

Branqueamento livre de cloro de polpa kraft de bagaço pelo método Milox

Chlorine-free bleaching of bagasse kraft pulp by Mylox method

Autores/Authors*: Essam S. Abd El-Sayed

Palavras-chave: Ácido fórmico, ácido peroxifórmico, branqueamento, peróxido de hidrogênio, polpa kraft de bagaço, propriedades físicas e ópticas.

RESUMO

Polpas kraft convencionais requerem produtos químicos clorados para serem branqueadas até alvura total. A reatividade da lignina residual de polpas kraft em relação a branqueamento com peróxido alcalino aumentou significativamente mediante o tratamento prévio com ácido peroxifórmico (PFA), isolado ou em combinação com outras seqüências de branqueamento não-cloradas. Foram desenvolvidas três diferentes seqüências de branqueamento Milox para polpa kraft de bagaço não-branqueada. As seqüências se baseiam em pré-branqueamento com ácido peroxifórmico (PFA), que torna a lignina residual da polpa mais suscetível a ataque por parte de outros produtos químicos de branqueamento não-clorados. O branqueamento seqüencial com ácido peroxifórmico, seguido de peróxido alcalino isolado, em um ou dois estágios, ou separadamente, por tratamento ácido, produziu polpa branqueada com 81,9%-83,9% ISO de alvura e boas propriedades físicas. A introdução de um estágio de deslignificação com permanganato na seqüência aumentou a alvura da polpa de bagaço para 87,5% ISO. Também reduziu o consumo de peróxido de hidrogênio para polpa de bagaço totalmente branqueada em mais 23,9%. Além disso, foi investigado o efeito da remoção de íons de metais de transição (Fe, Cu e Mn) da polpa por diferentes métodos, assim como o efeito desta remoção sobre o processo de branqueamento. A resistência e as propriedades ópticas da polpa de bagaço branqueada

Keywords: Bagasse kraft pulp, bleaching, formic acid, hydrogen peroxide, peroxyformic acid, physical and optical properties.

ABSTRACT

Conventional kraft pulps need chlorine chemicals to be bleached to full brightness. The reactivity of the residual lignin of kraft pulps towards alkaline peroxide bleaching was significantly increased by pretreatment with peroxyformic acid (PFA) alone or in combination with other non-chlorine bleaching sequences. Three different Milox bleaching sequences have been developed for unbleached bagasse kraft pulp. The sequences are based on prebleaching with peroxyformic acid (PFA), which renders the residual lignin of pulp more susceptible to attack by other non-chlorine bleaching chemicals. Sequential bleaching with peroxyformic acid followed by alkaline peroxide alone in one or two stages or separately by acid treatment produced bleached pulp with 81,9-83,9% ISO brightness and good properties. Introducing permanganate delignification stage in the sequence increased the brightness of bagasse pulp to 87.5% ISO brightness. It also further reduced the consumption of hydrogen peroxide by 23.9% of fully bleached bagasse pulp. Moreover, the effect of removal of transition metals ions (Fe, Cu, and Mn) from the pulp by different methods and effect of this removal on the bleaching process was investigated. The strength and optical properties of resulted bagasse bleached

*Referências dos Autores: / Authors' references:

1 - Cellulose and Paper Department, National Research Center (NRC), El-Behoss, St., Dokki, Cairo, Egypt. 12622

Fax: (+20) 202-3370961 - E-mail: es_elsayed@hotmail.com

1 - Cellulose and Paper Department, National Research Center (NRC), El-Behoss, St., Dokki, Cairo, Egypt. 12622

Fax: (+20) 202-3370961 - E-mail: es_elsayed@hotmail.com

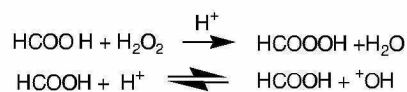
resultante foram testadas e comparadas com as obtidas pelo método de branqueamento convencional, com a seqüência CEH. Os resultados mostraram que a resistência e as propriedades ópticas da polpa de bagaço branqueada pelo método Milox são semelhantes às obtidas pelo método de branqueamento convencional (seqüência CEH).

INTRODUÇÃO

No Egito e em outros países, o bagaço de cana-de-açúcar e a palha de arroz são considerados como as principais matérias-primas fibrosas para a produção de celulose e papel. O bagaço continuará a desempenhar um papel central no futuro, como matéria-prima potencial para a indústria papelreira [1]. Até agora, a polpa kraft de bagaço, produzida na Edfo Company, no Egito, era branqueada pelo método convencional de três estágios (CEH), que utiliza cloro em duas de suas etapas. Os compostos orgânicos clorados que são produzidos e descartados com o efluente da planta são muito prejudiciais ao meio ambiente. Assim, e de acordo com a recente restrição ambiental, não se recomenda a utilização do método de branqueamento convencional de três estágios. A redução na formação de cloro e dioxina organicamente ligados corresponde, hoje em dia, à maior parte dos tópicos investigados. Portanto, a necessidade de um novo método de branqueamento de polpa de celulose (sem a utilização de produtos químicos base de cloro) é vital. O uso de produtos químicos livres de cloro está sendo amplamente investigado como meio de reduzir a carga de poluição proveniente da planta de branqueamento. O peróxido de hidrogênio, seja em meio ácido [2, 3], seja em meio alcalino [4-6], pode substituir, em parte, o cloro ou o dióxido de cloro no branqueamento de polpas químicas. Além disso, polpas semibranqueadas têm sido obtidas sem produtos químicos clorados, como, por exemplo, mediante a introdução de uma lavagem ácida antes do estágio de branqueamento com oxigênio e peróxido [7] ou mediante o tratamento da polpa com um agente quelante entre a deslignificação por oxigênio e o branqueamento com peróxido, como no método lignox, que já foi aceito numa fábrica sueca [8]. Contudo, para atingir uma alvura elevada, polpas químicas ainda requerem produtos químicos clorados.

Por outro lado, a seqüência de branqueamento de polpas kraft livre de cloro Milox se baseia em ácido peroxifórmico (PFA) [9, 10]. O ácido peroxifórmico torna a lignina residual de polpas kraft muito suscetível a outros produtos químicos de branqueamento com base em oxigênio, em função da introdução de grupos carbonila, carboxila e grupos fenólicos hidroxila adicionais na lignina.

Durante o processo de branqueamento por peroxiácido, o mecanismo de reação do ácido peroxifórmico com materiais lignocelulósicos se baseia na seguinte reação [11]:



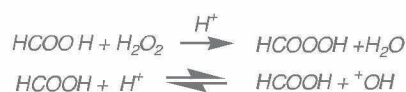
pulp are tested and compared with that obtained from CEH sequence conventional bleaching method. The results showed that the strength and optical properties of resulted bagasse bleached pulp by Milox method are similar to those obtained from conventional bleaching method (CEH sequence).

INTRODUCTION

In Egypt and other countries, sugarcane bagasse and rice straw are considered the main fibers raw materials in production of pulp and paper. The bagasse will continue to play key role in the future as potential raw material for paper industry [1]. Up till now, bagasse kraft pulp produced at Edfo Company in Egypt was bleached by conventional three-stage method (CEH), which use chlorine in two of its steps. The chlorinated organic compounds which are produced and come out with the plant effluent are very harmful to the environment. So, and according to recent environmental limitation, the use of conventional three stage bleaching method is not recommended. The reduction in the formation of organically bonded chlorine and dioxine is for most topics today. Therefore, the need for a new method for bleaching cellulose pulp (without using chlorine-based chemicals) is vital. The use of chlorine-free chemicals is being widely investigated as a mean of reducing the pollution load from the bleach plant. Hydrogen peroxide in either acidic medium [2, 3] or alkaline medium [4-6] can replace some of the chlorine or chlorine dioxide in the bleaching of chemical pulps. Moreover, semi-bleached pulps have been obtained without chlorine chemicals, for example, by introducing an acid washing before the oxygen and peroxide bleaching stages [7], or by treating the pulp with a chelating agent between oxygen delignification and peroxide bleaching as in the lignox method, which has already been accepted at one Swedish mill [8]. However, to reach a high brightness, chemical pulps still need chlorine chemicals.

On the other hand, the chlorine-free Milox bleaching sequence of kraft pulps is based on peroxyformic acid (PFA) [9, 10]. Peroxyformic acid renders the residual lignin of kraft pulps very susceptible to other oxygen-based bleaching chemicals by introducing carbonyl, carboxyl and additional phenolic hydroxyl groups into lignin.

During the bleaching process by peroxyacid, the mechanism reaction of peroxyformic acid with the lignocellulosic materials is based on the following reaction [11]:



A ação de deslignificação do ácido peroxifórmico tem sido atribuída à reação seletiva do íon eletrofílico de hidroxônio, reativo em relação às estruturas olefinicas e aromáticas presentes na lignina. Esta reação causa a degradação da lignina de alta massa molecular e aumenta o número de grupos fenólicos hidroxila, tornando a lignina mais solúvel em ácidos carboxílicos e água [11].

O presente trabalho visa branquear a polpa kraft de bagaço convencional até uma alvura elevada, resguardando as boas propriedades de resistência, mediante a seqüência de branqueamento livre de cloro Milox, isto é, mediante o pré-branqueamento da polpa com ácido peroxifórmico seguido de um branqueamento final, seja com peróxido alcalino em um ou dois estágios, seja separadamente, por meio de tratamento ácido. Também foi investigado o efeito da ampliação do processo de branqueamento pela adição de um estágio de deslignificação por permanganato. Um outro objetivo foi o de estudar o efeito da remoção de íons de metais de transição (Fe, Cu e Mn) por diferentes métodos no comportamento do processo de branqueamento. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles do método de branqueamento convencional (CEH).

MATERIAIS E MÉTODOS

Polpa

A polpa kraft de bagaço não-branqueada foi fornecida pela fábrica Edfo. A polpa apresentava número kappa de 16,9, α -celulose de 70,5%, teor de lignina de 4,5%, teor de cinza de 0,73%, extrações de metanol benzeno de 2,65% e alvura de 37,7% ISO. Todos os produtos químicos usados eram de qualidade técnica ou da classe de reagentes analíticos, para fins de análise.

Branqueamento da polpa

A seqüência de branqueamento Milox livre de cloro, para polpa kraft de bagaço, consiste na remoção de íons metálicos, no pré-branqueamento com ácido peroxifórmico isolado e num branqueamento final com peróxido alcalino em um ou dois estágios, separados por tratamento ácido ou com permanganato.

Remoção de metais

A polpa kraft de bagaço não-branqueada foi tratada em soluções de diferentes reagentes (80% de ácido acético, ou 80% de ácido fórmico, ou 0,1% de HCl) a 70°C por 60 min, ou com 1% de ATED [ácido tetracético de etilenadiamina] por 60 min, a 90°C, para determinar a melhor delas para a remoção dos íons metálicos antes do processo de branqueamento. Antes do pré-branqueamento a polpa foi lavada com ácido fórmico e água.

The delignifying action of peroxyformic acid has been attributed to the selective reaction of electrophilic hydroxonium ion reactive towards the olefinic and aromatic structure presents in lignin. This reaction causes degradation of the high molecular mass lignin and increases the number of phenolic hydroxyl groups and rendering the lignin more soluble in carboxylic acids and water [11].

The present work aims to bleach the conventional bagasse kraft pulp to high brightness with good strength properties by the non-chlorine Milox bleaching sequence, i.e., by prebleaching the pulp with peroxyformic acid followed by final bleaching either with alkaline peroxide in one or two stages or separated by acid treatment. Also, effect of extending bleaching process by adding permanganate delignification stage was investigated. Another aim was to study the effect of removal the transition metal ions (Fe, Cu, and Mn) by different methods on the behavior of the bleaching method. The results obtained were compared with those obtained from conventional bleaching method (CEH).

MATERIALS AND METHODS

Pulp

Unbleached bagasse kraft pulp was supplied from Edfo-mill. The pulp had a kappa number of 16.9, α -cellulose of 70.5%, lignin content of 4.5%, ash of 0.73%, methanol benzene extractions of 2.65%, and brightness of 37.7% ISO. All chemicals used are technical grade or A.R. grade for analysis.

Pulp bleaching

The chlorine-free Milox bleaching sequence for kraft bagasse pulp consists of the removal of metal ions, prebleaching with peroxyformic acid alone and final bleaching with alkaline peroxide in one to two stages separated by acid or permanganate treatment.

Removal of metals

Unbleached bagasse kraft pulp was treated in solutions of different reagents (80% acetic acid or 80% formic acid or 0.1% HCl) at 70°C for 60 min, or with 1% EDTA for 60 min at 90°C to determine the best one in removing the metal ions before bleaching process. Prior to prebleaching, the pulp was washed with formic acid and water.

Pré-branqueamento com ácido peroxifórmico (PFA)

Neste estudo, foi selecionada a polpa submetida ao tratamento prévio mais adequado (com base em viscosidade e seu teor de íons metálicos), resultante do que foi tratado anteriormente. Essa polpa foi tratada numa mistura de concentração diferente de solução de ácido fórmico (20%, 40%, 60% e 80% sobre polpa abs. seca) e peróxido de hidrogênio (1%, 2% e 3% sobre polpa abs. seca), num recipiente de vidro imerso em banho de água, a temperatura variável (60°C - 80°C). A relação entre o licor adicionado e a polpa era tipicamente de 8:1. O tempo de tratamento foi de 3h (envolveu tempo de aquecimento até temperatura máxima); alguns tratamentos - como os realizados com 80% de ácido fórmico, 2% de H₂O₂ sobre polpa abs. seca e com a mesma proporção de licor - foram realizados em temperatura ambiente por 2 dias, assim como por períodos de tempo diferentes (1-3h), para fins de comparação. Como estabilizador, foi usado ácido cítrico (1% sobre polpa). Todas as amostras de polpa foram lavadas com ácido fórmico e água após o tratamento prévio.

Branqueamento com peróxido de hidrogênio alcalino (P)

O estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio alcalino foi realizado - para polpa tratada com 80% de HCOOH e 2% de H₂O₂, a 80°C, por 3 h - em sacos de polietileno, a 80°C e pH de 10,5-11, com 10% de consistência, ATED (0,5% sobre polpa), NaOH (1,5% sobre polpa), MgSO₄ × 7H₂O (0,1% sobre polpa) e Na₂SiO₃ (0,5% sobre polpa) como estabilizador. A dose de peróxido de hidrogênio foi de 6%, dividida em uma ou duas etapas, como 3% e 3%, ou 4% e 2%, no 1º e 2º estágios, respectivamente, com lavagem ácida intermediária (A) e estágio de tratamento prévio por quelação (Q), dependendo do número kappa. Em alguns casos, foi intercalado um estágio intermediário de deslignificação com permanganato (K). Em alguns experimentos, as polpas foram tratadas com 50% de ácido fórmico entre as duas etapas de branqueamento com peróxido, como estágio separado e nas mesmas condições de branqueamento, para fins de comparação.

Lavagem ácida (A)

O estágio de lavagem ácida foi realizado a 70°C, com carga de ácido sulfúrico de 1,5% e polpa com 5% de consistência, por 30 min. Esse estágio foi realizado entre dois estágios com peróxido, para aumentar a eficiência do processo de branqueamento.

Quelação (Q)

O estágio de quelação foi realizado em temperatura ambiente, com consistência de 5%, por 30 min. A polpa foi acidificada para pH 5 mediante a adição de ácido sulfúrico antes de se carregar 0,5% de ATED. Esse estágio foi realizado antes do estágio de branqueamento com peróxido

Prebleaching with peroxyformic acid (PFA)

The most suitable pretreatment pulp (on the basis of viscosity and its metal ions content), which result from the previous treated have been chosen in this study. This pulp was treated in a mixture of different concentration of formic acid solution (20%, 40%, 60%, and 80% on o.d. pulp) and hydrogen peroxide (1%, 2%, and 3% on o.d. pulp) in a glass vessel immersed in a water bath at varying temperature (60°C - 80°C). The ratio of added liquor to pulp was typically 8:1. The treating time was 3h (involved heating up time to maximum temperature); some treatments (such as treated with 80% formic acid, 2% H₂O₂ on o.d. pulp and at the same liquor ratio) were carried out at room temperature for 2 days and, also, for different times (1-3h), for comparison. Citric acid (1% on pulp) was used as stabilizer. All pulp samples were washed with formic acid and water after pretreatment.

Alkaline hydrogen peroxide bleaching (P)

Alkaline peroxide bleaching stage was done - for pulp treated with 80% HCOOH, 2% H₂O₂ at 80°C for 3h - in polyethylene bags at 80°C and pH 10.5 -11 at 10% consistency, EDTA (0.5% on pulp), NaOH (1.5% on pulp), MgSO₄ × 7H₂O (0.1% on pulp), and Na₂SiO₃ (0.5% on pulp) as stabilizer. The dose of hydrogen peroxide was 6% divided in one or two steps as 3% and 3% or 4% and 2% in 1st and 2nd stages respectively, with intermediate acid washing (A), and chelation (Q) pretreatment stage, depending on the kappa number. In some cases, intermediate permanganate delignification stage (K) was used. In some experiments pulps were treated by 50% formic acid between both peroxide bleaching steps as separated stage, and at the same bleaching conditions for comparison.

Acid washing (A)

The acid washing stage was performed at 70°C, sulfuric acid charge 1.5% and 5% pulp consistency for 30 min. This stage was carried out between two-peroxide stages to increase the efficiency of bleaching process.

Chelation (Q)

The chelation stage was carried out at room temperature and 5% consistency for 30 min. The pulp was acidified to pH 5 by the addition of sulfuric acid before 0.5% EDTA was charged. This stage was carried out before alkaline peroxide bleaching stage to

alcalino, para completar a remoção de íons metálicos e aumentar a alvura. A polpa foi meticulosamente lavada após o estágio (Q).

Estágio com permanganato (K)

Em alguns experimentos, intercalamos um estágio de permanganato entre dois estágios de peróxido, a fim de aumentar a deslignificação e a eficiência do processo de branqueamento. O estágio de permanganato foi realizado com 2% de concentração de permanganato (KMnO_4) sobre polpa, à temperatura ambiente, por 15 min, ácido sulfúrico para ajustar o pH em 2-3, e uma consistência de 5%. Após o último estágio (P), a pasta de polpa resultante foi meticulosamente lavada com água de torneira e transformada em folhas de laboratório, para análise ulterior.

Refinação e desagregação

Oito gramas de polpa branqueada foram embebidos em água por 24 horas e, em seguida, refinados num moinho Jokro-Mill. O processo de refinação foi realizado com consistência da polpa de 6% e rotação do moinho de 150 rpm, por diferentes intervalos de tempo. Ao final da refinação a massa foi diluída com água para 2 L e desagregada por dois minutos, a 3500 rpm. Em seguida, foi determinado o grau Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) (grau de refinação da polpa).

Formação das folhas de papel

As folhas de papel foram preparadas de acordo com norma S.C.A., com utilização de formador de folhas modelo S.C.A. (AB Lorentzen&Wettre). Nesse aparelho foi formada uma folha de 165 mm de diâmetro (214 cm^2 de área superficial). O peso da polpa absolutamente seca, usada para cada folha, era de cerca de 1,43 g. Após a formação, a folha foi prensada durante 4 minutos (com 5 kg/cm^2) mediante utilização de prensa hidráulica. A secagem das folhas de ensaio foi feita com o auxílio de um tambor cilíndrico rotativo, a 120°C ; em seguida, as folhas foram colocadas para condicionamento com umidade relativa de 65% e temperatura que variou de 18 a 20°C .

Testes físicos de folhas de papel feitas à mão

Após o condicionamento, os papéis em forma de folhas manuais foram pesados e, em seguida, divididos em peças adequadas para os testes físicos. De acordo com os métodos-padrão, foram medidas a resistência ao estouro, a resistência à tração e a alvura das folhas.

Análise da polpa

Neste estudo, a análise das amostras de polpa foi realizada de acordo com as seguintes técnicas:

1. O número kappa foi determinado de acordo com norma SCAN - C1:77 [12].

complete the removing of metal ions and increase the brightness. The pulp was washed thoroughly after the (Q) stage.

Permanganate stage (K)

In some experiments, we used permanganate stage between two-peroxide stages to increase delignification and the efficiency of bleaching process. The permanganate stage was carried out at 2% concentration of permanganate (KMnO_4) on pulp, at room temperature, for 15 min, and sulfuric acid to adjust pH at 2-3, and 5% consistency. After the last (P) stage, the resulted pulp slurry was washed thoroughly with tap water and was made into hand sheets for further analysis.

Beating and disintegration

Eight grams of bleached pulps were soaked in water for 24 hours, and then beaten in a Jokro-Mill beater. The beating process was done at 6% pulp consistency and the speed of the beater was 150 rpm for different time intervals. At the end of the beating, the stock was diluted with water to 2 L and disintegrated for two minutes at 3500 rpm. Then the degree of the Schopper Riegler (pulp freeness) was determined.

Paper sheet formation

The paper sheets were prepared according to the S.C.A. Standards using the model S.C.A. sheet former (AB Lorentzen&Wettre). In this apparatus a sheet of 165 mm diameter (214 cm^2 surface area) was formed. The weight of o.d. pulp used for every sheet was about 1.43 g. After sheet formation, the sheet was pressed for 4 minutes (at 5 Kg/cm^2) using a hydraulic press. Drying of the test sheets was made with the help of a rotating cylinder drum at 120°C ; the sheets were then placed for conditioning at 65% relative humidity and temperature ranging from 18 - 20°C .

Physical tests of paper handmade sheets

After conditioning, the handmade sheets of paper were weighted, and then they were divided into suitable pieces for the physical tests. In accordance with the standard methods, the bursting strength, tensile strength and the brightness of the sheets were measured.

Pulp analysis

The analysis of pulp samples in this study was carried out according to the following techniques:

1. Kappa number was determined according to SCAN-C1:77 standard [12].

2. A alvura conforme ISO (%) foi determinada mediante a utilização do testador Carl Zeiss Elrepho.
3. O grau de polimerização (DP) foi determinado de acordo com G. Jayme [13].
4. As propriedades de resistência foram determinadas de acordo com norma Tappi T403 om-95 [14].
5. A concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada iodometricamente.
6. A determinação dos íons metálicos foi obtida mediante a utilização de um espectrofotômetro de absorção atômica, controlado por PC, de chama/sem chama, modelo 220 Spectra A Varion, com as seguintes especificações:
 - Monocromador automatizado, de 250mm.
 - Monocromador Czerry-Tuner, com controle por PC.
 - Reticula halográfica, com 1200 linhas/mm, comprimento de onda de 240 nm.
 - Extensão da faixa de comprimentos de ondas: 185-900 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A acessibilidade da polpa kraft de bagaço em relação a seqüências de branqueamento convencionais

Para comparar o efeito e a eficiência do método de branqueamento livre de cloro Milox de polpa kraft de bagaço, primeiramente é preciso examinar a eficiência dessa polpa em relação à seqüência de branqueamento convencional (CEH). A Tabela 1 indica os resultados obtidos a partir das seqüências de branqueamento convencionais, tais como CEH e métodos com peróxido alcalino de um estágio (P) e as suas respectivas condições.

De acordo com os resultados indicados na Tabela 1, pode-se ver que a polpa kraft de bagaço apresentou maior reatividade em relação ao branqueamento convencional CEH do que ao branqueamento direto por peróxido de hidrogênio alcalino. Este conceito baseou-se nos resultados de alvura e viscosidade (DP), em que a alvura da polpa kraft branqueada por CEH, de 74,7% ISO, é mais alta do que a de polpa kraft branqueada por peróxido alcalino (P), de apenas 64,5% ISO. Da mesma forma, a baixa seletividade do branqueamento com peróxido de hidrogênio alcalino pode ser atribuída ao efeito nocivo dos radicais produzidos a partir da rápida decomposição do peróxido de hidrogênio, devido ao efeito catalítico dos metais de transição existentes na polpa kraft de bagaço. Aqueles radicais tiveram efeito degradante nas cadeias celulósicas, resultando, portanto, um baixo DP, conforme indicado na Tabela 1, assim como baixa seletividade do processo [15].

Efeito da remoção de íons metálicos

Sabe-se que íons metálicos [16] aceleram a decomposição de ácidos peroxycarboxílicos. Para obter o máximo grau de deslignificação e alvura, o teor de íons metálicos da polpa kraft de bagaço deveria ser reduzido antes do pré-

2. Brightness ISO% was determined by using a Carl Zeiss Elrepho Tester.
3. Degree of polymerization (DP) according to G. Jayme [13].
4. Strength properties according to Tappi T403 om-95 [14].
5. The concentration of hydrogen peroxide was determined iodometrically.
6. Metal ion determination was achieved by using 220 Spectra A Varion flame/flameless PC controlled atomic absorption spectrophotometer with the following specifications:
 - Monochromator automated 250mm.
 - Czerry -Tuner Monochromator with PC control.
 - Grating; halographic with 1200 lines/mm blazed 240 nm.
 - Wavelength ranges 185-900nm.

RESULTS AND DISCUSSION

The accessibility of kraft bagasse pulp towards conventional bleaching sequences

To compare the effect and efficiency of chlorine-free Milox bleaching method of bagasse kraft pulp, it should be at first examined the efficiency of this pulp towards conventional bleaching sequence (CEH). Table 1 shows the results obtained from the conventional bleaching sequences such as CEH and one-stage alkaline peroxide (P) methods and their conditions.

According to the results shown in Table 1, it can be seen that kraft bagasse pulp had higher reactivity toward the conventional bleaching CEH than that of direct bleaching by alkaline hydrogen peroxide. This concept based on the results of brightness and viscosity (DP), where the brightness of bleached kraft pulp by CEH of 74.7% ISO is higher than that of kraft pulp bleached by alkaline peroxide (P) of 64.5% ISO only. Also, the selectivity of alkaline peroxide bleaching, this can be attributed to harmful produced from accelerated hydrogen peroxide decomposition under catalytic effect of transition metals existing in the kraft bagasse pulp. That radical had degrading effect on the cellulosic chains and hence low DP as shown in Table 1, and also low selectivity of the process [15].

Effect of removal of metal ions

Metal ions are known [16] to accelerate the decomposition of peroxycarboxylic acids. To achieve the highest degree of delignification and brightness, the metal ion content of kraft bagasse pulp should be

Tabela 1. A acessibilidade da polpa kraft de bagaço em relação a seqüências de branqueamento convencionais
Table 1. The accessibility of kraft bagasse pulp towards conventional bleaching sequences

SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO <i>BLEACHING SEQUENCE</i>	CARGA DE PRODUTOS QUÍMICOS (%) <i>CHEMICAL CHARGE (%)</i>		RENDIMENTO (%) <i>YIELD (%)</i>	# KAPPA <i>KAPPA #</i>	ALVURA ISO (%) <i>BRIGHTNESS ISO (%)</i>	DP <i>DP</i>
	Adicionada <i>Added</i>	Consumida <i>Consumed</i>				
Polpa kraft não-branqueada <i>Unbleached kraft pulp</i>	--	--	--	16,9	37,7	976
	--	--	--	16.9	37.7	976
* Cl ₂ C-ativo <i>*C-active Cl₂</i>	3,2 <i>3.2</i>	2,83 <i>2.83</i>				
E-NaOH <i>E-NaOH</i>	3,0 <i>3.0</i>	-- <i>--</i>				
* Cl ₂ H-ativo <i>*H-active Cl₂</i>	0,8 <i>0.8</i>	0,67 <i>0.67</i>	94,9 <i>94.9</i>	1,3 <i>1.3</i>	74,7 <i>74.7</i>	925 <i>925</i>
P H ₂ O ₂ <i>P H₂O₂</i>	4 <i>4</i>	3,50 <i>3.50</i>	92,2 <i>92.2</i>	7,5 <i>7.5</i>	64,5 <i>64.5</i>	920 <i>920</i>

* A 80°C, por 60 min, com pH de 4,5 e consistência de 10%.
** At 80°C for 60 min at pH 4.5 and 10% consistency.*

** A 90°C, por 90 min, com pH de 10,5 e consistência de 10%.
*** At 90°C for 90 min at pH 10.5 and 10% consistency.*

Tabela 2. Remoção de íons de metais de transição da polpa kraft de bagaço através de diferentes métodos
Table 2. Removal of transition metal ions from kraft bagasse pulp by different methods

TIPO DE TRATAMENTO <i>TYPE OF TREATMENT</i>	IONS METÁLICOS NA POLPA, mg/kg <i>METAL IONS IN PULP mg/kg</i>			ALVURA ISO (%) <i>BRIGHTNESS ISO (%)</i>	DP <i>DP</i>
	Fe <i>Fe</i>	Cu <i>Cu</i>	Mn <i>Mn</i>		
Nenhum <i>None</i>	92,7 <i>92.7</i>	6,25 <i>6.25</i>	43,7 <i>43.7</i>	37,7 <i>37.7</i>	976 <i>976</i>
Quelação <i>Chelation</i>	68,2 <i>68.2</i>	4,59 <i>4.59</i>	15,3 <i>15.3</i>	47,9 <i>47.9</i>	978 <i>978</i>
Ácido acético* <i>Acetic acid*</i>	75,3 <i>75.3</i>	4,38 <i>4.38</i>	16,22 <i>16.22</i>	43,4 <i>43.4</i>	975 <i>975</i>
Ácido fórmico** <i>Formic acid**</i>	70,5 <i>70.5</i>	4,52 <i>4.52</i>	13,67 <i>13.67</i>	44,5 <i>44.5</i>	979 <i>979</i>
0,1% de HCl <i>0.1% HCl</i>	-- <i>--</i>	3,97 <i>3.97</i>	14,58 <i>14.58</i>	46,5 <i>46.5</i>	953 <i>953</i>

• A quelação foi realizada usando-se 1% de ATED a 90°C, por 60 min, com pH de 4,5 e consistência de 10%.

• Chelation was carried out by using 1% EDTA at 90°C for 60 min at pH 4.5 and 10% consistency.

* 80% de ácido acético a 60°C, por 70 min, a consistência de 10%.

* 80% acetic acid at 60°C for 70 min at 10% consistency.

** 80% de ácido fórmico a 70°C, por 60 min, a consistência de 10%.

** 80% formic acid at 70°C for 60 min at 10% consistency.

• O estágio HCl foi realizado usando-se 0,1% de HCl, a 70°C, por 60 min, a consistência de 10%.

• HCl stage was carried out by using 0.1% HCl at 70°C for 60 min at 10% consistency.

branqueamento com ácido peroxifórmico. Para esta finalidade - remoção de íons metálicos - foram testados diferentes métodos de tratamento prévio. As condições de cada tratamento, a concentração da captação de íons após cada tratamento e a análise da polpa resultante são representadas na Tabela 2.

Os íons mais importantes testados neste estudo são os íons dos metais de transição Fe, Cu e Mn. Com base na Tabela 2, pode-se observar que o tratamento prévio por quelação pareceu ser o método mais adequado com base no DP da polpa e seu teor de íons metálicos. O tratamento com ácido fórmico é considerado como o mais eficiente em termos de remoção de íons de Mn e preserva a celulose, tendo sido obtido um DP de 969. Também se pode observar que o tratamento com ácido clorídrico é o mais eficaz em termos de remoção de íons, mas ataca a cadeia de celulose mais do que outros tratamentos, tendo o DP baixado para 943.

PRÉ-BRANQUEAMENTO COM ÁCIDO PEROXIFÓRMICO (PFA)

Efeito da concentração de ácido fórmico no estágio de pré-branqueamento com ácido peroxifórmico

A polpa usada neste estudo foi submetida a um tratamento prévio com 80% de ácido fórmico por 60 min. Sabe-se perfeitamente que o efeito de peroxiácidos na reação à deslignificação é atribuído ao íon HO^+ da espécie eletrofílica, que é gerado a partir do peroxiácido em meios ácidos [11]. Uma das variáveis mais importantes que afetam a deslignificação por ácido peroxifórmico é a concentração de ácido fórmico usada. O efeito da concentração de ácido fórmico durante o estágio de pré-branqueamento com ácido peroxifórmico nas propriedades da polpa kraft de bagaço, sob duas condições diferentes, está indicado na Tabela 3.

O aumento da concentração de ácido fórmico, de 20% para 80%, com carga de peróxido de hidrogênio de 2% sobre a polpa, acarretou a elevação do grau de deslignificação - determinado pelo número kappa - da polpa kraft de 27,2% para 69,8%, após o tratamento com ácido peroxifórmico a temperatura máxima de 80°C, por 3 horas. Ainda que os mesmos tratamentos de pré-branqueamento fossem realizados a temperatura ambiente por 2 dias, não haveria diferença significativa no grau de deslignificação, em comparação com o obtido a temperatura mais elevada. O aumento da concentração de ácido de 20% para 80% também resulta numa acentuada elevação da alvura da polpa, de 5,5 para 11,2 unidades. Portanto, se pode dizer que a melhor deslignificação é obtida com 80% de ácido fórmico, em que o número kappa atinge o menor valor, conforme indicado na Tabela 3.

Efeito da carga de peróxido de hidrogênio no estágio de pré-branqueamento com ácido peroxifórmico

O efeito da alteração da proporção de peróxido de hidrogênio durante o estágio de pré-branqueamento com ácido

reduced before peroxyformic acid prebleaching. For this purpose (removal of metal ions) different pretreatment methods were tested. Conditions of each treatment and ions uptake concentration after each treatment and the resulted pulp analysis are represented in Table 2.

The most important ions tested in this study are the transition metal ions Fe, Cu, and Mn. From Table 2, it can be noticed that chelation pretreatment appeared to be the most suitable method on the basis of the DP of the pulp and its metal ion content. Formic acid treatment is considered the most effective in Mn ion removal and preserves the cellulose and DP of 969 was obtained. Also, it can be observed that the hydrochloric acid treatment is the most effective in ion removal but it attacks cellulose chain more than other treatments and the DP dropped to 943.

PREBLEACHING WITH PEROXYFORMIC ACID (PFA)

Effect of formic acid concentration in peroxyformic acid prebleaching stage

The pulp used in this study was pretreated with 80% formic acid for 60 min. It is well known that the effect of peroxyacids on delignification reaction is attributed to the electrophilic species HO^+ ion, which is generated from the peroxyacid in acidic media [11]. One of the most important variables affecting the peroxyformic acid delignification is the concentration of formic acid used. The effect of formic acid concentration during the peroxyformic acid prebleaching stage on the bagasse kraft pulp properties under two different conditions is shown in Table 3.

Increasing the concentration of formic acid, from 20% to 80%, with hydrogen peroxide charge of 2% on pulp, the delignification degree (determined by the kappa number) of the kraft pulp increased from 27.2% to as much as 69.8% after peroxyformic acid treatment at a maximum temperature of 80°C for 3 hours. Even when the same prebleaching treatments were carried out at room temperature for 2 days, there was no significant difference in the delignification degree compared with that obtained at the higher temperature. Increasing the acid concentration from 20%-80% also results in a pronounced increase in pulp brightness from 5.5 to 11.2 units. Therefore, it can be said that the best delignification is achieved with 80% formic acid, where the kappa number attains the least value as shown in Table 3.

Effect of hydrogen peroxide charge in peroxyformic acid prebleaching stage

The effect of changing the ratio of hydrogen peroxide during peroxyformic acid prebleaching stage

Tabela 3. Efeito da concentração de ácido fórmico na deslignificação de polpa kraft de bagaço*Table 3. Effect of formic acid concentration on delignification of kraft bagasse pulp*

HCOOH (%) <i>HCOOH (%)</i>	RENDIMENTO (%) <i>YIELD (%)</i>	# KAPPA <i>KAPPA #</i>	REDUÇÃO DO # KAPPA (%) <i>KAPPA # REDUCTION (%)</i>	ALVURA ISO (%) <i>BRIGHTNESS ISO (%)</i>	AUMENTO DA ALVURA ISO (%) <i>INCREASING BRIGHTNESS ISO (%)</i>	DP <i>DP</i>
0 <i>0</i>	0 <i>0</i>	16,9 <i>16.9</i>	-- <i>--</i>	37,7 <i>37.7</i>	-- <i>--</i>	976 <i>976</i>
20 <i>20</i>	97,7 <i>97.7</i>	12,3 <i>12.3</i>	27,2 <i>27.2</i>	43,2 <i>43.2</i>	5,5 <i>5.5</i>	971 <i>971</i>
40 <i>40</i>	96,5 <i>96.5</i>	9,9 <i>9.9</i>	41,4 <i>41.4</i>	46,7 <i>46.7</i>	9,0 <i>9.0</i>	963 <i>963</i>
60 <i>60</i>	94,9 <i>94.9</i>	7,3 <i>7.3</i>	56,8 <i>56.8</i>	49,8 <i>49.8</i>	12,1 <i>12.1</i>	957 <i>957</i>
80 <i>80</i>	93,3 <i>93.3</i>	5,1 <i>5.1</i>	69,8 <i>69.8</i>	53,2 <i>53.2</i>	15,5 <i>15.5</i>	952 <i>952</i>
80* <i>80*</i>	98,9 <i>98.9</i>	9,3 <i>9.3</i>	44,9 <i>44.9</i>	48,9 <i>48.9</i>	11,2 <i>11.2</i>	965 <i>965</i>

2% de H₂O₂, na polpa, a 80°C, por 3h, * à temperatura ambiente, por 2 dias
 2% H₂O₂, on pulp, at 80°C for 3h, * at room temperature for 2 days

Tabela 4. Efeito da proporção de peróxido de hidrogênio na deslignificação de polpa kraft de bagaço com ácido peroxifórmico*Table 4. Effect of hydrogen peroxide ratio on peroxyformic acid delignification of kraft bagasse pulp*

H ₂ O ₂ (%) <i>H₂O₂ (%)</i>	RENDIMENTO (%) <i>YIELD (%)</i>	# KAPPA <i>KAPPA #</i>	REDUÇÃO DO # KAPPA (%) <i>KAPPA # REDUCTION (%)</i>	ALVURA ISO (%) <i>BRIGHTNESS ISO (%)</i>	AUMENTO DA ALVURA ISO (%) <i>INCREASING BRIGHTNESS ISO (%)</i>	DP <i>DP</i>
0 <i>0</i>	0 <i>0</i>	16,9 <i>16.9</i>	-- <i>--</i>	37,7 <i>37.7</i>	-- <i>--</i>	976 <i>976</i>
1 <i>1</i>	95,9 <i>95.9</i>	9,8 <i>9.8</i>	42,1 <i>42.1</i>	50,8 <i>50.8</i>	13,1 <i>13.1</i>	965 <i>965</i>
2 <i>2</i>	93,3 <i>93.3</i>	5,1 <i>5.1</i>	69,8 <i>69.8</i>	53,2 <i>53.2</i>	15,5 <i>15.5</i>	952 <i>952</i>
3 <i>3</i>	91,9 <i>91.9</i>	3,8 <i>3.8</i>	77,5 <i>77.5</i>	54,9 <i>54.9</i>	17,7 <i>17.7</i>	940 <i>940</i>

80% de HCOOH, na polpa, a 80°C, por 3h
 80% HCOOH, on pulp, at 80°C for 3h

peroxifórmico na deslignificação de polpa kraft de bagaço está indicado na Tabela 4. É evidente que a redução da quantidade de peróxido de hidrogênio no pré-branqueamento com ácido peroxifórmico para 1%, sobre polpa, resulta num grau elevado de deslignificação (42,1% de redução no nº kappa), com polpa de alto rendimento (95,9%) e alvura aceitável (50,8). Um aumento adicional da proporção de peróxido de hidrogênio para 3% sobre polpa resulta numa melhoria

on the delignification of kraft bagasse pulp is shown in Table 4. It is evident that by reducing the amount of hydrogen peroxide in peroxyformic acid prebleaching to 1%, on pulp, results in a high degree of delignification (42.1% reduction in Kappa number), with high yield pulp (95.9%) and acceptable brightness (50.8). Further increase in the ratio of hydrogen peroxide to 3%, on pulp, results in improving in the degree of

do grau de deslignificação (77,5% de redução do nº kappa), mas afeta negativamente o grau de polimerização, conforme indicado na Tabela 4. Além disso, se pode dizer que o rendimento mais favorável, aliado a uma alvura aceitável, foi obtido com 2% de H₂O₂. Desta maneira, a carga mais adequada de peróxido de hidrogênio, dependendo de uma alvura aceitável e de uma redução mais baixa do grau de polimerização, foi de 2% de H₂O₂.

Efeito da temperatura e do tempo do estágio de tratamento prévio com ácido peroxifórmico nas propriedades da polpa

Os próximos parâmetros de importância no pré-branqueamento com ácido peroxifórmico são o tempo de reação e a temperatura. A Tabela 5 indica o efeito da temperatura do tratamento com ácido peroxifórmico na deslignificação da polpa kraft de bagaço.

Observou-se que a redução da temperatura máxima do estágio de pré-branqueamento de 80°C para 60°C acarretou uma diminuição da velocidade de deslignificação, proporcional à redução de 37,8% do nº kappa, e aumento da alvura de 10,8%, em comparação com os resultados obtidos à máxima temperatura de 80°C. Todavia, o grau de polimerização (DP) foi preservado, com alto rendimento da polpa. Da mesma forma, quando a polpa kraft de bagaço foi tratada com ácidos peroxifórmicos sob as mesmas condições, mas à temperatura ambiente por dois dias, foi atingido um grau de deslignificação de 45%, com perda insignificante no rendimento da polpa (conforme indicado na Tabela 5). Além disso, o grau

deslignificação (77.5% reduction in kappa number), but it is negatively affected on the degree of polymerization, as shown in Table 4. Moreover, it can be said that the most favorable yield to acceptable brightness was achieved at 2% H₂O₂. So, the most suitable charge of hydrogen peroxide, depending on acceptable brightness and lower reduction in degree of polymerization was 2% H₂O₂.

Effect of temperature and time pretreatment of peroxyformic acid stage on pulp properties

The next parameter of importance in peroxyformic acid prebleaching is the reaction time and temperature. Table 5 shows the effect of temperature of peroxyformic acid treatment on delignification of kraft bagasse pulp.

It was observed that lowering the maximum temperature of prebleaching stage from 80°C to 60°C retards the delignification rate by ratio 37.8% reduction in kappa number and 10.8% increasing in the brightness in compared with the results obtained at maximum temperature 80°C. However, degree of polymerization (DP) was preserved at high pulp yield. Also, when kraft bagasse pulp was treated with peroxyformic acids by the same condition but at the room temperature for two days, a delignification degree of 45% was achieved with an insignificant loss in yield pulp (as shown in Table 5). Moreover, the degree of

Tabela 5. Efeito da temperatura do tratamento com ácido peroxifórmico na deslignificação da polpa kraft de bagaço

Table 5. Effect of temperature of peroxyformic acid treatment on delignification of kraft bagasse pulp

TEMP. (°C) <i>TEMP.</i> (°C)	RENDIMENTO (%) <i>YIELD</i> (%)	# KAPPA <i>KAPPA #</i>	REDUÇÃO DO # KAPPA (%) <i>KAPPA #</i> <i>REDUCTION (%)</i>	ALVURA ISO (%) <i>BRIGHTNESS ISO</i> (%)	AUMENTO DA ALVURA ISO (%) <i>INCREASING</i> <i>BRIGHTNESS ISO (%)</i>	DP <i>DP</i>
0 <i>0</i>	0 <i>0</i>	16,9 <i>16.9</i>	-- <i>--</i>	37,7 <i>37.7</i>	-- <i>--</i>	976 <i>976</i>
60 <i>60</i>	96,1 <i>96.1</i>	10,5 <i>10.5</i>	37,8 <i>37.8</i>	48,5 <i>48.5</i>	10,8 <i>10.8</i>	967 <i>967</i>
70 <i>70</i>	95,2 <i>95.2</i>	7,3 <i>7.3</i>	56,8 <i>56.8</i>	50,2 <i>50.2</i>	12,5 <i>12.5</i>	961 <i>961</i>
80 <i>80</i>	93,3 <i>93.3</i>	5,1 <i>5.1</i>	69,8 <i>69.8</i>	53,2 <i>53.2</i>	15,5 <i>15.5</i>	952 <i>952</i>
Temp. ambiente <i>Room temp.</i>	98,9 <i>98.9</i>	9,3 <i>9.3</i>	44,9 <i>44.9</i>	48,9 <i>48.9</i>	11,2 <i>11.2</i>	965 <i>965</i>

2% de H₂O₂, sobre polpa, 80% de HCOOH, por 3h
2% H₂O₂, on pulp, 80% HCOOH, for 3h

de polimerização permaneceu bem alto (DP = 965). Assim sendo, pode-se dizer que a melhor deslignificação é obtida à temperatura de 80°C, atingindo o número kappa o seu menor valor, aliado a um valor mais alto do grau de alvura, conforme indicado na Tabela 5.

Por outro lado, ampliando-se o tempo de pré-branqueamento de 1 hora para 6 horas, foi obtido aumento do grau de deslignificação de 36,1% para 79,3%, mas a viscosidade (DP) e o rendimento da polpa se deterioraram, conforme indicado na Tabela 6.

polymerization remained quite high (DP = 965). So, it can be said that the best delignification is achieved at 80°C as temperature, where the kappa number attains the least value with higher degree of brightness value as shown in Table 5.

On the other hand, by changing the prebleaching time from 1 hour to 6 hour, the delignification degree from 36.1% to 79.3% was achieved, but the viscosity (DP) and pulp yield were deteriorated as shown in Table 6.

Tabela 6. Efeito do tempo de pré-branqueamento do tratamento com ácido peroxifórmico na deslignificação da polpa kraft de bagaço

Table 6. Effect of prebleaching time of peroxyformic acid treatment on delignification of kraft bagasse pulp

Tempo (h) <i>Time (h)</i>	RENDIMENTO (%) <i>YIELD (%)</i>	# KAPPA <i>KAPPA #</i>	REDUÇÃO DO # KAPPA (%) <i>KAPPA # REDUCTION (%)</i>	ALVURA ISO (%) <i>BRIGHTNESS ISO (%)</i>	AUMENTO DA ALVURA ISO (%) <i>INCREASING BRIGHTNESS ISO (%)</i>	DP <i>DP</i>
0 <i>0</i>	0 <i>0</i>	16,9 <i>16.9</i>	-- <i>--</i>	37,7 <i>37.7</i>	-- <i>--</i>	976 <i>976</i>
1 <i>1</i>	96,5 <i>96.5</i>	10,8 <i>10.8</i>	36,1 <i>36.1</i>	49,5 <i>49.5</i>	11,8 <i>11.8</i>	970 <i>970</i>
3 <i>3</i>	93,3 <i>93.3</i>	5,1 <i>5.1</i>	69,8 <i>69.8</i>	53,2 <i>53.2</i>	15,5 <i>15.5</i>	952 <i>952</i>
6 <i>6</i>	89,7 <i>89.7</i>	3,5 <i>3.5</i>	79,3 <i>79.3</i>	55,2 <i>55.2</i>	17,5 <i>17.5</i>	915 <i>915</i>
2 dias <i>2 days</i>	98,9 <i>98.9</i>	9,3 <i>9.3</i>	44,9 <i>44.9</i>	48,9 <i>48.9</i>	11,2 <i>11.2</i>	965 <i>965</i>

2% de H₂O₂, na polpa, 80% de HCOOH, a 80°C
2% H₂O₂, on pulp, 80% HCOOH, at 80°C

De acordo com a exposição acima, a relação mais favorável entre o rendimento e o número kappa e a menor redução do grau de polimerização, pode-se concluir que as condições adequadas do tratamento prévio para polpa kraft de bagaço com ácido peroxifórmico são: concentração de ácido fórmico de 80%, carga de peróxido de hidrogênio de 2%, proporção de licor de 8:1, a temperatura máxima de 80°C, por 3 horas. Desta maneira, antes do estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio alcalino deve-se proceder a um tratamento prévio sob estas condições.

Branqueamento com peróxido de hidrogênio alcalino

A polpa usada neste experimento foi submetida a tratamento prévio com 80% de ácido fórmico e pré-branqueada com 80% de ácido fórmico, 2% de H₂O₂, com uma proporção de licor de 8:1, à temperatura máxima de 80°C, por 3 horas. O efeito do branqueamento com peróxido de hidrogênio em um e dois estágios, com e sem tratamento com ácido

According to the discussion above and the most favorable yield to kappa number relationship and the lowest reduction in degree of polymerization, it can be concluded that the suitable conditions of pretreatment for bagasse kraft pulp with peroxyformic acid are: formic acid concentration 80%; hydrogen peroxide charge: 2%; liquor ratio: 8:1; at maximum temperature of 80°C and 3 hours time. So, before alkaline hydrogen peroxide bleaching step, it should be pre-treated with this conditions.

Bleaching with alkaline hydrogen peroxide

The pulp used in this experiment was pretreated with 80% formic acid and prebleached with 80% formic acid, 2% H₂O₂, liquor ratio 8:1, at maximum temperature 80°C for 3 hours. The effect of hydrogen peroxide bleaching in one and two steps with and without formic acid treatment has been investigated

Tabela 7. Efeito do peróxido de hidrogênio alcalino nas propriedades da polpa

Table 7. Effect of alkaline hydrogen peroxide on pulp properties

OPERAÇÃO Nº	SEQÜÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO	H ₂ O ₂ (%)	HCOOH (%)	KMNO ₄	H ₂ O ₂ (%)	CONS. DE H ₂ O ₂ (%)	# KAPPA	ALVURA ISO (%)	DP
RUN Nº	BLEACHING SEQUENCES	H ₂ O ₂ (%)	HCOOH (%)	KMNO ₄	H ₂ O ₂ (%)	H ₂ O ₂ CONS. (%)	KAPPA #	BRIGHTNESS ISO (%)	DP
1	Polpa de referência (PFA)					85,3	5,1	53,2	952
1	Reference pulp (PFA)					85.3	5.1	53.2	952
2	(PFA)QP	6,0	--	--	--	67,5	3,7	70,8	925
2	(PFA)QP	6.0	--	--	--	67.5	3.7	70.8	925
3	(PFA)QPAP	3,0	--	--	3,0	51,9	3,1	75,4	897
3	(PFA)QPAP	3.0	--	--	3.0	51.9	3.1	75.4	897
4	(PFA)QPAP	4,0	--	--	2,0	55,7	2,8	74,5	890
4	(PFA)QPAP	4.0	--	--	2.0	55.7	2.8	74.5	890
5	(PFA)QPAAP	6,0	50	--	--	48,8	1,9	81,9	912
5	(PFA)QPAAP	6.0	50	--	--	48.8	1.9	81.9	912
6	(PFA)QPAAP	4,0	50	--	2,0	41,7	1,8	82,3	871
6	(PFA)QPAAP	4.0	50	--	2.0	41.7	1.8	82.3	871
7	(PFA)QPAAP	3,0	50	--	3,0	30,9	1,2	83,9	885
7	(PFA)QPAAP	3.0	50	--	3.0	30.9	1.2	83.9	885
8	(PFA)QPAKP	6,0	--	2,0	--	31,8	--	85,6	849
8	(PFA)QPAKP	6.0	--	2.0	--	31.8	--	85.6	849
9	(PFA)QPAKP	3,0	--	2,0	3,0	23,9	--	87,5	865
9	(PFA)QPAKP	3.0	--	2.0	3.0	23.9	--	87.5	865

fórmico, foi investigado para estudar o comportamento da polpa em relação ao branqueamento com peróxido alcalino. As condições de branqueamento e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.

Com base nesta tabela, pode-se observar que o tratamento da polpa kraft de bagaço, previamente tratada com ácido peroxifórmico com 6% de peróxido de hidrogênio, resultou em aumento dos índices de deslignificação e de alvura, sendo que o número kappa baixou em 27,5% e a alvura aumentou em 33,1 %. Ademais, o consumo de peróxido de hidrogênio atingiu 67,5%. Por outro lado, ao ser distribuída a dose de peróxido por dois estágios de branqueamento, a alvura teve aumento de 41,7% e de 40% (operações nº 3 e 4).

No caso da utilização de 6% de peróxido de hidrogênio num estágio e do tratamento da polpa com 50% de ácido fórmico num estágio separado subsequente, sob as mesmas condições de branqueamento, a alvura aumentou de 70,8% para 81,9% ISO, enquanto o número kappa baixou em 3,2 unidades.

Por outro lado, com a utilização de um total de 6% de peróxido de hidrogênio, dividido em dois estágios de branqueamento de 4% e 2%, e adotando-se um tratamento intermediário com ácido fórmico, foram obtidos 82,3% ISO de alvura, 41,7% de consumo de peróxido e 35,3% de redução do número kappa.

for studying the behavior of pulp towards alkaline peroxide bleaching. The bleaching conditions and the obtained results are presented in Table 7.

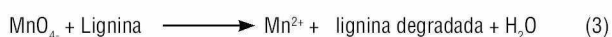
From this Table 7, it can be observed that treating the peroxyformic acid kraft bagasse pulp with 6% hydrogen peroxide resulted in improving the delignification and the brightness, where the kappa number decreased by 27.5% and brightness increased by 33.1 %. Moreover, the consumption of hydrogen peroxide reached 67.5%. Otherwise, when distributing peroxide dose in two bleaching steps, the brightness is increased by 41.7% and 40% (runs nº 3 and 4).

In case of using 6% hydrogen peroxide in one step and then treating the pulp with 50% formic acid as separated step at the sane bleaching condition, the brightness increases from 70.8% to 81.9% ISO, while the kappa number decreases by 3.2 units.

By other side, using 6% hydrogen peroxide distributed in 4% and 2% in two bleaching steps respectively, and also with an intermediate treatment with formic acid, 82.3% ISO of brightness, 41.7% consumption of peroxide and 35.3% decrease in kappa number were achieved.

Também se observou que os melhores resultados de branqueamento foram obtidos quando a dose de peróxido foi dividida em dois estágios e se procedeu ao tratamento com ácido fórmico entre os estágios de branqueamento, tendo o valor final da alvura atingido 83,9% e o número kappa baixado em 3,9 unidades (operação nº 7).

A partir desta tabela 7 também se pode ver que a alvura da polpa aumentou para 85,6% e 87,5% ISO (exp. nº 8 e 9), após o tratamento com 2% de permanganato. Além disso, o consumo de peróxido de hidrogênio atingiu neste caso cerca de 32% a 24% (operações nº 8 e 9). Estes resultados estão em conformidade com Yasuo Kojima [17 e 18], segundo o qual o permanganato pode reagir com a lignina na polpa numa reação ácida da seguinte maneira:



De modo geral, e com base nos resultados acima, pode-se concluir que o branqueamento de polpa kraft de bagaço, previamente tratada com ácido peroxifórmico, mediante a seqüência QPAKP - tratamento prévio quelante, peróxido, lavagem ácida, permanganato e peróxido - proporciona valores mais elevados do que a seqüência QPAP - queilação, peróxido, tratamento ácido e peróxido - em termos de alvura, número kappa e grau de polimerização (DP), bem como um consumo mais alto de peróxido de hidrogênio. Isto pode ser atribuído à alta suscetibilidade da lignina na polpa tratada com ácido peroxifórmico em relação a produtos químicos de branqueamento com peróxido alcalino, resultando num aumento dos grupos carbonila, carboxila e hidroxila na lignina da polpa kraft de bagaço [19]. Contudo, as principais reações do ácido peroxifórmico com a lignina da polpa durante o branqueamento são hidroxilação do anel, abertura oxidante do anel, desmetilação oxidante, substituição na cadeia lateral, clivagem de éter de β-arila e, finalmente, epoxidação [11].

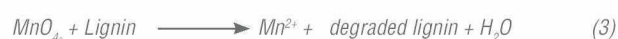
Propriedades da polpa kraft de bagaço branqueada em termos de fabricação de papel

A resistência e as propriedades ópticas da polpa de bagaço branqueada, resultante do tratamento prévio com ácido peroxifórmico seguido de diferentes seqüências de branqueamento, foram testadas e comparadas com as obtidas a partir do método de branqueamento convencional, com seqüência CEH. O método de branqueamento convencional, com peróxido alcalino de um estágio, foi incluído para fins de comparação. A parte essencial das propriedades de resistência, neste estudo, consistiu em comprimento de ruptura, fator de rasgo e fator de arrebentamento, além da alvura como propriedade óptica. Os resultados estão reunidos e expostos na Tabela 8.

Com base nesta tabela 8, pode-se observar que a seqüência de branqueamento (PFA) QP oferece propriedades de resistência com valores mais altos - principalmente em relação ao compri-

It has been also noticed that, the best bleaching results were obtained with peroxide dose distributed in two steps, and formic acid treatment between bleaching steps, where the final brightness value was reached to 83.9 % and kappa number dropped by 3.9 units (run nº 7).

Also from this Table it can be seen that the brightness of the pulp has increased to 85.6 % and 87.5% ISO (exp. nº 8 and 9) after treated by 2% permanganate. Moreover, the consumption of hydrogen peroxide in this case reached about 32%-24% (runs nº 8 and 9). These results are in agreement with Yasuo Kojima [17, 18], where the permanganate can react with lignin in the pulp at acidic reaction as follow:



Generally, and based on the above results, it can be concluded that the bleaching of peroxyformic acid kraft bagasse pulp by sequence QPAKP - chelating pretreatment, peroxide, acid washing, permanganate, and peroxide - gives higher properties than QPAP sequence -chelation, peroxide, acid treatment and peroxide - in each of brightness, kappa number, degree of polymerization (DP), and the consumption of hydrogen peroxide doses. This can be attributed to that the lignin of peroxyformic acid pulp is very susceptible to alkaline peroxide bleaching chemicals to increase the carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups into the lignin of the kraft bagasse pulp [19]. However, the main reaction of the peroxyformic acid with the lignin of the pulp during bleaching is ring hydroxylation, oxidative ring opening, oxidative demethylation, substitution of side chain, cleavage of β-aryl ether and finally epoxidation [11].

Papermaking properties of bleached kraft bagasse pulp

The strength and optical properties of resulted bagasse bleached pulp from peroxyformic acid followed by different bleaching sequences are tested and compared with that obtained from CEH sequence conventional bleaching method. The conventional one-stage alkaline peroxide bleaching method was included for comparison. The key of strength properties in this study were breaking length, tear factor, and burst factor, in addition to the brightness as optical properties. The results are collected and illustrated in Table 8.

From this Table 8, it can be noticed that the bleaching sequence (PFA) QP offers higher strength properties, especially in the breaking length than other bleaching methods. The break-

Tabela 8. Propriedades de diferentes seqüências de branqueamento relativamente à fabricação de papel
Table 8. Papermaking properties of different bleaching sequences

POLPA Nº PULP Nº	SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO BLEACHING SEQUENCE	# KAPPA KAPPA #	COMPR. DE RUPT. (M) B.L. (M)	FATOR DE ARREB. BURST FACTOR	FATOR DE RASGO TEAR FACTOR	ALVURA ISO (%) BRIGHTNESS ISO (%)	DP DP
I I	CEH CEH	1,3 1.3	2,586 2.586	15,7 15.7	53,2 53.2	74,7 74.7	925 925
II II	(PFA)QP (PFA)QP	3,7 3.7	2,624 2.624	15,2 15.2	52,4 52.4	70,3 70.3	925 925
III III	(PFA) PAKP (PFA) PAKP	-- --	1,987 1.987	12,2 12.2	45,8 45.8	87,5 87.5	865 865
IV IV	(PFA) QPAP (PFA) QPAP	1,2 1.2	2,498 2.498	14,3 14.3	57,3 57.3	83,9 83.9	885 885
V V	P de 1 estágio 1-stage P	7,5 7.5	2,315 2.315	12,5 12.5	54,9 54.9	64,5 64.5	920 920

* °SR foi de 38 ± 2 para todas as folhas de papel

* °SR was 38 ± 2 for all paper sheets

mento de ruptura - do que outros métodos de branqueamento. O comprimento de ruptura das diferentes polpas submetidas a branqueamento está na seguinte ordem: IV > I > III > V > II. Também fica claro que a seqüência de branqueamento (PFA) PAKP é superior em alvura às outras polpas, estando os valores de alvura na seguinte ordem: II > III > I > IV > V. Relativamente ao fator de estouro de diferentes polpas, pode-se observar que a seqüência de branqueamento (CEH) possui um valor de estouro semelhante ao da seqüência de branqueamento (PFA) QP. A respeito da resistência ao rasgo das diferentes polpas, e de acordo com [20], a quantidade de regiões cristalinas, paracristalinas e amorfas determina a resistência ao rasgo. Assim sendo, verificou-se que a polpa da seqüência de branqueamento (PFA) QPAP oferece um fator de rasgo mais alto que as polpas de outras seqüências (57,3, em comparação com 45,8-54,9).

CONCLUSÕES

A reatividade da lignina residual de polpa kraft de bagaço em relação ao branqueamento com peróxido de hidrogênio alcalino sofreu aumento significativo em função do tratamento prévio da polpa com ácido peroxifórmico.

O branqueamento da polpa kraft de bagaço pelo processo Milox (pré-branqueamento com ácido peroxifórmico seguido de peróxido alcalino) proporciona uma polpa com propriedades químicas e físicas aceitáveis, comparáveis e/ou superiores às de outros métodos de polpação convencionais.

O grau de deslignificação obtido para uma polpa kraft de bagaço com utilização de ácido peroxifórmico foi de 27%-80%, dependendo da quantidade de peróxido de hidrogênio,

ing length of different bleaching pulps is in the order: IV > I > III > V > II. It is clear also that the bleaching sequence (PFA) PAKP is superior in the brightness than other pulps and the brightness values are in the order: II > III > I > IV > V. Regarding to the burst factor of different pulps, it can be observed that bleaching sequence (CEH) possesses similar burst value to that of bleaching sequence (PFA) QP. About the tearing resistance of different pulps, and according to [20], the amount of crystalline, paracrystalline and amorphous regions determines the tear strength. So, it was found that the bleaching sequence (PFA) QPAP pulp offers higher tear factor than other sequences pulps (57.3 if compared to 45.8-54.9).

CONCLUSIONS

The reactivity of the residual lignin of kraft bagasse pulp toward alkaline hydrogen peroxide bleaching was significantly increased by pretreating the pulp with peroxyformic acid.

Bleaching of bagasse kraft pulp with Milox process (prebleaching with peroxyformic acid followed with alkaline peroxide) gives pulp with acceptable chemical and physical properties compared and/or higher than other conventional pulp-making methods.

The delignification degree achieved for a bagasse kraft pulp using peroxyformic acid was 27% - 80%, depending on the amount of hydrogen per-

da concentração de ácidos fórmicos e da temperatura do tratamento com ácido peroxifórmico.

A polpa kraft de bagaço pré-branqueada pelo processo Milox atingiu alvura de 84% ISO através da aplicação de uma seqüência de branqueamento com peróxido alcalino em dois estágios (PFA) QPAAP.

O tratamento prévio com 2% de permanganato entre dois estágios de aplicação de peróxido alcalino do processo de branqueamento Milox oferece polpas com um número kappa relativamente baixo e um elevado valor de alvura.

O tratamento da polpa kraft pré-branqueada com 50% de ácido fórmico antes do último estágio de peróxido resultou na melhoria do processo de branqueamento, como na seqüência (PFA) QPAAP.

O processo com seqüência de branqueamento Milox (PFA) PAKP proporciona propriedades de resistência mais altas ou comparáveis às da referência da seqüência de branqueamento convencional, ao passo que o fator de rasgo e, às vezes, o fator de estouro são mais baixos.

O consumo total de peróxido de hidrogênio no branqueamento final da polpa kraft de bagaço mediante a seqüência (PFA) PAKP do processo Milox atingiu 23,9%.

Este trabalho indica que a polpa kraft de bagaço pode ser branqueada de forma a ser obtido alto grau de alvura, totalmente sem a utilização de produtos químicos clorados. ▲

oxide, the concentration of formic acids and the temperature of the peroxyformic acid treatment.

Bagasse kraft pulp prebleached with Milox process reached a brightness of 84% ISO with two-stage alkaline peroxide bleaching sequence (PFA) QPAAP.

Pretreatment with 2% permanganate in between two alkaline peroxide stages of Milox bleaching process offers pulps with relatively very low kappa number and high brightness value.

Treating prebleached kraft pulp with 50% formic acid before last peroxide stage resulted in improving the bleaching process, as in the sequence (PFA) QPAAP.

The Milox bleaching sequence process (PFA) PAKP gives higher or comparable in strength properties as the reference of conventional bleaching sequence, whereas, the tear and sometimes the burst factors are lower.

The total consumption of hydrogen peroxide in final bleaching of bagasse kraft pulp with the Milox (PFA) PAKP sequence reached 23.9%.

This work indicates that kraft bagasse pulp can be bleached to a high brightness totally without chlorine chemicals. ▲

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Eds, Rowell R. M., Young R. A., Rowell J. K., CRC, Inc., (1997).
2. Suss H. U. and Helmling O., (1986), *Das Papier*, 40 (6), 258.
3. Suss H. U. and Helmling O., (1987), *Das Papier*, 41 (5), 545.
4. Basta J., Blom C., Holtinger L., Hook J., (1991), *Svensk Papperstidn.*, 93 (18), 24.
5. Dapoa S., Santos V., Parajo J. C., (2000), Formic Acid- Peroxyformic acid Pulping of *Fagus sylvatica*, *J. Wood Chem. Technol.*, 20 (4), 395 - 413.
6. Poppius-Levlin, K., Hortling, B. and Sundquist, J., (1993), Milox pulping and bleaching Possibilities to avoid Chlorine chemicals, 7th Int Symp On wood and pulping Chemistry, Proc., Beijing, P.R. China, May 25-28 214-222.
7. Poppius-Levlin, K., Hortling, B. and Sundquist, J., (1993), Milox pulping and bleaching Possibilities to avoid Chlorine chemicals, 7th Int Symp On wood and pulping Chemistry, Proc., Beijing, P.R. China, May 25-28, p. 214-222.
8. Seisto, A. and Poppius, K., (1995), Milox pulping of agricultural plants, 8th Int Symp on Wood and Pulping Chemistry. (ISWPC) Helsinki, Finland, June 6-9, 407-418.
9. Seisto, A. and Poppius-Levlin, K., (1997), Peroxyformic Acid Pulping of Nonwood Plants by the Milox Method - Part I: Pulping and Bleaching, *Tappi J.*, 80 (9), 215-220.
10. Perez D. S.; Terrones M. G. H.; Stéphane G.; Nourmamode A.; Castellan A.; Ruggiero R. and Machado A. E. H., (1998), *J. Wood Chem. Technol.*, 18 (3), 333 - 365.
11. Gierer, J., (1982), "The Chemistry of Delignification", a general concept, *Holzforschung* 36, 55-64.
12. Gunther S., (Ed), (1992), *Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Methods*.
13. Jayme, G. and Karl, A., (1957), *Das Papier* 11, 77-82.
14. Michael Kowris (Ed), (1993), *Tappi Test Methods*.
15. Yokoyama T., Matsumoto Y., and Meshitsuka G., (1999), *J. Pulp Pap. Sci.*, 25(2), 42.
16. Abad, S.; Santos, V. and Parajo, J. C., (2001), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (1), 413-419.
17. Yasuo Kojima, (1996), New bleaching method for KP with permanganate (II) - Change of chemical and Physical Properties of KP by Permanganate treatment, *Japan Tappi*, 50.
18. Menghua, O; Jiexiang, C, (1998), *Transactions of Shandong Institute of light Industry*, 12 (2), 60-62.
19. Hortling, B., Poppius, K. and Sundquist J, (1992), 2nd European Workshop on lignocellulosic materials, Grenoble, France, Sept. 2-4, 93-94.
20. DeHass, G. and Lang, C. J., (1971), U.S. Patent 3,553,076