

# O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas

## *The fate of chlorine species during high-temperature chlorine dioxide bleaching*

Este artigo foi publicado originalmente no Suplemento Técnico Ciadicyp, anexo à edição da revista O Papel de maio de 2005.

*This article was originally published in the Technical Supplement Ciadicyp, attached to the May 2005 edition of O Papel magazine.*

**Autores/Authors\*:** Gustavo Ventorim<sup>1</sup>  
Jorge L. Colodette<sup>2</sup>  
Kátia M. M. Eiras<sup>3</sup>

**Palavras-chave:** Alta temperatura, AOX, branqueamento, clorato, cloreto, clorito, dióxido de cloro, formaldeído, OX

**Keywords:** AOX, bleaching, chlorate, chloride, chlorite, chlorine dioxide, formaldehyde, high temperature, OX

### RESUMO

Perdas de dióxido de cloro realmente ocorrem durante o branqueamento ECF em função de reações colaterais que produzem clorito, clorato e outras espécies inativas de cloro. O destino de espécies de cloro sob condições “normais” de branqueamento com dióxido de cloro é bastante bem conhecido, mas não sob o efeito de alta temperatura (>90°C). Este estudo avaliou o destino de espécies de cloro e desempenhos de branqueamento/deslignificação de estágios de dióxido de cloro “normais” e a altas temperaturas para celuloses kraft-O<sub>2</sub> de eucalipto. Os estágios de branqueamento normais D (30min/60°C) e D<sub>HT</sub> (120min/95°C) foram comparados sob condições similares, após uma suave extração alcalina da celulose (E). Com pH final 3, a celulose submetida ao tratamento DE apresentou alvura 2,5% mais alta segundo a ISO e número kappa 46% mais alto (1,9 unidade) em comparação com a celulose submetida ao tratamento D<sub>HT</sub>E. Os desempenhos de branqueamento DE e D<sub>HT</sub>E mais altos são obtidos com pH final 4 e 3, respectivamente. Para uma dose similar de ClO<sub>2</sub> (fator kappa 0,20 com pH final 3), o branqueamento D<sub>HT</sub>E produziu 46,3% e 9% menos AOX e OX no filtrado e na celulose, respectivamente, em relação ao DE.

### ABSTRACT

Losses of chlorine dioxide do occur during ECF bleaching by side reactions producing chlorite, chlorate, and other inactive chlorine species. The fate of chlorine species under “normal” chlorine dioxide bleaching conditions is quite well-known, but not under the effect of high temperature (>90°C). This study evaluated the fate of chlorine species and bleaching/delignification performances of “normal” and high-temperature chlorine dioxide stages for eucalyptus kraft-O<sub>2</sub> pulps. The normal D (30min/60°C) and D<sub>HT</sub> (120min/95°C) bleaching stages were compared under similar conditions, after a mild pulp alkali extraction (E). At end pH 3, the DE treated pulp showed a 2.5% ISO higher brightness and a 46% higher kappa number (1.9 units) as compared to D<sub>HT</sub>E treated pulp. Highest DE and D<sub>HT</sub>E bleaching performances are achieved at end pH 4 and 3, respectively. For a similar ClO<sub>2</sub> dose (kappa factor 0.20 at end pH 3), D<sub>HT</sub>E bleaching produced 46.3% and 9% less AOX and OX in the filtrate and pulp, respectively, in relation to the DE. The high-temperature chlorine

### \*Referências dos Autores / Authors' references:

- 1 Doutorando - Universidade Federal de Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG - Brasil - E-mail: ventorim@ufv.br  
*Candidate for doctorate - Federal University of Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG - Brazil - E-mail: ventorim@ufv.br*
- 2 Professor Titular - Universidade Federal de Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG - Brasil - E-mail: colodett@ufv.br  
*Full professor at Federal University of Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG - Brazil - E-mail: colodett@ufv.br*
- 3 Doutoranda - Universidade Federal de Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG - Brasil - E-mail: katia.eiras@buynet.com.br  
*Candidate for doctorate - Federal University of Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG - Brazil - E-mail: katia.eiras@buynet.com.br*

O tratamento com dióxido de cloro a alta temperatura gera menos orgânicos clorados e clorato e mais íons de cloreto. Com pH final 3, não se forma clorito nem no tratamento DE nem no  $D_{HT}$ E. Aumentando-se o pH do estágio D de 3 para 5, reduz-se a formação de orgânicos clorados (OX e AOX) e clorato, mas aumenta a formação de clorito. A extração alcalina (E) reduz o cloro organicamente ligado da celulose (OX) em cerca de 59% após o estágio D e em cerca de 44% após o  $D_{HT}$ . A formação de AOX em filtrados de estágios de extração é de aproximadamente 17% e 22% daquela dos filtrados dos estágios D e  $D_{HT}$ , respectivamente. A formação de cloreto no estágio de extração é de cerca de 17% da constatada no estágio D e de aproximadamente 10% daquela do estágio  $D_{HT}$ . A formação de clorato nos filtrados de extração foi de apenas 8% do formado nos estágios D e  $D_{HT}$ . A adição de 1% de formaldeído ao branqueamento com dióxido de cloro melhora tanto o desempenho do estágio DE como do  $D_{HT}$ E, mas mais no primeiro caso, particularmente com pH final 4.

## INTRODUÇÃO

O branqueamento ECF (livre de cloro elementar) de celuloses químicas é atualmente a tecnologia dominante no segmento de celulose comercial de alta alvura. Cerca de 75% da celulose química branqueada do mundo é produzida com essa tecnologia, com a expectativa de a proporção aumentar ainda mais, dada a tendência em relação à adesão ao processo ECF no Japão e no Brasil. A celulose ECF já responde por mais de 70% da produção brasileira.

Os processos ECF têm se demonstrado eficientes, principalmente para branquear celuloses de coníferas. O branqueamento ECF também é eficiente para celulose kraft de eucalipto deslignificada por oxigênio, mas ainda há espaço para aprimoramento. A diferença fundamental entre as fibras de madeiras de coníferas e de eucalipto reside na base para o número kappa. A base para o número kappa da celulose de madeira de coníferas consiste, principalmente, em lignina, enquanto no caso da celulose kraft- $O_2$  de eucalipto de fábricas modernas deve-se, em larga medida, aos ácidos hexenurônicos (COSTA, COLODETTE, 2002). As tecnologias de branqueamento com hidrólise de ácido quente ( $A_{HT}$ ) (VUORINEN *et al.*, 1996) e com dióxido de cloro quente ( $D_{HT}$ ) (LACHENAL, CHIRAT, 2000), especialmente adequadas para a remoção de ácidos hexenurônicos (HexA), têm contribuído significativamente para aprimorar o branqueamento ECF de fibras de eucalipto.

No entanto, o branqueamento ECF de celuloses kraft- $O_2$  de eucalipto ainda pode ser melhorado. Por exemplo, uma fração do dióxido de cloro usado no branqueamento é convertida em clorito e clorato. Esses dois subprodutos do dióxido de cloro são ineficientes para branquear a celulose. A adição de cloreto de sódio ao sistema pode

*dioxide treatment generates less chlorinated organics and chlorate and more chloride ions. No chlorite is formed at end pH 3 in both DE and  $D_{HT}$ E treatments. Increasing D stage pH from 3 to 5 reduces formation of chlorinated organics (OX and AOX) and chlorate, but increases formation of chlorite. Alkaline extraction (E) reduces pulp organically bound chlorine (OX) by about 59% and about 44% after D and  $D_{HT}$  stages, respectively. Formation of AOX in extraction stage filtrates is about 17% and 22% of that in D and  $D_{HT}$  stage filtrates, respectively. Chloride formation in the extraction stage is about 17% of that found out in D and about 10% of that of  $D_{HT}$  stage. Chlorate formation in the extraction filtrates was only 8% of that formed in D and  $D_{HT}$  stages. Adding 1% formaldehyde to chlorine dioxide bleaching improves both DE and  $D_{HT}$ E performances, but more so in the former case, particularly at end pH 4.*

## INTRODUCTION

*ECF (elemental chlorine free) bleaching of chemical pulps is at present the dominant technology in the segment of commercial high-brightness pulp. About 75% of the world's bleached chemical pulp is produced by this technology, a proportion expected to increase still more, given the tendency towards adherence to the ECF process in both Japan and Brazil. ECF pulp already accounts for over 70% of the Brazilian production.*

*The ECF processes have shown to be efficient, especially to bleach softwood pulps. ECF bleaching is also efficient for oxygen delignified eucalyptus kraft pulp, but there is still room for improvement. The fundamental difference between softwood and eucalyptus fibers lies in the kappa number base. The kappa number base of softwood pulp consists mainly of lignin, while for eucalyptus kraft- $O_2$  pulp produced by modern mills it is largely due to the hexenuronic acids (COSTA, COLODETTE, 2002). The bleaching technologies with hot acid hydrolysis ( $A_{HT}$ ) (VUORINEN *et al.*, 1996) and hot chlorine dioxide ( $D_{HT}$ ) (LACHENAL, CHIRAT, 2000), particularly suitable to remove hexenuronic acids (HexA), have contributed significantly to improve the ECF bleaching of eucalyptus fibers.*

*However, ECF bleaching of eucalyptus kraft- $O_2$  pulps can be still improved. For instance, a fraction of the chlorine dioxide used in the bleaching process is converted into chlorite and chlorate. These two chlorine dioxide subproducts are inefficient for pulp bleaching purposes. By adding sodium chloride to the system, chlorite formation can be suppressed (RAPSON,*

suprimir a formação de clorito (RAPSON, ANDERSON, 1978, citado por JIANG *et al.*, 2002), mas este método é sensível à origem da celulose e requer uma concentração de cloreto da ordem de 5.000 ppm (REEVE, WEISHAR, 1992, citado por JIANG *et al.*, 2002), o que pode ser tecnologicamente inaceitável. A reconversão de cloreto em dióxido de cloro mediante o uso de redutores no processo de branqueamento parece ser uma opção viável (JIANG *et al.*, 2002), mas a melhor alternativa é, habitualmente, operar com o pH ideal para uso de dióxido de cloro, a fim de minimizar a formação de clorito e clorato (REEVE, 1992, citado por JIANG *et al.*, 2002.).

A especiação de dióxido de cloro em clorito, clorato, cloreto e cloro organicamente ligado, etc. é objeto de pesquisa bastante ampla para deslignificação/branqueamento e alvejamento com dióxido de cloro “normal” (60-70°C) (CHANG *et al.*, 2001; NI, 1992; RAPSON, STRUMILA, 1979; STRUMILA, RAPSON, 1976). Contudo, essas informações ainda não estão disponíveis para deslignificação/branqueamento com dióxido de cloro quente (>90°C). Portanto, o presente trabalho teve por objetivo comparar o desempenho e a especiação do dióxido de cloro durante o branqueamento sob condições normais ( $D$ , 60°C/30 min) e de longa duração/alta temperatura ( $D_{HT}$ , 95°C/120 min). Também foi investigada a adição de formaldeído no branqueamento com dióxido de cloro, sob condições normais e a alta temperatura.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram usadas amostras de celulose kraft de eucalipto industrial, deslignificada por oxigênio (celulose kraft- $O_2$ ). As características das diferentes amostras de celulose kraft- $O_2$  são apresentadas nas notas de rodapé das respectivas tabelas de resultados. O estágio com dióxido de cloro ( $D$  ou  $D_{HT}$ ) foi realizado em presença ou ausência de formaldeído, com 300 g de amostras absolutamente secas, num misturador/reator modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.). Nesses estágios, o formaldeído e/ou o dióxido de cloro foram adicionados à celulose, juntamente com quantidades apropriadas de NaOH ou  $H_2SO_4$ , a fim de produzir o valor pH desejado no final do tratamento. As doses requeridas de ácido ou base foram determinadas em experimentos anteriores, mediante a aplicação da técnica de tentativa e erro. A extração alcalina convencional foi processada com amostras de 280 g de celulose no mesmo reator. Após cada estágio de branqueamento, processado em duplicata, as amostras foram lavadas com sobra de água destilada. As doses dos reagentes estão expressas em porcentagem, com base no peso da celulose absolutamente seca.

Os valores do número kappa, viscosidade, alvura e estabilidade da alvura da celulose foram medidos de acordo com procedimentos da Tappi. Cloreto, clorito e clorato foram

ANDERSON, 1978, cited by JIANG *et al.*, 2002), but this method is sensitive to pulp origin and requires a concentration of chloride of approximately 5,000 ppm (REEVE, WEISHAR, 1992, cited by JIANG *et al.*, 2002), which might be technologically unacceptable. The reconversion of chloride into chlorine dioxide by using reducers in the bleaching process seems to be a viable option (JIANG *et al.*, 2002), but the best alternative is usually to operate at the optimum pH for using chlorine dioxide, in order to minimize formation of chlorite and chlorate (REEVE, 1992, cited by JIANG *et al.*, 2002.).

Chlorine dioxide speciation into chlorite, chlorate, chloride, and organically bound chlorine, etc. is an object of rather wide research for delignification/bleaching and brightening with “normal” chlorine dioxide (60-70°C) (CHANG *et al.*, 2001; NI, 1992; RAPSON, STRUMILA, 1979; STRUMILA, RAPSON, 1976). However, these pieces of information are not yet available for delignification/bleaching with hot chlorine dioxide (>90°C). Therefore, the purpose of the present work was to compare chlorine dioxide performance and speciation during bleaching under normal conditions ( $D$ , 60°C/30 min) to those occurring under long-lasting/high-temperature conditions ( $D_{HT}$ , 95°C/120 min). The addition of formaldehyde to chlorine dioxide bleaching both under normal conditions and at high temperature was also investigated.

## MATERIALS AND METHODS

Samples of oxygen delignified industrial eucalyptus kraft pulp (kraft- $O_2$  pulp) were used. The characteristics of the different kraft- $O_2$  pulp samples are presented in the footnotes of the respective tables of results. The chlorine dioxide stage ( $D$  or  $D_{HT}$ ) was carried out in the presence or absence of formaldehyde, with 300 g of oven dry samples, in a Mark V (Quantum Technologies Inc.) model mixer/reactor. In those stages, formaldehyde and/or chlorine dioxide were added to the pulp along with appropriate amounts of NaOH or  $H_2SO_4$ , in order to produce the desired pH value at the end of the treatment. The required dosages of acid or base were determined at previous experiments, by applying the trial and error technique. The conventional alkaline extraction was processed with samples of 280 g of pulp in the same reactor. After each bleaching stage, processed in duplicate, the samples were washed with leftover distilled water. The dosages of reagents are expressed in percentage, based on the oven dry pulp weight.

The pulp kappa number, viscosity, brightness, and brightness stability values were measured in accordance with Tappi procedures. Chloride, chlorite and

analisados por cromatografia iônica (IC modelo LC-10AD VP – Shimadzu). Os valores de OX da celulose e de AOX do filtrado foram medidos num analisador de halogênio orgânico absorvível (ECS 1600 – Euroglas), de acordo com procedimentos SCAN. Os valores de Carbono Orgânico Total (TOC) do filtrado foram medidos diretamente num analisador Shimadzu modelo 5000A TOC. O rendimento global do branqueamento foi determinado indiretamente, mediante a análise de TOC nos filtrados de branqueamento e a conversão da perda de carbono em perda de rendimento através de equações de calibração.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Desempenho do branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas

O primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro (D) é usualmente realizado a temperaturas entre 50–70°C, por 30–60 min (REEVE, 1996). Mais recentemente, foi proposto um branqueamento com dióxido de cloro quente ( $D_{HT}$ ) a temperaturas de 85–95°C por 90–150 min (LACHENAL, CHIRAT, 2000; RAGNAR, TÖRNGREN, 2002; RAGNAR, DAHLHÖF, 2002; RAGNAR, 2003; RAGNAR, LINDSTRÖM, 2004; EIRAS, COLODETTE, 2003; RAGNAR, 2004). O efeito do tempo de reação sobre o desempenho e a especiação do dióxido de cloro durante o branqueamento de 60°C a 95°C e com pH 3 está representado nas Figuras de 1 a 5. Resultados médios para as condições fixas de 30min/60°C (D) e 120min/95°C ( $D_{HT}$ ) são apresentados na Tabela 1. Observe-se que análises de filtrado foram realizadas para cada estágio individual. Para as condições fixas com pH 3 (Tabela 1), o primeiro estágio com dióxido de cloro a alta temperatura ( $D_{HT}$ ) reduziu a alvura em 2,5% segundo a ISO e o número kappa em 46% (1,9 unidade), medidos após extração suave (E), em comparação com o estágio D convencional, indicando que o tratamento  $D_{HT}E$  é mais eficiente do que o DE para reduzir o número kappa da celulose e menos eficiente em termos de alvejamento da celulose, conforme demonstrado anteriormente (EIRAS, COLODETTE, 2003; RAGNAR, LINDSTRÖM, 2004). A maior redução do número kappa no tratamento  $D_{HT}E$  em comparação com o DE foi explicada pela maior remoção de HexA no primeiro caso, sob as condições de temperatura mais alta e tempo de reação mais longo (LACHENAL, CHIRAT, 2000). Essa tendência está clara na Figura 1, na qual se observa contínua redução do número kappa após 30 minutos de reação a 95°C. A alvura menor, obtida após o  $D_{HT}E$  (Figura 2) é explicada pelas reações de reversão de alvura, causadas pela manutenção da celulose a alta temperatura/longo tempo na ausência completa de dióxido de cloro (EIRAS, COLODETTE, 2003); o tratamento com ácido quente induz à formação de novos grupos fenólicos hidroxila da lignina,

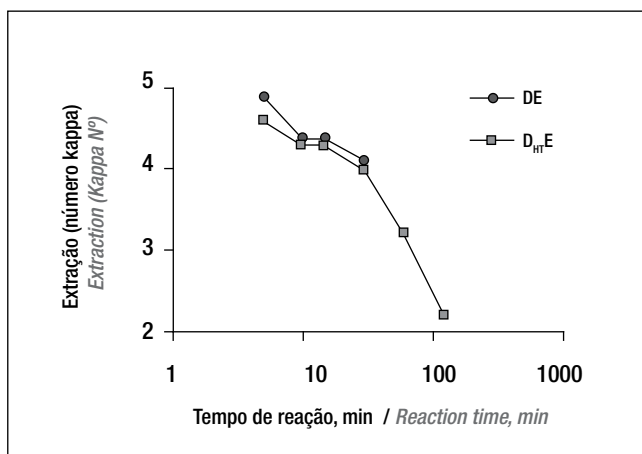
*chlorate were analyzed by ionic chromatography (IC model LC-10AD VP – Shimadzu). The pulp OX and filtrate AOX values were measured in an absorbable organic halogen analyzer (ECS 1600 – Euroglas) in accordance with SCAN procedures. The Total Organic Carbon (TOC) values of the filtrate were directly measured in a 5000A TOC model Shimadzu analyzer. The overall bleaching yield was indirectly determined by means of bleaching filtrate TOC analysis and carbon loss conversion into yield loss through calibration equations.*

## RESULTS AND DISCUSSION

### High-temperature chlorine dioxide bleaching performance

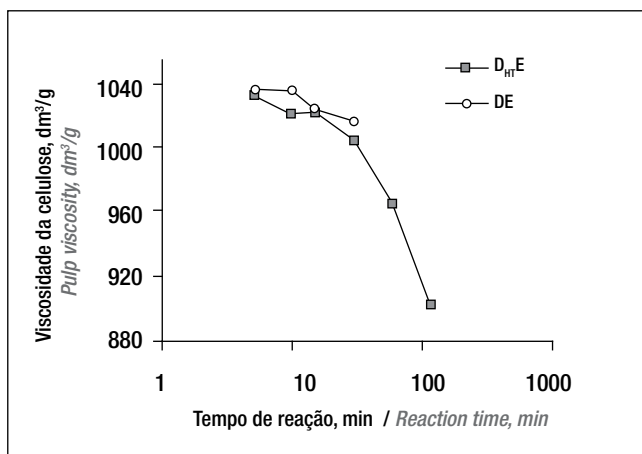
*The first chlorine dioxide bleaching stage (D) is usually performed at temperatures ranging from 50 to 70°C, for 30 to 60 min (REEVE, 1996). More recently, a hot chlorine dioxide bleaching stage ( $D_{HT}$ ), processed for 90 to 150 min at temperatures ranging from 85 to 95°C (LACHENAL, CHIRAT, 2000; RAGNAR, TÖRNGREN, 2002; RAGNAR, DAHLHÖF, 2002; RAGNAR, 2003; RAGNAR, LINDSTRÖM, 2004; EIRAS, COLODETTE, 2003; RAGNAR, 2004) was proposed. The effect of the reaction time on chlorine dioxide performance and speciation during bleaching at temperatures ranging from 60°C to 95°C and at pH 3 is represented in Figures 1 to 5. Average results for the fixed conditions of 30min/60°C (D) and 120min/95°C ( $D_{HT}$ ) are shown in Table 1. It should be observed that filtrate analyses have been conducted for each individual stage. For the fixed conditions at pH 3 (Table 1), the first high-temperature chlorine dioxide stage ( $D_{HT}$ ) reduced brightness by 2.5% according to ISO and the kappa number by 46% (1.9 units), measured after a mild extraction (E), as compared to the conventional D stage, indicating that  $D_{HT}E$  treatment is more efficient than DE to reduce the kappa number of the pulp, and less efficient in terms of pulp brightening, as previously demonstrated (EIRAS, COLODETTE, 2003; RAGNAR, LINDSTRÖM, 2004). The higher reduction in kappa number in  $D_{HT}E$  treatment, as compared to DE stage, was explained by the higher HexA removal in the former case, under higher temperature and longer reaction time conditions (LACHENAL, CHIRAT, 2000). This tendency is clearly shown in Figure 1, where continuous reduction in kappa number is observed after 30 minutes of reaction at 95°C. The lower brightness, achieved after  $D_{HT}E$  stage (Figure 2), is explained by the brightness reversion reactions, caused by keeping the pulp at high temperature/long time in the complete absence of chlorine dioxide (EIRAS, COLODETTE, 2003); the hot acid treatment induces formation of new phenolic*

que podem dar origem a novos cromóforos (UCHIDA *et al.*, 1999). Por outro lado, o tratamento  $D_{HT}E$  resultou em uma viscosidade da celulose 11,4% mais baixa após a extração em comparação com o DE; observe-se que a viscosidade continua a diminuir com o tempo, após 30 min de reação a 95°C (Figura 3). Perdas semelhantes de viscosidade foram relatadas para diferentes espécies de madeira por RAGNAR, em 2003. A celulose exposta a uma reação de longa duração/alta temperatura e pH ácido pode experimentar ligeira hidrólise de carboidratos. As significativas perdas de viscosidade indicadas – causadas mais provavelmente pelas ações do cloro e do ácido hipocloroso derivado do dióxido de cloro – são ampliadas a altas temperaturas.



**Figura 1.** Diagrama semilogarítmico de valores do número kappa da celulose após os branqueamentos DE e  $D_{HT}E$ , em relação ao tempo de reação (tratamento com  $ClO_2$ , com pH final 3 e fator kappa 0,20)

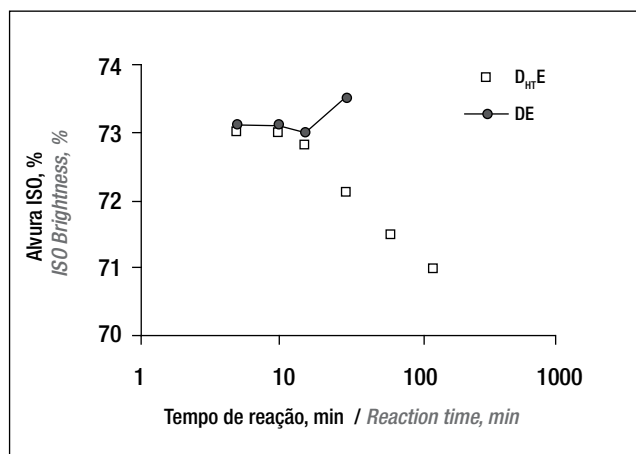
*Figure 1.* Semilogarithmic diagram of pulp kappa number values after DE and  $D_{HT}E$  bleaching stages, in relation to the reaction time ( $ClO_2$  treatment at end pH 3 and kappa factor 0.20)



**Figura 3.** Diagrama semilogarítmico de valores de viscosidade da celulose após os branqueamentos DE e  $D_{HT}E$  em relação ao tempo de reação (tratamento com  $ClO_2$ , com pH final 3 e fator kappa 0,20)

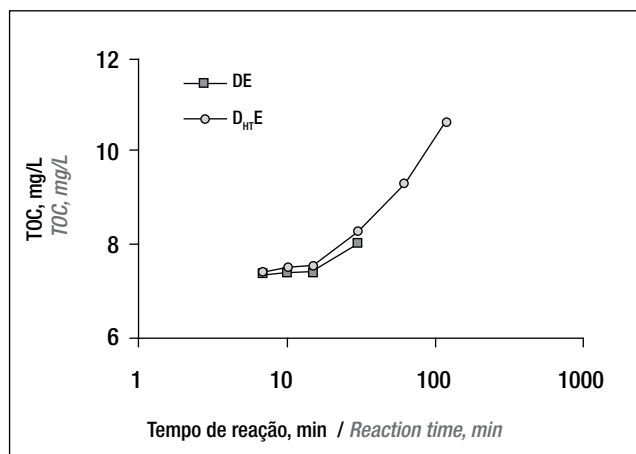
*Figure 3.* Semilogarithmic diagram of pulp viscosity values after DE and  $D_{HT}E$  bleaching stages, in relation to the reaction time ( $ClO_2$  treatment at end pH 3 and kappa factor 0.20)

hydroxyl groups of the lignin, which may give rise to new chromophors (UCHIDA *et al.*, 1999). On the other hand,  $D_{HT}E$  treatment resulted in 11.4% lower pulp viscosity after extraction, as compared to DE stage; it should be observed that viscosity continues to decrease as a function of time, after 30 minutes of reaction at 95°C (Figure 3). Similar viscosity losses were reported for different species of wood by RAGNAR in 2003. Pulp exposed to long-lasting/high-temperature reaction and acid pH may experience a slight carbohydrate hydrolysis. The significant viscosity losses indicated – more likely to be caused by the actions of chlorine and hypochlorous acid, a chlorine dioxide derivative – increase at high temperatures.



**Figura 2.** Diagrama semilogarítmico de valores de alvura da celulose após os branqueamentos DE e  $D_{HT}E$ , em relação ao tempo de reação (tratamento com  $ClO_2$ , com pH final 3 e fator kappa 0,20)

*Figure 2.* Semilogarithmic diagram of pulp brightness values after DE and  $D_{HT}E$  bleaching stages, in relation to the reaction time ( $ClO_2$  treatment at end pH 3 and kappa factor 0.20)



**Figura 4.** Diagrama semilogarítmico de valores de TOC do filtrado combinado dos estágios DE e  $D_{HT}E$ , em relação ao tempo de reação (tratamento com  $ClO_2$ , com pH final 3 e fator kappa 0,20)

*Figure 4.* Semilogarithmic diagram of TOC values of the combined filtrate of DE and  $D_{HT}E$  stages, in relation to the reaction time ( $ClO_2$  treatment at end pH 3 and kappa factor 0.20)

Uma perda maior de rendimento ocorreu durante todo o tratamento  $D_{HT}E$  na comparação com o DE (Tabela 1). Atribui-se tal tendência, já observada em outro estudo (EIRAS, COLODETTE, 2003), ao número kappa mais baixo da celulose tratada sob condições de duração mais longa/temperatura mais alta. A perda de rendimento está diretamente relacionada à quantidade de carbono orgânico presente em filtrados de branqueamento, que pode ser medida pela técnica de Carbono Orgânico Total (TOC). Cada ~4 kg C/t de TOC representam cerca de 1% de perda de rendimento (nossa experiência). Na Figura 4, os valores de TOC continuam a aumentar após 30 min de reação à temperatura de 95°C, indicando dissolução adicional ou matéria orgânica. Determinou-se que uma unidade de número kappa de celulose de madeira de coníferas equivale a aproximadamente 0,15% de lignina. Contudo, tal relação não é muito apropriada para estimar a perda de rendimento neste estudo, uma vez que o aumento dos valores de TOC durante todo o tratamento  $D_{HT}E$  deriva, em grande parte, de HexA hidrolisados sob condições de longa duração/alta temperatura. VUORINEN *et al.* (1996) informaram que uma unidade kappa equivale a aproximadamente 10 mmol/kg de celulose ou 0,16% de HexA. Portanto, é possível fazer boa aproximação em relação às perdas teóricas de rendimento devido à redução adicional do número kappa no tratamento  $D_{HT}E$ . Os números kappa das celuloses submetidas aos tratamentos DE e  $D_{HT}E$  eram de 4,1 e 2,2, respectivamente (Tabela 1), com a diferença de 1,9 unidade kappa equivalente a um rendimento 0,29% menor para a celulose submetida ao tratamento  $D_{HT}E$ , se a relação acima for válida. Na prática, a diferença de rendimento foi de 0,57% (Tabela 1). Assim, o estágio  $D_{HT}E$  removeu 0,28% mais material do que o teórico, a fim de baixar 1,9 unidade kappa. Essa perda pode ser compensada no final, uma vez que a celulose submetida ao tratamento  $D_{HT}E$  requererá menos produtos químicos a jusante do processo de branqueamento do que a celulose submetida ao tratamento DE. Todavia, uma quantificação precisa da perda de rendimento só é possível após o branqueamento completo da celulose, o que não foi o caso neste estudo.

### Especiação do dióxido de cloro em branqueamento a alta temperatura

A Figura 5 ilustra o efeito do tempo de reação sobre a especiação e o destino do dióxido de cloro. Pode-se ver que a quantidade de AOX presente no filtrado  $D_{HT}E$  é cerca de 50% inferior à encontrada no filtrado DE (Tabela 1). A redução nos valores de AOX, causada pelo aumento do tempo de reação/temperatura, deve-se aparentemente a dois fatores: (1) geração ligeiramente inferior de orgânicos clorados e (2) conversão de cloro organicamente ligado em cloreto. A geração ligeiramente inferior de orgânicos clorados, sob condições de tempo mais longo/temperatura

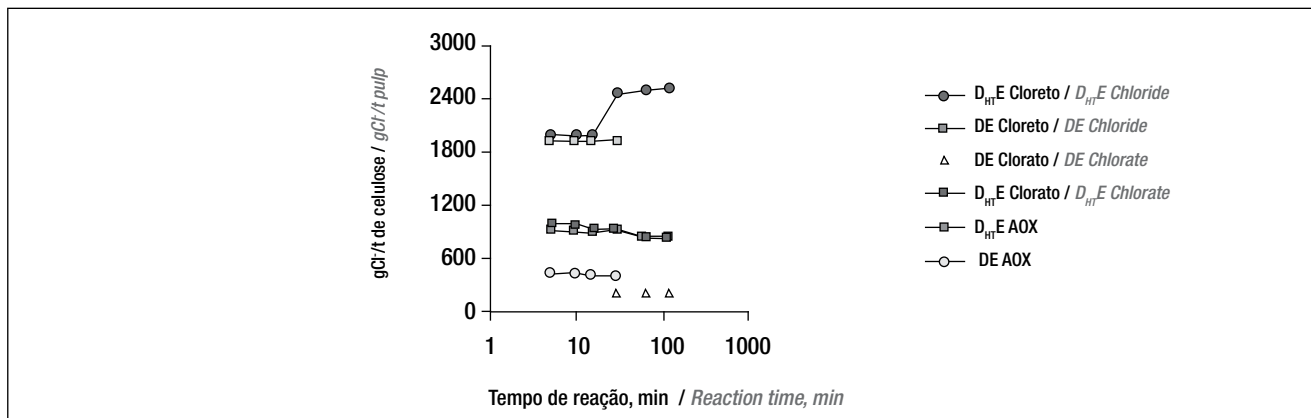
*A higher yield loss occurred throughout  $D_{HT}E$  treatment, as compared to DE stage (Table 1). Such a tendency, already observed in another study (EIRAS, COLODETTE, 2003), is ascribed to the lower kappa number of the pulp treated under longer time/higher temperature conditions. The yield loss is directly associated with the amount of organic carbon present in bleaching filtrates, which can be measured by the Total Organic Carbon (TOC) technique. Every ~4 kg C/t of TOC represents about 1% of yield loss (our experience). In Figure 4, TOC values go on increasing after 30 min of reaction at 95°C, indicating additional dissolution or organic matter. It was determined that a unit of kappa number of softwood pulp is equivalent to approximately 0.15% of lignin. However, such a relationship is not very appropriate to estimate the yield loss in the present study, since the increase in TOC values throughout  $D_{HT}E$  treatment is due to a great extent to HexA hydrolyzed under long time/high-temperature conditions. VUORINEN *et al.* (1996) informed that a kappa unit is equivalent to approximately 10 mmol/kg of pulp, or 0.16% of HexA. Therefore, it is possible to obtain a good approximation in regard to the theoretical yield losses due to the additional reduction in kappa number in  $D_{HT}E$  treatment. The kappa numbers of the pulps undergoing DE and  $D_{HT}E$  treatments were 4.1 and 2.2, respectively (Table 1), with the difference of 1.9 kappa units equivalent to a 0.29% lower yield for the pulp undergoing  $D_{HT}E$  treatment, if the above-mentioned relationship is valid. In practice, the yield difference amounted to 0.57% (Table 1). Thus,  $D_{HT}E$  stage removed 0.28% more material than the theoretical one, in order to lower 1.9 kappa units. Such a loss can be made up for at the end of the process, since the pulp submitted to  $D_{HT}E$  treatment will require less chemical products downstream the bleaching process than the pulp undergoing the DE treatment. Nevertheless, precise yield loss quantification is only possible after complete pulp bleaching, which was not the case in the present study.*

### Chlorine dioxide speciation in high-temperature bleaching

*Figure 5 illustrates the effect of the reaction time on chlorine dioxide speciation and fate. It can be seen that the amount of AOX present in the  $D_{HT}E$  filtrate is about 50% smaller than that found out in DE filtrate (Table 1). The reduction in AOX values, caused by the increase in reaction time/temperature, is apparently due to two factors: (1) slightly lower generation of chlorinated organics, and (2) conversion of organically bound chlorine into chloride. The slightly lower generation of chlorinated organics under longer time/higher temperature conditions,*

mais alta, é evidente na Figura 5 e se explica pela hidrólise ácida parcial de HexA, importante fonte de AOX (COSTA, COLODETTE, 2002; FREIRE *et al.*, 2004). A prova para a segunda hipótese, a mais significativa, é a redução dos níveis de AOX e o aumento simultâneo dos níveis de cloreto do filtrado, com o aumento do tempo de reação a 95°C (Figura 5). No final da reação, constatou-se nível de cloreto 22,5% mais alto em filtrados do tratamento D<sub>HT</sub>E (Tabela 1). Esse cloreto adicional provavelmente surgiu a

is evident in Figure 5 and is explained by the partial acid hydrolysis of HexA, an important source of AOX (COSTA, COLODETTE, 2002; FREIRE *et al.*, 2004). The proof of the second hypothesis, the more significant one, is the reduction in AOX levels and the simultaneous increase in the chloride levels of the filtrate, resulting from the increase in reaction time at 95°C (Figure 5). At the end of the reaction, a 22.5% higher chloride level was found out in D<sub>HT</sub>E filtrates (Table 1). This additional chloride prob-



**Figura 5.** Diagrama semilogarítmico de valores de espécies de cloro do filtrado combinado dos processos DE e D<sub>HT</sub>E, em relação ao tempo de reação (tratamento com ClO<sub>2</sub>, com pH final 3 e fator kappa 0,20) / **Figure 5.** Semilogarithmic diagram of values of species of chlorine of the combined filtrate of DE and D<sub>HT</sub>E processes, in relation to the reaction time (ClO<sub>2</sub> treatment at end pH 3 and kappa factor 0.20)

**Tabela 1.** Efeito de tempo/temperatura sobre o desempenho e o destino do dióxido de cloro no branqueamento de celulose kraft-O<sub>2</sub>\* / **Table 1.** Effect of time/temperature on chlorine dioxide performance and fate in kraft-O<sub>2</sub> pulp bleaching\*

Resultados / Results	Tratamento DE / DE Treatment		Tratamento D <sub>HT</sub> E / D <sub>HT</sub> E Treatment	
	D	E	D <sub>HT</sub>	E
ClO <sub>2</sub> aplicado (kg/t) / ClO <sub>2</sub> applied (kg/t)	7,6 (3,997 g Cl/t)	-	7,6 (3,997 g Cl/t)	-
Temperatura / Temperature	60	70	95	70
Tempo (min) / Time (min)	30	60	120	60
Número kappa / Kappa number	4,7	4,1	2,8	2,2
Alvura (% ISO) / Brightness (% ISO)	72,0	73,5	66,5	71,0
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg) / Viscosity (dm <sup>3</sup> /kg)	1.033	1.017	920	901
Perda de rendimento (%) / Yield loss (%)	1,20	0,88	1,70	0,95
OX da celulose (g de Cl/t) / Pulp OX (g of Cl/t)	281**	114	185**	104
TOC do filtrado (kg de C/t) / Filtrate TOC (kg of C/t)	4,8	3,5	6,8	3,8
AOX do filtrado (g de Cl/t) / Filtrate AOX (g of Cl/t)	350	60	180	40
Cloreto do filtrado (g de Cl/t) / Filtrate chloride (g of Cl/t)	1.665	288	2.295	225
Clorato do filtrado (g de Cl/t) / Filtrate chlorate (g of Cl/t)	842	65	780	61
Clorito do filtrado (g de Cl/t) / Filtrate chlorite (g of Cl/t)	não detectado not detected	não detectado not detected	não detectado not detected	não detectado not detected
Total de compostos de cloro (g de Cl/t) / Total chlorine compounds (g of Cl/t)	2.857	527	3.255	430

\*Celulose kraft-O<sub>2</sub>: número kappa 10, alvura 49,8% (método ISO), viscosidade 1.074 dm<sup>3</sup>/kg.

\*\*Não incluído no cálculo do total de compostos de cloro. D e D<sub>HT</sub>: 10% cst, pH final 3, fator kappa 0.20; E: 10% cst, pH 11,5–11,8, 12 kg/t de NaOH

\*Kraft-O<sub>2</sub> pulp: kappa number 10, brightness 49.8 % (ISO method), viscosity 1,074 dm<sup>3</sup>/kg.

\*\*Not included in the total chlorine compound calculation. D and D<sub>HT</sub>: 10% cst, end pH 3, kappa factor 0.20; E: 10% cst, pH 11.5–11.8, 12 kg/t of NaOH.

partir da degradação de compostos orgânicos clorados sob a condição de longa duração/alta temperatura. A conversão de dióxido de cloro em clorato não sofreu significativa influência do tempo de reação/temperatura e foi apenas 7% inferior no processo  $D_{HT}E$ , enquanto não foi detectado clorito em nenhum dos casos.

A quantidade de OX ligada à celulose após o estágio de extração sofreu ligeira influência da condição de longo tempo de reação/alta temperatura. O valor de OX da celulose após o tratamento  $D_{HT}E$  era apenas 9% inferior àquele após o tratamento DE (Tabela 1). Deve-se observar que o teor de OX da celulose era 34% menor após o tratamento  $D_{HT}$  do que após o D. Aparentemente, uma fração significativa do OX da celulose, gerado no estágio do dióxido de cloro, é destruída no estágio de extração alcalina. Demonstrou-se que o teor de OX da celulose está diretamente relacionado com o teor residual de lignina (COSTA, COLODETTE, 2002). Portanto, é razoável supor que o teor de lignina nas celulosas após DE e  $D_{HT}E$  não diferiu significativamente. A diferença entre os valores do número kappa da celulose nos dois casos deveu-se, provavelmente, a diferenças em seus teores de HexA.

É interessante observar na Tabela 1 que, do total de dióxido de cloro aplicado nos estágios D ou  $D_{HT}$  (7,6 kg/t de celulose), o que equivale a 3,997 g de Cl/t de celulose, 92% e 85% foram recuperados na celulose pós-extração e filtrados combinados para os tratamentos  $D_{HT}E$  e DE, respectivamente. Atualmente, não há explicação para o nível mais alto de recuperação no processo  $D_{HT}E$ . A fração não recuperada foi provavelmente perdida na forma de compostos voláteis, tais como cloro elementar, clorofórmio, etc. e, em parte, em função de erros de medição; não é improvável que a temperatura mais alta se formem compostos menos voláteis, dada a rápida reação do dióxido de cloro com lignina e HexA. A fração maior de dióxido de cloro foi convertida em cloreto, independentemente da temperatura. O clorato representou a segunda maior parte, e o cloro organicamente ligado, medido como AOX e OX, a fração menos significativa.

### Efeito da extração alcalina

Também se pode ver na Tabela 1 que, independentemente do tempo e da temperatura do estágio do  $ClO_2$ , a etapa da extração alcalina reduz o número kappa (~0,6 unidade) e aumenta a alvura da celulose (1,5%-4,5%, segundo o método ISO). O ganho de alvura devido à extração é extremamente significativo após o estágio  $D_{HT}$  (4,5%, ISO). A extração reduz ligeiramente a viscosidade da celulose (20  $dm^3/kg$ ) e resulta numa perda de rendimento de aproximadamente 0,9%. A extração alcalina reduz o cloro organicamente ligado da celulose em cerca de 60% após o estágio D e em aproximadamente 45% após o estágio  $D_{HT}$ . A formação de AOX em filtrados do estágio de extração gira em torno de 17% e 22% da verificada nos filtrados dos estágios D ou  $D_{HT}$ ,

ably appeared from the degradation of chlorinated organic compounds under the long time/high temperature conditions. The conversion of chlorine dioxide into chlorate did not endure any significant influence of the reaction time/temperature and was only 7% lower in the  $D_{HT}E$  process, while no chlorite was detected in either case.

The amount of pulp bound OX after the extraction stage suffered a slight influence of the long reaction time/high temperature condition. The pulp OX value after  $D_{HT}E$  treatment was only 9% lower than that after DE treatment (Table 1). It should be observed that the OX content of the pulp after  $D_{HT}$  treatment was 34% lower than after D stage. Apparently, a significant fraction of the pulp OX generated in the chlorine dioxide stage is destroyed in the alkaline extraction stage. It was demonstrated that the OX content of the pulp is directly associated with the residual lignin content (COSTA, COLODETTE, 2002). Therefore, it is reasonable to suppose that the lignin content in the pulps after DE and  $D_{HT}E$  did not differ significantly. The difference between pulp kappa number values in both cases was probably due to differences in the respective HexA contents.

It is interesting to observe in Table 1 that from the total chlorine dioxide applied in D or  $D_{HT}$  stages (7.6 kg/t of pulp, which is equivalent to 3,997 g of Cl/t of pulp), 92% and 85% were recovered in the post-extraction pulp and combined filtrates for  $D_{HT}E$  and DE treatments, respectively. At present, there is no explanation for the higher level of recovery in the  $D_{HT}E$  process. The nonrecovered fraction was probably lost in the form of volatile compounds, such as elemental chlorine, chloroform, etc., and partly as a function of measuring errors; it is not improbable that at a higher temperature less volatile compounds are formed, given the quick chlorine dioxide reaction to lignin and HexA. The largest fraction of chlorine dioxide was converted into chloride, regardless of temperature. Chlorate represented the second largest part, and the organically bound chlorine, measured as AOX and OX, the less significant fraction.

### Effect of the alkaline extraction

It can be also seen in Table 1 that regardless of time and temperature of the  $ClO_2$  stage, the alkaline extraction stage reduces the kappa number (~0.6 unit) and increases the brightness of the pulp (1.5%-4.5%, according to ISO method). The gain in brightness resulting from the extraction is extremely significant after  $D_{HT}$  stage (4.5%, ISO). The extraction slightly reduces the pulp viscosity (20  $dm^3/kg$ ), resulting in a yield loss of approximately 0.9%. The alkaline extraction reduces the organically bound chlorine of the pulp by about 60% after D and by about 45% after  $D_{HT}$  stage. The formation of AOX in extraction stage filtrates ranges from 17% to 22% of that found out in the filtrates of D or  $D_{HT}$  stages, respectively. The formation

respectivamente. A formação de cloreto é de cerca de 17% da constatada no estágio D e de cerca de 10% da do estágio  $D_{HT}$ . Esses resultados sugerem que reciclar filtrado do estágio de extração é menos difícil após o estágio  $D_{HT}$  do que após o D. A formação de cloratos nos filtrados da extração foi de apenas 8% da verificada nos estágios D e  $D_{HT}$ .

### Efeito do pH

O aumento do pH final dos estágios D ou  $D_{HT}$  de 3 para 5 reduz significativamente o efeito do dióxido de cloro sobre o número kappa (Tabela 2). O impacto negativo é mais pronunciado no estágio  $D_{HT}$  por causa da taxa mais baixa da hidrólise dos HexA com pH 5. Todavia, a operação do primeiro estágio de dióxido de cloro com pH 5 resulta em alvuras e viscosidades mais elevadas da celulose. A operação com pH 5 reduz ligeiramente a formação de OX da celulose, mas reduz AOX significativamente (~36%), tanto para o tratamento DE como para o  $D_{HT}E$ . Além disso, a operação com o valor pH mais alto reduz a formação de clorato (22% para DE e 17% para  $D_{HT}E$ ), mas aumenta a formação de cloretos (13% para DE e 8% para  $D_{HT}E$ ) e promove a geração de clorito. A formação de clorito (220 g/t para DE e 210 g/t para  $D_{HT}E$ ) tem impacto negativo sobre o número kappa, uma vez que o dióxido de cloro nessa forma não é eficaz para remover lignina ou HexA, apesar do efeito alvejador da celulose, que se vê pela alvura mais alta da celulose com pH final 5.

O efeito do pH também está indicado na Tabela 3 para uma amostra de celulose kraft- $O_2$  de eucalipto diferente. A eficiência do estágio D (30 min/60°C), medida pelo número

of chloride corresponds to about 17% of that found out in D stage and to about 10% of that of  $D_{HT}$  stage. These results suggest that recycling extraction stage filtrate is less difficult after  $D_{HT}$  than after D stage. The formation of chlorates in the extraction filtrates corresponded only to 8% of that found out in D and  $D_{HT}$  stages.

### Effect of pH

The increase in end pH of D or  $D_{HT}$  stages from 3 to 5 reduces significantly the effect of chlorine dioxide on kappa number (Table 2). The negative impact is more pronounced in  $D_{HT}$  stage because of the lower HexA hydrolysis rate at pH 5. However, the operation of the first chlorine dioxide stage at pH 5 results in higher pulp brightness and viscosity values. The operation at pH 5 slightly reduces formation of pulp OX, but reduces AOX significantly (~36%), for both DE and  $D_{HT}E$  treatments. Furthermore, the operation at the higher pH value reduces formation of chlorate (22% for DE and 17% for  $D_{HT}E$ ), but increases formation of chlorides (13% for DE and 8% for  $D_{HT}E$ ) and furthers generation of chlorite. The formation of chlorite (220 g/t for DE and 210 g/t for  $D_{HT}E$ ) has a negative impact on kappa number, since chlorine dioxide in this form is not effective to remove lignin or HexA, in spite of the pulp brightening effect, which can be observed in the higher pulp brightness at end pH 5.

The effect of pH is also shown in Table 3 for a sample of a different eucalyptus kraft- $O_2$  pulp. The efficiency of D stage (30 min/60°C), measured by the kappa number of the

**Tabela 2. Efeito do pH dos estágios D and  $D_{HT}$  sobre o desempenho e o destino do dióxido de cloro no branqueamento de celulose kraft- $O_2$  de eucalipto\*** / **Table 2. Effect of pH of D and  $D_{HT}$  stages on chlorine dioxide performance and fate in eucalyptus kraft- $O_2$  pulp bleaching\***

Resultados / Results	Tratamento DE / DE Treatment		Tratamento $D_{HT}E$ / $D_{HT}E$ Treatment	
pH final dos estágios D ou $D_{HT}$ / End pH of D or $D_{HT}$ stages	3,0	5,0	3,0	5,0
Número kappa / Kappa number	4,1	5,7	2,2	4,6
Alvura (% ISO) / Brightness (% ISO)	73,5	75,7	71,0	72,1
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg) / Viscosity (dm <sup>3</sup> /kg)	1.017	1.044	901	958
OX da celulose (g de Cl/t) / Pulp OX (g of Cl/t)	114	110	104	99
AOX do filtrado (g de Cl/t) / Filtrate AOX (g of Cl/t)	410	264	220	139
Cloreto do filtrado (g de Cl/t) / Filtrate chloride (g of Cl/t)	1.953	2.203	2.520	2.719
Clorato do filtrado (g of Cl/t) / Filtrate chlorate (g of Cl/t)	907	706	841	694
Clorito do filtrado (g of Cl/t) / Filtrate chlorite (g of Cl/t)	não detectado not detected	220	não detectado not detected	210
Total de compostos de cloro (g de Cl/t) Total chlorine compounds (g of Cl/t)	3.384	3.503	3.685	3.861

\*Celulose Kraft- $O_2$ ; número kappa 10, alvura 49,8% segundo o padrão ISO, viscosidade 1.074 dm<sup>3</sup>/kg; D: 10% cst, 60°C, 30 min, fator kappa 0.20;  $D_{HT}$ : 10% cst, 95°C, 120 min, fator kappa 0.20; E: 10% cst, pH final 11.5–11.8, 12 kg/t de NaOH

\*Kraft- $O_2$  pulp: kappa number 10, brightness 49.8% according to ISO standard, viscosity 1,074 dm<sup>3</sup>/kg; D: 10% cst, 60°C, 30 min, kappa factor 0.20;  $D_{HT}$ : 10% cst, 95°C, 120 min, kappa factor 0.20; E: 10% cst, end pH 11.5–11.8, 12 kg/t of NaOH

**Tabela 3.** Resultados dos branqueamentos DE e D<sub>HT</sub>E de uma celulose kraft-O<sub>2</sub> de eucalipto\* com pH final variável, na presença e ausência de 1% de formaldeído (sobre o peso seco da celulose) no tratamento com ClO<sub>2</sub>

*Table 3.* Results of DE and D<sub>HT</sub>E bleaching stages of a eucalyptus kraft-O<sub>2</sub> pulp\* with variable end pH, in the presence and absence of 1% formaldehyde (on the pulp dry weight) in the ClO<sub>2</sub> treatment

Resultados / Results	Após DE / After DE						Após D <sub>HT</sub> E / After D <sub>HT</sub> E					
	Sem formaldeído Without formaldehyde			1% de formaldeído 1% formaldehyde			Sem formaldeído Without formaldehyde			1% de formaldeído 1% formaldehyde		
pH final do estágio D End pH of D stage	3,0	4,0	5,0	3,0	4,0	5,0	3,0	4,0	5,0	3,0	4,0	5,0
Número kappa Kappa number	4,8	4,6	6,0	4,3	3,4	5,0	3,7	4,0	4,6	3,1	3,3	4,5
Alvura (% ISO) Brightness (% ISO)	72,1	72,6	75,4	70,2	70,3	74,0	69,1	70,2	72,1	69,0	69,7	71,7
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg) Viscosity (dm <sup>3</sup> /kg)	1.171	1.142	1.090	1.161	1.148	1.081	1.073	1.107	1.117	1.080	1.100	1.122
OX da celulose (g de Cl <sup>+</sup> /t) Pulp OX (g of Cl <sup>+</sup> /t)	175	154	135	166	147	122	123	122	121	118	114	112

\*Celulose kraft-O<sub>2</sub>; número kappa 11,2, alvura 48,6% segundo o padrão ISO, viscosidade 1.194 dm<sup>3</sup>/kg; D: 10% cst; 60°C; 30 min; 9,4 kg/t de ClO<sub>2</sub>; 2 kg/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3); 6 kg/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 4); 10 kg/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 5); D<sub>HT</sub>: 10% cst, 95°C, 120 min; 9,4 kg/t de ClO<sub>2</sub>; 2 kg/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3); 6 kg/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 4); 10 kg/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 5); E: 10% cst; 70°C; 60 min; 10kg/t de NaOH; pH final 11,2–11,5 / \*Kraft-O<sub>2</sub> pulp: kappa number 11.2, brightness 48.6% according to ISO standard, viscosity 1,194 dm<sup>3</sup>/kg; D: 10% cst; 60°C; 30 min; 9,4 kg/t of ClO<sub>2</sub>; 2 kg/t of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3); 6 kg/t of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 4); 10 kg/t of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 5); D<sub>HT</sub>: 10% cst, 95°C, 120 min; 9,4 kg/t of ClO<sub>2</sub>; 2 kg/t of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3); 6 kg/t of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 4); 10 kg/t of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 5); E: 10% cst; 70°C; 60 min; 10kg/t of NaOH; end pH 11.2–11.5

kappa da celulose após a extração, é a máxima com pH final 4, em presença ou ausência de formaldeído. O efeito positivo do aumento do pH de 3 para 4 explica-se pela minimização da conversão do dióxido de cloro em clorato e, conseqüentemente, pela perda desse reagente. Contudo, o aumento de pH 4 para 5 reduz a eficiência desse estágio em função do favorecimento da formação de clorito, que não é eficaz para reduzir o número kappa da celulose. Um pH final ideal para o branqueamento de celulose de madeira de fibra curta, de cerca de 4 foi relatado por CHANDRANUPAP e NGUYEN (2000).

A eficiência do estágio D<sub>HT</sub>, medida pelo número kappa após o estágio D<sub>HT</sub>E, é a máxima com pH final 3 por causa da maior eficiência da remoção de HexA sob as condições de baixo pH e alta temperatura/longa duração. Isso indica que o efeito da especiação do dióxido é superado pelo efeito da hidrólise ácida dos HexA. Portanto, o processamento do estágio D<sub>HT</sub> deveria ser considerado em duas etapas: (1) sem dióxido de cloro, com pH 3, para remover os HexA e (2) com dióxido, com pH 4, para aproveitar ao máximo a forma ativa deste reagente. Esse conceito é facilmente aplicado mediante a utilização da tecnologia A<sub>HT</sub>/D, proposta e patenteada por HENRICSON (1997). No entanto, na prática industrial para celulose kraft-O<sub>2</sub> de eucalipto, as tecnologias D<sub>HT</sub> e A<sub>HT</sub>/D tendem a produzir resultados semelhantes, mesmo quando se levam em conta os aspectos de controle do pH. Essa falta de diferença pode ser explicada supondo-se que a lignina se torna menos reativa em relação a dióxido de cloro quando é tratada por um estágio de ácido quente (A<sub>HT</sub>), tal como na tecnologia A<sub>HT</sub>/D, o que ofusca os benefícios potenciais obtidos pelo processamento dos estágios de ácido quente (A<sub>HT</sub>) e de dióxido de cloro separadamente e com diferentes valores

pulp after extraction, is the maximum one at end pH 4, in the presence or absence of formaldehyde. The positive effect of increasing pH from 3 to 4 is explained by the minimization of the conversion of chlorine dioxide into chlorate and consequently by the loss of this reagent. However, increasing pH from 4 to 5 reduces the efficiency of this stage as a function of favouring formation of chlorite, which is not effective to reduce the kappa number of the pulp. An optimum end pH for hardwood pulp bleaching, of about 4 was reported by CHANDRANUPAP and NGUYEN (2000).

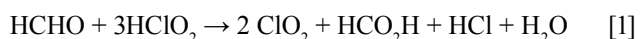
The efficiency of D<sub>HT</sub> stage, measured by the kappa number after D<sub>HT</sub>E stage, is the maximum one at end pH 3 due to the higher efficiency in terms of HexA removal under low pH and high temperature/long-lasting process conditions. This indicates that the effect of dioxide speciation is exceeded by the effect of the acid HexA hydrolysis. Therefore, the D<sub>HT</sub> stage processing should be considered in two steps: (1) without chlorine dioxide, at pH 3, to remove the HexA, and (2) with dioxide, at pH 4, to take maximum advantage of the active form of this reagent. This concept is easily applied by using the A<sub>HT</sub>/D technology, proposed and patented by HENRICSON (1997). Nevertheless, in the industrial practice for eucalyptus kraft-O<sub>2</sub> pulp, D<sub>HT</sub> and A<sub>HT</sub>/D technologies tend to yield similar results, even when pH control aspects are taken into account. This lack of difference can be explained by supposing that lignin becomes less reactive to chlorine dioxide when treated by a hot acid stage (A<sub>HT</sub>), as in A<sub>HT</sub>/D technology, which overshadows the potential benefits achieved by processing the hot acid (A<sub>HT</sub>) and chlorine dioxide stages separately and at different pH values. A recent study (RAGNAR,

de pH. Um estudo recente (RAGNAR, LINDSTRÖM, 2004) mostrou que a tecnologia  $D_{HT}$  pode ser realmente mais eficiente do que a tecnologia  $A_{HT}/D$ , assunto muito polêmico.

### Impacto de formaldeído sobre o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas

Sugeriu-se que a utilização de formaldeído como aditivo no estágio do dióxido de cloro pode reconverter alguns subprodutos formados em reações colaterais em dióxido de cloro, aumentando, dessa maneira, a eficiência do reagente (JIANG *et al.*, 2002). A Tabela 3 apresenta resultados de pré-branqueamento de celulose mediante a utilização dos tratamentos DE e  $D_{HT}E$ , sendo o estágio D realizado com valores finais de pH 3, 4 e 5, com e sem adição de 1% de formaldeído baseado em peso seco da celulose.

A adição de 1% de formaldeído no estágio de dióxido de cloro processado com pH final de 3 a 5 reduz o número kappa após os estágios DE e  $D_{HT}E$  (Tabela 3). Contudo, o benefício obtido da adição de formaldeído é muito significativo com pH 4 no processo DE. A razão pela qual o formaldeído é menos efetivo quando se realiza o estágio de dióxido com longa duração/alta temperatura ( $D_{HT}$ ) não está clara. O efeito positivo do formaldeído tem sido atribuído (JIANG *et al.*, 2002) à sua capacidade de regenerar dióxido de cloro a partir de clorito, de acordo com a reação [1]. Provavelmente menos clorito se forma no tratamento  $D_{HT}$  do que no D, uma vez que o dióxido de cloro é consumido bastante rapidamente no primeiro caso. Observe-se que os produtos da reação [1] são naturalmente ácidos e reduzirão o pH da reação se uma quantidade suficiente de NaOH não for previamente adicionada ao sistema. Neste estudo, os resultados foram comparados com valores finais de pH iguais, de maneira a evitar tal problema potencial.



Deve-se observar que as alvuras após os estágios DE e  $D_{HT}E$  são ligeiramente superiores nos tratamentos sem formaldeído, mas esse aditivo não exerce influência sobre a viscosidade da celulose. O uso de formaldeído no estágio do dióxido parece reduzir ligeiramente a formação de OX da celulose, independentemente do pH e das condições de tempo/temperatura da reação.

### CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo permitem tirar as seguintes conclusões principais:

- com pH 3, uma celulose kraft- $O_2$  de eucalipto submetida ao tratamento DE apresentou alvura 2,5% mais alta segundo o padrão ISO e número kappa 46% mais alto (1,9 unidade) em comparação com a celulose submetida ao tratamento  $D_{HT}E$ ;

LINDSTRÖM, 2004) showed that  $D_{HT}$  technology can be actually more efficient than the  $A_{HT}/D$  one, which is a very polemical matter.

### Impact of formaldehyde on high-temperature chlorine dioxide bleaching

It was suggested that using formaldehyde as additive in the chlorine dioxide stage can reconvert some subproducts formed in side reactions into chlorine dioxide, thus increasing the reagent efficiency (JIANG *et al.*, 2002). Table 3 shows pulp prebleaching results yielded by using DE and  $D_{HT}E$  treatments, D stage being carried out at end pH values 3, 4, and 5, with and without adding 1% formaldehyde, based on dry weight of the pulp.

Adding 1% formaldehyde in the chlorine dioxide stage processed at end pH ranging from 3 to 5 reduces the kappa number after DE and  $D_{HT}E$  stages (Table 3). However, the benefit obtained from adding formaldehyde is very significant at pH 4 in the DE process. The reason for which formaldehyde is less effective when carrying out the high-temperature long-lasting chlorine dioxide stage ( $D_{HT}$ ) is not clear. The positive effect of formaldehyde has been attributed (JIANG *et al.*, 2002) to its capacity to regenerate chlorine dioxide from chlorite, according to the reaction [1]. Less chlorite is likely to form in the  $D_{HT}$  treatment than in the D one, since chlorine dioxide is rather quickly consumed in the former case. It should be observed that the reaction products [1] are naturally acid and will reduce the reaction pH, if a sufficient amount of NaOH is not previously added to the system. In the present study, the results were compared to equal pH end values, so as to obviate such potential problem.



It should be observed that the brightness values after DE and  $D_{HT}E$  stages are slightly higher in the treatments without formaldehyde, but this additive does not exert any influence on pulp viscosity. Using formaldehyde in the dioxide stage seems to slightly reduce formation of pulp OX, regardless of pH and reaction time/temperature conditions.

### CONCLUSIONS

The results of this study allow us to draw the following main conclusions:

- at pH 3, a eucalyptus kraft- $O_2$  pulp having undergone the DE treatment showed 2.5% higher brightness according to ISO standard, and a 46% higher kappa number (1.9 units), as compared to pulp submitted to  $D_{HT}E$  treatment;

- a reação do estágio D “normal” é mais efetiva com pH 4, ao passo que a reação do estágio  $D_{HT}$  é mais efetiva com pH 3;
- com pH 3, o estágio  $D_{HT}$  (120 min/95°C) produz cerca de 40% a 50% menos AOX do que o estágio D (30 min/60°C), com carga de  $ClO_2$  constante (fator kappa de 0,20);
- a condição de tempo de reação mais longo/temperatura mais alta no estágio D não somente gera menos orgânicos clorados, mas também decompõe esses compostos, dando origem a cloretos;
- a adição de 10 kg/t de formaldeído a um estágio de dióxido de cloro convencional (30 min/60°C), com pH 4, resulta numa alvura 1,9% menor segundo ISO e num número kappa 26% menor (1,2 unidade) após a extração. Quando a adição é feita a um estágio de dióxido quente (120 min/95°C), o benefício é menos significativo, da ordem de um número kappa 17% mais baixo (0,7 unidade kappa) após a extração. ▲

- *the reaction of “normal” D stage is more effective at pH 4, whereas the reaction of  $D_{HT}$  stage is more effective at pH 3;*
- *at pH 3,  $D_{HT}$  stage (120 min/95°C) produces about 40% to 50% less AOX than D stage (30 min/60°C), with constant charge of  $ClO_2$  (kappa factor 0.20);*
- *the longer reaction time/higher temperature condition in D stage not only generates less chlorinated organics, but also decomposes these compounds, giving birth to chlorides;*
- *adding 10 kg/t of formaldehyde to a conventional chlorine dioxide stage (30 min/60°C) at pH 4 results in a 1.9% lower ISO brightness, as well as a 26% lower kappa number (1.2 units) after extraction. When adding it to a hot dioxide stage (120 min/95°C), the benefit is less significant, corresponding approximately to a 17% lower kappa number (0.7 kappa unit) after extraction. ▲*

### REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. CHANDRANUPAP, P.; NGUYEN, K. (2000), Effect of pH on Kinetics and Bleaching Efficiency of Chlorine Dioxide Delignification. *Appita J.* 53 (2), 108.
2. CHANG, H-M; SVENSEN, D.R.; JAMEEL, H.; KADLA, J.F. (2001), Recent Advances in Chemistry of Chlorine Dioxide. In: 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components Proceedings. Oral Sessions. Belo Horizonte, Brazil. UFV Press, Viçosa, pp.151-158.
3. COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L. (2002), The Effect of Kraft Pulp Composition on its Bleach Ability. In: International Pulp Bleaching Conference Proceedings. Oral Sessions. Portland, OR. Tappi Press, Atlanta, pp. 195-213.
4. EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J.L. (2003), Eucalypt Kraft Pulp Bleaching with Chlorine Dioxide at High Temperature, *JPPS* 29(2), 64.
5. FREIRE, C.S.R.; SILVESTRE, A.J.D.; NETO, C.P.; CAVALEIRO, J.A.S. (2004), Glucuronoxylan-derived Chlorinated Compounds in Filtrates from Chlorine Dioxide Bleaching: A Comparative Study between Eucalypt (*E. globulus*) and Birch (*Betula* spp.) Kraft Pulps. *Appita J.* 57(1), 40.
6. HENRICSON, K. (1997), AHL Stage – A New Bleaching Stage for Kappa Reduction and Metal Profile Control. In: International Emerging Technologies Conference and Exhibition. Orlando, FL, Miller Freeman Press, San Francisco.
7. JIANG, Z.; LIEROP, B.; BERRY, R. (2002), Improving Chlorine Dioxide Bleaching with Aldehydes. In: 2002 International Pulp Bleaching Conference Proceedings. Oral Sessions. Portland, OR. Tappi Press, Atlanta, pp. 225-235.
8. LACHENAL, D.; CHIRAT, C. (2000), High Temperature Chlorine Dioxide Bleaching of Hardwood Kraft Pulp. *Tappi J.* 83 (8), 96.
9. NI, Y. (1992), A Fundamental Study of Chlorine Dioxide Bleaching of Kraft Pulps, Ph.D. Dissertation, McGill Univ., Montreal.
10. RAGNAR, M.; TÖRNGREN, A. (2002), Ways to Reduce the Amount of Organically Bound Chlorine in the Bleached Pulp and the AOX Discharges from ECF Bleaching. *Nordic Pulp and Paper Res. J.* 17(3), 234.
11. RAGNAR, M.; DAHLLÖF, H. (2002), ECF Bleaching of Eucalypt Kraft Pulp – Bleaching Chemical Needs and Yellowing Characteristics of Different Sequences. *Nordic Pulp and Paper Res. J.* 17(3), 228.
12. RAGNAR, M. (2003), A Comparative Study of Hot versus Conventional Chlorine Dioxide Bleaching for Different Wood Species. *Appita J.* 56(6), 471.
13. RAGNAR, M.; LINDSTROM, M.E. (2004), A Comparison of Emerging Technologies: Hot Chlorine Dioxide Bleaching versus Hot Acid Treatment. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber* 86(1), 39.
14. RAGNAR, M. (2004), On the Theoretical Basis for the Low Bleaching Chemical Requirement of Hot Chlorine Dioxide Bleaching of Hardwood Kraft Pulp. *Nordic Pulp and Paper Res. J.* 19(1), 78.
15. RAPSON, W.H.; STRUMILA, G.B. (1979), In *The Bleaching of Pulp*, Edited R.P. Singh, third edition, Tappi Press, Atlanta, pp. 113-157.
16. REEVE, D.W. (1996), Section IV: The Technology of Chemical Pulp Bleaching. Chapter 8: Chlorine Dioxide in Bleaching Stages. In *Pulp Bleaching – Principles and Practice* Edited C.W. Dence and D.W. Reeve. Tappi Press, Atlanta, pp. 381-393.
17. STRUMILA, G.B.; RASPO, W.H. (1976), Chlorine Dioxide Oxidation of Lignin Model Phenols. In: *Canadian Wood Chem. Symposium*. CPPA Press, Montreal. pp. 214-219.
18. UCHIDA, Y.; MIURA, T.; IWASAKI, M. (1999), Acid Treatment under Pressurized Oxygen Gas. In: *Tappi Pulping Conference Proceedings*. Orlando, FL. Tappi Press, Atlanta, pp. 317-322.
19. VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMANN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. (1996), Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups and its Application in ECF and TCF Bleaching of Kraft Pulps. In: *International Pulp Bleaching Conference Proceedings*. Oral Sessions. Washington, DC. Tappi Press, Atlanta, pp. 43-51.