

Comparação das cinéticas de branqueamento no estágio final de peróxido de hidrogênio das sequências de branqueamento DE_{OP}DP e OQ(PO)DP

Comparison of bleaching kinetics in the final hydrogen peroxide stage of DE_{OP}DP and OQ(PO)DP bleaching sequences

Autores/Authors*: Pedro Emanuel Garcia Loureiro¹
João Manuel da Costa Antunes¹
Licínio Manuel Gando Azevedo Ferreira¹
Dmitry Victorovitch Evtuguin²
Maria da Graça Videira Sousa Carvalho¹

Palavras Chave: Cinéticas do branqueamento, estágio final ECF, história da polpa, peróxido de hidrogênio

Keywords: Brightening kinetics, final ECF stage, hydrogen peroxide, pulp history

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da história do branqueamento da polpa nas cinéticas de alvejamento do estágio final de peróxido de hidrogênio em uma sequência ECF convencional, DE_{OP}DP, e em uma sequência ECF-light, OQ(PO)DP. As duas polpas kraft de *Eucalyptus globulus*, parcialmente branqueadas, foram coletadas em duas fábricas de celulose antes de entrarem no último estágio de branqueamento. Ambas as polpas industriais foram submetidas a estágio final P em laboratório utilizando diferentes condições de branqueamento nas seguintes faixas: carga de H₂O₂ de 0.5%-2.0% s.a. (seco absoluto), carga de NaOH 0.6%-0.9% s.a., temperatura de 70-90°C a 10% de consistência para sete tempos de reação diferentes (0-180 min). Foi realizado um estudo preliminar sobre a escolha do sistema de estabilização mais eficaz: a adição de EDTA, DTPA, MgSO₄ ou uma sua mistura no estágio P. Este estudo mostrou a utilidade do DTPA na redução do consumo do peróxido e, simultaneamente, na minimização da perda

ABSTRACT

The main purpose of this work was to study the effect of pulp bleaching history on the brightening kinetics of the final hydrogen peroxide stage in a conventional ECF sequence DE_{OP}DP and in a ECF-light sequence OQ(PO)DP. Two different partially-bleached *Eucalyptus globulus* kraft pulps, DE_{OP}D and OQ(PO)D, were collected before entering the last bleaching stage of two pulp mills. Both industrial pulps were submitted to a laboratorial final P stage using different bleaching conditions in the following ranges: H₂O₂ charge of 0.5%-2.0 % odp, NaOH charge of 0.6%-0.9% odp, temperature of 70-90°C, at 10% consistency for seven reaction times (0-180 min). A preliminary study was performed to choose the most effective peroxide stabilizing system: the addition to the P stage of EDTA, DTPA, MgSO₄ or a mixture of them. This study has shown the usefulness of DTPA in reducing peroxide consumption and, simultaneously, in minimizing pulp viscosity

*Referências dos Autores / Authors' references:

1. Departamento de Engenharia Química. Universidade de Coimbra, 3030-790 Coimbra, Portugal
CIEPQPF, Department of Chemical Engineering, University of Coimbra, 3030-790 Coimbra, Portugal
2. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal
CICECO, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Emails: ploureiro@eq.uc.pt; joaomcantunes@hotmail.com; dmitrye@ua.pt; mgc@eq.uc.pt

em viscosidade da polpa. Assim, foi usada uma carga de 0.05% s.a. de DTPA para minimizar o efeito catalítico dos metais de transição na decomposição do peróxido. Para ambas as polpas a função das reações de decomposição do peróxido foi realçada a temperaturas elevadas, 90°C, sobretudo no caso da sequência DE_{OP}DP. Além disso, o desempenho do estágio P final foi muito superior para a polpa OQ(PO)DP do que para a polpa DE_{OP}DP. Assim, os resultados mostram claramente a importância da história do branqueamento da polpa na sua branqueabilidade com o peróxido de hidrogênio.

INTRODUÇÃO

O estágio final do branqueamento de polpas químicas é um estágio de alvejamento para que se ganhem os últimos, mas difíceis, pontos de alvura com a destruição dos cromóforos remanescentes na polpa. Considerando este estágio final dentro de uma sequência de branqueamento ECF, trabalhos anteriores demonstraram as vantagens da substituição do estágio convencional de dióxido de cloro (sob condições acídicas) por um estágio alcalino de peróxido de hidrogênio. Destacam-se como benefícios importantes maior economia de dióxido de cloro (Süss *et al.* 2000, van Lierop *et al.* 2000, McDonough *et al.* 2001), melhor estabilidade da alvura (Süss *et al.* 2000, McDonough *et al.* 2001, Parthasarathy e Colodette 2007, Carvalho *et al.* 2008) e melhores condições de refino (Parthasarathy e Colodette 2007, Carvalho *et al.* 2008) das polpas branqueadas com peróxido. Adicionalmente, para uma sequência de branqueamento D₀E_{OP}D₁P (sem pré-deslignificação com oxigênio), com alvura alvo de 90±0.5% ISO, foi recomendado por Carvalho *et al.* (2008) o uso de polpas D₁ com alvura ISO de pelo menos 87%, de forma a se conseguir papel com melhores propriedades apesar da menor viscosidade intrínseca observada. A maior refinabilidade e resistência à tração das polpas branqueadas com um estágio P final (comparando com estágio final D) foram atribuídas à melhor capacidade de inchamento da fibra, como reportado por Loureiro *et al.* (2008), que, por sua vez, é causada por uma maior quantidade de grupos carboxila (forma ionizada) e pelo aumento da pressão osmótica na parede da fibra devido aos contra-íons carboxilados. Além disso, a eficiência do alvejamento com um estágio P final na destruição das estruturas cromóforas é dependente da capacidade do estágio anterior funcionar como pré-ativador do subsequente estágio P (Senior *et al.* 1998). Adicionalmente, como proposto por Eiras *et al.* (2008), o uso de oxidantes eletrofílicos para remover ácidos hexenurônicos, e o uso de um estágio oxidante final de natureza nucleofílica, tal como de peróxido, para extrair as restantes e desconhecidas substâncias redutoras e para oxidar potenciais cromóforos, é vantajoso para a estabilidade da alvura de polpas de eucalipto branqueadas. Exemplifi-

loss. Therefore, a DTPA charge of 0.05% odp was used to minimize the catalytic effect of transition metals on peroxide decomposition. For both pulps the role of peroxide decomposition reactions was highlighted at higher temperatures, 90°C, especially in the case of the DE_{OP}DP sequence. In addition, the brightening performance of the last P stage was much higher for the OQ(PO)DP pulp than for the DE_{OP}DP pulp. Therefore, the results clearly show the importance of pulp bleaching history on its bleachability with hydrogen peroxide.

INTRODUCTION

*The final stage of chemical pulp bleaching sequences is a brightening stage to gain the last difficult brightness points with the destruction of the chromophores still existing in the pulp. Considering this final stage within an ECF bleaching sequence, past research has shown the advantages of replacing the conventional chlorine dioxide stage (under acidic conditions) by an alkaline hydrogen peroxide stage. Chlorine dioxide savings (Süss *et al.* 2000, van Lierop *et al.* 2000, McDonough *et al.* 2001), improved brightness stability (Süss *et al.* 2000, McDonough *et al.* 2001, Parthasarathy and Colodette 2007, Carvalho *et al.* 2008) and higher beatability (Parthasarathy and Colodette 2007, Carvalho *et al.* 2008) of the pulps bleached with peroxide are the major benefits. Additionally, for a D₀E_{OP}D₁P bleaching sequence (without oxygen pre-delignification) with an ISO brightness target of 90±0.5%, the use of D₁ pulps, with an ISO brightness of at least 87%, was recommended by Carvalho *et al.* (2008) in order to achieve superior papermaking properties in spite of the lower pulp intrinsic viscosity observed. The higher beatability and tensile strength of the pulps bleached with a final P stage (compared to the final D stage) was related to the better fibre swelling capacity, as reported by Loureiro *et al.* (2008), which in turn is caused by a greater amount of carboxyl groups (ionized form) and by the osmotic pressure increase inside the fiber wall due to carboxylate counter-ions. Moreover, the brightening efficiency of a final P stage in destroying chromophoric structures is dependent on the ability of the previous stage to act as a pre-activation of the subsequent P-stage (Senior *et al.* 1998). In addition, as proposed by Eiras *et al.* (2008), the use of electrophilic oxidants, such as chlorine dioxide to remove pulp hexenuronic acids, and a final nucleophilic oxidation stage, such as peroxide to extract the remaining reducing unknown substances and to oxidize potential chromophores, benefits the brightness sta-*

cando, como apresentou Rosenau *et al.* (2007), as estruturas 2-hidroxí-[1-4]benzoquinona, resistentes ao peróxido, são cloradas no estágio D (sobretudo um estágio D_{HT}), possibilitando que o subsequente estágio P final seja eficaz na sua destruição e na prevenção da formação de novos cromóforos durante o envelhecimento (processo de reversão).

O ânion do peróxido de hidrogênio (HOO^-) é considerado o agente ativo de alvejamento, formado segundo a dissociação alcalina do peróxido de hidrogênio ($pK_a = 11.6$, $25^\circ C$). Este ânion é um poderoso nucleófilo que reage preferencialmente com grupos carbonila simples e conjugados, por exemplo, quinonas formadas em estágios anteriores, tais como os estágios de dióxido de cloro e de oxigênio (Lachenal, 1996). Como muitos dos cromóforos residuais presentes nas polpas antes dos estágios finais são do tipo quinona (Rosenau *et al.* 2007), o uso de peróxido de hidrogênio como agente alvejante final é, portanto, opção apropriada.

Num estágio P final não acontecem apenas reações de alvejamento da polpa, mas também de decomposição do peróxido de hidrogênio. Os mecanismos dessas últimas reações e a implementação de práticas mais eficazes no seu controle têm sido investigados há bastante tempo. Essas reações são bastantes complexas, envolvendo diferentes catalisadores e vias reacionais (Colodette *et al.* 1989, Tubino e Filho, 1998), sendo os produtos da decomposição a água, o oxigênio e os intermediários radicais, hidroxila e ânion superóxido. Face ao exposto, é essencial a minimização da decomposição do peróxido de hidrogênio, pois conduz a perda inútil de químicos e à produção de espécies radicais não seletivas que podem degradar os polissacarídeos, resultando em menor rendimento de polpa branqueada, em aumento da demanda química de oxigênio do efluente e em menor viscosidade da polpa.

A decomposição do peróxido é catalisada pelo álcali e pelos metais de transição, e depende do meio químico local em que se insere. Se, por um lado, um pH elevado favorece a dissociação do peróxido de hidrogênio no ânion HOO^- , por outro lado promove a sua decomposição alcalina (Lachenal, 1996). Adicionalmente, a presença de metais de transição tais como manganês, ferro e cobre, presentes como impurezas nos químicos de branqueamento, águas de processo e nas polpas não branqueadas tem um peso enorme na decomposição do peróxido. Embora não haja um consenso geral, alguns mecanismos reativos podem ser consultados em literatura de referência (Dence, 1996; Lachenal, 1996), e mais recentemente num artigo de revisão (Wuorimaa *et al.* 2006). Um modelo de decomposição catalítico, proposto por Vuorinen e Heikkilä (2003), considera adicionalmente o efeito dos açúcares redutores e do oxigênio na velocidade de decomposição. Assim, os melhores resultados de branqueamento com um estágio de peróxido exigem previamente um controle dos metais

bility of eucalyptus bleached pulps. For instance, as shown by Rosenau et al. (2007), the 2-hydroxy-[1-4]benzoquinone structures, resistant to peroxide, can be chlorinated in the D stage (especially a D_{HT} stage), rendering the subsequent final P stage effective in destroying them and preventing the formation of new chromophores during ageing.

The hydrogen peroxide anion (HOO^-) is considered to be the active brightening agent, formed according to the alkaline dissociation of hydrogen peroxide ($pK_a = 11.6$, $25^\circ C$). This anion is a strong nucleophile that reacts preferentially with carbonyl and conjugated carbonyl groups, for instance, quinone structures formed in previous bleaching stages, such as chlorine dioxide and oxygen stages (Lachenal, 1996). Since the nature of many of the remaining chromophores in almost full bleached pulps are of the quinone type (Rosenau et al. 2007), hydrogen peroxide, as a final brightening agent, is thus an appropriate option.

In a P-stage, not only occurs pulp brightening but also hydrogen peroxide decomposition reactions. The mechanisms of the latter reactions and the implementation of more effective practices for their control have been investigated for a long time. These reactions are rather complex involving different catalysts and pathways (Colodette et al. 1989, Tubino and Filho, 1998), being the decomposition products water, oxygen and the intermediates, hydroxyl and superoxide anion radicals. Based on the above, it is essential to minimize hydrogen peroxide decomposition because it leads to a wasteful loss of chemicals and to the production of unselective radicals that can attack polysaccharides, resulting in a reduced bleached pulp yield, an increased chemical oxygen demand (COD) of the effluent and a lower pulp viscosity.

Peroxide decomposition is catalysed by alkali and transition metals and depends on the local chemical environment. While, on the one hand, a higher pH favours the hydrogen peroxide dissociation into HOO^- , on the other hand it promotes alkali induced decomposition reaction (Lachenal, 1996). In addition, the presence of transition metals, such as manganese, iron and copper, present as impurities in the bleaching chemicals, process waters and unbleached pulps, have a tremendous impact on peroxide decomposition. Although not having a general agreement, some possible mechanistic pathways can be found in reference literature (Dence, 1996, Lachenal, 1996) and, more recently, in a review (Wuorimaa et al. 2006). A catalytic decomposition model, proposed by Vuorinen and Heikkilä (2003), considers the additional effect of reducing sugars and oxygen on the decomposition rate. Therefore, a previous metal control in the bleach plant

na planta de branqueamento. As práticas mais comuns são a quelação (processo mais seletivo; estágio Q) e uma lavagem ácida (processo não seletivo), ambas em torres separadas e seguidas de lavagem. Esses tratamentos permitem melhorar significativamente o alveijamento atingido num estágio P (Bouchard *et al.* 1995). É também prática comum a utilização de $MgSO_4$, enquanto aditivo no estágio P, designadamente em polpas pré-tratadas com ácido, de forma a se restabelecer o teor apropriado de magnésio, que é um importante agente estabilizante de soluções de peróxido. A adição de agentes quelantes (e.g., EDTA e DTPA), que atuam como sequestrantes de metais no estágio P, é também eficaz na minimização da decomposição do peróxido. Nalguns casos, combinações de ambos os aditivos pode ser ainda mais eficaz (Colodette *et al.* 1989), contudo, o custo pode ser proibitivo.

Embora sejam atualmente reconhecidas as vantagens dos estágios finais DP nas propriedades globais das polpas branqueadas, pouca atenção foi concedida ao efeito da história/tipo do branqueamento no desempenho dos estágios finais de alveijamento. É necessário um conhecimento dos fatores a montante que contribuem para o alveijamento final para assegurar certo prazo e superior controle das propriedades da polpa. Neste sentido foi avaliado, no presente trabalho, o efeito da história da polpa. Para tal comparou-se a resposta alvejante ao branqueamento final com peróxido de hidrogênio de duas polpas parcialmente branqueadas, provenientes de duas fábricas de celulose que usam distintas sequências de branqueamento ECF ($DE_{OP}D$ e $OQ(PO)D$). Tal foi realizado através de estudos cinéticos laboratoriais, sendo o desenvolvimento de modelos matemáticos da cinética de alveijamento o nosso objetivo final. A sua importância assenta em assegurar um eficaz controle e otimização processual e, se possível, uma maior compreensão dos mecanismos reativos.

EXPERIÊNCIA

Dois amostras industriais de polpas de *Eucalyptus globulus*, parcialmente branqueadas com as sequências $DE_{OP}D$ (ECF convencional) e $OQ(PO)D$ (ECF-light) foram usadas neste trabalho. Essas polpas foram cuidadosamente lavadas no laboratório. Nas experiências laboratoriais preliminares essas polpas foram branqueadas com peróxido de hidrogênio de forma a se encontrar qual o melhor sistema estabilizante para usar doravante nos estudos cinéticos. Os sais dietileno-triaminopentacetato de sódio (DTPA), o etilenodiaminotetracetato de sódio (EDTA) e o sulfato de magnésio foram adicionados como estabilizantes, nas gamas apresentadas na Tabela 1, e usando 20g de polpa (base seca). As quantidades de aditivos usadas (individuais ou combinados) foram escolhidas de acordo com os valores geralmente praticados na indústria e considerando situações limite (carga elevada

is required to achieve a maximum peroxide bleaching response. The most commonly used practices are a selective metal chelation (Q stage) and an unselective acid wash (A stage), both run in separated towers and followed by standard washing. These treatments can significantly improve the brightening achieved in a P stage (Bouchard et al. 1995). The use of $MgSO_4$ as an additive in the P stage, is also a common practice, especially in pulps pre-treated with acid, to restore the appropriate level of magnesium, which is an important stabilizer of peroxide bleaching solutions. The addition of chelating agents (e.g., EDTA and DTPA) acting as transition metals scavengers in the P stage, is also efficient in minimizing peroxide decomposition. In some cases, combinations of both additives may be the most efficient stabilizing system as well (Colodette et al. 1989), though cost may be prohibitive.

Although it is now well recognized the advantages of the final DP stages on the overall bleached pulp properties, little attention has been given to the effect of pulp bleaching history/type on the performance of the final brightening stages. The understanding of the upstream factors that contribute to the final pulp brightening is needed to better control bleached pulp properties as early as possible. In this sense, the effect of pulp bleaching history was assessed in the present work by comparing the brightening response of a final alkaline hydrogen peroxide stage applied to two partially-bleached kraft pulps from pulp mills that use distinct ECF bleaching sequences ($DE_{OP}D$ and $OQ(PO)D$). This was accomplished by means of laboratory kinetic studies being the development of mathematical kinetic models our ultimate goal. Their importance relies on ensuring efficient process control and optimization and, whenever possible, in providing some mechanistic insights on chemical reactions.

EXPERIMENTAL

Two industrial samples of Eucalyptus globulus kraft pulps partially bleached with the sequences $DE_{OP}D$ (conventional ECF) and $OQ(PO)D$ (ECF-light) were used in this work. They were thoroughly washed in the laboratory. In the preliminary laboratory experiments, these pulps were further bleached with hydrogen peroxide in order to find the best stabilizing system to use henceforward in the kinetic studies. The sodium salts of diethylenetriaminepentaacetate (DTPA) and ethylenediaminetetraacetate (EDTA) and $MgSO_4$ were added as stabilizers, in the ranges presented in Table 1, and using 20g of pulp (on a dry basis). The amounts of additives introduced (single or combined forms) were chosen according to the values usually practiced in the industry and con-

Tabela 1. Faixas das condições de branqueamento usadas no estágio final P' / *Table 1. Ranges of bleaching conditions used in the final P stage*

Variável de branqueamento <i>Bleaching variable</i>	Estudos preliminares <i>Preliminary studies</i>	Estudos cinéticos <i>Kinetic studies</i>
H ₂ O ₂ (% s.a.) / H ₂ O ₂ (% odp)	DEOPDP: 1.0 OQ(PO)DP: 0.5	0.5 – 2.0
NaOH (% s.a.) / NaOH (% odp)	0.60	0.6 – 0.9
DTPA (% s.a.) / DTPA (% odp)	0.05-0.20	0.05
EDTA (% s.a.) / EDTA (% odp)	0.05-0.20	---
MgSO ₄ (% s.a.) / MgSO ₄ (% odp)	0.025-0.100	---
Temperatura (°C) / Temperature (°C)	70	70 – 90
Tempo (min) / Time (min)	30	0 – 180
Consistência (%) / Consistency (%)	10	10

* s.a.: pasta absolutamente seca / * odp: oven dried pulp

versus carga baixa), assim como dentro de uma perspectiva de viabilidade econômica.

Nos estudos cinéticos, as polpas foram branqueadas com peróxido de hidrogênio com as condições resumidas na Tabela 1 e para tempos de reação de 1, 5, 15, 30, 60, 120 e 180 min. Todos os componentes do sistema de branqueamento foram pré-aquecidos até a temperatura desejada da seguinte forma: a polpa foi misturada com as soluções de DTPA e NaOH a 13% de consistência num saco de polietileno; a solução de H₂O₂ foi adicionada à quantidade equivalente de água necessária para se garantir uma consistência final de 10%, num frasco de vidro. Depois do período de pré-aquecimento num banho de água termostático, a solução de peróxido de hidrogênio foi adicionada à suspensão de polpa, iniciando-se a temporização da reação.

Depois de cada ensaio *batch*, a polpa foi filtrada a vácuo e o filtrado foi recolhido e usado na determinação das concentrações residuais depois de arrefecido num banho de gelo. A polpa foi também arrefecida com água destilada (~4°C) e depois lavada com três litros de água destilada (~35°C) dividida em três porções iguais. O residual de peróxido de hidrogênio foi determinado através de titulação iodométrica com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio, enquanto o hidróxido de sódio residual foi determinado através de titulação até pH 8.6 com uma solução padrão de ácido clorídrico, depois da adição de cloreto de bário e filtração, e usando um titulador automático (Metrohm 736 GP TITRINO). Esses procedimentos experimentais foram efetuados em duplicata e os resultados expostos representam a média desses valores. Em cada procedimento determinou-se a repetibilidade, sendo os resultados discutidos com base em diferenças estatisticamente significativas.

A alvura ISO e a viscosidade intrínseca foram medidas de acordo com as normas ISO 2470 (Espectrofotômetro L&W Elrepho SE 070) e ISO 5351, respectivamente. Os valores correspondentes para as polpas industriais usadas neste es-

sidering limit situations (high versus low charge) as well as economical feasibility.

For the kinetic studies, the pulps were bleached with hydrogen peroxide at the selected conditions summarized in Table 1 and at the reaction times of 1, 5, 15, 30, 60, 120 and 180 min. All components of the bleaching system were pre-heated to the desired temperature as follows: the pulp was mixed with DTPA and NaOH solutions at 13% consistency in a polyethylene bag; the H₂O₂ solution was added to the equivalent amount of water needed to attain a final consistency of 10% in a glass flask. After the pre-heating period in an agitated thermostatic water bath, the hydrogen peroxide solution was added to the pulp suspension, setting the beginning of the reaction.

After each batch experiment, the pulp was vacuum filtered and the collected filtrate was used for the determination of chemicals residual after its cooling in an ice bath. The pulp was also cooled with distilled water (~4°C) and then washed with three litres of distilled water (~35°C) divided into three equal portions. Hydrogen peroxide residual was determined by iodometric titration with standardized sodium thiosulfate solution while sodium hydroxide residual was determined by titration until pH 8.6 with standardized hydrochloric acid solution, after barium chloride addition and filtration, and using an automated titrator (Metrohm 736 GP TITRINO). These experimental procedures were performed twice and the presented results are the average values. In each procedure the repeatability was determined and the results are discussed based on differences statistically significant.

The ISO brightness and intrinsic viscosity were measured according to ISO 2470 (Spectrophotometer L&W Elrepho SE 070) and ISO 5351, respectively. The corresponding values for the industrial pulps used

Tabela 2. Alvura ISO e viscosidade intrínseca das polpas industriais DE_{OP}D e OQ(PO)D / Table 2. ISO brightness and intrinsic viscosity of the industrial DE_{OP}D and OQ(PO)D pulps

Polpa / Pulp	Alvura ISO (%) / ISO brightness (%)	Viscosidade intrínseca (dm ³ /Kg) / Intrinsic viscosity (dm ³ /kg)
DE _{OP} D	87.5	1066
OQ(PO)D	87.4	988

tudo estão apresentados na Tabela 2. As folhas de polpa para determinação de propriedades ópticas foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na norma ISO 3688.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios preliminares foram realizados antes dos estudos cinéticos para que se encontrasse um sistema estabilizante eficaz, capaz de minimizar as reacções competitivas catalisadas pelos metais de transição. Assim, os aditivos mais comuns utilizados na indústria de celulose e papel para este fim (DTPA, EDTA e MgSO₄) foram usados em separado e combinados em diferentes proporções (Tabela 3), sendo a escolha do melhor sistema estabilizante dependente da análise conjunta do consumo de peróxido, da alvura ISO e da viscosidade intrínseca das polpas.

Os efeitos positivos no desempenho do estágio final P resultantes da introdução destes aditivos são inequívocos, como apresentado na Tabela 3. No que se refere ao consumo de peróxido, o DTPA é o mais eficaz na sua redução, sendo uma pequena carga de 0.05% s.a. suficiente para a estabilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento final

in this study are shown in Table 2. Handsheets for optical properties determination were prepared using the standard procedure described in ISO 3688.

RESULTS AND DISCUSSION

Preliminary experiments were performed prior to the kinetic studies to find an efficient peroxide stabilizing system that could minimize competitive reactions catalyzed by transition metals. Accordingly, the most common additives used in the pulp and paper industry (DTPA, EDTA and MgSO₄) were used separately and combined in different proportions (Table 3), being the choice of the best system based on the overall analysis of peroxide consumption, pulp ISO brightness and pulp intrinsic viscosity.

The positive effects of these additives on the performance of the final P stage are unequivocal translated by the results presented in Table 3. Regarding peroxide consumption, DTPA is the most effective in reducing it, being a small charge of 0.05% odp quite enough to stabilize hydrogen peroxide in the final

Tabela 3. Efeito de diferentes sistemas estabilizantes no desempenho do estágio P final das seqüências de branqueamento DE_{OP}DP e OQ(PO)DP / Table 3. Effect of different stabilizing systems on the performance of the final P stage of the DE_{OP}DP and OQ(PO)DP bleaching sequences

Carga de estabilizante (% s.a.) Stabilizer charge (% odp)			DE _{OP} DP (1.0% s.a. H ₂ O ₂) DE _{OP} DP (1.0% odp H ₂ O ₂ charge)			OQ(PO)DP (0.5% s.a. H ₂ O ₂) OQ(PO)DP (0.5% odp H ₂ O ₂ charge)		
MgSO ₄	DTPA	EDTA	H ₂ O ₂ consumido (%) H ₂ O ₂ consumed (%)	Alvura ISO (%) ISO brightness (%)	Viscosidade intrínseca (dm ³ /kg) Intrinsic viscosity (dm ³ /kg)	H ₂ O ₂ consumido (%) H ₂ O ₂ consumed (%)	Alvura ISO (%) ISO brightness (%)	Viscosidade intrínseca (dm ³ /kg) Intrinsic viscosity (dm ³ /kg)
---	---	---	31	90.2	989	57	90.9	912
0.025	---	---	21	89.9	1002	30	90.4	951
0.100	---	---	43	90.0	1041	23	90.5	973
---	0.050	---	9	90.1	1051	19	90.5	961
---	0.200	---	9	89.8	1055	22	90.2	974
0.025	0.050	---	15	89.9	1018	17	90.5	957
0.100	0.100	---	28	89.9	1053	12	90.1	986
---	---	0.050	22	90.0	1000	39	90.5	941
---	---	0.200	15	89.7	1001	14	90.4	963
0.025	---	0.050	14	89.9	1050	20	90.3	975
0.100	---	0.100	19	89.7	1035	20	90.3	982

das polpas $DE_{OP}D$. Consequentemente, com o uso de DTPA uma menor quantidade de peróxido de hidrogênio é gasta na sua decomposição. Além disso, é minimizada a produção de radicais, espécies não selectivas, que podem degradar os polissacarídeos. De fato, quando não se adicionam aditivos, a redução da viscosidade é significativa, comparada com a verificada com os sistemas estabilizantes, o que é devido à acção prejudicial dos metais de transição na decomposição do peróxido. Para a polpa $DE_{OP}D$, o EDTA não é tão eficaz quanto é o DTPA ou o $MgSO_4$ do ponto de vista da viscosidade. Para esta polpa a maior carga de $MgSO_4$ não reduziu o consumo de peróxido, pelo contrário, aumentando-o. Estes resultados mostram claramente que o teor de Mg deve ser otimizado, estando de acordo com os resultados de Bouchard *et al.* (1995). As diferentes combinações de aditivos não revelam melhores resultados quando comparados com o DTPA isolado.

Quanto à polpa $OQ(PO)D$, também se observa o impacto positivo dos aditivos no consumo de peróxido e na viscosidade intrínseca da polpa. Os diferentes teores metálicos das duas polpas e a natureza química dos cromóforos remanescentes são os fatores certamente responsáveis pelas distintas respostas alvejantes das duas polpas. De fato, um maior ganho de alvura é observado para a polpa $OQ(PO)D$. Além do mais, para esta polpa o sistema mais eficaz na redução do consumo de peróxido e na preservação da viscosidade intrínseca é a mistura 0.1% DTPA com 0.1% $MgSO_4$. No entanto, a diferença de resultados obtidos usando esta mistura em relação ao DTPA isolado poderá não compensar o maior custo do primeiro sistema combinado. Adicionalmente, o maior ganho de alvura da polpa $OQ(PO)DP$ sem aditivos, alcan-

*bleaching of $DE_{OP}D$ pulps. Consequently, with the use of DTPA, a lesser amount of hydrogen peroxide is wasted due to its decomposition. Moreover, the production of unselective radicals that can attack polysaccharides is minimized. In fact, when no additives are added the drop in intrinsic viscosity is significant compared to the stabilized systems due to the detrimental effects of the transition metals on peroxide decomposition. For the $DE_{OP}D$ pulp, EDTA is not as effective as DTPA or $MgSO_4$ is from the intrinsic viscosity point of view. For this pulp, the highest charge of $MgSO_4$ did not reduce the peroxide consumption, doing the opposite by raising it. These results clearly show that the amount of Mg must be optimized, in accordance with the results of Bouchard *et al.* (1995). The different combinations of additives do not show improved results compared to DTPA alone.*

As for $OQ(PO)D$ pulp, the positive impact of the additives on peroxide consumption and pulp intrinsic viscosity is also seen. The different metal contents of the two pulps and the chemical nature of the last chromophores are certainly responsible for the distinct brightening response of the two pulps. In fact, a more pronounced brightness gain is observed for the $OQ(PO)D$ pulp. Moreover, for this pulp the most effective system in reducing peroxide consumption and in preserving intrinsic viscosity is the mixture of 0.1% DTPA with 0.1% $MgSO_4$, but the difference between this mixture and the use of DTPA alone may not offset the higher cost of the former. In addition, the higher brightness gain of the $OQ(PO)DP$ pulp without additives, reaching an

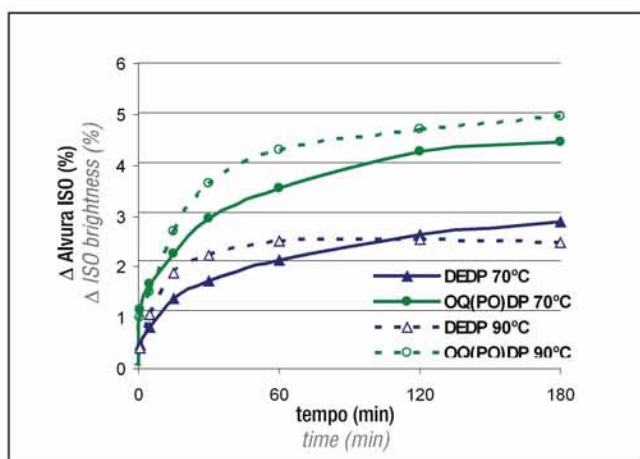


Figura 1. Cinética do ganho de alvura ISO no estágio P final das sequências $DE_{OP}DP$ e $OQ(PO)DP$ com 0,5% s.a. H_2O_2 a 70 e 90°C / *Figure 1.* ISO brightness gain kinetics in the final P stage of the sequences $DE_{OP}DP$ and $OQ(PO)DP$ with 0.5% $odp H_2O_2$ at 70 and 90°C

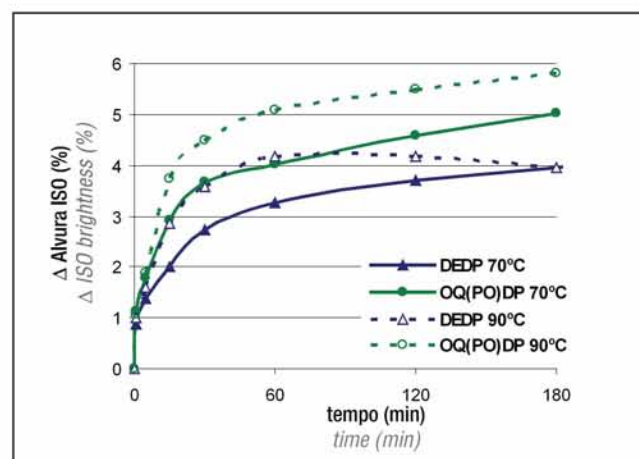


Figura 2. Cinética do ganho de alvura ISO no estágio P final das sequências $DE_{OP}DP$ e $OQ(PO)DP$ com 2,0% s.a. H_2O_2 a 70 e 90°C / *Figure 2.* ISO brightness gain kinetics in the final P stage of the sequences $DE_{OP}DP$ and $OQ(PO)DP$ with 2.0% $odp H_2O_2$ at 70 and 90°C

quando uma alvura ISO perto de 91% em comparação com as experiências com aditivos, sugere que os produtos da decomposição do peróxido (radicais) também estiveram envolvidos em reações de alvejamento, além de reduzirem a viscosidade da polpa.

Sendo o principal objetivo deste trabalho estabelecer uma comparação entre a cinética de alvejamento de ambas as polpas, é importante garantir condições de branqueamento o mais similares possíveis segundo as quais os ensaios cinéticos irão decorrer. Por isso, baseado nos resultados discutidos anteriormente, foi utilizada uma carga de DTPA de 0.05% s.a. para ambas as polpas.

A importância da história da polpa na cinética de alvejamento de um estágio final de peróxido de hidrogênio está claramente ilustrada nos resultados das Figuras 1-8. Embora a alvura ISO da polpa OQ(PO)D tenha descido ligeiramente no período de pré-aquecimento (escurecimento alcalino que não aconteceu com a polpa DE_{OP}D), a polpa OQ(PO)D possui uma resposta alvejante mais rápida ao peróxido de hidrogênio do que a polpa convencional DE_{OP}D, quaisquer que sejam as condições operatórias. De fato, no que se refere ao ganho de alvura no estágio P final, a diferença entre as polpas branqueadas é bastante pronunciada (Figuras 1-2), visto que são necessários menores valores de tempo, temperatura e carga de H₂O₂ para a polpa OQ(PO)DP atingir a mesma alvura final da polpa DE_{OP}DP. O efeito da temperatura é notável: mesmo utilizando 90°C a polpa DE_{OP}D revela uma pior resposta alvejante do que a polpa OQ(PO)D a 70°C. Observa-se, ainda, que o aumento da temperatura acelera o desenvolvimento de alvura na polpa DE_{OP}D nos primeiros 60 minutos, mas, depois deste tempo de reação a 90°C, é atingido um patamar de alvura acom-

ISO brightness near 91% in comparison with the experiments with additives, suggests that the peroxide decomposition products (radicals) have also been involved in the brightening reactions besides lowering pulp viscosity.

Considering that the main purpose of this work is to establish a comparison between the brightening kinetics of both pulps, it is important to guarantee the most similar bleaching conditions under which the kinetic trials will occur. Therefore, a charge of 0.05% odp of DTPA was chosen for both pulps based on the results discussed above.

The importance of pulp bleaching history on the brightening kinetics of the final hydrogen peroxide bleaching stage is clearly shown in the results depicted on Figures 1-8. Although the ISO brightness of the OQ(PO)D pulp decreased slightly in the pre-heating period (alkali darkening not happened with the DE_{OP}D pulp), it has a faster brightening response to the hydrogen peroxide than the more conventional DE_{OP}D pulp whatever the operating conditions. In fact, regarding the brightness gain in the final P stage, the difference between the bleached pulps is quite pronounced (Figures 1-2), since a much lower time, temperature or H₂O₂ charge is needed for the OQ(PO)DP pulp to reach the same final brightness of the DE_{OP}DP pulp. The effect of temperature is noteworthy: even with 90°C the DE_{OP}D pulp shows worst brightening response than the OQ(PO)D pulp at 70°C. In addition, the increase of temperature accelerates the brightness development for the DE_{OP}D pulp in the first 60 minutes, but after this time of reaction at 90°C, a brightness ceiling is

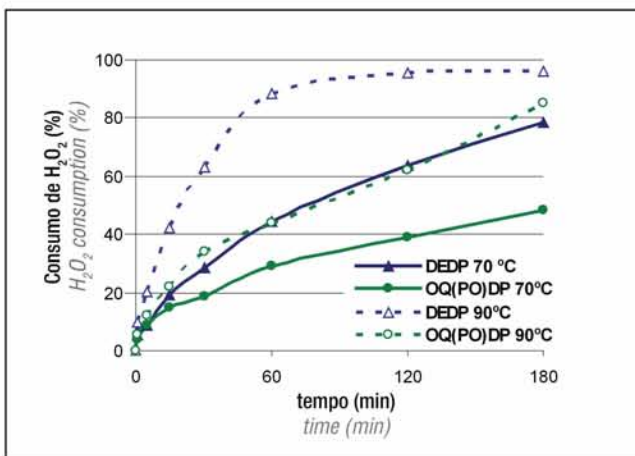


Figura 3. Cinética do consumo de peróxido de hidrogênio no estágio P final das seqüências DE_{OP}DP e OQ(PO)DP com 0,5% s.a. H₂O₂ a 70 e 90°C / *Figure 3.* Hydrogen peroxide consumption kinetics in the final P stage of the sequences DE_{OP}DP and OQ(PO)DP with 0.5% odp H₂O₂ at 70 and 90°C

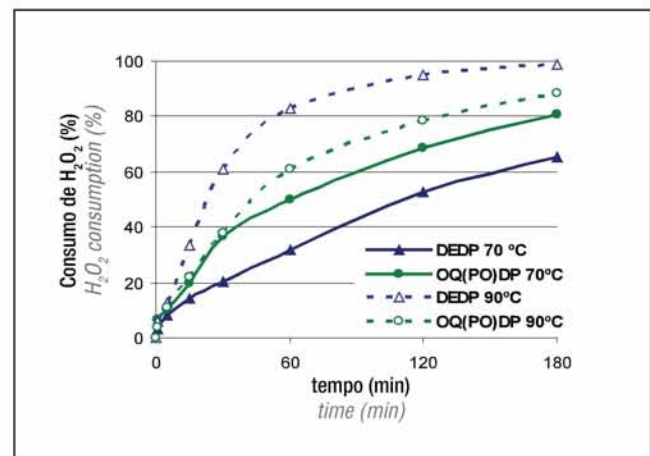


Figura 4. Cinética do consumo de peróxido de hidrogênio no estágio P final das seqüências DE_{OP}DP e OQ(PO)DP com 2,0% s.a. H₂O₂ a 70 e 90°C / *Figure 4.* Hydrogen peroxide consumption kinetics in the final P stage of the sequences DE_{OP}DP and OQ(PO)DP with 2.0% odp H₂O₂ at 70 and 90°C

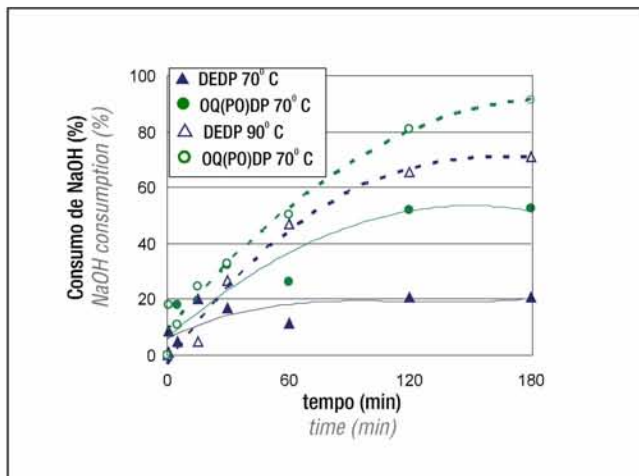


Figura 5. Cinética do consumo de hidróxido de sódio no estágio P final das sequências DE_{op}DP e OQ(PO)DP com 0,5% s.a. H₂O₂ a 70 e 90°C / *Figure 5.* Sodium hydroxide consumption kinetics in the final P stage of the sequences DE_{op}DP and OQ(PO)DP with 0.5% odp H₂O₂ at 70 and 90°C

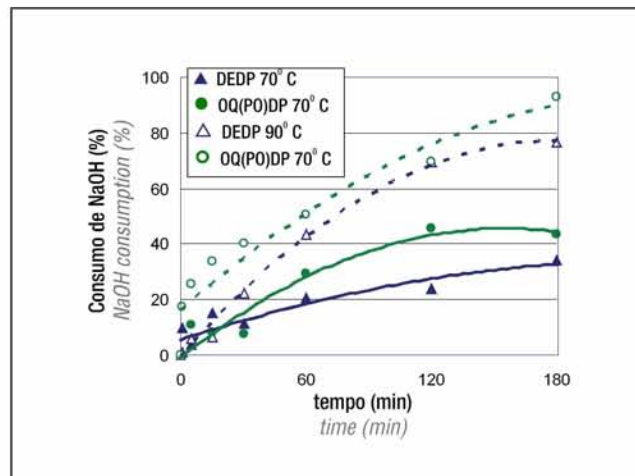


Figura 6. Cinética do consumo de hidróxido de sódio no estágio P final das sequências DE_{op}DP e OQ(PO)DP com 2,0% s.a. H₂O₂ a 70 e 90°C / *Figure 6.* Sodium hydroxide consumption kinetics in the final P stage of the sequences DE_{op}DP and OQ(PO)DP with 2.0% odp H₂O₂ at 70 and 90°C

panhado de um consumo total de peróxido de hidrogênio (Figuras 3-4). Ocorre, ainda, um ligeiro escurecimento para tempos mais longos devido ao esgotamento de H₂O₂. Uma tendência semelhante foi encontrada por Méndez e Area (2006) na cinética de alvejamento num estágio E_p de uma polpa kraft de pinho branqueada com a sequência DE_oDE_pD. Pelo contrário, para a polpa OQ(PO)DP usada no presente trabalho, o desenvolvimento de alvura abranda depois dos 60 min de reação, sem, contudo, o consumo de peróxido atingir 100%.

Essas diferenças significativas estão relacionadas em parte com a natureza e quantidade de cromóforos que reagem com o peróxido de hidrogênio e que são dependentes dos estágios precedentes. Por exemplo, a deslignificação com oxigênio utilizada na polpa OQ(PO)D pode ter um grande impacto na branqueabilidade com estágios de peróxido de hidrogênio. Comparando as cargas de H₂O₂ encontradas na literatura, utilizando eucalipto, uma maior quantidade é necessária no estágio P final para alvejar as polpas DE_{op}D relativamente às polpas ODE_{op}D para se atingir um mesmo nível de alvura (Süss *et al.* 2000, Carvalho *et al.* 2008). Aliás, como anteriormente estudado (Zawadzki, 1999, Brogdon *et al.* 2004), a deslignificação com dióxido de cloro, como no caso da polpa DE_{or}D, aumenta drasticamente o teor de quinonas, as quais são apontadas por produzirem um impacto negativo na branqueabilidade de polpas ECF à base de dióxido de cloro (Lachenal *et al.* 2005). Por outro lado, Jiang *et al.* (2003) revelaram a vantagem em se utilizar a deslignificação com oxigênio para obtenção de um nível mais alto de alvura (ODE_oDED versus DE_oDED). Sendo ambas as polpas não branqueadas deste estudo pertencentes à mesma espécie folhosa, é sensato atribuírem-se estas diferen-

achieved alongside with a total consumption of hydrogen peroxide (Figures 3-4). A slight darkening even occurs for long times due to the depletion of H₂O₂. A similar trend has been found by Méndez and Area (2006) in the E_p stage brightening kinetics of a pine kraft pulp bleached with a DE_oDE_pD sequence. On the contrary, for the OQ(PO)DP pulp the brightness development slows down after 60 min of reaction but the peroxide consumption does not reach 100%.

These significant differences are in part related with the nature and amount of chromophores that can react with hydrogen peroxide and are dependent on the preceding stages. For instance, the oxygen delignification used in the OQ(PO)D pulp may have a great impact on pulp bleachability with hydrogen peroxide stages. Comparing the H₂O₂ charges reported in the literature for eucalyptus, a greater amount is needed in the final P stage to bleach DE_{op}D pulps than ODE_{op}D pulps to achieve the same brightness level (Süss *et al.* 2000, Carvalho *et al.* 2008). Moreover, as previously reported (Zawadzki, 1999, Brogdon *et al.* 2004), the chlorine dioxide delignification, as in the case of DE_{or}D pulp, raises dramatically the amount of quinones, which are known to have a negative impact on the pulp bleachability by chlorine dioxide based ECF sequences (Lachenal *et al.* 2005). On the other hand, Jiang *et al.* (2003) demonstrated the benefit of adding oxygen delignification to achieve a higher brightness ceiling (ODE_oDED versus DE_oDED). Being both unbleached kraft pulps from the same hardwood species, it is wise to attribute these differences to the bleaching sequence. Parthasarathy and Colodette (2007)

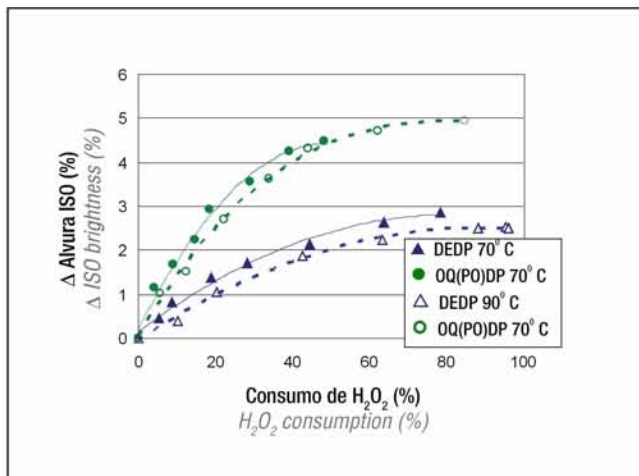


Figura 7. Branqueabilidade do estágio P final nas sequências DE_{OP},DP e $OQ(PO),DP$ com 0,5% s.a. H_2O_2 a 70 e 90°C / *Figure 7.* Bleachability of the final P stage for the sequences DE_{OP},DP and $OQ(PO),DP$ with 0.5% odp H_2O_2 at 70 and 90°C

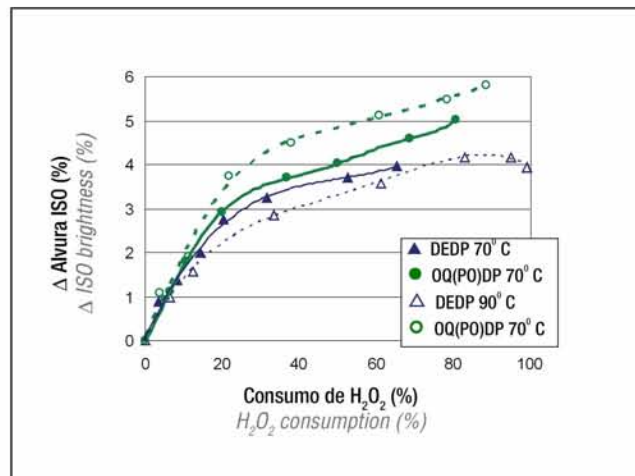


Figura 8. Branqueabilidade do estágio P final nas sequências DE_{OP},DP e $OQ(PO),DP$ com 2,0% s.a. H_2O_2 a 70 e 90°C / *Figure 8.* Bleachability of the final P stage for the sequences DE_{OP},DP and $OQ(PO),DP$ with 2.0% odp H_2O_2 at 70 and 90°C

ças à sequência de branqueamento. Parthasarathy e Colodette (2007) também encontraram que a alvura final de polpas DD e DP (ODE_p,DP) era ditada pelo primeiro estágio de dióxido de cloro D_0 versus D_{HT} , pois com o D_{HT} as polpas atingiram maior alvura para menores consumos de químicos. Mais ainda, Rööst *et al.* (2003) verificaram que a carga total de peróxido de hidrogênio para atingir a alvura final era dependente da alvura da polpa depois do estágio de oxigênio, suportando, por isso, o efeito dos cromóforos na branqueabilidade de polpas com peróxido de hidrogênio.

Relativamente ao consumo de hidróxido de sódio, a polpa ECF-light revela maiores consumos quaisquer que sejam a temperatura e carga de H_2O_2 (Figuras 5-6). Contudo, este consumo é bastante afetado pela temperatura, sobretudo para a polpa DE_{OP},D . Para temperaturas mais moderadas de 70°C, o perfil do consumo de NaOH é por patamares, enquanto a 90°C se estabelece o perfil mais contínuo. É esperado que haja um efeito negativo do consumo de NaOH e da temperatura no decréscimo do rendimento de polpa e na viscosidade intrínseca (Mota *et al.* 2007).

Uma vez que o peróxido de hidrogênio é consumido em maior extensão com a polpa DE_{OP},D , não correspondendo a uma maior remoção de cromóforos, a branqueabilidade desta polpa (definida como a razão entre o ganho de alvura e o consumo de peróxido de hidrogênio) é menor que a da polpa $OQ(PO),D$, como ilustrado nas Figuras 7-8. O impacto da temperatura nesta propriedade é dependente, no entanto, da polpa e da carga de H_2O_2 usadas: a maior temperatura é apenas favorável para a polpa $OQ(PO),D$ usando a maior carga de peróxido de hidrogênio. De fato, a 70°C para a carga de 2,0% s.a. (Figura 4) é observado um

*have also found that the final brightness of DD and DP pulps (ODE_p,DP) was dictated by the first chlorine dioxide stage, D_0 versus D_{HT} with the D_{HT} pulps having higher brightness at lower chemicals consumption. In addition, Rööst *et al.* (2003) found that the total charge of hydrogen peroxide to reach full brightness was highly dependent on the pulp brightness after the oxygen stage, thus supporting the chromophores effect on the pulp bleachability using hydrogen peroxide.*

*Regarding sodium hydroxide consumption, the ECF-light pulp shows greater values whatever the temperature and H_2O_2 charge are (Figures 5-6). However, this consumption is highly affected by the temperature, especially for the DE_{OP},D pulp. At the moderate temperature of 70°C the NaOH consumption profile is by floors, while at 90°C a more continuous increase is established. The negative effect of high NaOH consumption and temperature on decreasing pulp yield and intrinsic viscosity is also expected (Mota *et al.* 2007).*

Since hydrogen peroxide is consumed to a greater extent with the DE_{OP},D pulp, not corresponding to a higher rate of chromophores removal, the bleachability of this pulp (defined as the brightness gain per unit of the amount of hydrogen peroxide consumed) is lower than that of $OQ(PO),D$ pulp as depicted in Figures 7-8. The impact of temperature on this pulp property is dependent, however, on the pulp and the H_2O_2 charge used: the highest temperature is only positive for $OQ(PO),D$ pulp using the higher peroxide charge. In fact, at 70°C for a H_2O_2 charge of 2.0% odp (Figure 4), a higher peroxide consumption for the $OQ(PO),D$

maior consumo de peróxido para a polpa OQ(PO)DP, mas, como a alvura também é maior, o peróxido é utilmente consumido em reações de alvejamento (Figura 8). Assim, para a sequência ECF convencional pode-se concluir que o peróxido de hidrogênio é gasto em maior quantidade em reações paralelas em comparação com a polpa OQ(PO)D. O aumento da temperatura acima de 70°C é prejudicial em termos da decomposição do peróxido de hidrogênio para a polpa DE_{OP}D. Apesar do DTPA ter sido adicionado ao estágio P, a sua eficácia na desativação das reações de decomposição catalisadas por metais de transição pode estar enfraquecida nas condições da temperatura mais elevada (90°C). A maior decomposição do peróxido está também seguramente relacionada com a natureza e teor de metais de transição presentes em ambas as polpas. Uma vez que a sequência ECF-light possui um estágio quelante (Q), é esperado um menor teor de metais de transição, o que favorece um maior desempenho alvejante.

Todos esses aspectos discutidos são resultado de diferentes cinéticas reativas e serão esclarecidos, num trabalho futuro, com o desenvolvimento de modelos matemáticos (incluindo as reações alvejantes e de decomposição) e com a análise dos respectivos parâmetros cinéticos.

CONCLUSÕES

Dois polpas industriais de *Eucalyptus globulus* parcialmente branqueadas usando diferentes sequências (DE_{OP}D e OQ(PO)D), mas exibindo o mesmo nível de alvura, foram branqueadas no laboratório com um estágio P final.

Nos ensaios preliminares, a utilidade do DTPA na redução do consumo de peróxido e, simultaneamente, na minimização da viscosidade da polpa manifestou-se sobretudo no caso da polpa DE_{OP}D. O melhor sistema estabilizante para a polpa OQ(PO)D foi a mistura DTPA+MgSO₄.

Pode-se concluir que as estruturas cromóforas presentes na polpa OQ(PO)D são mais facilmente destruídas do que na polpa DE_{OP}D, possuindo a primeira uma maior branqueabilidade com o peróxido de hidrogênio. Não obstante, um maior consumo de hidróxido de sódio foi observado em comparação com a polpa ECF convencional DE_{OP}D.

A eficiência da aceleração da velocidade das reações alvejantes, pelo aumento da temperatura acima de 70°C, no estágio P final, depende fortemente da história da polpa. Após 60 min a 90°C, o peróxido é praticamente esgotado no caso da polpa DE_{OP}D e, por isso, não é alcançada uma maior alvura. Pelo contrário, com a polpa OQ(PO)D é possível atingirem-se tempos de reação de 180 min com uma contínua evolução alvejante. Isto revela claramente o grande impacto que as reações de decomposição do peróxido podem ter, sobretudo a temperatura elevada no caso da polpa DE_{OP}D, apesar da adição de DTPA ao estágio P. Sucede, então, que para a polpa DE_{OP}D tempos maiores

pulp is observed, but, as the brightness is also higher, the peroxide is usefully consumed in brightening reactions (Figure 8). Therefore, for the conventional ECF sequence, it can be concluded that hydrogen peroxide is wasted in larger amounts in side reactions in comparison with the OQ(PO)D pulp. The raise of temperature over 70°C is detrimental in terms of peroxide decomposition for the DE_{OP}D pulp. Although DTPA was added to the P stage, its effectiveness in deactivating metal-catalysed decomposition reactions may be impaired at the conditions of the highest temperature (90°C). Higher peroxide decomposition is certainly also related with the nature and amount of transition metals in both pulps. Since the ECF-light sequence has a chelation stage (Q) it is expected lower transition metals content which favours a higher brightening performance.

All these discussed aspects are the result of different kinetics and will be clarified, in a future paper, with the development of the mathematical models (including brightening and decomposition reactions) and with the analysis of the respective kinetic parameters.

CONCLUSIONS

Two industrial *Eucalyptus globulus* pulps partially bleached using different sequences (DE_{OP}D and OQ(PO)D), but exhibiting the same brightness level, were further bleached in this work with a final laboratorial P stage.

In the preliminary experiments the usefulness of DTPA in reducing peroxide consumption and, simultaneously, in minimizing pulp viscosity loss was shown especially in the case of DE_{OP}D pulp. The best stabilizing system for the OQ(PO)D was a mixture of DTPA+MgSO₄.

It can be concluded that the chromophoric structures in the OQ(PO)D pulp are more readily destroyed than in the DE_{OP}D pulp, having the former a greater bleachability towards hydrogen peroxide. Nevertheless, a higher sodium hydroxide was observed in comparison with the conventional ECF pulp (DE_{OP}D).

The efficiency of accelerating brightening reactions rate by raising the temperature above 70°C in the final P stage strongly depends on pulp history. After 60 min at 90°C, peroxide is almost depleted in the case of DE_{OP}D pulp and therefore no further brightness increase is achieved. On the contrary, with the OQ(PO)D pulp it is possible to reach a retention time of 180 min with a continuous brightening evolution. This clearly reveals the great impact that the peroxide decomposition reactions can have, especially at high temperature in the case of DE_{OP}D sequence, even with the addition of DTPA in the P stage. It thus follows

que 60 min a 90°C não são aconselháveis enquanto para a polpa OQ(PO)D são possíveis gamas mais alargadas de tempo e temperatura. A melhor opção para o último estágio P, aplicado à polpa DE_{OP}D, é a escolha de uma menor temperatura (70°C) apesar de exigir maiores tempos de reação. No caso da polpa OQ(PO)D, uma maior temperatura pode ser adequada para se atingirem maiores níveis de alvura e sem um gasto significativo de químicos.

As razões para estes comportamentos dissimilares estão provavelmente relacionadas com a natureza e quantidade de cromóforos presentes que conseguem reagir com o peróxido de hidrogênio, o que depende da história de branqueamento da polpa. Um estudo suplementar sobre os perfis metálicos ao longo das sequências de branqueamento/polpas, o potencial papelero e sobre o desenvolvimento de modelos cinéticos será posteriormente desenvolvido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao RAIZ a assistência técnica laboratorial, à fábrica Celbi e ao Grupo Portucel-Soporcel o fornecimento das polpas e à Fundação para a Ciência e Tecnologia a bolsa de doutorado (SFRH/BD/29690/2006) concedida a Pedro Loureiro. ▲

that for the DE_{OP}D pulp longer times than 60 min at 90°C are not advisable while for the OQ(PO)D pulp wider time and temperature ranges are possible. The best option for the last P stage, applied to the DE_{OP}D pulp, is to choose a lower temperature (70°C) although requiring longer reaction times. In the case of OQ(PO)D pulp, higher temperatures may be suitable to achieve very high brightness levels without spending too much chemicals.

The reasons for these dissimilar behaviours are likely related with the nature and the amount of chromophores that can react with hydrogen peroxide which depend on the pulp bleaching history. A further study on the transition metals profiles along the bleaching sequences/pulps, on the papermaking potential and on the development of kinetic models will be developed.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful to RAIZ for the laboratorial technical assistance, to Celbi mill and to Grupo Portucel/Soporcel for supplying the pulps, and to Fundação para a Ciência e Tecnologia for the PhD scholarship (SFRH/BD/29690/2006) granted to Pedro Loureiro. ▲

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Bouchard, J.; Nugent, H.M.; Berry, R.M. (1995): *A comparison between acid treatment and chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps*. J. Pulp Pap. Sci. 21 (6) J203-J208
2. Brogdon, B.N.; Mancosky, D.G.; Lúcia, L.A. (2004): *New insights into lignin modification during chlorine dioxide bleaching sequences (I): chlorine dioxide delignification*. J. Wood Chem. Technol. 24 (3) 201-219
3. Carvalho, M.G.V.S.; Carvalho, N.M.V.; Loureiro, P.E.G. (2008): *Performance of a final hydrogen peroxide stage in the ECF bleaching of eucalypt D₀E_{OP}D₁P kraft pulps*. Tappi J. 8(7) 8-13
4. Colodette, J.L.; Rothenberg, S.; Dence, C.W. (1989): *Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part III: hydrogen peroxide stability in the presence of magnesium and combinations of stabilizers*. J. Pulp Pap. Sci. 15(2) J45-J51
5. Colodette, J.L.; Eiras, K.M.M.; Oliveira, R.; Ventorim, G. (2004): *influence of eucalypt wood supply on pulp brightness stability*. Appita J. 57 (6) 481-487
6. Dence, C.W., *In Pulp Bleaching – Principles and Practice*; Dence, C.W., Reeve, D.W., eds; TAPPI PRESS, Atlanta, 1996; ch. III.4.
7. Eiras, K.M.M.; Colodette, J.L.; Silva, V.L.; Barbosa, L.C.A. (2008): *New Insights on brightness stability of eucalyptus kraft pulp*. Nord. Pulp Pap. Res. J. 23 (1) 102-107
8. Jiang, Z.H.; van Lierop, B.; Nolin, A.; Berry, R. (2003): *A New Insight into the Bleachability of Kraft Pulps*. J. Pulp Pap. Sci. 29 (2) 54-58

9. Lachenal, D. In *Pulp Bleaching – Principles and Practice*; Dence, C.W., Reeve, D.W., eds; TAPPI PRESS, Atlanta, 1996; ch. IV.6.
10. Lachenal, D.; Chirat, C.; Benattar, N.; Hamzeh, Y.; Marlin, N.; Mateo, C.; Brochier, B. (2005): *Influence of pulp colour on bleachability. Ways to improve the bleaching response of alkaline pulp*. Proc. International Pulp Bleaching Conf., Stockholm, 181-187
11. Loureiro, P.E.G.; Ferreira, P.J.F.; Evtuguin, D.V.; Carvalho, M.G.V.S. (2008): *Effect of the final ECF bleaching Stage on the eucalyptus kraft pulp properties – a comparison between hydrogen peroxide and chlorine dioxide*. Proc. International Pulp Bleaching Conf., Québec City, 259-263
12. McDonough, T.J.; Courchene, C.E.; Shaket, A.; Ragauskas, A.J.; Khandelwal, B.; Magnotta, V.L. (2001): *A comparative evaluation of low-AOX hardwood kraft pulp bleaching sequences*. Pulp Pap. Can. 102 (10) 46-52
13. Méndez, C.M.; Area, M.C. (2006): *Cinética de la etapa EP en el blanqueo ECF de pulpas kraft*. Proc. CIADICYP, Santiago - Valdivia, (CD-ROM)
14. Mota, S. F.; Carvalho, M.G.V.S.; Ferreira, L.M.G. (2007): *Pressurized hydrogen peroxide bleaching of Eucalyptus globulus pulps. part II: kinetics*. Nord. Pulp Pap. Res. J. 22 (1) 23-27
15. Parthasarathy, V.R.; Colodette, J. (2007): *Influence of final bleaching stage on ECF brightness development, refineability and pulp properties*. Proc. 3rd International Colloquium on Eucalyptus Pulp, Belo Horizonte, 1-15
16. Rööst, C.; Larsson, P.; Gellerstedt, G. (2000): *Brightness and kappa number - important variables to secure appropriate control of chemical charges in TCF and ECF bleaching sequences*. Nord. Pulp Pap. Res. J. 15 (3) 216-220
17. Rosenau, T., Potthast, A., Kosma, P., Suess, H., Nimmerfroeh, N. (2007): *Isolation and identification of residual chromophores from aged bleached pulp samples*. *Holzforschung* 61 (6) 656-661
18. Senior, D.J.; Hamilton, J.; Ragauskas, A.J.; Sealey, J.; Froass, P. (1998): *Interaction of hydrogen peroxide and chlorine dioxide stages in ECF bleaching*. *Tappi J.* 81 (6) 170-178
19. Süß, H.U.; Schmidt K.; del Grosso, M.; Mahagaonkar, M. (2000): *Peroxide application in ECF sequences: a description of the state-of-the art*. *Appita J.* 53 (2) 116-121
20. Tubino, M.; Filho, O. M. (1998). *Branqueamento seletivo com peróxido de hidrogênio: estudos cinéticos e mecanísticos visando a catálise inteligente*. *O Papel* LIX (2) 44-54
21. van Lierop, B.; Jiang, Z.-H.; Chen, J.; Argyropoulos, D.S.; Berry, R.M. (2000): *On the efficiency of hydrogen peroxide use in ECF bleaching*. *J. Pulp Pap. Sci.* 26 (7) 255-259
22. Vuorinen, T.; Heikkilä M. (2003): *Mechanism of transition metal ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in pulp bleaching*. Proc. EUCEPA Conf., Lisbon, 46-51
23. Wuorimaa, A.; Jokela, R.; Aksela, R. (2006): *Recent developments in the stabilization of hydrogen peroxide bleaching of pulps: an overview*. Nord. Pulp Pap. Res. J. 21 (4) 435-443
24. Zawadzki, M.; *Quantitative Determination of Quinone Chromophore Changes during ECF Bleaching of Kraft Pulp*: PhD Thesis submitted to the Institute of Paper Science and Technology: Atlanta, 1999