

estudo sobre testes de branqueabilidade — relacionamento entre número de permanganato e número de cloro

Alberto Ferreira Lima

Manoel Ricardo Rebello Pinho

Centro Técnico em Celulose e Papel do
Instituto de Pesquisas Tecnológicas
do Estado de São Paulo S.A. (IPT)

APRESENTAÇÃO

É um estudo que visa determinar o relacionamento entre o número de permanganato e o número de cloro, incluindo pesquisas bibliográficas sobre o branqueamento, testes de branqueabilidade e correlacionamentos entre número de cloro de Roe e teor de lignina para polpas Kraft e entre número de cloro de Roe e número de permanganato para polpas sulfito de abeto. Esta inclusão, objetiva mostrar o que é o processo de branqueamento e para que servem os testes de branqueabilidade.

O trabalho foi desenvolvido no Centro Técnico em Celulose e Papel (CTCP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

S.A. (IPT) por Alberto Ferreira Lima e Manoel Ricardo Rebello Pinho.

Alberto Ferreira Lima é formado em Engenharia Química pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em 1974. Fez curso de pós-graduação para mestrado na Universidade de São Paulo. Desde 1973, é membro da Seção de Celulose e Papel do CTCP/IPT.

Manoel Ricardo Rebello Pinho é estudante, do quinto ano, de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Desde 1975, é estagiário da Seção de Celulose e Papel do CTCP/IPT.

1 — INTRODUÇÃO

Esta pesquisa sobre testes de branqueabilidade visa determinar o relacionamento entre o Número de Permanganato e o Número de Cloro.

Os testes de branqueabilidade são processos utilizados para determinar o grau de deslignificação e branqueabilidade relativa da celulose, podendo ser

classificados como estimativas indiretas do teor de lignina na polpa. Estes métodos fornecem valores empíricos; dentre estes métodos o Número de Permanganato e o Número de Cloro, talvez os dois mais significativos, foram adotados internacionalmente.

Muitas tentativas têm sido feitas para relacionar estes valores empíricos com o teor de lignina

da polpa, porque estes procedimentos são mais rápidos e oferecem maior facilidade de operação que o procedimento clássico de hidrólise para determinação do teor de lignina (Lignina Klason) — mais difícil e demorado.

Neste estudo estão incluídas pesquisas bibliográficas sobre branqueamento, testes de branqueabilidade e correlaciona-

mentos entre Número de Cloro de Roe e Teor de Lignina para polpas kraft e entre Número de Cloro de Roe e Número de Permanganato para polpas sulfito de abeto. Objetiva esta inclusão, mostrar o que é o processo de branqueamento e para que servem os testes de branqueabilidade.

As amostras foram recolhidas de cozimentos realizados no Centro Técnico em Celulose e Papel do IPT S/A, durante o período da pesquisa e de uma amostra industrial de pasta sulfito. Com o desenvolvimento do estudo a amostragem concentrou-se nas espécies: *Pinus elliottii*, *Eucalyptus paniculata* e bagaço de cana.

2 — ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 — Branqueamento

A celulose comercial contém impurezas que nunca são completamente removidas no processo de polpação e que dão cor a polpa. As polpas não branqueadas são inadequadas para papéis com alto grau de alvura. O objetivo do branqueamento é a produção de polpa de brancura estável obtida a custo razoável e com um mínimo efeito de deteriorização das propriedades químicas e físicas da polpa. As duas principais reações do branqueamento são: a) solubilização e remoção do material colorido e b) transformação do material colorido em incolor.

Os principais agentes de branqueamento e purificação usados são: cloro, dióxido de cloro e hipoclorito. Outros alvejantes usados em pequenas quantidades são: peróxido e clorito.

A questão do que dá cor à polpa não-branqueada ainda não foi completamente respondida. Sabe-se que tanto a celulose como a hemicelulose não contribuem com essa coloração pois são inerentemente brancas e não são facilmente transformadas em compostos coloridos, exceto por um severo tratamento com álcali que as torna amareladas. A lignina também não contribui com essa coloração

pois a faixa de absorção luminosa está sobre a ultravioleta, aproximadamente 280 m μ (1) e por isso não exerce nenhum efeito sobre o olho humano. Por outro lado, a remoção da lignina de polpas não-branqueadas ou a reação destas polpas com agentes oxidantes ou redutores fornecem um produto muito mais branco. Supõe-se que, durante o cozimento há uma alteração dos grupos fenólicos da molécula de lignina em complexos cromotóxicos e auxocromícos provocando a absorção de espectro visível. No branqueamento procura-se alterar quimicamente ou eliminar estes complexos.

2.1.1 — Relações entre Branqueamento e Polpação.

As fibras celulósicas que a indústria deseja branquear podem ser classificadas em dois grupos: as de alto teor de lignina, o qual se deseja preservar e as de baixo teor, o qual se procura diminuir o máximo possível.

O primeiro grupo compreende a pasta mecânica, pasta soda a frio e outras pastas de alto rendimento; o grau de alvura desejado é alcançado muitas vezes em apenas uma etapa através da destruição ou imobilização seletiva dos grupos cromotóxicos por oxidantes ou redutores fortes ou ainda a combinação de ambos.

O branqueamento do outro grupo, maior e mais variado, envolve três etapas principais que em certas fases do processo ocorrem concomitantemente. A primeira consiste da solubilização ou preparativos para a dissolução do composto lígneos não eliminados durante a digestão da madeira. No segundo passo, álcali é aplicado para dissolver a lignina fragmentada e, conforme o desejo, a remoção parcial ou completa dos carboidratos não celulósicos. Esta reação, tanto quanto a primeira, não torna a polpa mais branca, porém, exerce considerável influência no sucesso da terceira etapa, que é o desenvolvimento da alvura por oxidação.

De certo modo, os estágios de cloração e extração cáustica no branqueamento de multi-estágio são operações preferivelmente de purificação ao invés de branqueamento — a lignina é removida na forma de cloroligninas solúveis em álcali e a polpa obtida não é branca, pelo menos um estágio com oxidantes é necessário para dar à polpa a alvura requerida comercialmente. O cloro elementar é universalmente usado para fragmentação da lignina. A reação se processa completa e rapidamente, de modo que, qualquer ataque aos carboidratos pode ser evitado. Os produtos da cloração da polpa e dos estágios de branqueamento oxidativos são mais solúveis em meio alcalino e são retirados do sistema, geralmente por extração alcalina. As operações de drenagem e lavagem, retiram apenas metade deste material. Estes produtos de reação devem ser retirados assim que se formam para obtenção de alvura com preservação de resistência, estabilidade da alvura e economia de alvejantes; por isto, uma extração alcalina deve acompanhar cada etapa de oxidação (exceto o estágio final de branqueamento e quando o alvejante for peróxido). A aplicação de um tratamento ácido, após o último estágio de branqueamento, tem sido muito discutida. Apesar de não haver necessidade desta acidificação a grande maioria das fábricas a utiliza. Um tratamento ácido executa completamente estas três funções: a) — remoção de ions metálicos, b) — destruição de alvejantes residuais e c) — criação de um pH favorável à estabilidade da alvura.

Durante os estágios e extração alcalina a perda de carboidratos é muito pequena (menos de 1%) (2), enquanto que a porcentagem de lignina removida é de 9,5% na cloração e 4% na extração cáustica. Por outro lado, no branqueamento com peróxido, a lignina é, na maioria das vezes, descorada sem remoção. Nos casos de hipoclorito e dióxido de cloro, as impurezas são removidas e descoradas.

O custo de remoção de lignina é menor no processo de cozimento que no branqueamento, e, por esta razão, é geralmente mais econômico, na produção de polpas de alto grau de alvura, cozinhá-las antes de branquear a polpa crua.

É interessante frisar que a preparação da polpa é a fase inicial da fabricação do papel, uma vez que é impossível produzir papel sem antes reduzir a matéria-prima ao estado fibroso. O primeiro passo na preparação da polpa é a polpação. Esta consiste do cozimento da matéria-prima, geralmente madeira, em compostos químicos apropriados no digestor sob condições controladas de temperatura, pressão, tempo e composição do licor ou da redução da matéria-prima ao estado fibroso, por meios mecânicos ou semi-mecânicos.

No cozimento, a lamela média, meio de ligação entre as fibras, constituída principalmente de lignina, é atacada e solubilizada, libertando deste modo as fibras individuais. Numa polpação química completa, a separação das fibras ocorre na lamela média, deixando a parede primária intacta (1).

O passo seguinte ao cozimento é a purificação da polpa, por meio de alvejantes e agentes de purificação, visando tornar a polpa mais apropriada ao uso desejado.

O branqueamento pode ser considerado uma continuação do processo de cozimento, desde que ambos estão relacionados com a purificação da matéria-prima. Em alguns processos é quase impossível fazer uma distinção entre o cozimento e o branqueamento. Por exemplo, a cloração tem sido suerida para a purificação de polpas parcialmente cozidas nos licores alcalinos ou ácidos do cozimento. Neste processo o cloro deve ser considerado como agente químico de polpação ao invés de alvejante. O branqueamento completa o processo de cozimento por continuação da purificação com um alto grau de seletividade, pois o branqueamento sendo executado numa massa de fibras soltas permite que o alve-

jante tenha livre acesso a cada fibra. Devido a essa diferença, o branqueamento é muito mais uniforme na purificação que o cozimento. As condições de cozimento variam dentro do digestor provocando um supercozimento em algumas fibras e um cozimento incompleto em outras.

O branqueamento excessivo pode causar a degradação química da celulose e conseqüentemente as condições de branqueamento devem ser escolhidas para levar a degradação ao mínimo. Os alvejantes diferem no seu efeito de degradação da celulose. Isto é, atribuído às diferenças nos potenciais de oxidação, acredita-se que a celulose não é degradada em potenciais de oxidação inferiores a 0,9V (1), enquanto que as impurezas são oxidadas em potenciais muito menores. Contudo, no estudo do efeito do pH nos diversos alvejantes, Rapson não conseguiu obter qualquer relação próxima entre potenciais de oxirredução nos diversos níveis de pH e efeitos de branqueamento. É, por esta razão, provável que os vários efeitos obtidos no branqueamento sejam resultado de reações específicas e complexas entre moléculas ou íons derivados dos alvejantes e grupos específicos dos componentes da polpa.

Se o branqueamento ocorrer sem ataque à celulose, a resistência do papel aumentaria devido à remoção de lignina. Em condições controladas, a polpa pode ser branqueada a níveis noventa vezes maiores de alvura sem grandes danos, e em alguns casos, de certo modo, a resistência da folha diminui pelo branqueamento, geralmente como resultado do "overbleaching".

2.1.2 — Requisitos para Branqueamento de Diferentes Polpas.

Cada polpa comercial tem suas próprias particularidades que devem ser levadas em conta no branqueamento e cada uma deve ser branqueada de acordo com seus requisitos individuais para desenvolver as qualidades desejadas sem

sacrificar outras boas características da polpa. As diferenças nas propriedades de branqueamento são atribuíveis às diferenças na quantidade e natureza intrínseca do material constituinte da polpa. Essas diferenças são função da espécie de madeira usada, tipo de agente de cozimento usado e severidade da operação de cozimento.

Como já foi salientado, a pasta mecânica e outras de alto rendimento necessitam de um branqueamento diferente do utilizado para polpas químicas. O branqueamento de polpas de madeira apresenta maiores dificuldades que o branqueamento de trapos por ser necessário remover significantes quantidades de materiais não celulósicos (1 a 8%). As polpas completamente secas branqueiam-se mais rapidamente do que polpas pastosas. Presumivelmente ocorre migração do material colorido para a superfície das fibras durante a secagem; nesta posição ele fica mais acessível aos alvejantes (2). Outra explicação poderia ser que a secagem causa alguma mudança na alvura que é facilmente recuperada no branqueamento. As polpas sulfito branqueiam-se mais rapidamente que as polpas sulfato, provavelmente por estar a lignina residual parcialmente solubilizada por ação do licor de cozimento sulfito. Os finos produzem um efeito indesejável no branqueamento. A remoção de cerca de 4% de finos de polpa sulfito de abeto, segundo Keller e colaboradores, reduz o consumo de cloro nos dois estágios de branqueamento em 20%, e encurta o tempo necessário no segundo estágio de 20 a 50%.

Geralmente as polpas químicas de madeira são branqueadas com compostos de cloro ou peróxidos. As pastas mecânicas são geralmente branqueadas com peróxidos, as de fibra curta podem ser branqueadas com hipoclorito.

As polpas de trapos e papéis destinados são geralmente branqueadas com hipoclorito e não existem problemas particulares encontrados nestas polpas. A discussão seguinte é limitada para polpas de madeira.

Antigamente, o branqueamento de polpas de madeira era considerado como uma operação única, mas nos últimos anos o estágio de purificação e o multi-estágio de branqueamento tornaram-se prática comum. O branqueamento de estágio único com hipoclorito de cálcio é ainda praticado para trapos e para algumas polpas de madeira de moderada alvura, mas a maioria das polpas são atualmente branqueadas pelo processo de multi-estágio envolvendo cloração, branqueamento por hipoclorito de cálcio, dióxido de cloro e entre eles estágios de lavagens com álcalis e água. Os branqueamentos modernos de polpa de madeira envolvem o estágio de purificação no primeiro passo, no qual a grande parte do material colorido é solubilizado e após esta operação os produtos solúveis são retirados por lavagem. O material colorido restante é oxidado para forma incolor sendo a polpa lavada novamente.

A completa purificação da polpa de madeira não é necessária para a maioria dos tipos de papel. Na realidade é desejável para a fabricação do papel que a polpa contenha alguma hemicelulose. Em adição a esta hemicelulose, polpas para fabricação de papel branqueadas comercialmente contém em geral algum resíduo e uma pequena quantidade de lignina. As polpas usadas para a fabricação de derivados de celulose, como o rayon, devem ser fortemente purificadas. Os passos especiais necessários para a purificação da celulose no fabrico de seus derivados fogem ao campo desta pesquisa.

2.2 — Branqueabilidade da Polpa. Testes de Branqueabilidade.

Os objetivos dos testes de branqueabilidade são: (a) — indicar a amplitude levada pelo processo de cozimento (servir como guia e controle de cozimento) e (b) — medir quanto de licor de branqueamento será necessário para produzir o grau de alvura desejado. A cor escura da polpa é devida geralmen-

te à presença de resinas, materiais similares e seus produtos de decomposição, e da lignina que sofreu alterações em seus grupos fenólicos; a maior parte destes produtos são removidos pelas operações de cozimento e lavagens. Por isto, quanto menos drástico for o cozimento maior será a quantidade de alvejantes necessários no branqueamento para a obtenção da alvura desejada.

Deste ponto de vista, o branqueamento é observado essencialmente como uma ação de oxidação e conseqüentemente a quantidade de oxidantes consumidos pela polpa é a medida de branqueabilidade. Opiniões diferem sobre qual agente deveria ser usado para medir este efeito, embora seja lógica a prática atual de simulação, isto é, pelo uso de solução de hipoclorito ou cloro. Permanganato de potássio e dicromato de potássio também são usados pois apresentam vantagens tais como rapidez e conveniência; se seus resultados forem corretamente interpretados.

2.3 — Correlação entre o Número de Cloro de Roe e Teor de Lignina para Polpas Kraft e entre o Número de Permanganato e o Número de Cloro de Roe para Polpas Sulfito de Abeto.

Beazley e colaboradores modificaram a norma TAPPI Standard T202 m-45, para determinação do Número de Cloro de Roe, efetuando a reação em um aparelho com exclusão de luz. Deste modo obtiveram uma relação padrão entre a umidade contida na polpa e sua branqueabilidade com um bom grau de reprodutibilidade.

Chegaram a conclusão da existência de uma relação linear

entre o Número de Cloro de Roe e o Teor de Lignina contido nas polpas kraft (4). O Teor de lignina neste caso pode ser calculado, conhecendo-se o Número de Cloro de Roe pela equação: % Lignina = 0,811 x Número de Cloro de Roe.

O relacionamento linear é válido também entre o Número de Cloro de Roe e o Número de Permanganato para polpa sulfito de abeto (4), e a relação é dada pela equação: Número de Permanganato = 2,87 x Número de Cloro de Roe.

Estudos efetuados no "Pulp and Paper Research Institute of Canada" mostram que o relacionamento linear existente entre o consumo de halogênio pelos materiais constituintes da polpa e seu teor de lignina parece ser influenciado pela espécie de madeira usada e tipo de cozimento, por isto nenhum fator único de conversão do consumo de halogênio ao teor de lignina pode ser obtido que seja aplicável a todos os tipos de amostras de polpas (5).

3 — MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras necessárias ao cumprimento desta pesquisa foram recolhidas de cozimentos realizados no Centro Técnico em Celulose e Papel do IPT S/A. As espécies de madeira escolhidas foram: *Pinus eliottii*, *Eucalyptus paniculata* e bagaço de cana. Para o pinho e o eucalipto foram feitos cozimentos sulfato com sufidez 25% e para o bagaço de cana foi utilizado o cozimento somente com soda.

O cozimento foi efetuado em uma autoclave giratória de aço inoxidável (2 rpm), aquecida eletricamente com capacidade de 20 litros e com temperatura e pressão controladas.

As condições de cozimento estão apresentadas na Tabela I.

TABELA I

	Pinus eliottii o Eucalyptus paniculata	bagaço de cana
Alcali ativo	12 a 18%	10 a 16%
Sufidez	25%	—
Tempo de Cozimento	60 a 180 min.	20 min.
Temperatura máxima de cozimento	170 175°C	175°C

Depois do cozimento as pastas foram lavadas, desintegradas e o puradas num depurador plano (peneira com fendas de 0,2 mm). Os valores do Número de Permanganato e Número de Cloro foram determinados por meio das normas ABCP C 4/69^{*} (7) e Merkblatt IV /53 /71 (8) respectivamente.

A Tabela II mostra as diversas amostras ensaiadas.

4 — RESULTADOS

Os resultados obtidos nos experimentos estão relatados na Tabela III.

A figura 1 ilustra a variação do Número de Cloro com o Número de Permanganato.

5 — CONCLUSÃO

Observando-se o gráfico, nota-se que os pontos se distribuíram em torno de três faixas: a superior com pontos de bagaço de cana, a intermediária referente ao *Pinus eliottii* e a inferior ao *Eucalyptus paniculata*.

A curva que melhor se adapta aos pontos de cada faixa parece ser uma reta, o que concorda com o relacionamento linear para pastas sulfito de abeto (4). O traçado de cada uma destas retas foi por regressão linear.

A variação de declividade entre as curvas pode ser explicada pela diferença do teor de lignina contido nos três tipos de materiais estudados.

TABELA II — IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

COZIMENTO	AMOSTRA N.º	ESPÉCIE	ALCALI ATIVO (%)
844	2	eucalipto	14
846	1a*	eucalipto	12
846	1b*	eucalipto	12
846	2	eucalipto	14
846	4	eucalipto	18
847	única	eucalipto	16
850	2	pinho D	16
852	1	pinho T	16
856	1	pinho T	16
861	4	bagaço de cana	14
862	1	pinho D	16
862	2	pinho T	16
864	1	pinho D	16
864	2	pinho T	16
864	3	pinho U	16
865	2	bagaço de cana	12
865	3	bagaço de cana	14
865	4	bagaço de cana	16
866	única	bagaço de cana	10
871	única	bagaço de cana	12
872	única	bagaço de cana	12

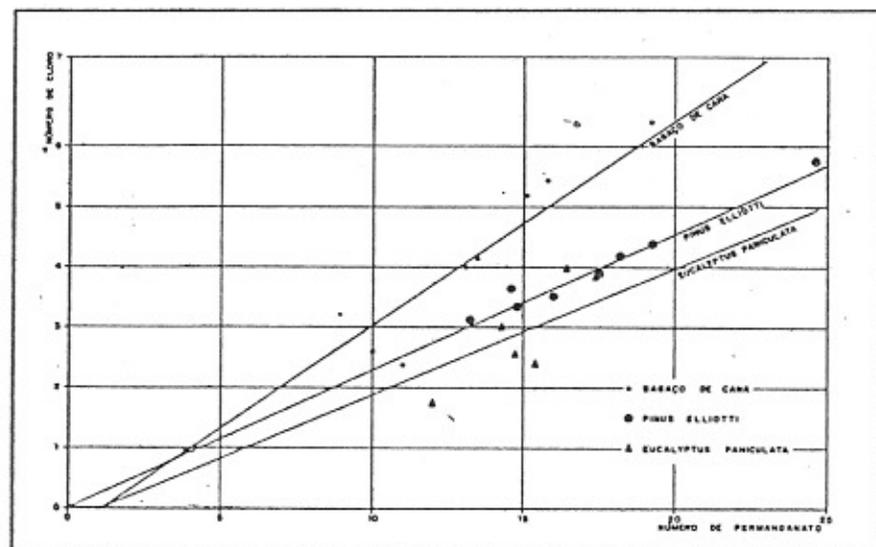
Observações:

- T — indica pasta proveniente de árvore que não sofreu operação de resinação.
 U — indica pasta proveniente de árvore que sofreu operação de resinação em uma face (1 DAP).
 D — indica pasta proveniente de árvore que sofreu operação de resinação em duas faces (2 DAP).
 * — são amostras provenientes de um mesmo cozimento mas analisadas em épocas diferentes. A amostra 1a é mais antiga que a 1b.

Devido a inexistência de amostras com baixos valores de Números de Permanganato e de Cloro e ao pequeno número de

pontos — 8 para o bagaço de cana, 7 para o *Pinus eliottii* e 6 para o *Eucalyptus paniculata* — não é conveniente expressar uma equação matemática de relacionamento entre o Número de Cloro em função do Número de Permanganato para cada espécie. Observa-se ainda que, nenhuma equação de conversão aplicável a todas as espécies pode ser obtida.

FIGURA 1



6 — BIBLIOGRAFIA

1. Joint Textbook Committee of Paper Industry-TAPPI, "Pulp and Paper Manufacture — The Pulping of Wood", vol. I, 2ª ed., Mc Graw-Hill Book Company, 1969.
2. Casey, J.P., "Chemistry and Chemical Technology", vol. I, 2ª ed., Inters-

TABELA III — RESULTADOS EXPERIMENTAIS

COZIMENTO	AMOSTRA N.º	NÚMERO DE PERMANGANATO	NÚMERO DE CLORO
844	2	14,35	2,99
846	1a	17,39	3,86
846	1b	16,42	3,98
846	2	15,34	2,38
846	4	11,98	1,74
847	única	14,74	2,56
850	2	19,33	4,41
852	1	18,18	4,20
856	1	15,98	3,51
861	4	15,80	5,43
862	1	24,68	5,75
862	2	17,51	3,88
864	1	14,83	3,35
864	2	14,63	3,66
864	3	13,28	3,16
865	2	13,49	4,16
865	3	9,99	2,60
865	4	11,01	2,38
866	única	19,23	6,40
871	única	13,06	4,09
872	única	15,06	5,20

- science Publishers, Inc., 1966.
- Grandt, J., "A Laboratory Handbook of Pulp and Papermanufacture", 2ª ed., Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1961.
 - Brauns, F.E., Brauns, D.A., "The Chemistry of Lignin", Academic Press, New York and London, 1960.
 - Tasman, J.E. e Berzins, V., TAPPI 40, n.º 9:691 (Setembro, 1957).
 - Siozawa, Y.Y., O Papel 34, 41 (Abril, 1973).
 - Norma do Método de Determinação do Número de Permanganato, A B C P C4/69*.
 - Norma do Método de Determinação do Número de Cloro, Merkblatt IV / 53 / 71.

