

# Progressos Obtidos no Branqueamento para se atingir Alta Alvura com Baixa Reversão

*Progress in Bleaching to Top Brightness with low Reversion*

**Autores:** Hans U. Suess, César Leporini Filho

**Referência:** Degussa

**Palavras-chave:** branqueamento ECF, alvura, estabilidade de alvura, reversão, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro.

## RESUMO

No branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free – Livre de Cloro Elementar) a estabilidade da alvura da polpa é afetada por pequeno residual de lignina oxidada. Os compostos quinóides gerados durante o branqueamento com dióxido de cloro são uma importante fonte de íons cromóforos, resultando em perdas na alvura. No branqueamento de polpa de hardwood, a alta temperatura no estágio de dióxido de cloro é uma ferramenta relativamente nova para melhorar os resultados do branqueamento. As duas opções diferentes para a adição de dióxido de cloro a este estágio a quente – logo no início ou próximo do final – produzem resultados similares somente com um alto nível de adição. Com fatores mais baixos de cloro ativo, a adição no começo é mais vantajosa. Comparativamente, números de Kappa inferiores são alcançados após uma extração subsequente. De forma semelhante, são alcançados níveis mais altos de alvura e melhores resultados em sua estabilidade. Obviamente, os produtos da reação do dióxido de cloro com lignina geram e estabilizam a alvura durante sua degradação.

Esses efeitos podem ser transferidos para outros estágios D. Temperatura muito alta e longo tempo de

## ABSTRACT

*In ECF bleaching the stability of the pulp's brightness is affected by small residuals of oxidized lignin. Quinoid compounds, generated during chlorine dioxide bleaching are an important source for chromophores producing brightness losses. In hardwood pulp bleaching high temperature in the  $D_0$  stage is a relative new tool to improve bleaching results. The two different options for the addition of chlorine dioxide to this hot stage - right in the begin or close to the end - produce similar results only at a high addition level. With lower active chlorine factors the addition in the beginning is more advantageous. In comparison lower Kappa numbers are achieved after a subsequent extraction. Similarly a higher brightness and a better brightness stability results. Obviously the reaction products of chlorine dioxide with lignin do brighten and stabilize pulp brightness during their degradation.*

*These effects can be transferred to other D stages. Very high temperature and long retention time in a D stage produce improved brightness stability. This temperature increase is most effective in the  $D_2$  stage. These effects in the D stages are improved further by a final peroxide stage. This stage produces the best value for brightness stability. High temperature, high charge and high residual of hydrogen peroxide are beneficial. In case the sequence is run with the stages  $D_1$ -P, high temperature in the  $D_1$  stage helps to produce very high final brightness (>92 %ISO) and very low post color numbers (<0,2).*

*Conventional conditions in ECF bleaching and high temperature conditions in D stages and P stages in different sequences and positions will be compared with respect to the resulting brightness and brightness stability.*

**Keywords:** ECF-bleaching, brightness, brightness stability, reversion, hydrogen peroxide, chlorine dioxide

retenção em um estágio D produzem maior estabilidade na alvura. Esse aumento de temperatura é mais eficaz no estágio  $D_2$ . Esses efeitos nos estágios D são ainda mais realçados por um estágio final de peróxido. Este estágio produz o melhor valor de estabilidade de alvura. Alta temperatura, alta carga e alto nível residual de peróxido de hidrogênio são benéficos. No caso da seqüência ser

realizada com estágios  $D_1$ -P, a alta temperatura no estágio  $D_1$  ajuda a produzir uma alvura final muito alta (>92% ISO) e números muito baixos de reversão de alvura (<0,2). Condições convencionais no branqueamento ECF e condições de alta temperatura nos estágios D e P em diferentes seqüências e posições serão comparadas com relação à alvura resultante e à sua estabilidade.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os ensaios foram realizados com amostras de polpa industrial extraídas após deslignificação com oxigênio. Os estágios D e P foram realizados em sacos plásticos banhados em água. Adicionou-se ozônio à polpa bem aerada em um reator com leito fluidificado; estágios Eop foram conduzidos em um misturador pressurizado de alto cisalhamento. Todos os ensaios foram feitos com consistência de 10%. A alvura foi medida com ISO 2470. O teste de reversão foi feito com folhas - handsheets, com pH 6 sobre um funil Buchner com um peso de 280 g/m<sup>2</sup>. Foram usados métodos UM 200 e T 260 da Tappi

## INTRODUÇÃO

O processo de branqueamento atualmente dominante é o branqueamento ECF. Ele corresponde a mais de 90% de toda a produção mundial de polpa branqueada. A meta do branqueamento é uma alvura alta e estável. Infelizmente, na realidade, a alvura da polpa diminui durante o armazenamento e a produção de papel. Portanto, a intensidade dessa reversão é um parâmetro importante.

A reversão é resultado dos íons cromóforos gerados por reações de condensação. Os sítios ativos necessários podem ser resultado de lavagem insuficiente. De fato, melhorar a lavagem tem um efeito positivo. Entretanto, só a lavagem não elimina a reversão. A geração de íons cromóforos pode envolver celulose oxidada. Uma análise de diferentes seqüências de EFC com o método "CCOA" [1] mostrou uma variação muito pequena do conteúdo de carbonilas, mas diferentes níveis de estabilidade de alvura.

Uma análise da reversão da alvura exige condições de testes razoáveis. A norma "UM 200" da Tappi descreve o envelhecimento sob condições moderadas, ou seja, um tratamento de quatro horas a uma temperatura de 105°C em um forno. Este forno remove a água rapidamente e as reações de reversão que exigem a presença de água não ocorrem. Portan-

to, este método produz apenas moderadas diferenças. Uma outra opção é o teste anterior, segundo a norma T 260 da Tappi, sobre água fervendo por 2 horas. Este método úmido produz dados que se correlacionam melhor com a reversão natural [2].

## ESTADO DA ARTE

O branqueamento remove ligações duplas. Isto diminui o potencial de envelhecimento. A reversão da alvura deve ser maior para uma polpa com uma remoção incompleta de lignina. Entretanto, as coisas são um pouco mais complicadas. Por exemplo, polpas de TCF não têm propriedades insuficientes de reversão a despeito de um alto residual relativo de ligações

duplas. Portanto, o tipo de "ligação dupla" parece ser importante também. Demonstrou-se anteriormente [3], que mais branqueamento químico produz mais alvura e, quanto mais alva a polpa, melhor fica a estabilidade da alvura. Há um efeito muito positivo de mais estágios de branqueamento. Uma seqüência de quatro estágios, com adição constante de cloro ativo tem a maior alvura e a menor reversão. Mais acentuado é o efeito positivo de um tratamento final com peróxido. A Figura 1 tem um exemplo.

O número pós-coloração [3] não compara perdas por pontos de alvura, ele usa refletância e dispersão de luz. Quanto mais alta a alvura, mais negativa se torna a mesma perda em pon-

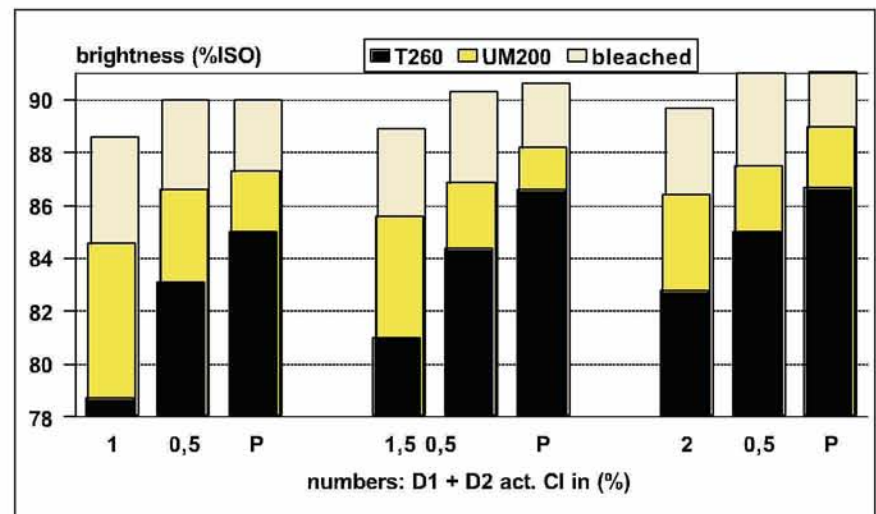


Fig. 1: Envelhecimento de polpa pelo método das normas UM 200 e T 260, após estágios D<sub>1</sub> ou D<sub>2</sub> ou P na seqüência D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub>-D<sub>2</sub> ou D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub>-P; D<sub>0</sub> com fator Kappa 0.23

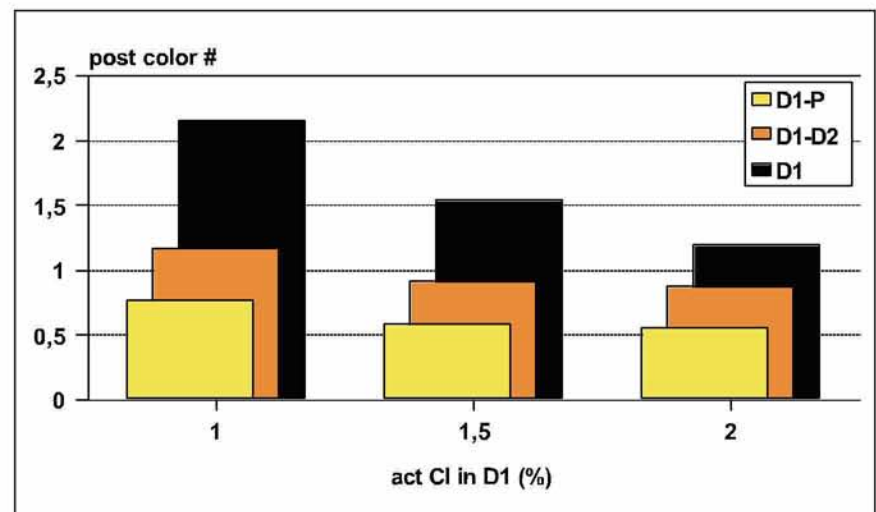


Fig. 2: Comparação da estabilidade de alvura após o teste de acordo com a norma T 260 com o número pós-coloração

tos. Portanto, as diferenças ficam ainda mais visíveis. Na **Figura 2** os dados do teste T 260 da Figura 1 são mostrados como valores pós-coloração. O grande aumento na estabilidade com o estágio final P é visualizado. Somente em combinação com o estágio final P, a adição de uma quantidade muito pequena de dióxido de cloro ao estágio D<sub>1</sub> é suficiente para atingir uma estabilidade final muito boa. Esses efeitos são válidos também para a polpa kraft de madeiras moles. Após o branqueamento O-D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub>-D<sub>2</sub> ou D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub>-P, a reversão de uma polpa *softwood* é mais alta após o estágio D<sub>2</sub> e mais baixa com um estágio final P.

As condições agressivas da deslignificação a quente com dióxido de cloro ou uma aplicação de ozônio ou de peróxido a quente tem um efeito sobre a viscosidade da polpa, entretanto, não afeta o comportamento da reversão. Há um impacto geral positivo do uso de peróxido como estágio final de branqueamento [4].

Por outro lado, o bode expiatório citado em diversos trabalhos como sendo o principal responsável pela reversão da alvura, o ácido hexenurônico, não tem um papel importante no branqueamento ECF. Os ácidos hexenurônicos são removidos nos processos EFC, eles só são importantes no branqueamento TCF [5] ou possivelmente no branqueamento ECF "light" [6]. No branqueamento ECF "real" outros compostos causam reversão. Jääskeläinen [7] detectou significativamente mais estruturas p-quinóides na polpa branqueada com dióxido de cloro, em comparação com a polpa tratada com peróxido. O peróxido alcalino divide estruturas quinóides facilmente e as remove. Ao contrário, no branqueamento com dióxido de cloro são geradas estruturas quinóides cuja remoção é incompleta [8].

Portanto, o melhor caminho para uma alvura estável é um estágio final de branqueamento com peróxido. A reação com íons cromóforos ou precursores de cromóforos é bastante rápida. Condições alcalinas na presença de peróxido de hidrogênio rendem bons resultados. A 80°C, a

reação com íons cromóforos ou seus precursores precisa de apenas 30 minutos para alcançar um nível ótimo. A temperatura mais baixa pode ser compensada, até certo ponto, com um tempo de retenção mais longo.

### POTENCIAL ADICIONAL DE OTIMIZAÇÃO

A principal responsabilidade do branqueamento com dióxido de cloro pela reversão da alvura leva à pergunta se seria possível melhorar seu desempenho. Condições que geram menos estruturas quinóides certamente seriam favoráveis. Uma opção é a aplicação de mais dióxido de cloro. Isto intensifica a oxidação e a remoção de

potenciais íons cromóforos. É a maneira mais simples de melhorar os resultados (veja Figura 1), entretanto, é dispendioso adicionar mais produtos químicos. A estabilização do pH em um estágio D tem um efeito positivo. Entretanto, em caso de reação com maiores quantidades de dióxido de cloro, é impossível interromper a queda do pH. Há muitos compostos ácidos gerados pelo processo de oxidação.

Um recente desenvolvimento técnico é o uso de uma temperatura muito alta do estágio D<sub>0</sub>. Ele foi descrito pela primeira vez por Lachenal [9] e combina a deslignificação com dióxido de cloro com hidrólise ácida a quente [10]. Inicialmente, a intenção dessa aplicação era usar a reação de hidrólise

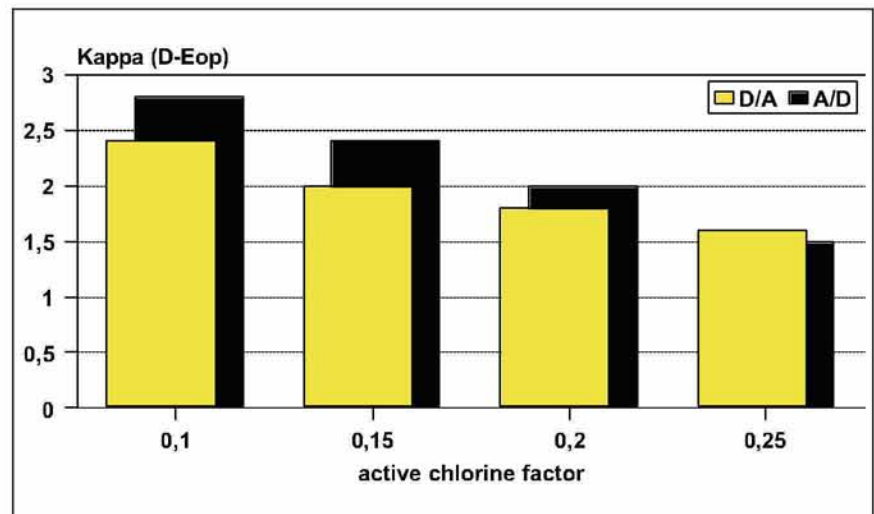


Fig. 3: Efeito da adição de ClO<sub>2</sub> na deslignificação em um tratamento D<sub>0</sub> a quente; D/A com adição de ClO<sub>2</sub> no início, 2 horas a 95°C; A/D com 110 minutos de tempo de hidrólise a um pH<3, seguido por adição de ClO<sub>2</sub> mais 10 minutos de tempo de reação, tudo a uma consistência de 10%.

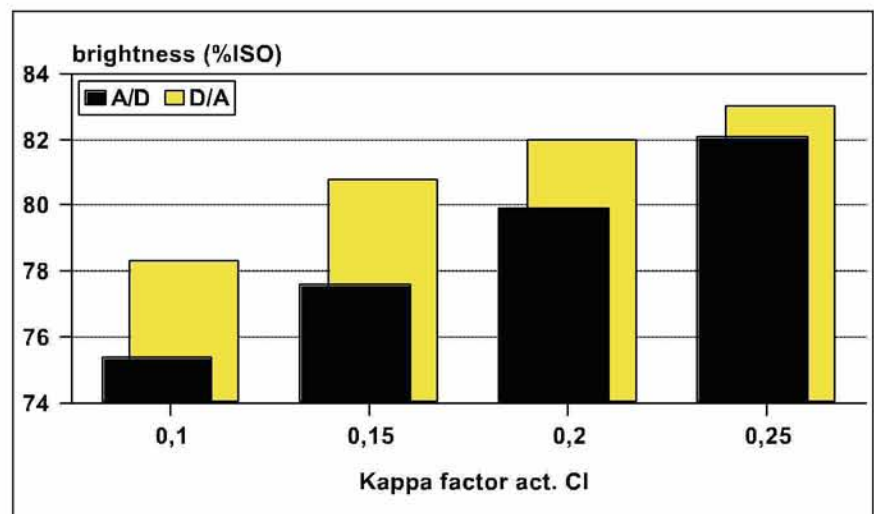


Fig. 4: Impacto da adição de ClO<sub>2</sub> sobre a alvura, condições, veja Fig. 3

se que degrada os ácidos hexenurônicos para verificar economias de dióxido de cloro [11]. Entretanto, é difícil fazer economia e a deslignificação mais completa conseguida com o estágio D a quente foi muito mais atracente. A um alto fator Kappa, o estágio  $D_0$  a quente permite um número de Kappa do estágio de extração significativamente mais baixo, comparado com o convencional a 50°C, abordagem de uma hora. Isto resulta em uma “deslignificação” com Kappa de apenas 3,6, o que significa duas vezes o número de ligações duplas e trabalho de branqueamento a serem feitos.

Na prática industrial, há duas alternativas; iniciar com hidrólise ácida a quente e adicionar o dióxido de cloro somente no final do estágio. Isto deixa apenas alguns minutos para a reação do dióxido de cloro com a lignina, que é rápida em alta temperatura. A desvantagem é a reação similarmente rápida do  $ClO_2$  com os produtos da hidrólise, ácidos furanocarbônicos. Portanto, pode-se fazer economia apenas com a adição em pequena quantidade de cloro ativo. Isto exige uma maior ação de branqueamento no estágio  $D_1$ . A alternativa é a adição de dióxido de cloro logo no início da reação de hidrólise. Portanto, o  $ClO_2$  reagirá não só com a lignina, mas, também, com Ahex e o potencial de economia de  $ClO_2$  com a reação de hidrólise são similarmente diminuídos. Uma outra desvantagem desta abordagem é a presença de íons de cloreto durante o tratamento com alta temperatura, o que pode causar corrosão. A comparação de ambas abordagens mostra diferenças visíveis. A **Figura 3** tem o impacto da adição de dióxido de cloro no início ou no final do processo de hidrólise. A rápida reação do  $ClO_2$  com ácido furanocarbônico causa um desempenho insuficiente para adição de dióxido de cloro no final. Esta desvantagem só desaparece com uma adição em grande quantidade de  $ClO_2$ . Com grande disponibilidade de dióxido de cloro, os números Kappa tornam-se idênticos. O início na presença de  $ClO_2$  é uma vantagem. O dióxido de

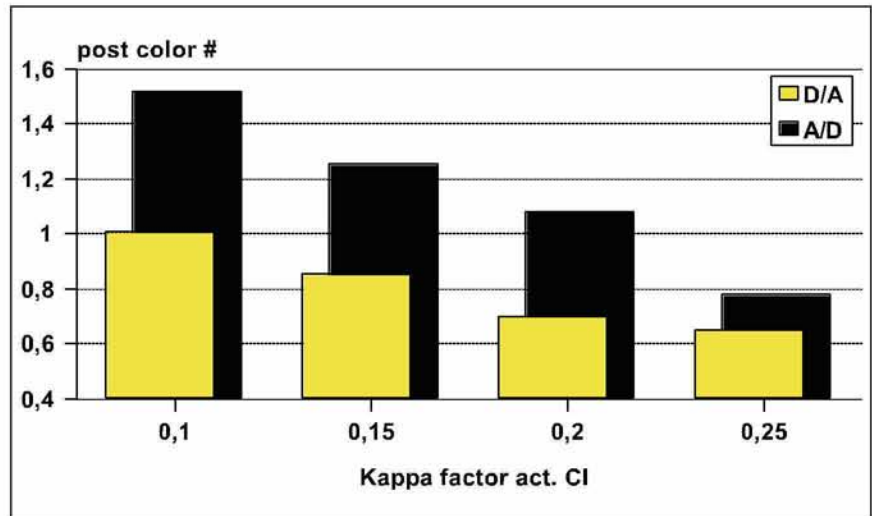


Fig. 5: Impacto da adição de  $ClO_2$  sobre a estabilidade da alvura (número pós-coloração) após Eop

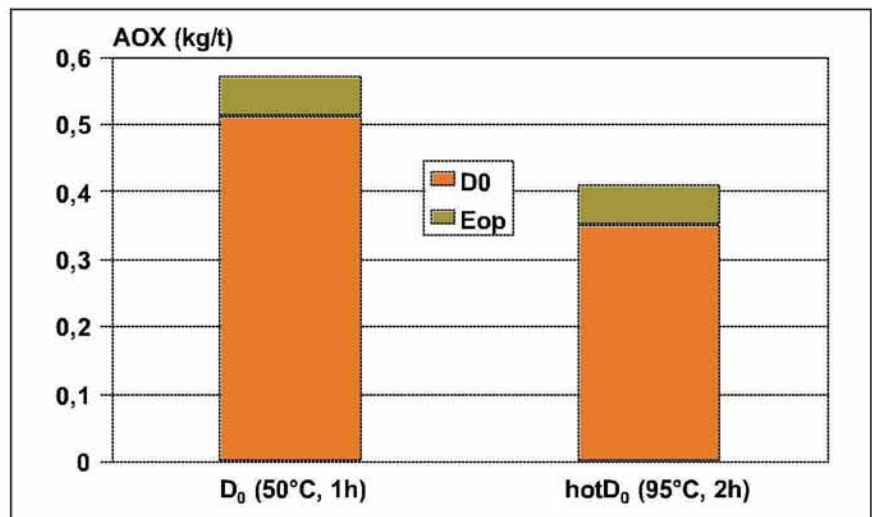


Fig. 6: Impacto da alta temperatura sobre a carga de AOX nos estágios  $D_0$ -Eop, branqueamento com fator Kappa 0.23

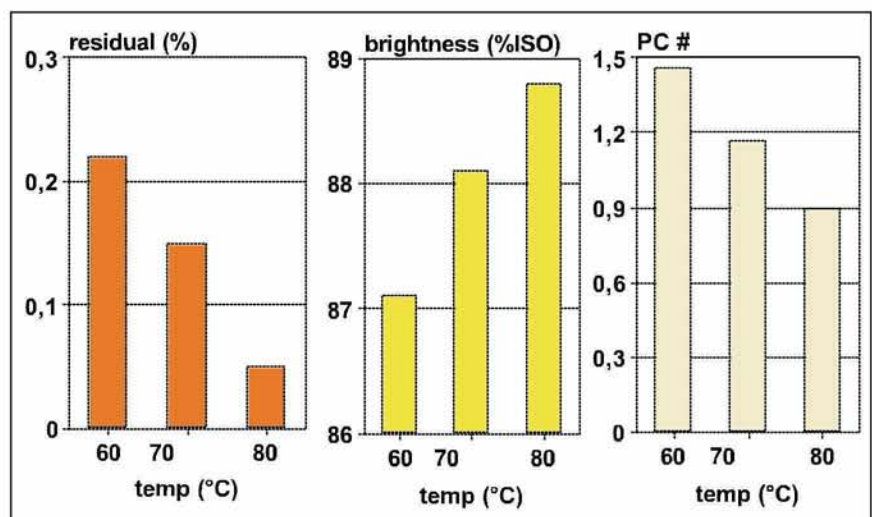


Fig. 7: Impacto da temperatura sobre o consumo de dióxido de cloro, alvura e número pós-coloração em um estágio  $D_1$  (T 260); polpa kraft de madeira de baixa densidade; Eop Kappa 2,2, constante: 1,5% cloro ativo, 10% cons., 2horas.

cloro, obviamente, reage mais rápido com a lignina do que com Ahex, portanto há sítios suficientes deste composto que ficam para remoção por hidrólise. Isto é refletido pelo desenvolvimento da alvura após o estágio subsequente de extração (Eop). A reação com a lignina diminui o número de sítios coloridos e aumenta a alvura, o que, novamente, é mais óbvio com a adição de pequena quantidade de cloro ativo (**Figura 4**).

A alvura mais alta é acompanhada por uma melhor estabilidade de alvura. A **Figura 5** tem esses números. Com a adição de uma pequena quantidade de cloro ativo, a melhoria é bastante pronunciada. Mesmo com um alto fator Kappa, a vantagem de se manter a polpa tratada com dióxido de cloro a um nível muito alto de temperatura ainda está presente. É uma suposição segura que, a esse nível de temperatura, todo o dióxido de cloro será consumido dentro de minutos. Portanto, a óbvia vantagem de se manter a polpa, após a reação com  $\text{ClO}_2$  por um longo tempo a uma temperatura acima de  $90^\circ\text{C}$ , deve estar baseada em reações adicionais. Permite-se especular com processos de degradação envolvendo quinonas. Quinonas não são moléculas muito estáveis. Desde que a temperatura seja alta o suficiente, elas vão reagir mais, ou por decomposição ou como fortes oxidantes para outros compostos presentes na polpa. As diferenças mais visíveis na carga de AOX (**Figura 6**) corroboram a idéia de oxidação adicional ou reações de degradação devidas à temperatura muito alta.

Como resultado, pode-se transferir esses compostos encontrados do estágio  $D_0$  para um estágio  $D_1$ . Uma carga constante de dióxido de cloro é consumida mais completamente em alta temperatura e produz uma alvura e reversão no estágio  $D_1$ . Uma polpa kraft de madeira de menor densidade, pré-deslignificada com os estágios  $O-D_0$ -Eop (condições normais em  $D_0$ ), foi usada para o teste. A **Figura 7** mostra o impacto do aumento da temperatura, no estágio  $D_1$ , de  $60^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ . É

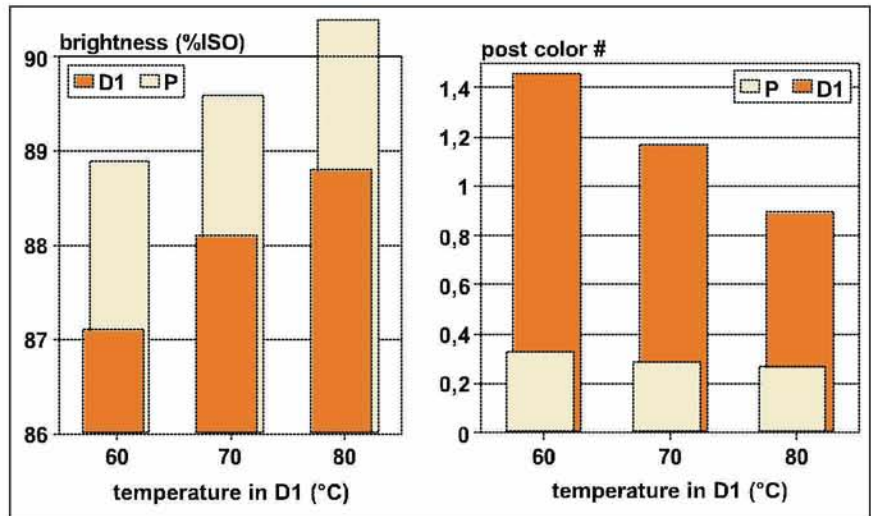


Fig. 8: Impacto da temperatura no estágio  $D_1$  sobre a alvura e a reversão após um estágio final P, teste de reversão T 260; estágio P com 0,25%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,3% NaOH,  $80^\circ\text{C}$ , 1,5 hora, 10% cons.

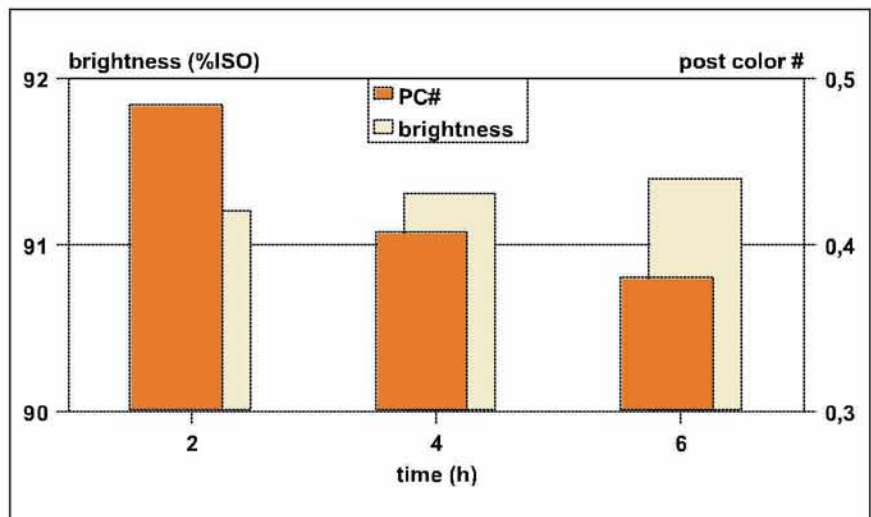


Fig. 9: Impacto do tempo estendido no estágio  $D_2$ ; polpa kraft de madeira de baixa densidade, seqüência  $D_0$ -Eop- $D_1$  Ep- $D_2$ ; constante em  $D_2$ ; 0,5% cloro ativo,  $80^\circ\text{C}$ , 10% cons.

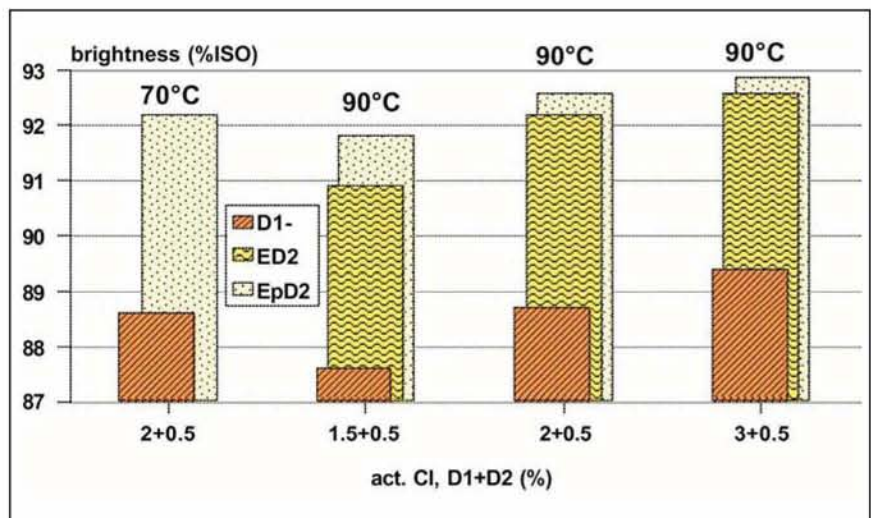


Fig. 10: Impacto dos estágios D a quente ( $D_1$  e  $D_2$ ) no branqueamento de polpa de madeira de baixa densidade com  $D_1$ -E- $D_2$  ou  $D_1$  Ep- $D_2$ ; tempo de retenção constante em 4 horas em cada estágio D, todos os ensaios a 10% cons.

difícil imaginar que o aumento moderado no consumo de  $\text{ClO}_2$  seria o responsável pela melhora. Outras reações, como a oxidação das quinonas formadas intermediariamente, terão sua contribuição. O impacto positivo dessas reações adicionais ainda é visível na melhora da alvura e na reversão após um estágio final P. O número pós-coloração diminui com a temperatura mais alta no estágio  $D_1$ , de 1,4 para 0,9.

Um estágio P adicional diminui o número de pós-coloração significativamente mais para 0,33 e, com a alta temperatura do estágio  $D_1$  para apenas 0,27 (Figura 8). Com base na temperatura mais elevada no estágio D, é fácil alcançar mais do que 90% ISO, um importante nível de alvura para a polpa de Softwood.

Os efeitos tornam-se ainda mais acentuados com um tempo de retenção mais longo. Isto foi testado em uma seqüência de cinco estágios ( $D_0$ -Eop- $D_1$ -Ep- $D_2$ ) para o estágio  $D_2$  (Figura 9). A pequena quantidade de dióxido de cloro é completamente consumida após cerca de duas horas, portanto, as mudanças de alvura são muito moderadas. Entretanto, quanto mais tempo a polpa for mantida a  $80^\circ\text{C}$ , menos reversão acontece no teste de envelhecimento. Isto leva à pergunta se uma temperatura ainda mais alta resultaria em uma melhora maior. O branqueamento de uma polpa kraft de madeira de baixa densidade com a seqüência  $D_0$ -Eop- $D_1$ -E(p)- $D_2$  e  $70^\circ\text{C}$  ou  $90^\circ\text{C}$  nos estágios  $D_1$  e  $D_2$  resultou em maior alvura e melhores números pós-coloração (Figuras 10 e 11). O benefício é bastante significativo para a reversão.

A vantagem da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no estágio de extração entre estágios D permanece visível não só em uma alta alvura, mas, também em uma diminuição da reversão. Logicamente, como resultado das novas "quinonas" formadas no estágio D final, a queda é menos pronunciada comparada com um estágio final P.

A temperatura muito alta em um estágio D obviamente degrada compostos presentes na polpa, o que de-

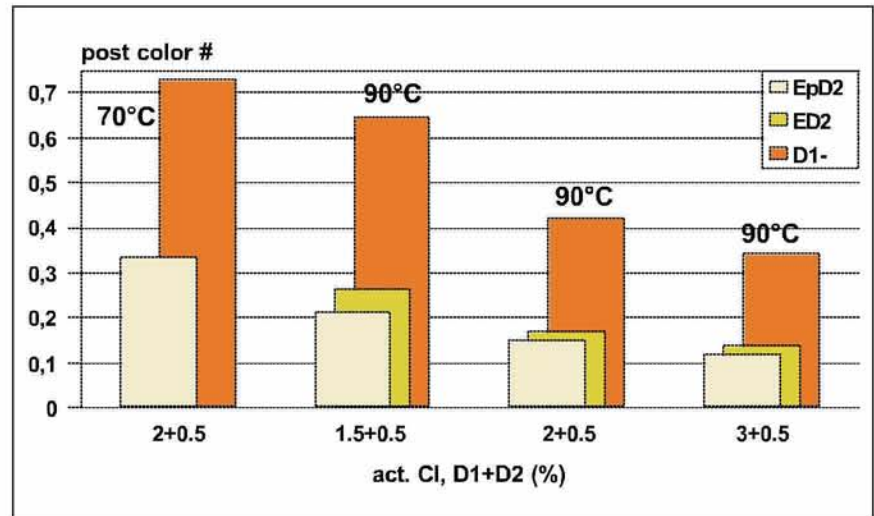


Fig. 11: Impacto da alta temperatura sobre o número pós-coloração (teste conforme a norma T 260)

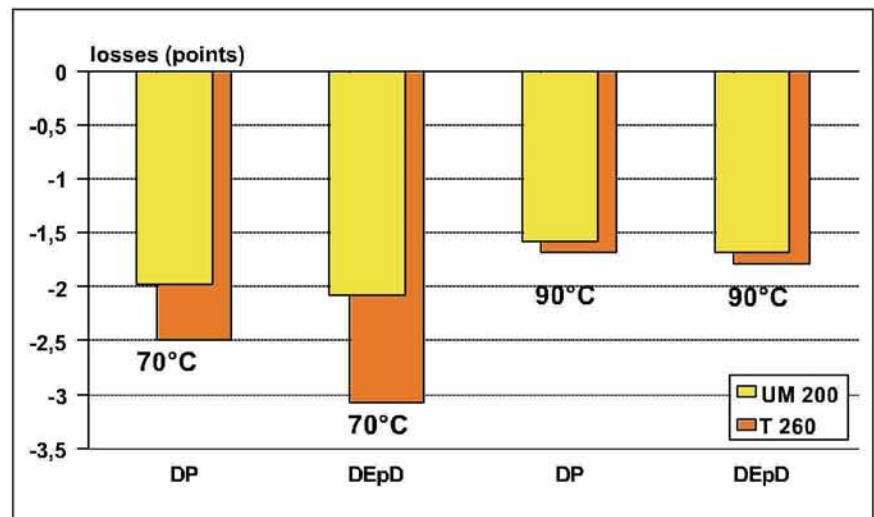


Fig. 12: Perdas da alvura na reversão após branqueamento de polpa kraft de madeira de baixa densidade com dois ou três estágios finais ( $-D_1$ -P ou  $-D_1$ -Ep- $D_2$ ) em temperatura normal ou muito alta nos estágios D, constante 2% cloro ativo em  $D_1$ , 0,5% em  $D_2$ , P: 0,5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Ep: 0,25%  $\text{H}_2\text{O}_2$

sencadeia a reversão. Isto torna-se também visível na comparação dos resultados da reversão usando o agressivo teste T 260 e o teste mais moderado UM 200. Tipicamente, uma temperatura baixa (em torno de  $70^\circ\text{C}$ ) a polpa branqueada D perde mais pontos de alvura na reversão úmida, comparada com o método a seco. Em alta temperatura, obviamente, íons cromóforos potenciais são degradados mais completamente, as diferenças são amenizadas (Figura 12).

As condições a quente não afetam negativamente a viscosidade da polpa. Há um aumento muito pequeno do DQO, indicando uma menor que-

da no rendimento devida à hidrólise ácida, entretanto, esse aumento fica abaixo de 2 kg/t. Isto se traduz em cerca de 0,1% de rendimento.

Podem ser uma surpresa, mesmo para os especialistas em branqueamento, que em um estágio D o efeito positivo da alta temperatura sobre a estabilidade da alvura não seja realmente algo novo. Isto está descrito na literatura. Não é mencionado por Rapson [12] ou Reeve [13] nas "recentes" descrições da tecnologia de branqueamento com dióxido de cloro. Entretanto, ele é citado por Rydholm [14]. Já em 1955, Harrison e Calkin relataram o impacto positi-

vo da temperatura muito alta em um estágio D sobre a estabilidade da alvura [15]. Aparentemente eles não publicaram – como anunciado – mais nenhum trabalho. A dificuldade óbvia para realizar um estágio D em uma fábrica sob as condições descritas pode ter interrompido o novo trabalho. Uma aplicação de um estágio a quente com dióxido de cloro não é fácil. Existem obstáculos práticos. Muitas torres de dióxido de cloro são cobertas com ladrilhos cerâmicos para impedir a corrosão. A estabilidade limitada dos adesivos e das juntas normalmente limita a temperatura de operação a cerca de 80°C. O tempo de retenção muito longo é um outro problema. Nas grandes fábricas construídas nos dias de hoje, as dimensões de uma torre com diversas horas de retenção seriam excessivas.

### BRANQUEAMENTO PARA ALVURA MUITO ALTA E ESTÁVEL

Com base nesses resultados, torna-se óbvio o quanto o branqueamento tem de ser modificado para gerar uma alvura muito alta e estável. A alta temperatura no branqueamento aumenta a destruição assim como a solubilidade da lignina e de outros compostos. A alta temperatura facilita a lavagem. Uma efetiva alternância das condições para oxidação em pH ácido e extração em pH alcalino exige uma seqüência de branqueamento de quatro estágios. Começando com um estágio D<sub>0</sub> a quente, usando um alto fator Kappa e uma adição inicial de dióxido de cloro, a lignina se degrada muito eficazmente. Após um estágio sustentado de extração oxidativa, a alvura já está acima de 82% ISO e Kappa abaixo de 2. O estágio D<sub>1</sub> seguinte é conduzido com uma carga em grande quantidade de dióxido de cloro e uma temperatura muito alta. O efeito positivo da alta temperatura não é diretamente visível em uma melhor alvura. A Figura 13 mostra o efeito da temperatura mais elevada da alta carga de cloro ativo sobre a alvura. A alvura aumenta com o uso de mais dióxido de cloro. Este aumento se estabiliza a mais de 1,75% de cloro ativo. Em contraste, a temperatura mais

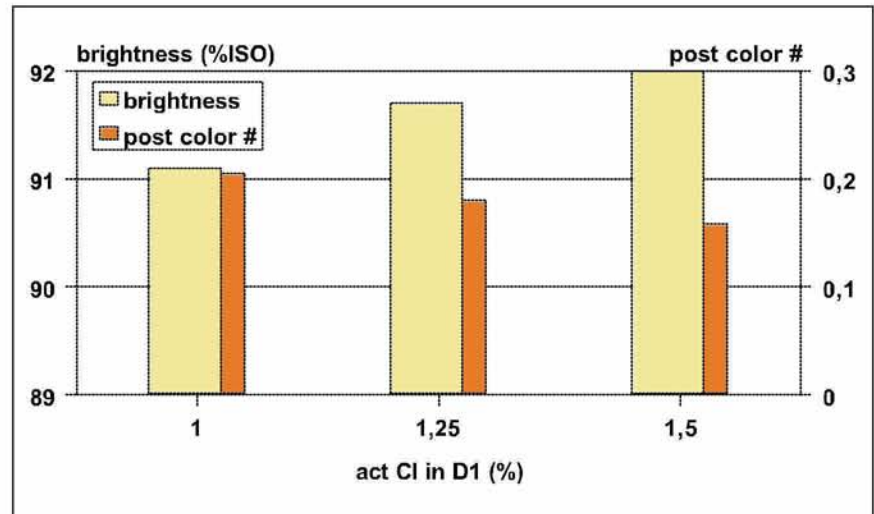


Fig. 13: Efeito de uma carga mais alta de cloro ativo e temperatura mais elevada no estágio D<sub>1</sub>. Polpa kraft de Eucalipto, D<sub>0</sub> com fator Kappa 0,25 a 95°C por 2 horas, Eop com 0,5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,2 % NaOH, 80°C

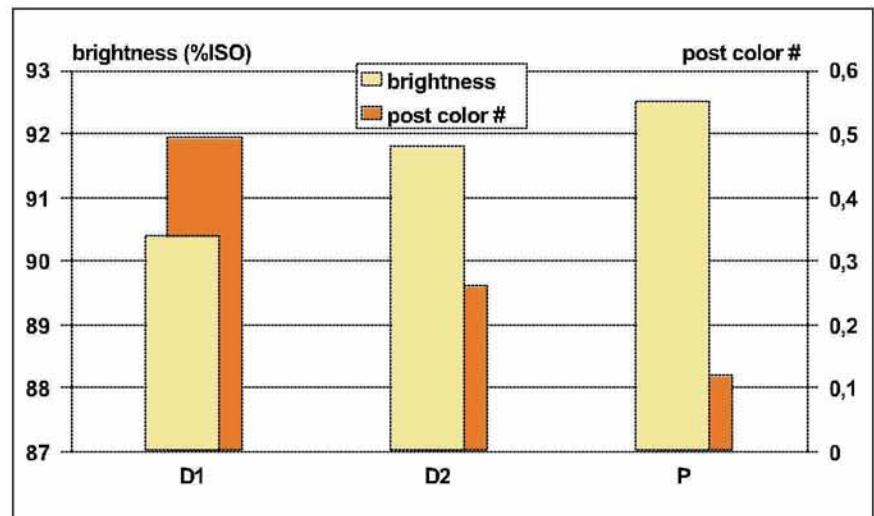


Fig. 14: Efeito de uma carga maior de cloro ativo e temperatura mais elevada sobre a estabilidade da alvura (T 260) quanto ao número pós-coloração, condições, veja Fig. 13

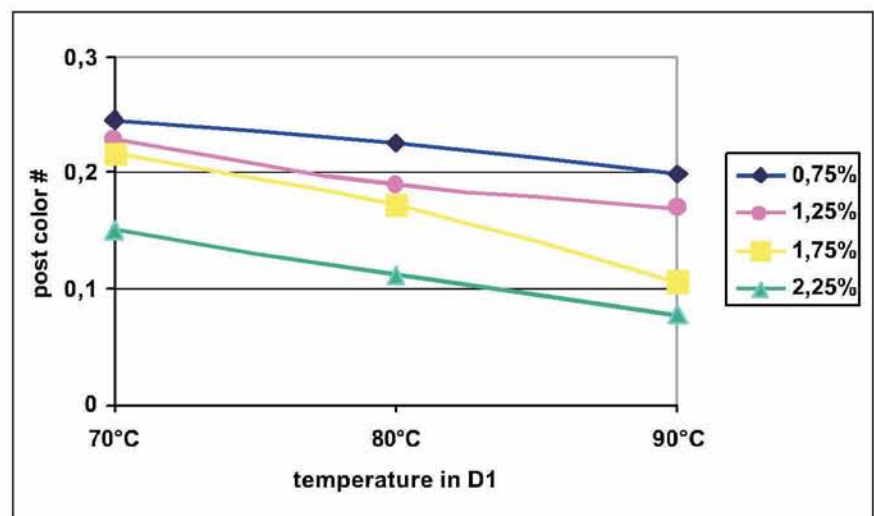


Fig. 15: Valores pós-coloração (T 260) após um estágio final P adicional; constante 0,5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,4% NaOH, 85°C, 1,5 hora

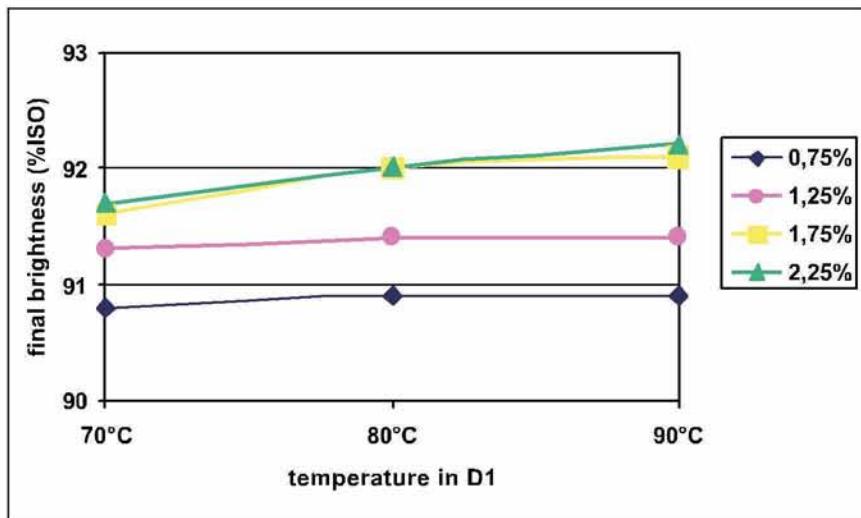


Fig. 16: Alvura final após estágio P, condições, veja Figuras 14 e 15.

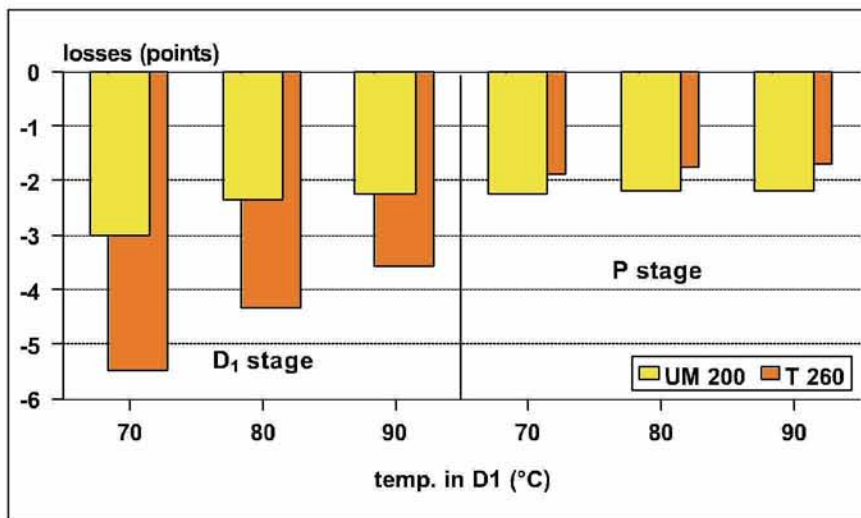


Fig 17: Comparação das perdas de alvura em reversão com UM 200 e T 260 de polpa tratada com 1,25% de cloro ativo em D<sub>1</sub> e um estágio P adicional. Dados dos testes, veja Fig. 13 -16

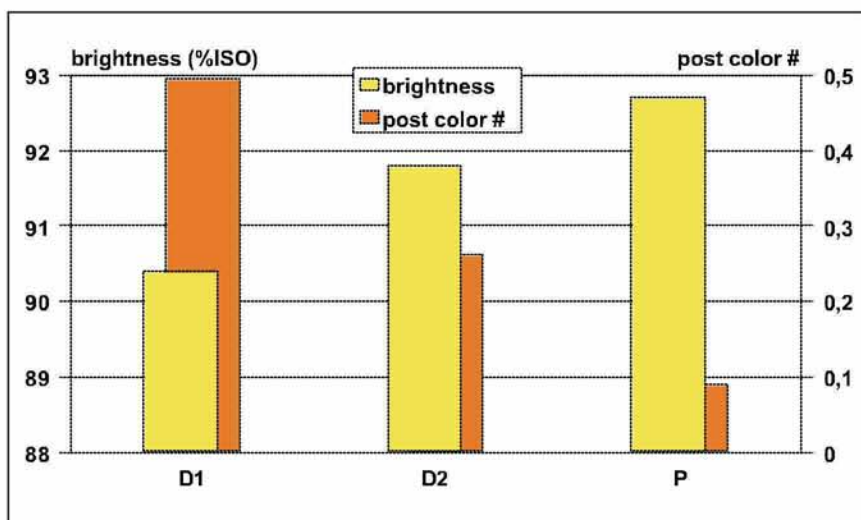


Fig. 18: Desenvolvimento da alvura e estabilidade resultante (T 260) com a seqüência quente D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1-hot</sub>-D<sub>2</sub>-P. D<sub>0</sub> a quente com 2,2% cloro ativo, 95°C, 2 horas, D<sub>1</sub> a 75°C, 3 horas com 1,5% cloro ativo, D<sub>2</sub> a 90°C, 3 horas com 0,5% cloro ativo, P final com 0,3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 85°C, 1 hora.

elevada não necessariamente melhora a alvura, com uma baixa carga de ClO<sub>2</sub> a alvura diminui com a alta temperatura. Isto muda com uma carga mais alta de dióxido de cloro. A principal razão é a melhora no consumo da grande adição de produtos químicos. O impacto da triplicação da quantidade de ClO<sub>2</sub> sobre a alvura é um aumento de menos de 2 pontos. Este é o efeito moderado típico de uma alta carga de produtos químicos em uma seqüência curta de três estágios. Este quadro deficiente muda um pouco se a estabilidade da alvura também for analisada. A Figura 14 tem esses dados.

A 70°C, mesmo uma carga muito grande de dióxido de cloro produz uma estabilidade de alvura deficiente. A reversão com o procedimento de teste úmido permanece alta. A condução do estágio D a uma temperatura mais elevada, entretanto, aumenta significativamente os números pós-coloração. O valor é reduzido à metade com uma carga maior de cloro ativo e temperatura de branqueamento muito elevada. A perda de alvura expressa em pontos atinge 5 pontos com todos os níveis de ClO<sub>2</sub> a 70°C. Ela diminui para apenas 2,8 pontos (a uma alvura mais alta) para branqueamento com alta carga e alta temperatura. Um estágio final de peróxido também melhora a estabilidade da polpa branqueada com dióxido de cloro. A Figura 15 mostra a melhora acentuada dos valores pós-coloração com um estágio P. A estabilidade em um tratamento úmido a quente continua até perdas abaixo de 2 pontos, mesmo com uma carga mais baixa de dióxido de cloro e uma baixa temperatura no estágio D<sub>1</sub>. Os valores pós-coloração caem de cerca de 0,9 para abaixo de 0,3. Mesmo com uma pequena carga de dióxido de cloro para o estágio D<sub>1</sub>, mas a 90°C, a polpa é finalmente levada a um valor pós-coloração a 0,2. Este baixo valor pode ser empurrado ainda mais para baixo com mais dióxido de cloro e uma temperatura de tratamento mais elevada no estágio D. As perdas de alvura em pontos diminui para um valor abaixo de 1 ponto!

Essa estabilidade muito alta de alvura é acompanhada de um nível bastante alto de alvura. A **Figura 16** mostra a alvura alcançada após o estágio final P. Os dados, mais uma vez, confirmam a vantagem de uma seqüência de quatro estágios sobre um processo de três estágios. A alvura padrão para polpa de madeira de alta densidade de >90% ISO é alcançada facilmente com uma carga bastante moderada de dióxido de cloro nos estágios D<sub>1</sub> e P final. O potencial dessa seqüência para gerar uma alvura muito alta com uma carga mais alta de ClO<sub>2</sub> e uma temperatura >80°C torna-se visível. Uma alvura próxima de 92% ISO pode ser alcançada.

Essas drásticas condições removem os compostos responsáveis pela reversão úmida de uma forma tão efetiva que as perdas (em pontos) para a polpa tratada com uma carga mais alta de ClO<sub>2</sub> em alta temperatura tornam-se menores do que as perdas alcançadas com o teste de reversão úmida UM 200. A **Figura 17** tem um exemplo. Assim, os compostos quinóides são obviamente removidos completamente. A reversão restante tem uma fonte diferente, ainda desconhecida. Essas reações colorantes acontecem mesmo na ausência de água.

Uma seqüência de cinco estágios pode ser modificada para entregar uma alvura ainda mais alta com uma estabilidade muito alta. Em vez de usar a abordagem convencional com alternância contínua de estágios ácidos e alcalinos, os estágios D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> se seguem. Isto permite um estágio P final e evita uma outra repetição da geração de estruturas quinóides em um estágio final D. A seqüência completa é D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub>-<sub>quente</sub> D<sub>2</sub>-P. O estágio D<sub>1</sub> é operado à temperatura convencional. O passo adicional de limpeza a quente usa uma pequena quantidade adicional de dióxido de cloro (0.5% cloro ativo). A **Figura 18** ilustra o potencial de branquear até uma alvura em torno de 93% ISO. O número pós-coloração resultante é extremamente baixo.

É necessário mencionar que uma alta alvura exige condições adequa-

das de polpação. Somente polpas que foram preparadas com um tempo de retenção suficiente na impregnação dos cavacos, uma alcalinidade, faixa de temperatura e enxofre equilibradas, são suficientemente branqueáveis para chegar a uma alta alvura. Esta pode ser uma alta alvura que chegue a 94% ISO.

### RESUMO E RECOMENDAÇÕES

- As estruturas quinóides parecem ser os compostos mais importantes para reversão. A eliminação dessas estruturas quinóides restantes é facilmente conseguida com um estágio P final.

- O branqueamento com dióxido de cloro proporciona uma estabilidade de alvura menor. Entretanto, a temperatura muito alta (90°C) em qualquer estágio D melhorará os resultados. A estabilidade da alvura é maior e a carga de AOX diminui.

A alvura muito alta exige a remoção efetiva de todas as impurezas. Uma seqüência de cinco estágios (D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub>-D<sub>2</sub>-P a quente), com alta temperatura (90°C) no estágio D<sub>2</sub> e um estágio P final, resulta em uma alvura final >92% ISO e muito poucas perdas na reversão.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Fischer; Vergilbung von Hochausbeutezellstoff, Papier, **44**(10A) V11 (1990)
- [2] A. Potthast, J. Röhring, T. Rosenau, P. Kosma, H. Sixta; Determination of carbonyl group profiles in celluloses by fluorescence labeling: Novel application of the "CCOA" method, 12<sup>th</sup> ISWPC **2003**, proceedings I, 147 - 150 Madison, WI
- [3] J.-E. Levlin, L. Söderhjelm, Pulp and Paper Testing, p 128-129, ISBN 952-5216-17-9, Fapet Oy, Helsinki (1999)
- [4] H. U. Suess, C. Leporini; How to improve alvura stability of eucalyptus Kraft pulp, Proceedings, ABTCP Annual conference **2003**, São Paulo
- [5] G. Gellerstedt, O. Dahlman, Recent hypothesis for alvura reversion of hardwood pulps; International

Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, Sep. **2003**, proceedings

- [6] M. Tenkanen, I. Forsskåhl, T. Tamminen, M. Ranua, K. Vuorenvirta, K. Poppius-Levlin; Heat induced alvura reversion of ECF-light bleached pine kraft pulp; 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp; Proc. 107 - 110 (**2002**)

- [7] A.-S. Jääskeläinen, A.-M. Saariaho, P. Matousek, A. Parker, M. Torwrie, T. Vuorinen;

Characterization of residual lignin structures by UV Raman Spectroscopy and the possibilities of Raman spectroscopy in the visible region with Kerr-gated fluorescence rejection; **2003** ISWPC, Madison, WI, proceedings 139 - 142

- [8] J. Gierer; The Chemistry of Deslignificação; Holzforschung **36**(2) 55 - 64 (1982)

- [9] D. Lachenal, C. Chirat; High temperatura chlorine dióxido deslignificação: A breakthrough in ECF branqueamento of hardwood Kraft pulps; **1998** Tappi Pulping Conf. Proceedings, 601 - 604, Tappi J. **83** (8) 96, 2000

- [10] A. Maréchal, J. Wood Chem. & Techn. **13** (2), 261 (1993)

- [11] H. U. Suess, C. Leporini; Chemicals demand in ECF branqueamento of eucalyptus pulp with extended prebranqueamento; ABTCP, Evento Branqueamento, São Paulo, May 1998

- [12] W. H. Rapson, G. B. Strumilla; Chlorine dióxido branqueamento; p 113 f; in: The Bleaching of Pulp, ISBN 0-89852-043-6, Standard Press, Atlanta 1979

- [13] D. W. Reeve, Chlorine dióxido in branqueamento stages, p 379-394 in: Pulp branqueamento: principles and practice; ISBN 0-89852-063-0, Tappi Press, Atlanta 1996

- [14] S. Rydholm, Pulping Processes, Interscience Publishers ISBN 0-471-74793-9, p. 983 (1965)

- [15] W. D. Harrison, C. R. Calkins; A study of variables affecting chlorine dióxido branqueamento of semibleached sulphate pulp, Tappi J. **38** (11) 641 - 648 (1955)