,5	73 - 75	72	
10	1	1,0	3,8	7,2	4,9	75	73	120
	2			7,2	5,9	75	77	
	3			7,2	5,8	72	73	

ANEXO D

Níveis utilizados em laboratório, para o controle dos branqueamentos com hidrossulfito na sequência TCF.

Tratamento	Repetição	Dosagem (% base seco)			Consistência (% s.e)	p H Inicial	p H Final	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Retenção (min)
		Na ₂ S ₂ O ₄	EDTA	H ₂ O ₂						
11	1	0,8	ND	ND	5,0	6,1 - 6,4	5,9 - 6,0	57 - 60	57 - 59	30
	2					6,8 - 7,2	6,2	59 - 60	59 - 60	25
	3					6,6 - 6,8	6,1 - 6,3	57 - 58	57 - 58	25
12	1	ND	0,6	ND	5,0	5,0 - 5,2	5,1	49 - 50	56 - 57	30
	2					5,1	5,1	50 - 51	57 - 58	30
	3					4,8 - 5,0	4,8 - 4,9	48 - 50	57 - 59	30
13	1	ND	ND	2,0	9,5	11,7 - 12,3	11,9 - 12,2	49 - 51	72 - 74	60
	2					11,5 - 11,7	11,4 - 11,8	50 - 51	71 - 74	60
	3					11,7 - 11,9	11,9 - 12,2	52 - 55	73 - 76	60
14	1	ND	0,6	ND	5,0	6,5	6,3 - 6,5	50 - 52	55 - 59	30
	2					5,7 - 5,8	5,8	49 - 51	56 - 60	30
	3					5,4 - 5,5	5,4 - 5,5	51 - 52	55 - 57	30
15	1	0,8	ND	ND	5,0	5,4 - 5,6	5,4 - 5,5	56 - 60	55 - 57	20
	2					6,6 - 7,0	5,5 - 5,7	62 - 65	55 - 58	20
	3					6,7 - 6,9	5,8 - 6,0	62 - 65	57 - 59	30
16	1	ND	ND	2,0	9,5	11,7 - 11,9	11,5 - 11,9	42 - 46	64 - 65	60
	2					11,6 - 12,0	11,2 - 11,5	50 - 52	65 - 68	60
	3					10,1 - 10,5	9,6 - 10,0	52 - 55	69 - 71	60
17	1	ND	ND	2,0	9,5	11,8 - 12,1	12,1 - 12,3	54 - 59	64 - 69	60
	2					12,1 - 12,3	11,8 - 12,2	52 - 55	71 - 73	60
	3					10,8 - 11,6	11,5 - 12,0	51 - 55	68 - 73	60
18	1	0,8	ND	ND	5,0	8,3 - 8,6	6,3 - 6,4	67 - 68	58 - 61	20
	2					6,6 - 6,7	5,8 - 5,9	65 - 67	60 - 63	20
	3					6,4 - 6,6	5,5 - 5,7	67 - 69	61 - 62	20

Obs : ND - Reagentes não dosados nos tratamentos

ANEXO E

Níveis utilizados em laboratório, para realizar os ensaios de branqueamento com hidrossulfito e oxidantes a partir da pasta marrom, seqüências do tipo 3.

Tratamento	Repetição	Dosagem (% base seco)			Consistência (% s.e)	p H Inicial	p H Final	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Retenção (min)
		Na ₂ S ₂ O ₄	ClO ₂	H ₂ O ₂						
19	1	0,8	ND	ND	5,0	6,5 - 6,7	5,6 - 5,8	58	59	20
	2					6,9 - 7,0	5,7 - 5,9	59 - 60	58 - 59	20
	3					8,1 - 8,3	6,1 - 6,3	58	57 - 58	20
20	1	ND	ND	2,0	9,0	9,5 - 9,8	8,9 - 9,1	55	73 - 75	60
	2					10,1 - 10,2	8,8 - 9,4	53 - 55	73	60
	3					9,5 - 9,6	8,8 - 9,3	58 - 60	72 - 73	60
21	1	ND	ND	2,0	9,0	9,7 - 10,2	8,6 - 9,5	62 - 65	73 - 75	60
	2					10,2 - 10,6	8,5 - 9,3	59 - 60	75 - 78	60
	3					9,8 - 10,3	9,2 - 9,5	64 - 67	72 - 74	60
22	1	0,8	ND	ND	5,0	6,5 - 6,8	5,4	57 - 58	55	20
	2					6,7 - 7,0	5,6 - 5,7	60 - 61	57 - 59	20
	3					8,0 - 8,1	6,0 - 6,1	59 - 60	58 - 59	20
23	1	ND	1,92	ND	10,0	2,3 - 2,4	2,2	40	69	45
	2					2,3 - 2,4	2,0	40	70	45
	3					2,3 - 2,4	1,9 - 2,1	40	69	45
24	1	ND	1,92	ND	10,0	3,5	3,2 - 3,4	44	58	45
	2					3,6	3,2 - 3,4	45	59	45
	3					3,4 - 3,6	3,1 - 3,3	44	65 - 66	60
25	1	1,0	ND	ND	3,8	5,5	4,5	64	65	120
	2					6,5	5,3	67	68 - 69	120
	3					5,3	4,3	62 - 64	71	120

ND - Reagentes não dosados nos tratamentos

Referências Bibliográficas

ABNT. Normas de ensaio da Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil.

ABTCP. Normas de ensaio da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, São Paulo, Brasil.

CHAO, M.S. The sulfite / dithionite couple : Its satandard potencial and pourbaix diagram. **Journal of the Eletrochemical Society**, n.133, p. 954-955, 1986.

BARNA, J.; SALVADOR, E.; PEREIRA, E.R.; COLODETTE, J. L. **Branqueamento com Peróxido Pressurizado e Perácidos : Uma alternativa para processos ECF e TCF.** In : Congresso Anual de Celulose e Papel, 28., São Paulo, 1995. p. 21 - 35.

DUCHARME, N.R. ; NYE, J.W. Optimum conditions for the bleaching of totally chlorine free Kraft pulps with a sodium hydrosulfite bleach solution. In : PULPING CONFERENCE, 1993. p. 777-798.

GIERER, J. Basic principles of bleaching. **Holzforschung**, V. 44, n.5-6, p.388-399, 1990.

GIERER, J. Chemistry of delignification. **Wood Science and Technology**, n.19, p.289-312, 1985.

GIERER, J. Chemistry of delignification. **Wood Science and Technology**, n.20, p.1-33, 1986.

GIERER, J. Chemistry of delignification. **Wood Science and Technology**, n.20, p.1-33, 1986.

ISO. International Organization for Standardization.

JANKECHT, S.; DESSUREAULT, S. ; LAFRENIÈRE, S. ; BARBE, M. C. Bleaching processes for the production of BCTMP pulps of high brightness. In : PULPING CONFERENCE, Laval, 1991. p. 951- 991.

KORHONEN, R. TCF and the totally-closed cycle. **Pulp and Paper International**, p.57-61, June 1993.

KUTNEY, G.W. ; EVANS, T.D. Sulphur dioxide and its derivatives : The forgotten bleaching chemicals. **Journal of Pulp and Paper Science**, V. 12, n.2, p.44-49, March 1986.

KUYS, K. ; ABBOT, J. Bleaching of mechanical pulps with sodium bisulfite. **Appita**. p.269-273, July 1996.

LIEBERGOTT, N.B. Bleaching softwood kraft pulp without chlorine compounds. **Tappi Journal**, V. 67, n.8, p.76-80, 1984.

LIEBERGOTT, N.B. Tutorial on non-chlorine bleaching of chemical pulp. In : TAPPI ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1987. p. 303-311.

LIEBERGOTT, N.B. ; GARNER, B. C. ; KUBES, G.J. Bleaching a softwood Kraft with chlorine compounds. In : TAPPI PULPING CONFERENCE PROCEEDINGS, Point Claire, 1983. p.323-332.

LIMA, M. M. ; PEIXOTO, M. A. L. ; OLIVEIRA, A. C. F. ; WACKSLAVOWSKI , A. Qualidade do efluente em função de diferentes combinações de seqüências de branqueamento na Aracruz. CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, n.27, São Paulo, 1994. p.195-202.

McDONALD, R.G. ; FRANKLIN, J.N. **The pulping of wood**. 2.ed. New York : McGraw-Hill, 1969. V.1.

MAGGION, R. Branqueamento de pastas celulósicas. In: D'ALMEIDA, M.L.O. (Ed). **Celulose e papel : Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. São Paulo : Escola SENAI " Teobaldo de Nigris ", 1988. Capítulo.9 p. 427-509

NBR. Projeto de Norma Brasileira.

NYE, J. Reductive bleaching of chemical pulps. In : INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996. p.485-498.

PEREIRA, E. R. ; COLODETTE, J. L. Branqueamento com peróxido pressurizado e perácidos : uma alternativa para processos ECF e TCF. CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, n.28, São Paulo, 1995.

REEVE, D.W. Bleaching Technology ; Bleaching Chemistry. Part 3. In: ADAMS, T.; COWAN, B. & EASTY, D. **Pulp and paper manufacture**. Montreal: McGraw-Hill, 1989. cap. XIV-XV, p. 390-447.

SANSÍGOLO, C.A. Efeito da viscosidade nas propriedades da polpa de Eucalyptus saligna. Piracicaba, 1988. 66p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura "Luíz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

SHARMAN, P. Trend is to brighter mechanical pulp. **Pulp and Paper International**, p.49-51, May 1985.

SILVA, M.R. da.; BRITO, A.C.H.; COLODETTE, J.L. A seqüência de branqueamento ideal para um processo em circuito fechado. In : CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, n.29, São Paulo, 1996.

SINGH, R.P. **The bleaching of pulp**. 3.ed. Atlanta : Tappi Press, 1979. 694p.

TAPPI. Testing Procedures of Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, United States.