

POSSIBILIDADES DE MINIMIZAÇÃO DA REVERSAO DE ALVURA EM CELULOSE SULFATO BRANQUEADA DE EUCALIPTO

Beatriz Vera Pozzi Redko
Sílvia Maurício S.Mallet
Eduardo C. Rosário
CFMD - JARI*

1. Introdução

Reversão de alvura é um problema latente na celulose. Parte do esforço de branqueamento se perde quando a celulose é usada pelo cliente se o nível de reversão de alvura for muito alto.

A reversão de alvura é causada pela formação de radicais coloridos na estrutura da fibra. Os radicais coloridos provêm da conjugação de carbonilas e carboxilas presentes nas hemiceluloses (1,2). Caso haja ferro solúvel na água industrial ele será adsorvido por carbonilas ou carboxilas e a reversão de alvura será mais acentuada(3).

A reversão de alvura tende a aumentar com o aumento da viscosidade em celulosos sulfato branqueadas.

Os seus componentes principais, celulose e hemicelulose, são carboidratos e se comportam de forma paralela no cozimento e no branqueamento (1,2,3,4).

Os mecanismos que garantem a manutenção de uma viscosidade alta são os mesmos que propiciam a retenção das hemiceluloses na estrutura da fibra, aumentando a possibilidade de reversão de alvura.

Neste trabalho analisamos possibilidades de operação do sistema de fabricação de celulose branqueada de eucalipto: madeira, condições de cozimento e de branqueamento com o objetivo de minimizar a reversão de alvura sem decréscimo significativo da viscosidade da celulose.

2. Procedimento

Efetuamos um levantamento na literatura sobre as possíveis causas de reversão de alvura na celulose e a influência dos parâmetros do processo no aumento da reversão de alvura (3). A reversão de alvura não aumenta com o aumento de radicais carboxila e carbonila que se formam na celulose em decorrência da diminuição da viscosidade (1,3). Ela ocorre a partir da conjugação dos radicais carbonila e carboxila que também estão presentes ao longo da cadeia celulósica e principalmente nas hemiceluloses que ficaram retidas na estrutura da fibra (3).

A reversão de alvura e especialmente o número de cor posterior são medidas relativas da quantidade de cromóforos

* Trabalho apresentado no 25o. Congresso Anual de Celulose e Papel, ABTCP, 23/27 novembro 1992 - São Paulo - Brasil

desenvolvidos na estrutura da celulose com o envelhecimento (1,2,3,4).

Avaliamos a reversão de alvura de duas maneiras: pelo método convencional e pelo número de cor posterior. A metodologia está descrita no anexo.

Expressamos a viscosidade da celulose pelo logaritmo do número de moles por tonelada, por ser êste uma unidade de ordem de grandeza semelhante a da reversão de alvura.

Podemos avaliar o número de moles por tonelada de celulose (Mn) a partir de sua viscosidade intrínseca pela relação:

$\text{Log Mn} = 4.35 - 1.25 \text{ Log } (n)$, onde n é a viscosidade intrínseca da celulose, SCAN C15:62, em dm³/g (4).

Quanto menor for Mn menos moles estarão presentes por tonelada do carboidrato, maior o comprimento da cadeia e maior a viscosidade (1, 4).

Valores numéricos de Mn estão listados no anexo.

3. Levantamento e análise de dados

Consideramos o sistema de fabricação de celulose sulfato branqueada um sistema estável, o que significa um sistema em harmonia com o seu meio ambiente e que varia apenas dentro de limites estabelecidos (6,7).

Qualquer sistema dinâmico pode ser descrito por uma série de equações, gerando um modelo. Os modelos estão certos quando podem ser úteis em casos reais (6).

Dividimos o sistema em partes correspondentes a etapas do processo: cozimento, dioxidação/cloração, primeira extração alcalina, primeira dioxidação, segunda extração alcalina e segunda dioxidação.

Consideramos o comportamento de cada uma das partes do processo como estável e linear porque, estando o sistema sob controle, as variáveis de alimentação só oscilam dentro de certos limites.

Analizamos o comportamento individual de cada parte do sistema em relação a formação de cromóforos e quebra de cadeia da celulose. Avaliamos o comportamento total do sistema pelo agrupamento das influências significativas encontradas em todas as partes.

Acompanhamos o desenvolvimento dos cromóforos, que levam ao aumento da reversão de alvura e do número de cor posterior, e a quebra da cadeia da celulose considerando a "memória" estrutural da celulose (1, 4).

A celulose tem sua estrutura alterada por cada uma das etapas do processo, e uma mudança sofrida em uma etapa pode vir a afetar seu comportamento algumas etapas depois. Alterações de estrutura importantes ocorridas em cada estágio irão se refletir na estrutura final, aumentando ou diminuindo a possibilidade de formação de cromóforos, quebrando menos ou mais a cadeia de carboidratos.

4. Análise do sistema

Analisamos a geração de cromóforos paralelamente com a queda de cadeia de carboidratos no sistema de produção de celulose branqueada de eucalipto da Companhia Florestal Monte Dourado-Jari.

As instalações da fábrica consistem em um conjunto de oito digestores descontínuos e um sistema de branqueamento, na ocasião estudada obedecendo a sequência D/C, E1, D1, E2 e D2. O dióxido de cloro é fabricado numa planta química pelo sistema R-3.

Para o levantamento dos parâmetros usamos o banco de dados de processo da CFMD-Jari (5).

Construímos outro banco de dados a partir das médias diárias das características do processo, abrangendo 148 dias de fabricação de celulose de eucalipto, cobrindo o intervalo de um ano (5/90 - 5/91). Na CFMD-Jari, a produção de celulose de eucalipto é alternada com a produção de celulose de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e de *Gmelina arborea*.

Na análise estatística procuramos correlacionar a variação da reversão de alvura e do número de cor posterior, e a quebra da cadeia da celulose com a variação das condições de operação do sistema.

As variáveis correlacionadas, suas siglas e métodos de determinação constam da tabela 1.

Usamos a rotina de correlação múltipla do pacote Statgraphics para a avaliação das correlações de primeiro e segundo grau de cada um dos parâmetros com a formação de cromóforos e quebra da cadeia da celulose. Usamos correlações de segundo grau sempre que a plotação das variáveis analisadas apresentou máximo ou mínimo (8, 9, 10, 11, 12) e que a existência de máximo ou mínimo tivesse explicação na literatura ou no histórico de nosso sistema. Analisamos em conjunto a influência dos fatores de controle de cada estágio nas características da celulose final, usando a rotina Stepwise Variable Selection, subrotinas Backward e Forward, do pacote Statgraphics (7, 8, 9, 10) e o mesmo critério de aceitação para o caso de correlações de segundo grau.

Determinamos as variáveis de maior influência (>99,9%) nos vários estágios conforme apresentamos nas tabelas 2, 3 e 4. Reagrupamos as variáveis para o estudo do mecanismo geral.

No reagrupamento, escolhemos as variáveis que em cada estágio apresentaram nível de significância >99,9% (7, 8, 9, 10, 11) e aquelas com nível de significância >95,0% e que, pelo histórico do sistema e por dados de literatura, apresentam importância na variação da propriedade.

Notar que, em casos reais, 95% e as vezes até 70% de significância indicam que determinado fenômeno ocorre a maioria das vezes no sistema analisado (8, 10, 11).

Analisamos o reagrupamento usando a rotina Stepwise Variable Selection, subrotinas Backward e Forward, e usando a rotina de correlação múltipla, do mesmo pacote Statgraphics.

A oscilação natural das características da madeira de eucalipto empregada pela fábrica ao longo do período: idade, estação do ano, procedência, solo, tempo de corte, e o fato da madeira ser um material biológico, explicam a obtenção de coeficientes de correlação r^2 mais baixos do que os encontrados em sistemas com condições de alimentação perfeitamente homogêneas (7,8,11,12). Os insumos empregados, soda, sulfeto de sódio, dióxido de cloro apresentaram variações maiores do que teríamos em um ensaio controlado de laboratório, e contribuíram para outro abaixamento do coeficiente de correlação.

Obtivemos as correlações apresentadas através de uma análise empírica dos dados do sistema de fabricação de celulose da CFMD-Jari e de informações de literatura. Elas não representam proposta de mecanismo de reação, apenas uma tendência de comportamento.

5. Avaliação das influências

As tabelas 2, 3 e 4 descrevem o possível efeito das variáveis de cada estágio e no total do processo nos parâmetros estudados. Os gráficos 1, 2, 3 e 4 ilustram os possíveis efeitos relativos de cada estágio na estrutura da celulose e na explicação do comportamento da celulose final. Os gráficos 5 a 19 são superfícies de resposta que construímos a partir das equações apresentadas nas tabelas, usando a rotina Response Surface Generation, do pacote Statgraphics.

Observando essas equações e gráficos podemos observar que, no sistema considerado:

- . O efeito das condições de operação na reversão de alvura e no número de cor posterior foi semelhante, indicando uma analogia entre os mecanismos que as determinam.
- . As condições de trabalho que induziram a diminuição de reversão de alvura ou da quantidade de cromóforos parecem ser basicamente as mesmas que determinaram a quebra da cadeia celulósica.
- . As condições de cozimento possivelmente são mais importantes para a conservação do comprimento de cadeia na celulose final do que para diminuição de reversão de alvura ou de formação de cromóforos.
- . O estágio de branqueamento que mais afetou a quebra da cadeia celulósica no sistema considerado foi o D1.
- . Possivelmente a influência do D/C e a do E2 são mais importantes para os mecanismos de formação de cor com o envelhecimento da celulose que a influência dos outros estágios do processo. Uma estratégia para diminuição de cromóforos poderia ser estabelecida nesses estágios.

6. Levantamento de possibilidades de obter reversão baixa + baixa proporção de quebra de cadeia.

As condições de trabalho que possivelmente levarão a diminuição de cromóforos com conservação da cadeia

Tabela 1
Propriedades analisadas, variáveis de alimentação,
siglas e métodos de determinação

Propriedade/variável de alimentação	Sigla	Método
Reversão de alvura	rv	Anexo
Número de cor posterior	nc	Anexo
Moles por tonelada de celulose	mn*	Texto (Mn)
Pêso sêco da madeira - %	ps	Tappi T258 om85
Sulfidez - %	sd	Tappi 624 os68
Relação lixívia-madeira - m ³ /ton	rlm	Painel controle
Tempo de impregnação - min	imp	Painel controle
Alcali ativo - %	aa	Tappi 624 os68
Alcali efetivo - %	ae	Tappi 624 os68
Temperatura de cozimento - *C,*K	tcz	Painel controle
Tempo de cozimento	czm	Painel controle
Cloro total no D/C - %	cldc	Kajaani
Dióxido de cloro na relação D/C	d	Kajaani+painel
Cloro na relação D/C	c	Kajaani+painel
pH do D/C	phdc	pHmetro Fisher
Temperatura D/C - *C,*K	tdc	Painel controle
Soda no E1 - %	nhe1	Painel controle
pH do E1	phe1	pHmetro Fisher
Temperatura do E1 - *C,*K	te1	Painel controle
Cloro no D1 - %	cld1	Kajaani
pH do D1	phe1	pHmetro Fisher
Temperatura do D1 - *C,*K	td1	Painel controle
Soda no E2 - %	nhe2	Painel controle
pH do E2	phe2	pHmetro Fisher
Temperatura do E2 - *C,*K	te2	Painel controle
Cloro no D2 - %	cld2	Painel controle
pH do D2	phd2	pHmetro Fisher
Temperatura do D2 - *C,*K	td2	Painel controle
Alvura da celulose - ISO	av	ISO 2469

* Calculado a partir das viscosidades pela equação no texto.

TABELA 2
REVERSAO-POSSIVEL EFEITO DAS VARIAVEIS

COZIMENTO	r2	F
- 34.63803+0.679668(ed)-0.011341(ed)2 +0.081018(pe)-0.010138(pe)2-0.000138(imp)2	0.2144	7.75
C		
- 13.285528+0.33558(cldc)-0.189107(cldc)(d) +15.876318(phdc) - 3.83763(phdc)2	0.3416	18.64
- 11.160343 - 0.672667(pha1)	0.0788	12.49
- 212.74216+0.105599(cld1)2+2.328861(phd1) +0.337708(phd1)2+6.381511(td1)-0.047912(td1)2	0.2143	7.75
- 1.872469+9.949064(nhe2)- 11.739467(nhe2)2	0.2153	19.88
- -0.931232+2.000936(phd2)-0.207377(phd2)2	0.1829	16.23
COZIMENTO + BRANQUEAMENTO		
- 0.356179+0.302794(cldc)-0.164929(cldc)(d) +0.131825(phdc)-0.428903(pha1)-0.026489(te1) +3.86812(nhe2)- 14.037653(nhe2)2+0.056586(te2)	0.4460	13.98

SIGNIFICANCIA 99.9%

TABELA 3
No.COR POSTERIOR-POSSIVEL EFEITO DAS VARIAVEIS

COZIMENTO	r2	F
nc - -6.83904+0.100163(ed)-0.001663(ed)2+ +0.256076(pe)-0.002067(pe)2-0.004083(imp)	0.1881	6.67
D/C		
nc - -0.149796+0.007055(cldc)2+0.31964(phdc)	0.3063	32.01
E1		
nc - 0.780317 - 0.004212(te1)	0.0467	6.99
D1		
nc - -39.966316+1.216006(td1)-0.009126(td1)2	0.0923	7.37
E2		
nc - 0.64557 - 0.472899(nhe2)2	0.1720	30.32
D2		
nc - -0.272392+1.13174(cld2)-0.672277(cld2)2 +0.8551(phd2)	0.1956	11.08
COZIMENTO + BRANQUEAMENTO		
nc - -32.68495-0.089503(rlm)+0.007779(cldc)2 +0.238659(phdc) - 0.005351(te1) + 1.006491(td1) - 0.007562(td1)2	0.4163	16.76

SIGNIFICANCIA 99.9%

TABELA 4
No.MOLEB/TONELADA-POSSIVEL EFEITO DAS VARIÁVEIS

COZIMENTO	r2	F
mn = 2.375667-0.133691(ed)+0.002122(ed)2+ 0.000072(pe)2 + 0.000147(tez)2	0.4472	26.92
D/C		
mn = 7.993191-0.032211(cldc)+0.049602(cldc)(d) -3.265252(phdc)+0.612647(phdc)2-0.006163(tdc)	0.2742	10.73
E1		
mn = 2.709475 + 0.168999(phe1)	0.1428	24.31
D1		
mn = 40.427705+0.497096(cld1)-0.167816(cld1)2 -0.813463(phd1) + 0.123442(phd1)2- -1.055974(td1) + 0.007949(td1)2	0.4020	16.79
E2		
mn = 4.790044-3.426493(nhe2)+3.624991(nhe2)2 + 0.007134(te2)	0.3629	27.34
D2		
mn = 6.626343 - 0.12606(cld2) -0.436767(phd2) + 0.041985(phd2)2	0.3585	26.63
COZIMENTO + BRANQUEAMENTO		
mn = 30.703422-0.106096(ed)+0.001676(ed)2 +0.000064(pe)2 - 0.021767(cldc) - -0.40089(phd1) + 0.067469(phd1)2- -0.721124(td1) + 0.006166(td1)2- -0.051166(phd2)	0.6367	26.76

SIGNIFICANCIA 99.9%

GRAFICO 1
CONTRIBUICAO RELATIVA DE CADA
ESTADIO PARA A PROPRIEDADE

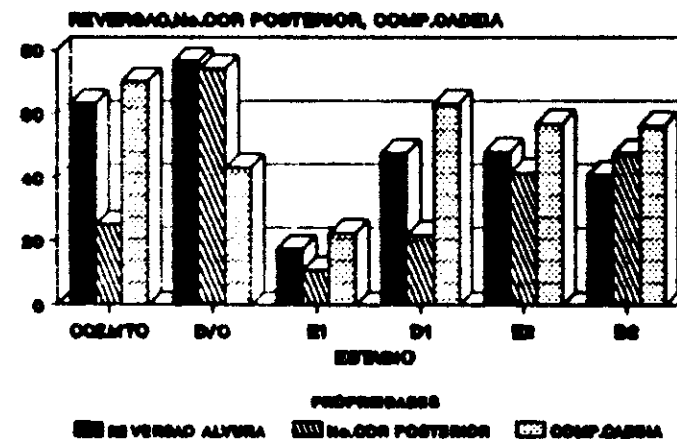
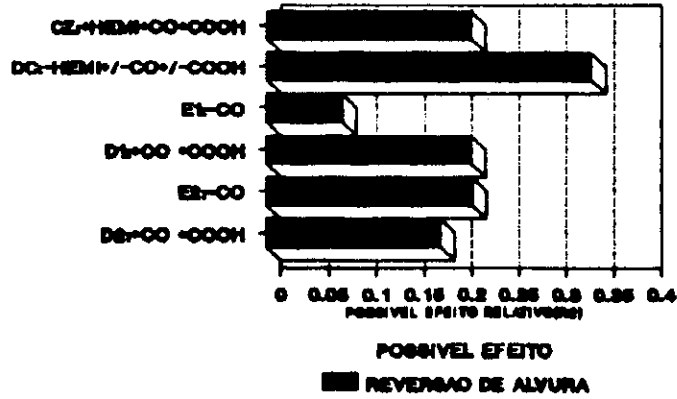


GRAFICO 2-REVERSAO DE ALVURA
POSSIVEL EFEITO DOS ESTAGIOS NA REVERSAO
CONTRIBUICAO RELATIVA

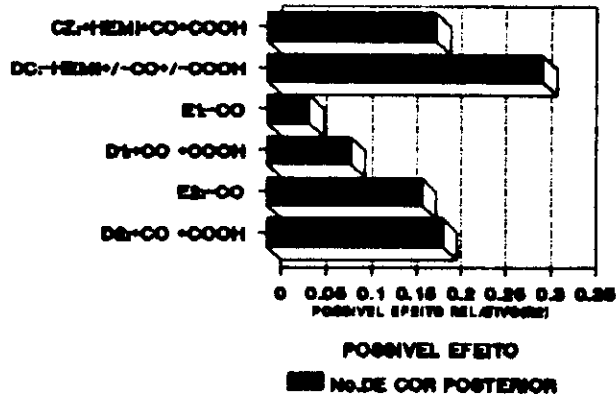
EFEITO DOS ESTAGIOS NA REVERSAO



HEM/HEM/CEL,CO-CARBONILA,COOH/CARBOKILA

GRAFICO 3-NUMERO DE COR POSTERIOR
POSSIVEL EFEITO DOS ESTAGIOS NO No.COR P
CONTRIBUICAO RELATIVA

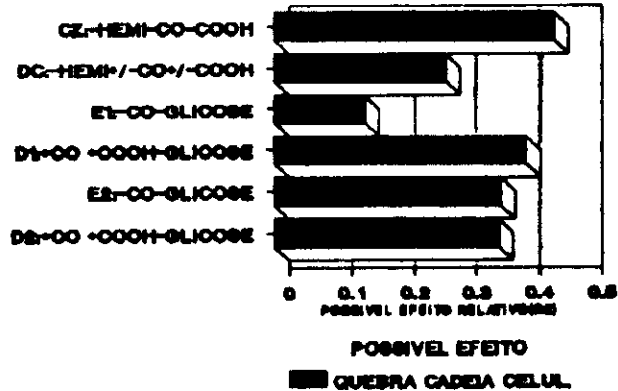
EFEITO DOS ESTAGIOS NO No.COR POSTERIOR



HEM/HEM/CEL,CO-CARBONILA,COOH/CARBOKILA

GRAFICO 4-QUEBRA DA CADELA CELULONICA
POSSIVEL EFEITO ESTAGIOS QUEBRA CADELA
CONTRIBUICAO RELATIVA

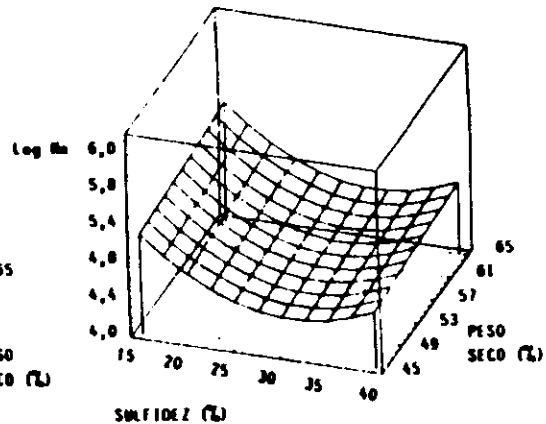
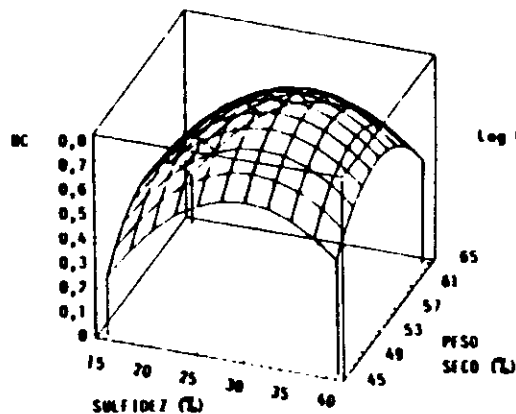
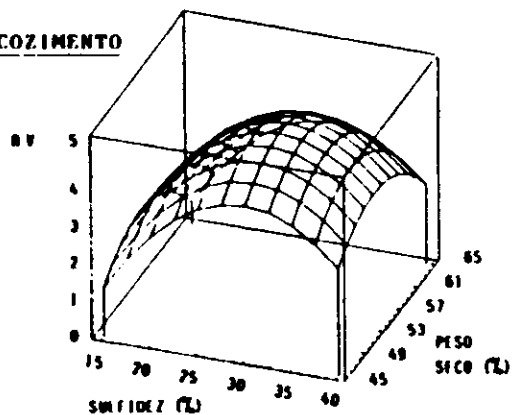
EFEITO DOS ESTAGIOS NA QUEBRA DA CADELA



HEM/HEM/CEL,CO-CARBONILA,COOH/CARBOKILA

FIGURA 5 - INTERRELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS - COZIMENTO E D/C
 SUPERFÍCIES DE RESPOSTA - Tabela 2, 3 e 4

COZIMENTO



REVERSÃO DE ALVURA

Nº DE COR POSTERIOR

Mn - NÚMERO DE MOLES/
TON CELULOSE

D/C

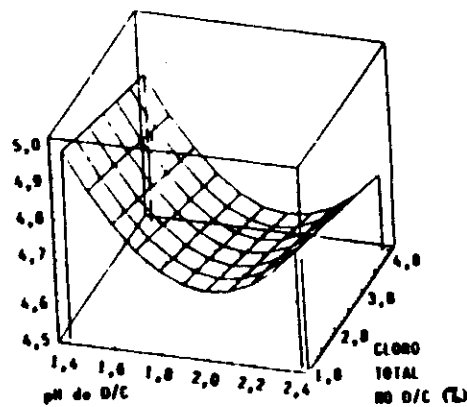
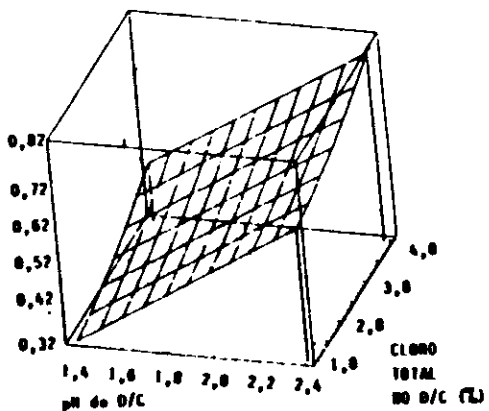
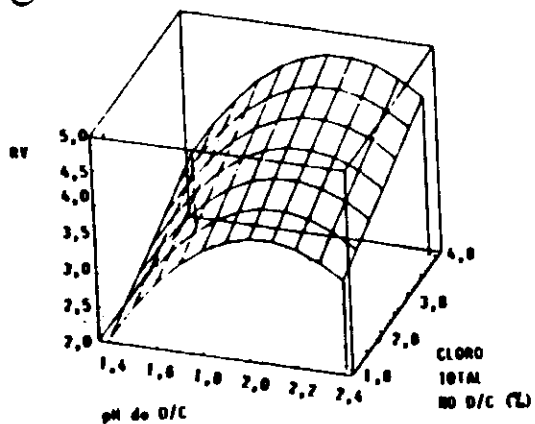


FIGURA 6 - INTERRELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS - DI
 SUPERFÍCIES DE RESPOSTA - Tabela 2, 3 e 4

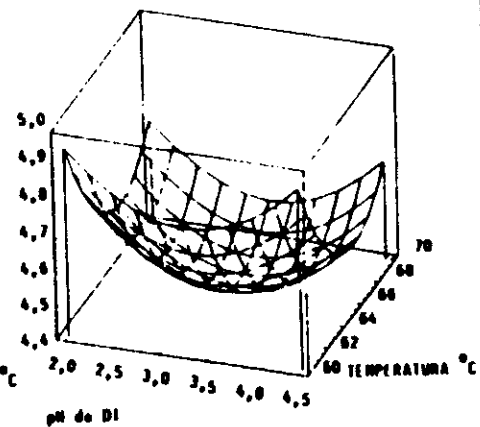
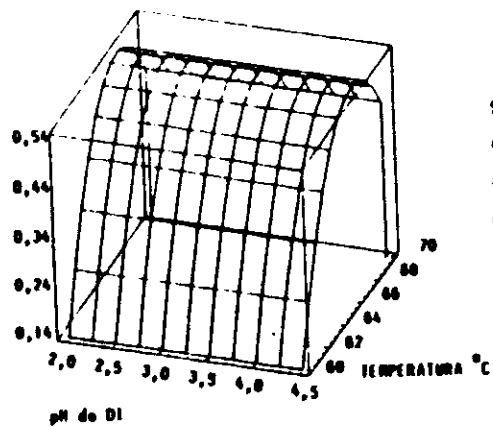
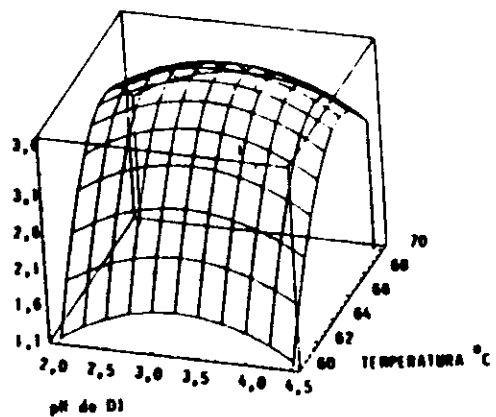
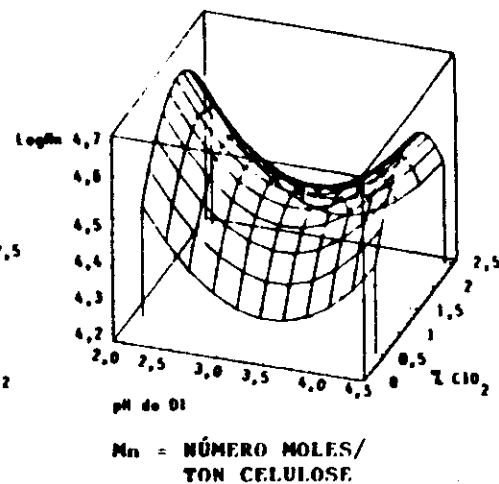
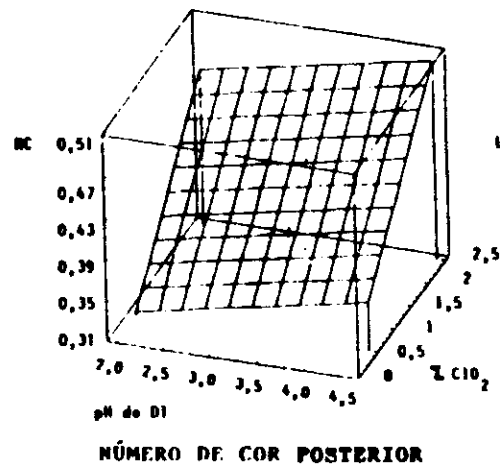
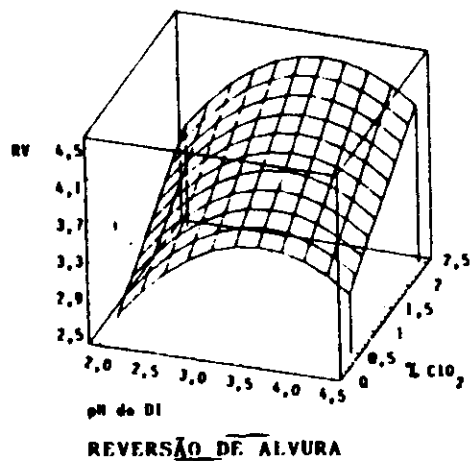
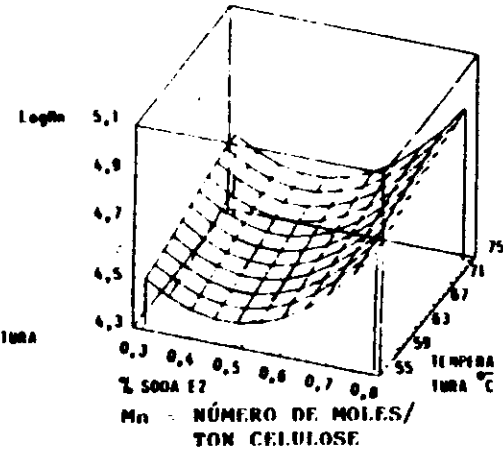
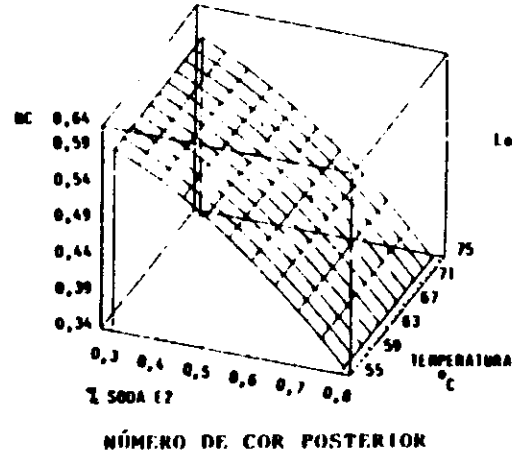
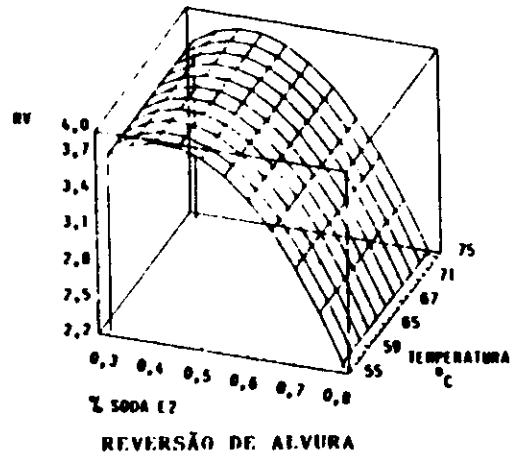
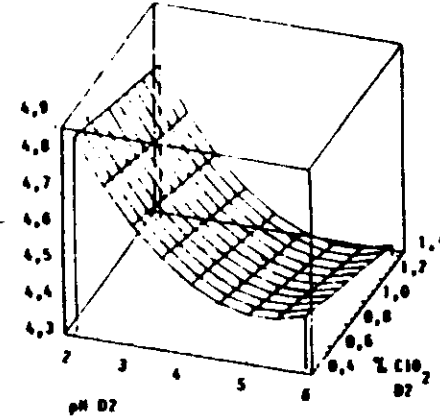
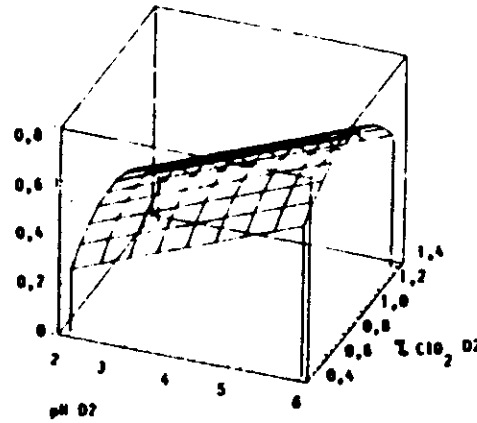
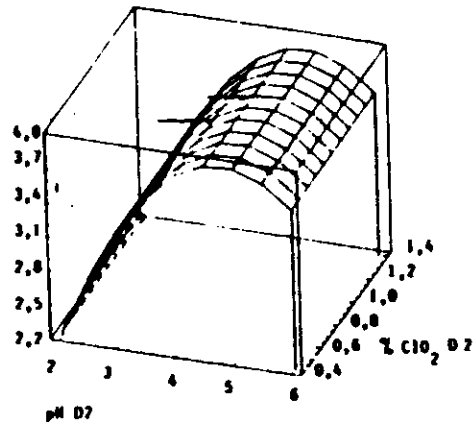


FIGURA 7 - INTERRELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS - E2 e D2
 SUPERFÍCIES DE RESPOSTA - Tabelas 2, 3 e 4

E₂



D₂



celulósica no sistema em análise estão resumidas no quadro que segue.

CONDIÇÕES DE TRABALHO PARA POSSÍVEL EFEITO DE DIMINUIÇÃO DE CROMÓFOROS E CONSERVAÇÃO DE CADEIA	
<u>VARIÁVEL/INTERVALO</u>	<u>FINALIDADE/OBSERVAÇÕES</u>
COZIMENTO	Garantir estrutura resistente para a celulose através do processo.
Madeira: pão seco: Tempo de corte mínimo	Mais baixo é melhor para os três casos.
Sulfidez: 30-35%	Aumenta a resistência da cadeia às reações do branqueamento
Alcali efetivo: o mínimo para o Kappa objetivo	Excesso retira hemiceluloses e abaixa resistência
Tempo de impregnação 60/60 min	Aumento resistência da cadeia. Verificar custo/benefício reversão x resistência
Relação lixívia/madeira: a mais alta compatível com o sistema	Favorece o arraste dos radicais geradores de cromóforos.
Temperatura: 162-164 °C	Aumento resistência da cadeia
Kappa objetivo: 22-23	Evitar polimerização lignina

(TABELAS 2, 3, 4; GRAFICOS 1,2,3,4,5,6,7) parte I

CONDIÇÕES DE TRABALHO PARA POSSÍVEL EFEITO DE DIMINUIÇÃO DE CROMÓFOROS E CONSERVAÇÃO DE CADEIA	
<u>VARIÁVEL/INTERVALO</u>	<u>FINALIDADE/OBSERVAÇÕES</u>
BRANQUEAMENTO	Minimizar formação cromóforos sem quebra de cadeia.
D/C (dióxido / cloro)	Possivelmente a maior fonte de formação de cromóforos
Cloro total/múltiplo de cloro: Mínimo factível dentro do balanço de insumos da fábrica	Proporção direta com reversão. Transferir parte da carga de branqueamento a outros estágios
Dióxido de cloro(%): Quanto maior proporção menor a reversão (depende do pH)	Evita excessiva formação de carbonilas na cadeia celulósica Maior eficiência pH=2
pH: 1.6-1.7 para D/C<30/70 1.6-2.0 para D/C>30/70	pH baixo diminui reversão mas quebra a cadeia. O pH deve ser o ótimo para o dióxido de cloro. Manter cloro total baixo se o pH for próximo de 2.
Temperatura: De acordo com D/C	Temperatura adequada otimiza a retirada da lignina e conserva o tamanho da cadeia

(TABELAS 2, 3, 4; GRAFICOS 1,2,3,4,5,6,7) parte II

**CONDIÇÕES DE TRABALHO PARA POSSIVEL EFEITO DE
DIMINUIÇÃO DE CROMÓFOROS E CONSERVAÇÃO DE CADEIA**

VARIÁVEL/INTERVALO

FINALIDADE/OBSERVAÇÕES

E1

Dissolução de cloroligninas
Remoção de carbonilas da pasta
Influência pode ser pequena na
instalação estudada.
Verificar depois instalação E0

**% NaOH: no mínimo quantitativa
em relação ao D/C**

Abaixo de ótimo induz formação
de cromóforos.
Acima diminui reversão mas
perde hemiceluloses e proprie-
dades mecânicas

pH : 10.8-11.2

Abaixo aumenta a reversão
Acima diminui hemiceluloses
Levantar ótimo operacional.

Temperatura: 65-70°C

Aumento de temperatura diminui
numero de cor posterior
>70°C perde hemicelulose

**Nota: a falta de extração
oxidativa pode diminuir a
eficiência do estágio**

(TABELAS 2, 3, 4; GRAFICOS 1,2,3,4,5,6,7) PARTE III

**CONDIÇÕES DE TRABALHO PARA POSSIVEL EFEITO DE
DIMINUIÇÃO DE CROMÓFOROS E CONSERVAÇÃO DE CADEIA**

VARIÁVEL/INTERVALO

FINALIDADE/OBSERVAÇÕES

D1

Importante para diminuição de
cromóforos e conservação de
cadeia, se o múltiplo de cloro
no D/C for pequeno

**pH: no sistema estudado 3.3
minimizou quebra de cadeia**

Inversamente proporcional ao
consumo de dióxido no estágio;
ótimo depende % de Cl no ClO2
e de cada sistema.

**Alvura: No sistema o padrão de
alvura deve ser abaixado para
aumentar a atuação do D2.**

Aumento de ClO2 tem causado
aumento de cromóforos e quebra
de cadeia. Diminuindo o padrão
menos ClO2 é usado, o efeito é "

**%ClO2: a ser estabelecido de
acôrdo novo padrão de alvura**

Acima de uma certa proporção o
ClO2 é Ineficiente no D1 (4)
Residual mínimo.

**Temperatura: 62° para diminuir
velocidade de reação ClO2.
Maior eficiência do estágio**

Se for usado menos ClO2 não
haverá quebra de cadeia e a
formação de cromóforos será "

**CONDIÇÕES DE TRABALHO PARA POSSIVEL EFEITO DE
DIMINUIÇÃO DE CROMOFOROS E CONSERVAÇÃO DE CADEIA**

VARIAVEL/INTERVALO

E2

**% Soda: >0.6% no sistema.
Quantitativa com Cl do D1**

pH final: 10.5-10.8

**Temperatura: 60-62°C para o
sistema, se for operar com
nível mais elevado de soda**

FINALIDADE/OBSERVAÇÕES

**Estágio específico para retirada
dos grupos carbonila que causam
reversão de alvura. Carbonilas
são eliminadas por hidrólise
alcalina da cadeia na ligação
mais próxima a carbonila(4).**

**Deve ser usada soda suficiente
para eliminação das carbonilas.
Pequena quebra de cadeia é
inevitável para reversão menor.**

**pH deve garantir a eliminação
das carbonilas.**

**A temperatura não parece afetar
a retirada de cromóforos mas
afeta a quebra da cadeia.
Menor temperatura para um
maior teor de soda atenderá
as duas necessidades.**

(TABELAS 2, 3, 4; GRAFICOS 1,2,3,4,5,6,7)PARTE V

**CONDIÇÕES DE TRABALHO PARA POSSIVEL EFEITO DE
DIMINUIÇÃO DE CROMOFOROS E CONSERVAÇÃO DE CADEIA**

VARIAVEL/INTERVALO

D2

**% ClO₂: Mudando-se o parâmetro
de alvura do D1 resultará maior
consumo de ClO₂ no D2**

**pH: >4.0 otimizará a ação do
ClO₂ na eliminação do material
cromóforo residual.**

Temperatura: <65°C

FINALIDADE/OBSERVAÇÕES

**Maior participação na remoção
dos cromóforos se a alvura do
D1 for menor e se o E2 tiver
sido otimizado para retirada
das carbonilas, no sistema
em análise.**

**Balço da distribuição de ClO₂
entre D1/D2: diminuição alvura
e carga de ClO₂ D1, aumento
carga de ClO₂ D2 para alvura .
final >91 ISO sem perda de
comprimento de cadeia.**

**Posível reversão atual por
excesso de ClO₂ para os cromo-
foros presentes e oxidação
cadeia. Padrão de alvura menor
do D1 diminuirá o efeito (4).**

**Aumento da especificidade D2
na remoção de cromóforos**

(TABELAS 2, 3, 4; GRAFICOS 1,2,3,4,5,6,7)PARTE VI

7. Conclusões

A partir dessas considerações concluímos que, no sistema analisado:

- . A maneira mais eficiente de conservar a viscosidade da celulose final elevada possivelmente é estabelecer parâmetros de cozimento que a maximizem, como mínimo tempo de corte e estocagem da madeira, baixo teor de álcali efetivo, pouco tempo de impregnação e baixa temperatura de cozimento.

- . O múltiplo de cloro usado na dioxidação/cloração é possivelmente o mais importante indutor de formação de cromóforos e de reversão de alvura, devendo ser conservado baixo. Uma boa medida pode ser transferir parte da carga de branqueamento para os estágios oxidativos posteriores.

- . O pH do D/C deveria ser controlado de acordo com a relação D/C para minimizar a formação de cromóforos.

- . O aumento da contribuição do dióxido de cloro na relação D/C tende a diminuir a formação de cromóforos.

- . A eficiência de lavagem conduz a economia de reagentes e a diminuição da geração de cromóforos.

- . A celulose deveria atingir o E2 com comprimento de cadeia suficiente de forma que a pequena queda de viscosidade, inevitável nesse estágio para a garantia de eliminação dos cromóforos pela retirada das carbonilas, não prejudicasse a qualidade do produto final.

- . A oxidação (formação de carbonilas e carboxilas) das cadeias de celulose e de hemiceluloses deve ser evitada ao longo do processo, por exemplo diminuindo-se o parâmetro de alvura do D1 e aproveitando-se o potencial de branqueamento do D2.

- . O teor de ferro da água industrial deve ser mantido o mais baixo possível. O ferro é adsorvido irreversivelmente pelas carboxilas presentes na celulose desde a madeira (3). Durante o cozimento e o branqueamento, mais carboxilas e carbonilas se formam na celulose (1,3,4), adsorvendo mais ferro, e a tendência a formação de cromóforos vai crescendo gradualmente.

8. Resumo

Foi feita uma análise de um sistema de fabricação de celulose kraft branqueada de eucalipto (Coz, D/C, E1, D1, E2, D2) com o objetivo de verificar as condições de trabalho que minimizam a reversão de alvura sem decréscimo significativo da viscosidade da celulose. Para o sistema analisado conclui-se que:

- . A maneira mais eficiente de conservar a viscosidade final elevada possivelmente é estabelecer parâmetros de cozimento para maximizá-la, como mínimo tempo de corte e estocagem de madeira, mínimo álcali efetivo, pouco tempo de impregnação e baixa temperatura de cozimento.

. O múltiplo de cloro usado no D/C é possivelmente o mais importante indutor da formação de cromóforos, devendo ser conservado baixo. O pH do estágio deve ser controlado de acordo com a relação D/C para minimizar a oxidação da cadeia celulósica.

. O aumento da contribuição do dióxido de cloro no D/C tende a diminuir a formação de cromóforos.

. Parte da carga de branqueamento poderia ser transferida do D/C para os outros estágios de oxidação da celulose.

. A eficiência da lavagem contribui para a diminuição da geração de cromóforos.

. A celulose deveria atingir o E2 com comprimento de cadeia suficiente para que a queda de viscosidade desse estágio, inevitável para a garantia de eliminação dos cromóforos, não prejudicasse a qualidade do produto final.

. A oxidação excessiva da cadeia celulósica deveria ser evitada ao longo do processo, por exemplo, diminuindo-se o parâmetro de alvura do D1 e aproveitando-se o potencial de branqueamento do D2.

. O teor de ferro na água industrial deveria ser mantido o mais baixo possível, para evitar que o ferro seja adsorvido pela celulose ao longo do processo.

9. Abstract

It was made an analysis of an Eucalyptus bleached sulphate production system (Dig, D/C, E1, D1, E2, D2) in order to determine the work conditions that would bring to a minimum brightness reversion without a viscosity loss. For that system the main conclusions were:

. The better way to keep a high final viscosity on the pulp probably would be to establish the cooking parameters in order to maximize the brown pulp viscosity, like short time of wood use after harvesting, low effective alkali, low impregnation time and low cooking temperature.

. The chlorine multiple on the D/C is probably the more important factor for the increase in the formation of the chromophores. It should be kept low and part of the bleaching charge should be transferred to the other oxidating stages.

. The pH of the D/C should be controlled according to the relationship D/C.

. The chlorine dioxide used in the relationship D/C seems to be inversely proportional to the chromophore formation.

. The washing efficiency of the process would contribute for a small chromophore formation.

. The pulp should arrive at E2 with the chain long enough to afford the loss of viscosity necessary in order to eliminate the carbonyls and still to hold the necessary quality level in the final product.

. The oxidation of the carbohydrate chain should be minimized during the all process, by setting a lower brightness parameter for the D1 and by using all the bleaching potential of the D2.

. The iron on the industrial water should be kept low, in order to avoid the iron adsorption by the pulp throughout the process.

10. Bibliografia

1. Sven A. Rydholm - Pulping Processes - 1965 - Interscience Publishers.
2. W.Howard Rapson and Irving H.Spinner - Brightness Reversion of Bleached Pulps in The Bleaching of Pulp, Third Edition, Revised, TAPPI PRESS, 1979.
3. Sílvio Maurício S.Mallet - Aspectos da Reversão da Alvura de Celulose Kraft Branqueada - O Papel - em publicação.
4. Douglas W.Reeve - Bleaching Technology in Alkaline Pulping - Pulp and Paper Manufacture Series - Ed. M.J.Kocurek, TAPPI PRESS, 1989.
5. Companhia Florestal Monte Dourado, CFMD-Jari, Monte Dourado, Pará , Brasil CEP 68240 - Banco de Dados de Produção de Celulose.
6. Gerald M.Weinberg - An Introduction to General Systems Thinking - 1975, John Wiley & Sons.
7. On the Design of Stable Systems - Gerald M.Weinberg and Daniela Weinberg - 1979, John Wiley & Sons.
8. Stanley N. Deming and Stephen L. Morgan - Experimental Design: a Chemometric Approach - 1987, Elsevier.
9. George E.P.Box and Norman R.Draper - Empirical Model Building and Response Surfaces - 1987, John Wiley & Sons.
10. G.E.P.Box and P.Y.Youle - The Exploration and Exploitation of Response Surfaces: an Example of the Link Between the Fitted Surface and the Basic Mechanism of the System - Biometrics, 11, 297, 1955.
11. Dick R. Wittink - The Application of Regression Analysis - 1988, Allyn and Bacon, Inc, Boston.
12. Dennis E.Johnson - Harnessing the Power of Multiple Regression - Chemical Engineering, November 1989, pg 176-188.

ANEXO

1. Reversão de alvura

A determinação da reversão de alvura da celulose pelo método convencional (rv), praticada na CFMD-Jari, consiste na coleta de uma amostra de celulose a cada hora de produção diária. A alvura inicial é medida em um refletômetro fotoelétrico Elrepho, de acordo com a norma ISO-2469. A amostra é colocada em estufa a 105 +/- 5MC com circulação forçada de ar por um período de 18 horas, após o qual a sua alvura final é medida pelo mesmo processo. A diferença entre a alvura inicial e final é considerada a reversão máxima de alvura.

2. Número de cor posterior

O número de cor posterior (nc) é avaliado pela fórmula:

$$nc = 100 \left[\frac{(k/s) \text{ antes da reversão}}{(k/s) \text{ depois da reversão}} \right]$$

onde k/s é a relação entre o coeficiente de absorção da luz e o coeficiente de espalhamento de luz, correlacionados com a refletividade de um número de folhas de celulose suficiente para impedir a passagem da luz (R_{∞}). A medição é feita em um fotômetro de reflexão e quando efetuada com o filtro de 457 nm, R_{∞} é a alvura.

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}}$$

R_{∞} deve ser introduzida na equação como fração decimal e não como porcentagem.

3. Comprimento de cadeia da celulose e viscosidade

A tabela A relaciona a viscosidade intrínseca da celulose com o número de moles por tonelada, no intervalo de viscosidades mais comuns para a fabricação de celulose de eucalipto. É assinalado o valor numérico médio de moles por tonelada correspondente a cada um dos estágios do branqueamento no sistema analisado.

Tabela A

Viscosidades da celulose e número de moles por tonelada

Número de moles por tonelada: Mn

Log Mn = 4.35 - 1.25 Log (n)

(n) - Viscosidade intrínseca SCAN C15:62, em dm³/g

Viscosidade intrínseca cm ³ /g	Log Mn	Mn	Mn médio estágios branqueamento
1200	4.2510	17 824	
1180	4.2601	18 201	
1160	4.2694	18 595	
1140	4.2789	19 006	
1120	4.2884	19 427	
1100	4.2982	19 871	3o. lavador
1080	4.3082	20 333	
1060	4.3184	20 816	
1040	4.3287	21 316	
1020	4.3392	21 837	E1
1000	4.3500	22 387	
980	4.3609	22 956	D1
960	4.3722	23 561	
940	4.3836	24 188	
920	4.3953	24 848	D2
900	4.4072	25 539	
880	4.4194	26 266	
860	4.4319	27 033	
840	4.4446	27 836	
820	4.4577	28 688	
800	4.4711	29 587	
780	4.4849	30 542	
760	4.4989	31 543	
740	4.5134	32 614	
720	4.5283	33 752	
700	4.5436	34 962	
680	4.5594	36 258	
660	4.5756	37 636	
640	4.5922	39 102	
620	4.6095	40 691	
600	4.6273	42 344	