

BRANQUEAMIENTO DE PASTAS DE
ALTO RENDIMIENTO

CARACTERÍSTICAS DO BRANQUEAMENTO DE PAR

1. PRESERVA OS ALTOS RENDIMENTOS DAS PASTAS

A REMOÇÃO DOS CONSTITUINTES ORIGINAIS DA MADEIRA (CELULOSE, HEMICELULOSES, LIGNINA E EXTRATIVOS) É MÍNIMA.

2. PRESERVA AS ALTAS OPACIDADES DAS PASTAS,

3. RESULTA USUALMENTE EM BAIXOS GANHOS DE ALVURA (?)

4. RESULTA EM PASTAS DE BAIXA ESTABILIDADE DE ALVURA,

5. NECESSIDADE DE BRANQUEAMENTO DEPENDE MUITO DA COR MADEIRA,

6. UTILIZA AGENTES REDUTORES NO ALVEJAMENTO (EXCESSÕES: PERÓXIDOS, HIPOCLORITOS, ÁCIDO PERACÉTICO),

7. BRANQUEAMENTO OCORRE PELA MODIFICAÇÃO DE GRUPOS CROMÓFOROS DA LIGNINA E NÃO PELA REMOÇÃO DA MESMA.

CAUSAS DA COR ESCURA DE PAR

- CARBOIDRATOS, EXTRATIVOS: 15 - 20%

LIGNINA: ALDEÍDO CONIFERÍLICO (4/100 C9) - 10 - 20%

O,P-QUINONAMETÍDEOS (3/100 C9) - ?

O,P-QUINONAS (0,7/100 C9) - ?

- COMPLEXOS METAL-FENOL = ?

- METAIS DE TRANSIÇÃO = ?

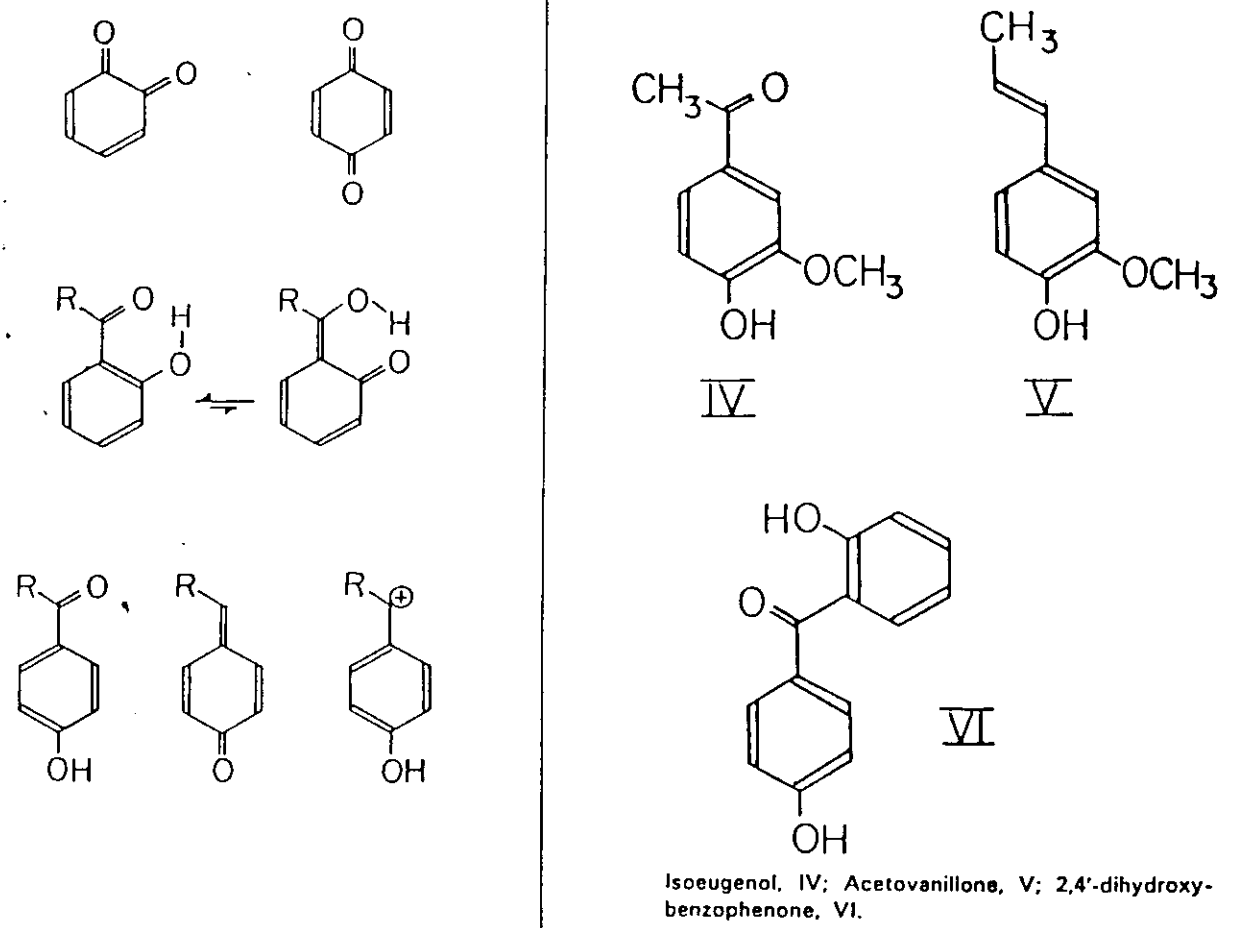
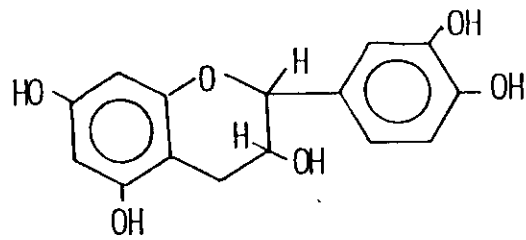
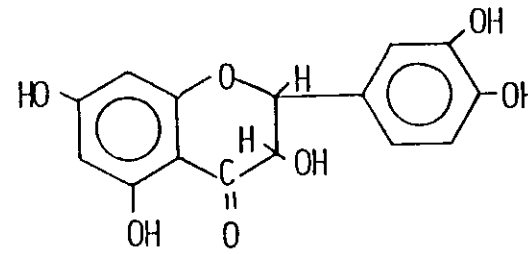


FIGURA 1. GRUPOS CROMÓFOROS E LEUCOCROMÓFOROS PRESENTES NA LIGNINA NATIVA

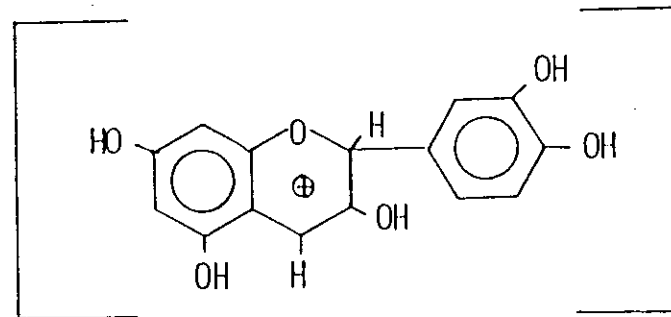


(CATECHIN)



FLAVANONE (TAXIFOLIN)

LEUCOCROMÓFOROS



(ANTHOCYANIDIN)

CROMÓFORO

FIGURA 2. GRUPOS CROMÓFOROS E LEUCOCROMÓFOROS PRESENTES NOS EXTRATIVOS DA MADEIRA

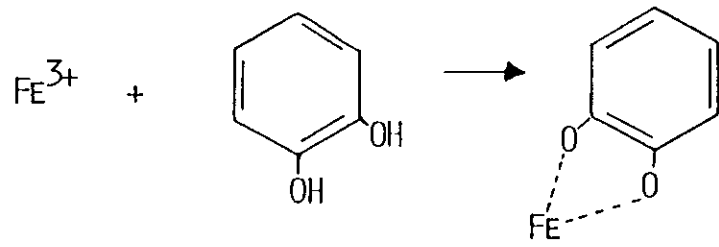


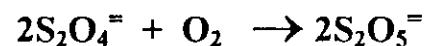
FIGURA 3. COMPLEXO Fe-FENOL

REAGENTES QUÍMICOS QUE PODEM SER UTILIZADOS NO BRANQUEAMENTO DE PAR

REAGENTES QUÍMICOS	MÉTODO DE APLICAÇÃO	GANHO DE ALVURA, °GE
REDUTORES:		
NaHSO ₃	NOS RENDINADORES OU NOS CAVACOS ANTES DO DESFIBRAMENTO	1 - 4
ZnS ₂ O ₄ , Na ₂ S ₂ O ₄	ANTES DA ENTRADA DA PASTA NA TORRE OU EM TANQUES DE ARMAZENAMENTO	8 - 10
NaBH ₄	NÃO É USADO COMERCIALMENTE	8 - 10
SO ₂ -BOROL(NaBH ₄)	EM SEQUÊNCIA ANTES DO TANQUE DE ARMAZENAMENTO	8 - 10
OXIDANTES:		
ClO ⁻	ANTES DO TANQUE DE ARMAZENAMENTO (FIBRA CURTA)	10-12
H ₂ O ₂ , Na ₂ O ₂	EM TORRE OU NA SEÇÃO ÚMIDA DA MÁQUINA DE PAPEL	10 - 30
CH ₃ COOOH	NÃO É USADO COMERCIALMENTE	10?
COMBINADO:		
H ₂ O ₂ - S ₂ O ₄ ⁼	EM TORRE	12 - 35

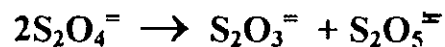
**B) REAÇÕES INDESEJÁVEIS
(DECOMPOSIÇÃO DO DITIONITO)**

B.1. AERÓBICA (OXIDAÇÃO)



- RÁPIDA COM RELAÇÃO A ANAERÓBICA
- INDEPENDENTE DO pH
- ACELERADA POR MISTURA LENTA E INADEQUADA

B.2. ANAERÓBICA (DESPROPORCIONAÇÃO)

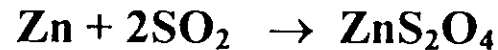


- CATALIZADA POR ÁCIDO
- CATALIZADA POR METAIS
- ACELERADA PELA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE DITIONITO

ESCOLHA DO TIPO DE DIT IONITO

- ZnS_2O_4 : PROBLEMAS DE POLUIÇÃO HÍDRICA
BAIXO CUSTO
MAIS CORROSIVO
MAIS ESTÁVEL (BAIXO pH, ALTA TEMPERATURA)
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: MAIS USADO
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (75%) + NaHSO_3 (25%): MENOR CORROSÃO
(45°C) DIMINUIÇÃO DA REVERSÃO DA ALVURA

PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE DITIONITO



1) "ON SITE"

PÓ DE ZINCO (0.1mm) OU RASPAS DE ZINCO (50mm) SÃO ADICIONADOS À UMA SOLUÇÃO DE SO₂ (5-7%) EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL COM POSSIBILIDADE DE AGITAÇÃO E RESFRIAMENTO. PRODUZ-SE UMA SOLUÇÃO DE APROXIMADAMENTE 10% ZnS₂O₄.

- pH DA REAÇÃO 4.0 - 4.5 (REATORES ANTIGOS)
- EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DO Zn - 74%

- pH DA REAÇÃO: 5.0 - 5.2
- EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DO Zn = 95% (REATORES MODERNOS)
DO SO₂ = 90%

2) "IN SITU"

MISTURA DA PASTA COM PÓ DE ZINCO E POSTERIOR ADIÇÃO DE SO_2 LÍQUIDO OU GASOSO.

VANTAGEM: EVITA O PROBLEMA DA INSTABILIDADE DO ZnS_2O_4 DURANTE O ARMAZENAMENTO

3) COMPRA DO ZnS_2O_4 MANUFATURADO

NA PREPARAÇÃO DO LICOR DE BRANQUEAMENTO NÃO SE DEVE ADICIONAR TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO (STPP) JUNTAMENTE COM O ZnS_2O_4 PARA EVITAR A FORMAÇÃO DE FOSFATOS INSOLÚVEIS. NESTE CASO, O STPP É MISTURADO À POLPA ANTES DA ADIÇÃO DO ZnS_2O_4 .

STPP = TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO = $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Na₂S₂O₄

1) "IN SITU"



DEVIDO AO ALTO CUSTO DO NaBH₄, A SOLUÇÃO É UTILIZAR O BOROL (NaBH₄ ESTABILIZADO COM NaOH)

BOROL E NaHSO₃ SÃO ADICIONADOS DIRETAMENTE NO MISTURADOR DE PASTA

2) COMPRA DO Na₂S₂O₄ MANUFATURADO (SÓLIDO OU EM SOLUÇÃO)

NA PREPARAÇÃO DO LICOR DE BRANQUEAMENTO, O TRIPOLIFOSFATO É ADICIONADO JUNTAMENTE COM O Na₂S₂O₄. AS SOLUÇÕES DE Na₂S₂O₄ SÃO PREPARADAS EM CONCENTRAÇÃO DE 2 - 5% EM PESO.

OS PRODUTOS COMERCIAIS (EX.: VIRWITE, BLANKIT) SÃO VENDIDOS EM CONCENTRAÇÕES DE 70 - 80% Na₂S₂O₄

COMO EVITAR DECOMPOSIÇÃO DO DITONITO ANTES DE ADICIONÁ-LO À PASTA

- EVITAR ARMAZENAMENTO DA SOLUÇÃO
- MANTER LICOR DE BRANQUEAMENTO FRIO
- EVITAR VAZAMENTOS DE AR (BOMBAS, VÁLVULAS, ETC.)
- ADICIONAR NaOH AO DITONITO (pH 8 - 9) PARA A ESTABILIZAÇÃO, PRINCIPALMENTE NO CASO DA NECESSIDADE DE ARMAZENAMENTO

VARIÁVEIS DO BRANQUEAMENTO COM DITONITOS

1) QUALIDADE E IDADE DA MADEIRA

- QUANTO MAIS VELHA A MADEIRA MAIS ESCURA A PASTA
- UM ANO DE ARMAZENAMENTO PODE REPRESENTAR PERDA DE 2 PONTOS OU MAIS NA ALVURA
- MADEIRA COM FUNGOS E APODRECIDA REDUZ A ALVURA E A BRANQUEABILIDADE DA PASTA
- A PRESENÇA DE SUJEIRA, ÍONS METÁLICOS, CASCA E NÓS NA MADEIRA REDUZ A BRANQUEABILIDADE DA PASTA
- A COR INICIAL DA MADEIRA É DETERMINANTE DA ALVURA DA PASTA
(EX.: ASPEN = 65,0, JACK PINE = 54,2)

GERENCIAMENTO DO PÁTIO DE MADEIRA

- USAR A MADEIRA VERDE SEMPRE QUE POSSÍVEL
- ARMAZENAR A MADEIRA PELO MÍNIMO INTERVALO DE TEMPO POSSÍVEL
- DESCASCAMENTO EFICIENTE
- UTILIZAR A MADEIRA APODRECIDA VAGAROSAMENTE
- EVITAR SUJAR A MADEIRA NO MANUSEIO

NOTA: PODE SE GANHAR DE 1 - 2 PONTOS NA ALVURA COM UM BOM GERENCIAMENTO DO PÁTIO DE MADEIRA.

2) PRÉ-TRATAMENTO DA PASTA COM AGENTES QUELANTES

- REMOVE ÍONS METÁLICOS, ESPECIALMENTE FERRO E COBRE

- RESULTA EM GANHOS DE ALVURA DE ATÉ 3 PONTOS, UTILIZANDO-SE DE 0,25 - 1,0%

EFEITO DE ALGUNS ADITIVOS NA RESPOSTA AO BRANQUEAMENTO COM DITIONITOS

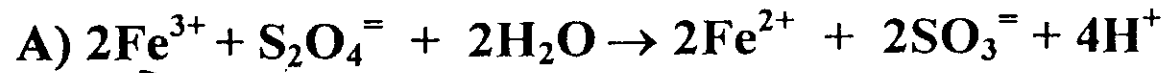
ADITIVO	GANHO DE ALVURA APÓS 10 MINUTOS DE REAÇÃO
NENHUM	7,7
1% FOSFATO MONOSÓDICO	8,4
TAMPÃO pH 6,0	8,3
0,5% TETRAPOLIFOSFATO	10,7
0,5% TRIPOLIFOSFATO	10,5
0,5% PIROFOSFATO	10,7
0,5% Na ₃ EDTA	11,3
12 PPM Fe ²⁺	6,1
12 PPM Fe ²⁺ + 0,5% TRIPOLIFOSFATO	10,3
12 PPM Cu ⁺	4,2
12 PPM Cu ⁺ + 0,5% TRIPOLIFOSFATO	9,1

FONTE: D.R. SPARROW, TAPPI 39(7):486-489 (1956).

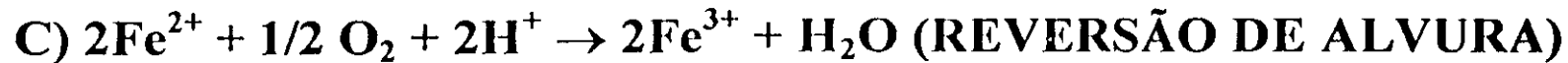
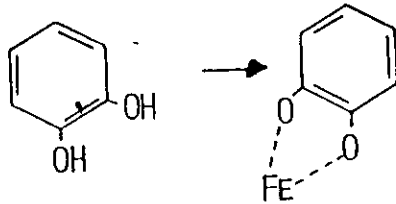
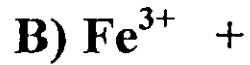
OUTROS POSSÍVEIS AGENTES SEQUESTRANTES:

- Na_2SiO_3
 - Na_5DTA
 - Na_3NTA
 - DTPMPA
-
- O MELHOR ADITIVO DEVE SER ESCOLHIDO COM BASE EM TRABALHO EXPERIMENTAL REALIZADO COM A PASTA EM QUESTÃO (A PRESENÇA DE ALTAS CONC. DE Ca NA PASTA PODE AFETAR NEGATIVAMENTE A QUELAÇÃO)
 - ALGUNS METAIS (Mn, Ni, Co) PODEM TER EFEITOS NEGATIVOS, ESPECIALMENTE EM SISTEMAS MUITO FECHADOS DE RECIRCULAÇÃO DA ÁGUA BRANCA. OUTROS TÊM EFEITO NEGATIVO DEVIDO AO SINERGISMO (Cu, Mn)
 - O EFEITO DOS AGENTES SEQUESTRANTES É MENOS PRONUNCIADO QUANDO SE TRABALHA COM ZnS_2O_4 . DEVIDO A ALTA CONCENTRAÇÃO DE Zn, ESTE É PREFERENCIALMENTE SEQUESTRADO PELOS AGENTES QUELANTES
 - A PRESENÇA DE ALÚMEN NA ÁGUA BRANCA TORNA A QUELAÇÃO MENOS EFICIENTE
 - A LAVAGEM DA PASTA COM ÁCIDOS CLORÍDRICO OU OXÁLICO PODE MELHORAR EM ALGUMA EXTENSÃO A EFICIÊNCIA DO BRANQUEAMENTO
 - O FERRO PROVENIENTE DA OPERAÇÃO DE REFINO (TMP) É MUITO DIFÍCIL DE SER REMOVIDO POR QUALQUER TRATAMENTO

MECANISMO DE AÇÃO DO FERRO



O_2

3) pH DA POLPA

**ABAIXO DE 5,5 → RISCO DE DESENVOLVIMENTO DE ACIDEZ
(DECOMPOSIÇÃO DO $\text{S}_2\text{O}_4^{=}$)**

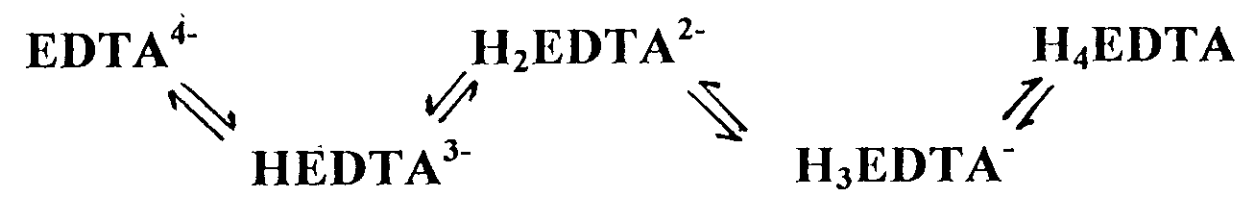
COMPETIÇÃO POR EDTA

<u>METAL</u>	<u>LOG K</u>
Fe(III)	25.1
Cu(II)	18.8
Al(III)	16.1
Fe(II)	14.3
Mn(II)	14.0
Ca(II)	10.7
Mg(II)	8.7

DURANTE A QUELAÇÃO OS SÍTIOS REATIVOS DOS METAIS SÃO BLOQUEADOS

EFEITO DO pH

TANTO OS METAIS QUANTO OS QUELANTES SÃO SENSÍVEIS À ALTERÇÕES NO pH



pK: 10.26 6.16 2.67 2.00

pH ALTO: $\text{Mn}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{M(OH)}_n$

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$: ESTÁVEL EM pH 2-12

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$: ACIMA DE pH 4-5, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{EDTA}$
 ACIMA DE pH 8, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ PRECIPITA

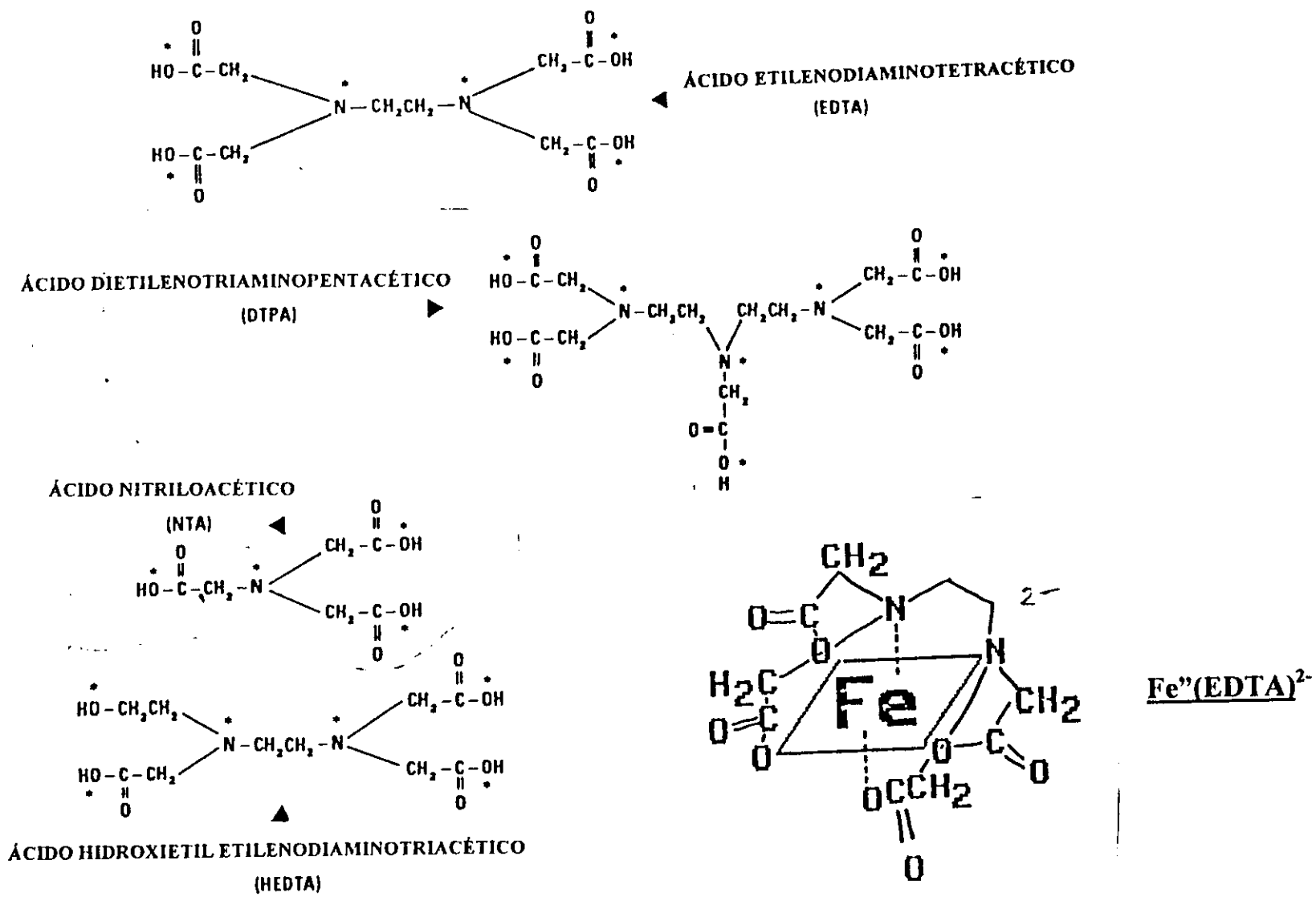
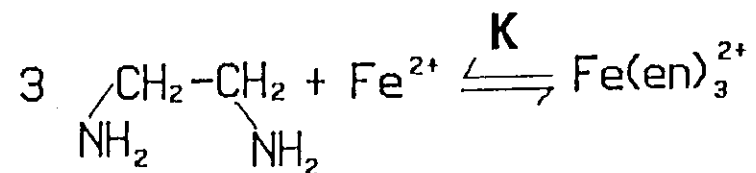
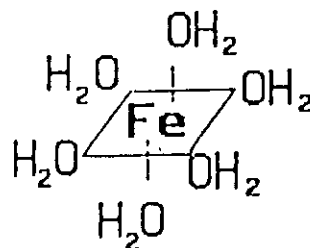


FIGURA 4. FÓRMULA ESTRUCTURAL DE VÁRIOS QUELANTES

QUÍMICA DE QUELAÇÃO



ETILENODIAMINA (en)

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{en})_3^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{en}]^3} \quad \log K = 9.6$$

4) DOSAGEM DE DITIONITO

0,5 - 1% (DEPENDENTE DE OUTRAS VARIÁVEIS)

>1% (BAIXA EFICIÊNCIA/CUSTO)

GANHO DE ALVURA = 5 - 10⁰ISO

5) TEMPERATURA E TEMPO DE REAÇÃO (DEPENDENTE DE OUTRAS VARIÁVEIS)

> TEMPERATURA

> GANHOS DE ALVURA

> DECOMPOSIÇÃO DITIONITO

> CONSUMO DE ENERGIA

ÓTIMO = 60⁰C (EFICIÊNCIA/CUSTO)

CONSISTÊNCIA 4%, TEMPERATURA 60⁰C: 60 - 120 min

CONSISTÊNCIA 4%, TEMPERATURA 45⁰C: 180min

CONSISTÊNCIA 10%, TEMPERATURA 60⁰C: 10min

6) CONSISTÊNCIA

USUAL: 3,5 - 4,5%

> CONSISTÊNCIA: > ECONOMIA DE REAGENTE

< CUSTO DE EQUIPAMENTOS

> DIFICULDADE NA REMOÇÃO DE O₂

TEMPO NECESSÁRIO PARA CONSUMIR 90-95% DO DITIONITO
APLICADO EM VÁRIAS TEMPERATURAS

TEMPERATURA °C	Na ₂ S ₂ O ₄ APLICADO (% BASE PASTA A.S.)				
	0,23	0,46	0,69	0,92	1,58
32	60	90	180	240	260
40	45	60	120	180	240
60	30	45	60	90	120
74	15	30	45	60	60

MODOS DE APLICAÇÃO DOS DITIONITOS

1) EM TORRE: MÁXIMA EFICIÊNCIA

- MENOR CONTATO DO $S_2O_4^{=}$ COM OXIGÊNIO
- TEMPO DE RETENÇÃO CONSTANTE

2) EM TANQUE: GANHOS DE ALVURA 20 - 30% MAIS BAIXOS

- ADEQUADO PARA BAIXOS GANHOS DE ALVURA (~ 4 PONTOS)
- TEMPO DE RETENÇÃO DIFÍCIL DE CONTROLAR
- FLUTUAÇÕES NA ALVURA
- USO INEFICIENTE DO $S_2O_4^{=}$

NOTA: AMBOS OS MÉTODOS DE APLICAÇÃO EXIGEM MISTURA EFICIENTE DO HIDROSSULFITO COM A POLPA.

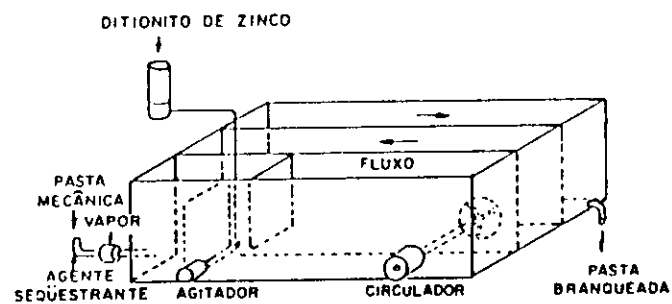


FIGURA 5A. SISTEMA DE BRANQUEAMENTO EM TANQUE

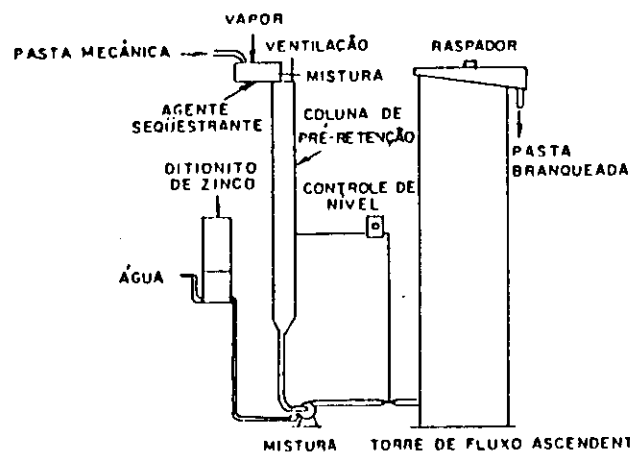


FIGURA 5B. SISTEMAS DE BRANQUEAMENTO EM TORRE

MODO DE APLICAÇÃO DE DITIONITOS

- MISTURA COM A POLPA O MAIS RÁPIDO POSSÍVEL PARA OCORRER DISTRIBUIÇÃO HOMOGÊNEA (EVITAR BOLSÕES DE ALTA ACIDEZ E ALTA TEMPERATURA)
- DEVE SER ADICIONADO IMEDIATAMENTE À FRENTE DA BOMBA DE ALIMENTAÇÃO (VER FIGURA)
- NO REFINADOR (ZnS_2O_4) = GANHOS DE ATÉ 14 PONTOS NA ALVURA
- IMEDITAMENTE APÓS O DESFIBRAMENTO (ZnS_2O_4)

CORROSÃO (CAUSADA POR TIOSSULFATO)

FONTES DE TIOSSULFATO

1. NO ARMAZENAMENTO DO DITIONITO ANTES DO BRANQUEAMENTO
2. REAÇÕES LATERAIS DO DITIONITO DURANTE O BRANQUEAMENTO
3. DECOMPOSIÇÃO DO RESIDUAL DE DITIONITO APÓS BRANQUEAMENTO
4. DURANTE A GERAÇÃO DO DITIONITO
5. PROVENIENTE DA PASTA (CMP, CTMP)

3 - PROBLEMAS DE BRANQUEAMENTO COM DITIONITOS

- POLUIÇÃO HÍDRICA (ZnS_2O_4)**
- CORROSÃO POR TIOSSULFATO**
- BAIXOS GANHOS DE ALVURA**
- PROCESSO DE GERAÇÃO DO $Na_2S_2O_4$ É INEFICIENTE**

4. COMO MELHORAR O BRANQUEAMENTO COM DITIONITOS

- USO DE MÉDIA CONSISTÊNCIA**
- USO DE QUELANTES**
- USO DO DITIONITO COMO 2º ESTÁDIO APÓS P**
- PERFEITA DESAERAÇÃO**

5. CUSTO DO BRANQUEAMENTO COM DITIONITOS (CSS/ton POLPA BRANQUEADA

GANHO DE ALVURA DESEJADO, °ISO	DITIONITO (Y)	PERÓXIDO (P)	2 ESTÁGIOS (PY)
4	4,00	8,50	7,50
8	15,00	22,00	17,00
12	-	43,00	30,00
16	-	100,00	59,00

BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDOS

- H_2O_2
- Na_2O_2

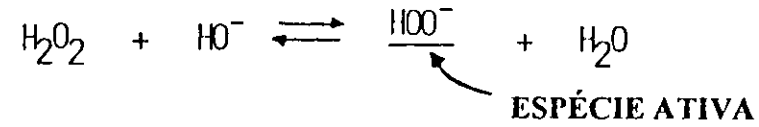
1. APLICAÇÕES

- SGW DE ALTA QUALIDADE
TISSUES, TOALHAS, CATÁLOGOS, LWC
- TMP (LWC)
- CMP e CTMP (FLUFF, ESCRITA, IMPRESSÃO FINA, ETC.)

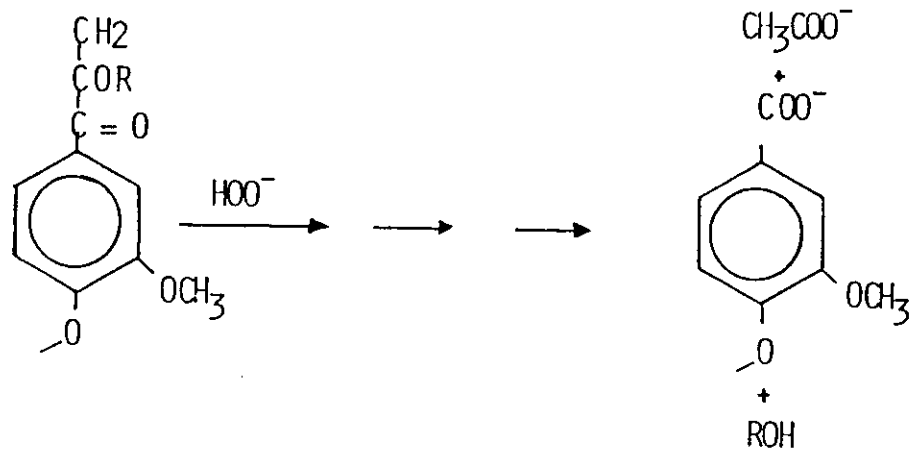
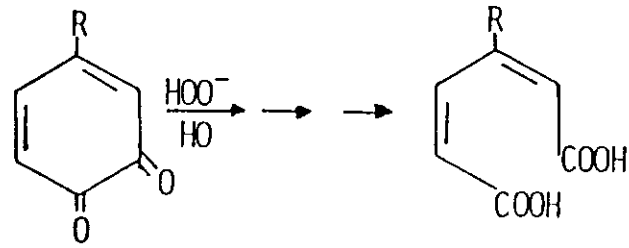
2. QUÍMICA DO BRANQUEAMENTO

- REAÇÕES DE BRANQUEAMENTO
- REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO
- REAÇÕES DE ESCURECIMENTO
- OUTRAS (CONSUMEM H_2O_2 MAS NÃO BRANQUEIAM)

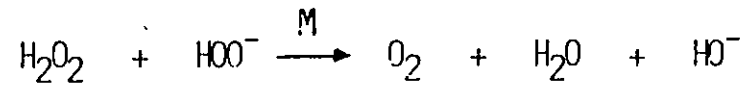
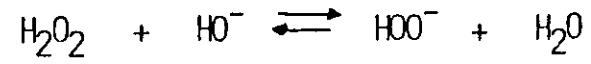
A) REAÇÕES DE BRANQUEAMENTO



EX.: REAÇÕES DESTRUIDORAS DE CROMÓFOROS

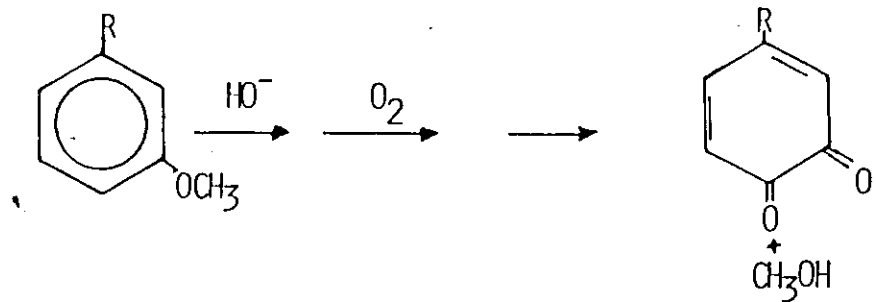


B) REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO



**RESPONSÁVEL POR DIMERIZAÇÃO E
ESURECIMENTO DA POLPA
M = METAL DE TRANSIÇÃO**

C) REAÇÕES DE ESCURECIMENTO



H_2O_2 (DESCOBERTO POR L.J. THÉNARD EM 1818)

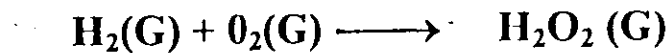
1. COMERCIALIZAÇÃO:

- LÍQUIDO EM CONCENTRAÇÕES DE 30, 35, 50 E 70%

2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO:

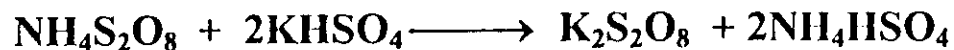
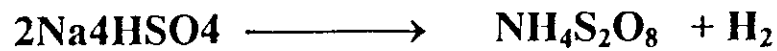
A) REAÇÃO TÉRMICA DO H_2 COM O_2

900K

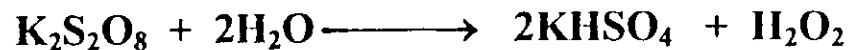


B) ELETROQUÍMICO (PEROXIDISSULFATO DE POTÁSSIO)

ELETRÓLISE

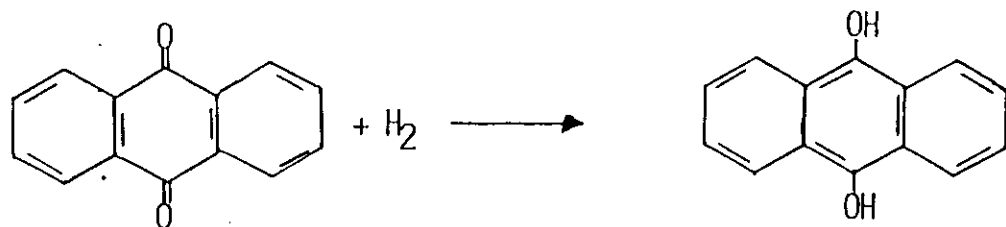


H_2SO_4



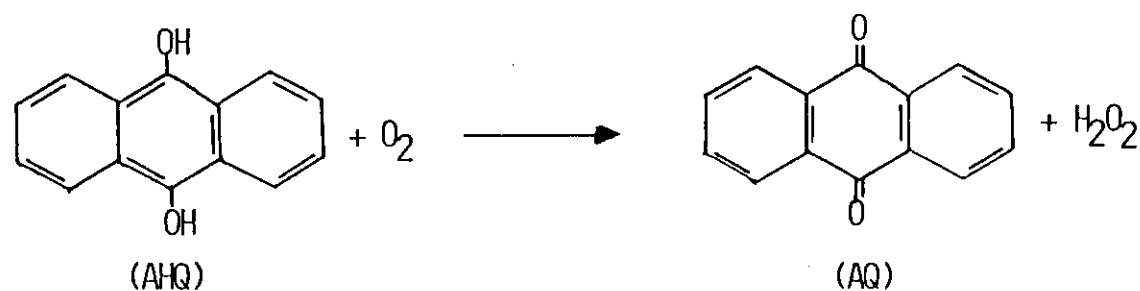
OUTROS:

ELETRÓLISE DO ÁCIDO PEROXIDISSULFÚRICO E DO PEROXIDISSULFATO DE AMÔNIO

C) AUTO-OXIDAÇÃO DA ANTRAHIDROQUINONA:

ANTRAQUINONA (AQ)

ANTRAHIDROQUINONA (AHQ)



NOTA: O PROCESSO DA AUTO-OXIDAÇÃO DEMANDA MENOR INVESTIMENTO E CONSOME MENOS ENERGIA QUE O ELETROQUÍMICO

VARIÁVEIS DO BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDOS

- 1. ESPÉCIE E QUALIDADE DA MADEIRA**
- 2. QUALIDADE DA PASTA**
- 3. USO DE PRÉ-TRATAMENTO**
- 4. USO DE ESTABILIZADORES DO PERÓXIDO**
- 5. DOSAGEM DE PERÓXIDO**
- 6. CONDIÇÕES DO PROCESSO (TEMPO, TEMPERATURA, CONSISTÊNCIA, ALCALINIDADE, ETC.)**

ESPÉCIE E QUALIDADE DA MADEIRA

- . COR DA MADEIRA
- . PRESENÇA DE EXTRATIVOS (JACK PINE - 30% H₂O₂ CONSUMIDO POR EXTRATIVOS)
- . PRESENÇA DE ALTA CONC. DE METAIS PESADOS
- . ARMAZENAMENTO DA MADEIRA POR LONGO TEMPO CAUSA ESCURECIMENTO (?)
- . MADEIRA EM DECOMPOSIÇÃO CAUSA PERDA DE PERÓXIDO

QUALIDADE DA PASTA

- . POLPA FRESCA RESPONDE MELHOR AO BRANQUEAMENTO
- . PRESENÇA DE MICRORGANISMOS CAUSA PERDA DE PERÓXIDO

PRÉ-TRATAMENTO DA PASTA

- REMOÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO
- REMOÇÃO DE MICRORGANISMOS

1. REMOÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO (Fe, Cu, Mn, Co, Cr, Ni)

A) TRATAMENTO COM ÁCIDO (REMOVE ÍONS Ca^{++} E Mg^{++} ALÉM DOS METAIS DE TRANSIÇÃO)

B) POLIFOSFATOS (TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO, PIROFOSFATO TETRASÓDICO)

0,2 - 0,5% BASE PASTA a.s.

C) AGENTES QUELANTES

Na₅DTPA (0,1-0,5%, 2-4% CONSIST., 15 MIN, pH 4-5, TEMP. AMBIENTE)

Na₄EDTA

DTPMPA

NOTA: É MUITO IMPORTANTE UMA LAVAGEM PERFEITA DA PASTA APÓS O PRÉ-TRATAMENTO PARA A REMOÇÃO DOS METAIS SEQUESTRADOS.

D) AGENTE QUELANTE + MAGNÉSIO

MAGNÉSIO AUMENTA A EFICIÊNCIA DO AGENTE QUELANTE (DEMONSTRADO COM Na₅DTPA)

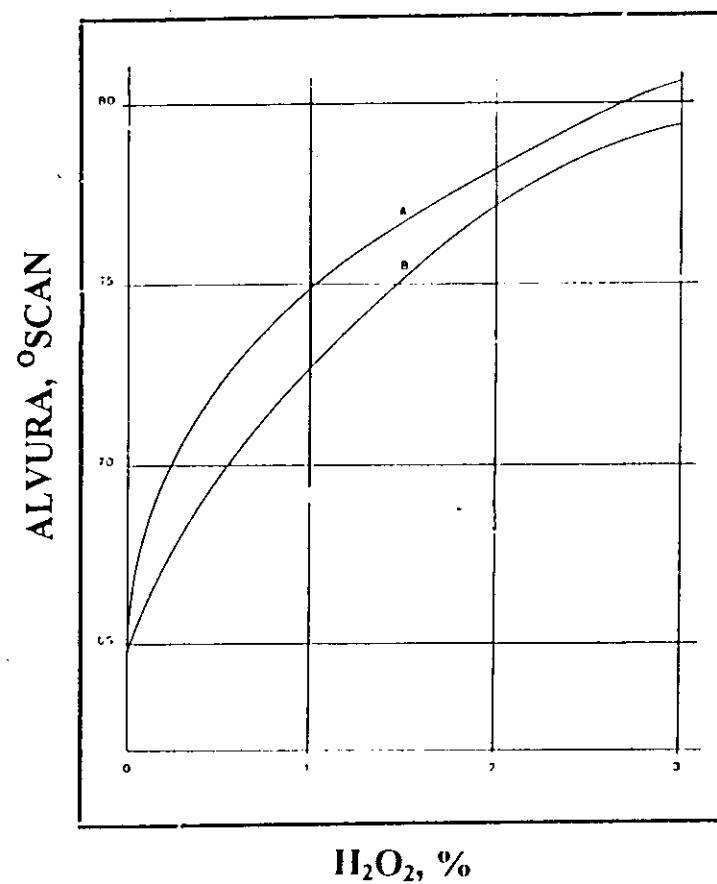
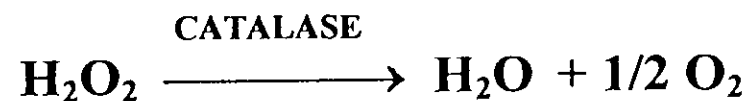


FIGURA 6. EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO QUELANTE (A) E ÁCIDO (B) NA EFICIÊNCIA DO BRANQUEAMENTO DE SGW COM H₂O₂

2. REMOÇÃO DE MICRORGANISMOS

AÇÃO DO MICRORGANISMO:

BACTÉRIA → ENZIMA (CATALASE)



USO DE MICROBICIDAS:



USO DE ESTABILIZADORES DO PERÓXIDO

- Na_2SiO_3 (1-5%)
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,01-0,05%)
- Na_5DTPA (0,1 - 0,5%)
- $\text{Na}_5\text{DTPA} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

NOTA: É MUITO DIFÍCIL SUBSTITUIR O SILICATO TOTALMENTE DOS LICORES DE BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO (PAR)

FUNÇÕES DOS ESTABILIZADORES:

Na_2SiO_3 : TAMPÃO

**INATIVAÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO
PASSIVAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS
ANTI-CORROSIVO
SURFACTANTE**

**$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: INATIVAÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO ATRAVÉS
DA FORMAÇÃO DE COLÓIDES E FORMAÇÃO DE
COMPLEXO COM O RADICAL SUPERÓXIDO**

Na_5DTPA : INATIVAÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO

DOSAGEM DE PERÓXIDO

- PARA UMA DETERMINADA PASTA, EXISTE UMA DOSAGEM DE PERÓXIDO QUE RESULTA NO MÁXIMO GANHIO DE ALVURA EM UM ÚNICO TRATAMENTO. DOSAGENS ACIMA DESTA NÃO RESULTAM EM GANHOS DE ALVURA
- A DOSAGEM ÓTIMA DEVE SER DETERMINADA PARA CADA CASO E, EM FUNÇÃO DE OUTRAS VARIÁVEIS.

EM GERAL: 1 - 2,5%

CONDIÇÕES DO PROCESSO

A) TEMPERATURA

- > TEMPERATURA: > BRANQUEAMENTO
- > REVERSÃO DA ALVURA
- > DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO

A TEMPERATURA DEVE SER AJUSTADA EM FUNÇÃO DE OUTRAS CONDIÇÕES DO PROCESSO

EM GERAL: 60 - 70°C

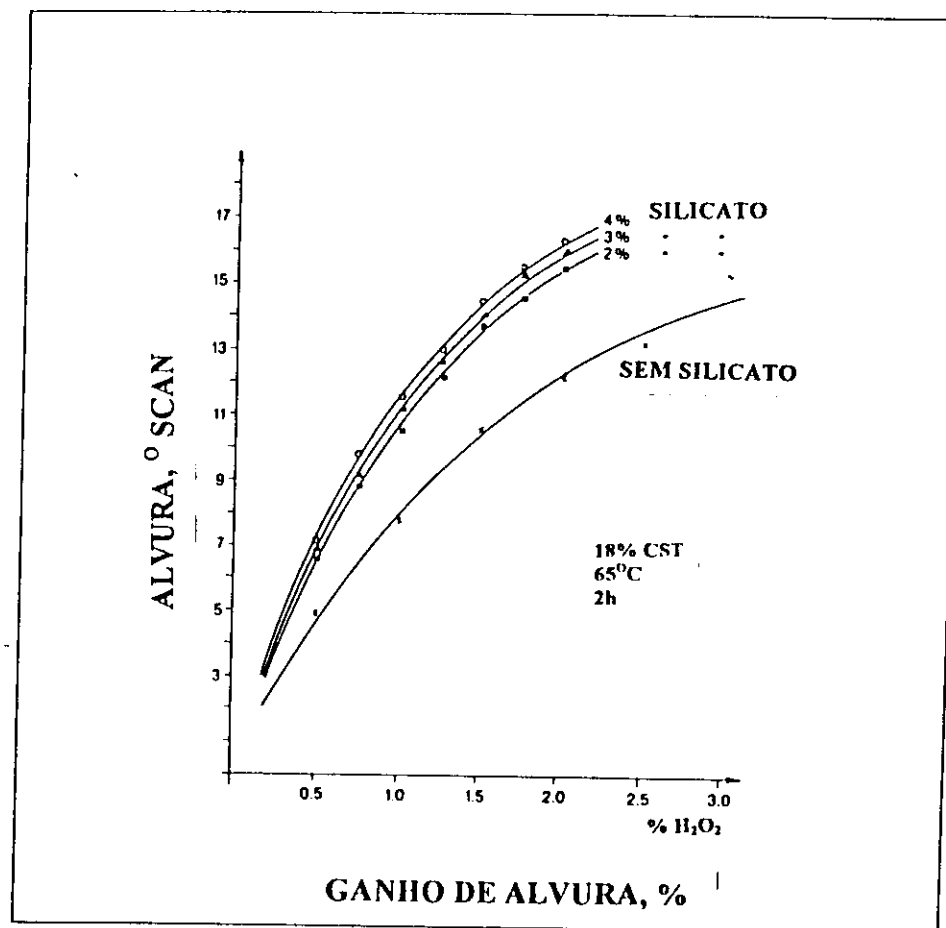


FIGURA 7. EFEITO DA ADIÇÃO DE SILICATO NA EFICIÊNCIA DO BRANQUEAMENTO COM H₂O₂

B) TEMPO DE REAÇÃO

- É FUNÇÃO DE OUTRAS CONDIÇÕES DO PROCESSO
- O TEMPO DE REAÇÃO DEVE SER CONTROLADO DE FORMA A PERMITIR UM RESIDUAL DE PERÓXIDO DE APROXIMADAMENTE 10% NO FINAL DO BRANQUEAMENTO

EM GERAL: 60 - 120 MIN

C) CONSISTÊNCIA

- O AUMENTO DA CONSISTÊNCIA AUMENTA A EFICIÊNCIA DO BRANQUEAMENTO. DEVE SER A MAIS ALTA POSSÍVEL
- É FUNÇÃO DE OUTRAS CONDIÇÕES DO PROCESSO

EM GERAL: 12 - 25%

D) ALCALINIDADE (pH)

- > ALCALINIDADE: > BRANQUEAMENTO
 - > REVERSÃO DA ALVURA
 - > DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO
- pH NÃO É UMA BOA MEDIDA DE CONTROLE (DIFÍCIL DE MEDIR PRECISAMENTE): ENTRE 10-11 NO INÍCIO DA REAÇÃO
 - ALCALINIDADE (% ÁLCALI COMO NaOH) É UMA MEDIDA IDEAL
 - É FUNÇÃO DE OUTRAS CONDIÇÕES DO PROCESSO

EM GERAL: MUITO DEPENDENTE DA DOSAGEM DE PERÓXIDO

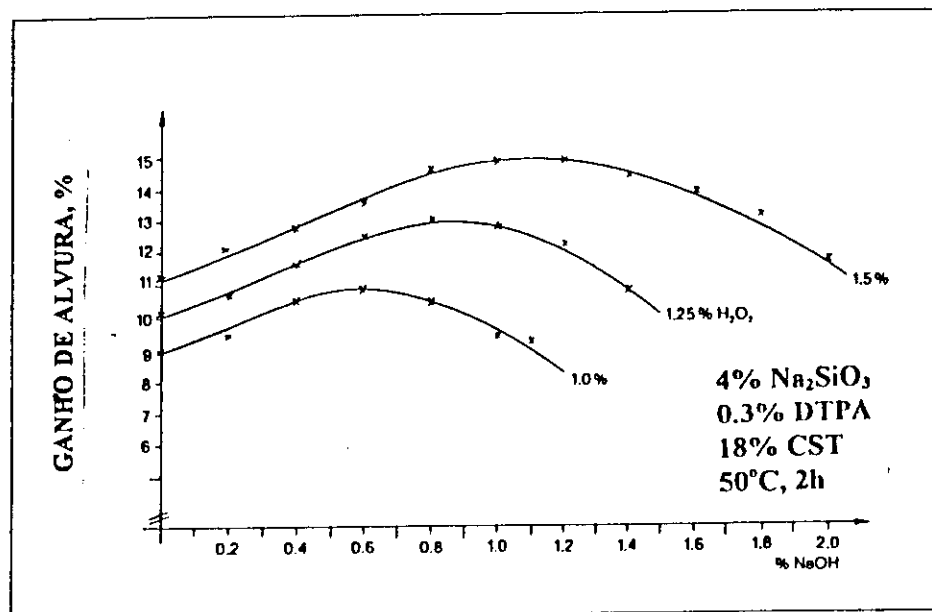


FIGURA 8. EFEITO DA ALCALINIDADE NA EFICIÊNCIA DO BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO

O EFEITO DO TEOR RESIDUAL DE PERÓXIDO E ÁLCALI

- A REAÇÃO DEVE SER CONSIDERADA COMPLETA ANTES QUE TODO O PERÓXIDO SEJA CONSUMIDO (O PERÓXIDO RESIDUAL BRANQUEIA OS PRODUTOS DA REAÇÃO DE ESCURECIMENTO QUE OCORRE ATÉ QUE EXISTA ÁLCALI RESIDUAL)

RESIDUAL DE H_2O_2 : 8 - 15%

RESIDUAL DE ÁLCALI: DEVE SER SEMPRE MENOR QUE O DE PERÓXIDO

NEUTRALIZAÇÃO E REDUÇÃO DOS RESIDUAIS DE ÁLCALI E PERÓXIDO

- CONTROLAR O pH DA PASTA PARA A FAIXA DE 5-6 COM SO_2 , H_2SO_3 OU HSO_3^-
- REDUZIR AS FORMAS OXIDADAS DE CERTOS METAIS (FORMAS MENOS COLORIDAS)
- ADIÇÃO DE Na_5DTPA COMO PÓS-TRATAMENTO MELHORA A ALVURA E ESTABILIDADE DA ALVURA

PREPARAÇÃO DO LICOR DE BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO

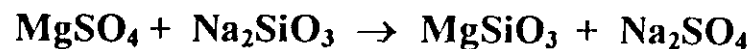
1. H_2O
2. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (SAL DE EPSON)
3. Na_2SiO_3
4. $NaOH$ OU H_2SO_4
5. H_2O_2 E/OU Na_2O_2 ($Na_2O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + NaOH$)

CARACTERÍSTICAS DOS COMPONENTES DO LICOR DE BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO

1) ÁGUA

- BAIXO TEOR DE M.O.
- BAIXO TEOR DE METAIS PESADOS
- APRESENTAR UMA CERTA DUREZA

2) SULFATO DE MAGNÉSIO ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)

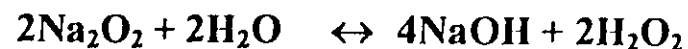


- DESNECESSÁRIO EM CASO DE ÁGUAS DURAS

3) SILICATO DE SÓDIO (Na_2SiO_3)

SOLUÇÃO 41,6^oBÉ, CONTENDO 29% SiO_2 E 9,5% Na_2O (~11,5% $NaOH$)

4) H_2O_2 / Na_2O_2 (INTERCAMBIÁVEIS)



Na_2O_2 (SÓLIDO): 96%

H_2O_2 (LÍQUIDO): 35, 50, 70%

PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO

1. EM TORRE (BAIXA, MÉDIA E ALTA CONSISTÊNCIAS)
2. POR IMPREGNAÇÃO (STEEP BLEACHING)
3. EM ALTA TEMPERATURA
4. NO REFINADOR

1. EM TORRE

EM BAIXA CONSISTÊNCIA (3-6%)

- BAIXO INVESTIMENTO (IMPROVISACÃO)
- ALTO CUSTO OPERACIONAL (VAPOR E REAGENTES)
- BAIXA RESPOSTA AO BRANQUEAMENTO (GANHIO MÁXIMO DE 10 UNIDADES DE ALVURA)

EM MÉDIA CONSISTÊNCIA (10-15%)

- MAIS USADO

EM ALTA CONSISTÊNCIA (> 15%)

- MAIS EFICIENTE
- ALTO INVESTIMENTO (ENGROSSADORES E MISTURADORES EPECIAIS)
- PROCESSO DO FUTURO

2. POR IMPREGNAÇÃO

- É FEITO EM ALTA CONSISTÊNCIA, TEMPERATURA AMBIENTE E EXTENSOS TEMPOS DE RETENÇÃO.
- O LICOR É DISTRIBUÍDO (SPRAY) NA SUPERFÍCIE DA FOLHA ÚMIDA EM UMA MÁQUINA SEM FELTRO. O LICOR PODE TAMBÉM SER ADICIONADO DA MESMA FORMA QUE NO BRANQUEAMENTO EM ALTA CONSISTÊNCIA.
- BRANQUEAMENTO OCORRE NO ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DO PAPEL.
- O CONTROLE DA ALCALINIDADE É MUITO IMPORTANTE (A PASTA DEVE APRESENTAR pH NEUTRO OU SUAVEMENTE ÁCIDO QUANDO O PERÓXIDO FOR TODO CONSUMIDO).
- O SILICATO PODE NÃO SER SUFICIENTE PARA ESTABILIZAR O PERÓXIDO NESSE SISTEMA. NESSE CASO, AGENTES COMPLEXANTES TAIS COMO Na_5DTPA , Na_4EDTA OU POLIFOSFATOS SÃO USADOS. É COMUM UTILIZAR FOSFATO TRISÓDICO E TRIPOLISFATO DE SÓDIO (O PRIMEIRO FORNECE ALCALINIDADE E O SEGUNDO ESTABILIZA O PERÓXIDO ALÉM DE CONTROLAR O pH). NA MEDIDA QUE A POLPA É AQUECIDA, O TRIPOLIFOSFATO HIDROLIZA PARA FORMAR FOSFATO ÁCIDO QUE REDUZ O pH DO SISTEMA PARA ≤ 7 . ISTO PREVINE O ESCURECIMENTO DA POLPA CAUSADO POR ÁLCALI.
- A ADIÇÃO DE BACTERICIDAS PODE SER NECESSÁRIA.

4. NO REFINADOR

- POSSUI A GRANDE VANTAGEM DE MINIMIZAR INVESTIMENTO
- ADIÇÃO DE PERÓXIDO NA ÁGUA DE DILUIÇÃO DO REFINADOR DE DISCOS UTILIZADO PARA O DESFIBRAMENTO DE CAVACOS PRÉ-TRATADOS COM NaOH OU NÃO. O CALOR GERADO DURANTE DESFIBRAMENTO ACELERA A REAÇÃO DO PERÓXIDO.
- PRÉ-TRATAMENTO DOS CAVACOS COM PERÓXIDO ANTES DO DESFIBRAMENTO (POSSUI AS VANTAGENS DE AUMENTAR AS RESISTÊNCIAS DA PASTA, REDUZIR POLUIÇÃO, REDUZIR CONSUMO DE ENERGIA, REDUZIR CONSUMO DE REAGENTES).
- A POLPA É RETIDA NA TEMPERATURA DE DESCARGA (75-95°C) POR 15 MIN E ENTÃO NEUTRALIZADA PARA pH 6 COM SO₂.
- É UM PROCESSO MENOS EFICIENTE QUE BRANQUEAMENTO EM TORRE.
- CAVACOS QUE FORAM IMPREGNADOS COM Na₂SO₃ NÃO DEVEM SER BRANQUEADOS POR ESSE PROCESSO.
- SILICATO NÃO DEVE SER UTILIZADO PARA ESTABILIZAR O PERÓXIDO (ABRASÃO DOS DISCOS DO REFINADOR). USAR DTPA, DTPMPA, STPP, ETC.

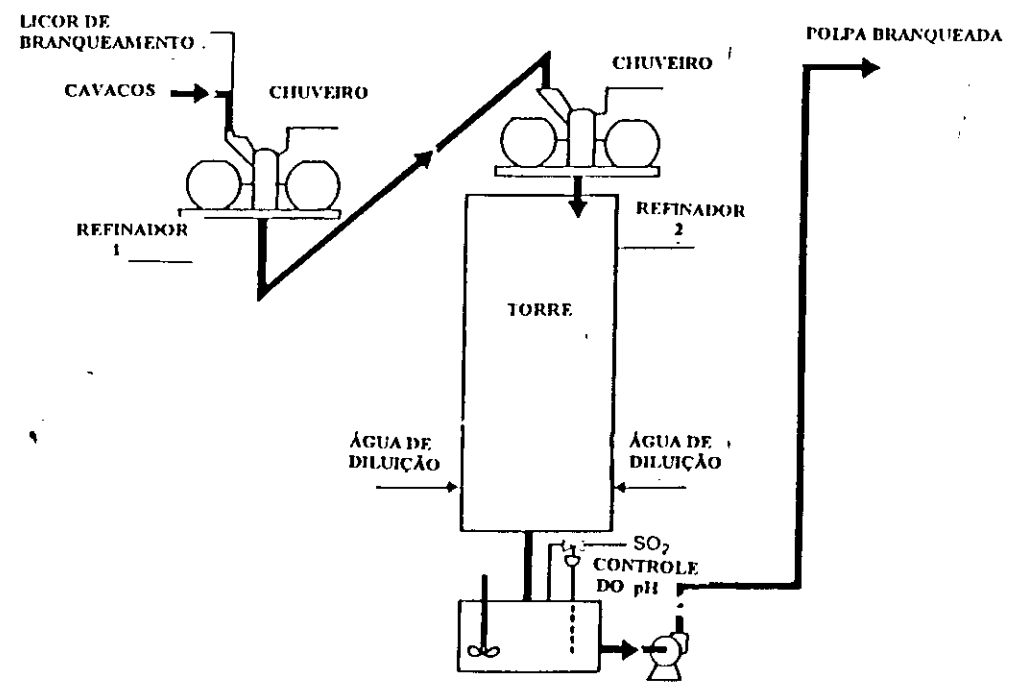


FIGURA 9. BRANQUEAMENTO COM H₂O₂ NO REFINADOR

BRANQUEAMENTO EM DOIS ESTÁDIOS

- **PERÓXIDO-DITIONITO (PY)**
- **DITIONITO-PERÓXIDO (YP)**

- **A SEQUÊNCIA PY É PREFERIDA POR PRODUZIR MELHORES ALVURAS E NÃO EXIGIR LAVAGEM ENTRE ESTÁDIOS (É NECESSÁRIO SOMENTE A INJEÇÃO DE SO₂ PARA REDUZIR O PERÓXIDO RESIDUAL E AJUSTAR O pH PARA O ESTÁDIO SUBSEQUENTE). A SEQUÊNCIA YP EXIGE LAVAGEM PARA REMOVER O EXCESO DE DITIONITO.**
- **A SEQUÊNCIA PY NÃO EXIGE ENGROSSADORES ENTRE ESTÁDIOS PORQUE A CONSISTÊNCIA DO ESTÁDIO P É SEMPRE MAIOR QUE A DO Y.**
- **O EFEITO DO BRANQUEAMENTO NÃO É COMPLETAMENTE ADITIVO. (A CONTRIBUIÇÃO DO SEGUNDO ESTÁDIO DEPENDE DA ALVURA OBTIDA NO PRIMEIRO ESTÁDIO).**
- **AS CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO DEVEM SER SEMELHANTES ÀS UTILIZADAS NOS ESTÁDIOS INDIVIDUAIS.**
- **UTILIZADO QUANDO ALVURAS MAIS ALTAS SÃO REQUERIDAS.**

EFEITO DO BRANQUEAMENTO COM H₂O₂ NAS PROPRIEDADES DA POLA

- **PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA, RENDIMENTO E DRENAGEM NÃO SÃO PRATICAMENTE AFETADAS**
- **OPACIDADE É AFETADA EM PEQUENA EXTENSÃO**
- **ESTABILIDADE DA ALVURA É MELHORADA**
- **PROPRIEDADES DE IMPRESSÃO SÃO MELHORADAS**
- **ABSORVÊNCIA É MELHORADA**

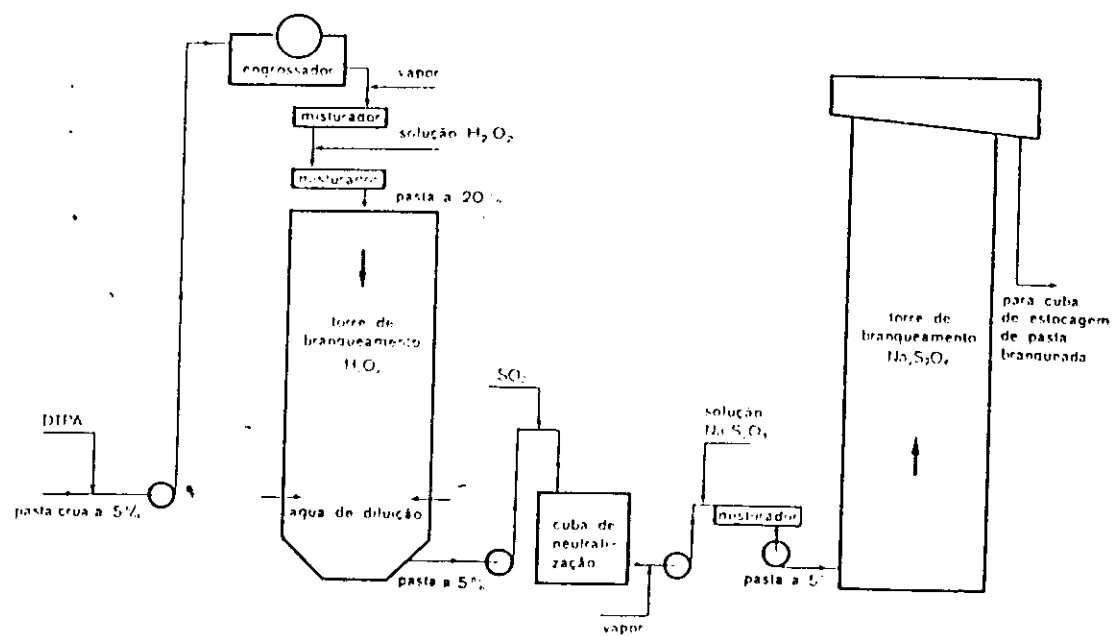


FIGURA 10. BRANQUEAMENTO EM DOIS ESTÁDIOS PY

BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO A ALTAS ALVURAS

OBJETIVO: SUBSTITUIÇÃO DE CELULOSES QUÍMICAS POR PASTAS MECÂNICAS

COMO ATINGIR ALTAS ALVURAS?

- UTILIZAR PASTA DE ALTA ALVURA INICIAL (MADEIRA FRESCA E DE COR CLARA)
- EVITAR ALCALINIDADE EXCESSIVA DURANTE O BRANQUEAMENTO
- FAZER PRÉ-TRATAMENTO DA PASTA COM AGENTES QUELANTES
- FAZER BOA LAVAGEM DA PASTA PARA REMOVER SÓLIDOS ORGÂNICOS E METAIS DE TRANSIÇÃO
- USAR ALTA CONSISTÊNCIA
- USAR ALTAS DOSAGENS DE PERÓXIDO (ATÉ CERTO LIMITE)
- USAR DOIS ESTÁDIOS DE BRANQUEAMENTO (PY).

BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 EM ALTA CONSISTÊNCIA

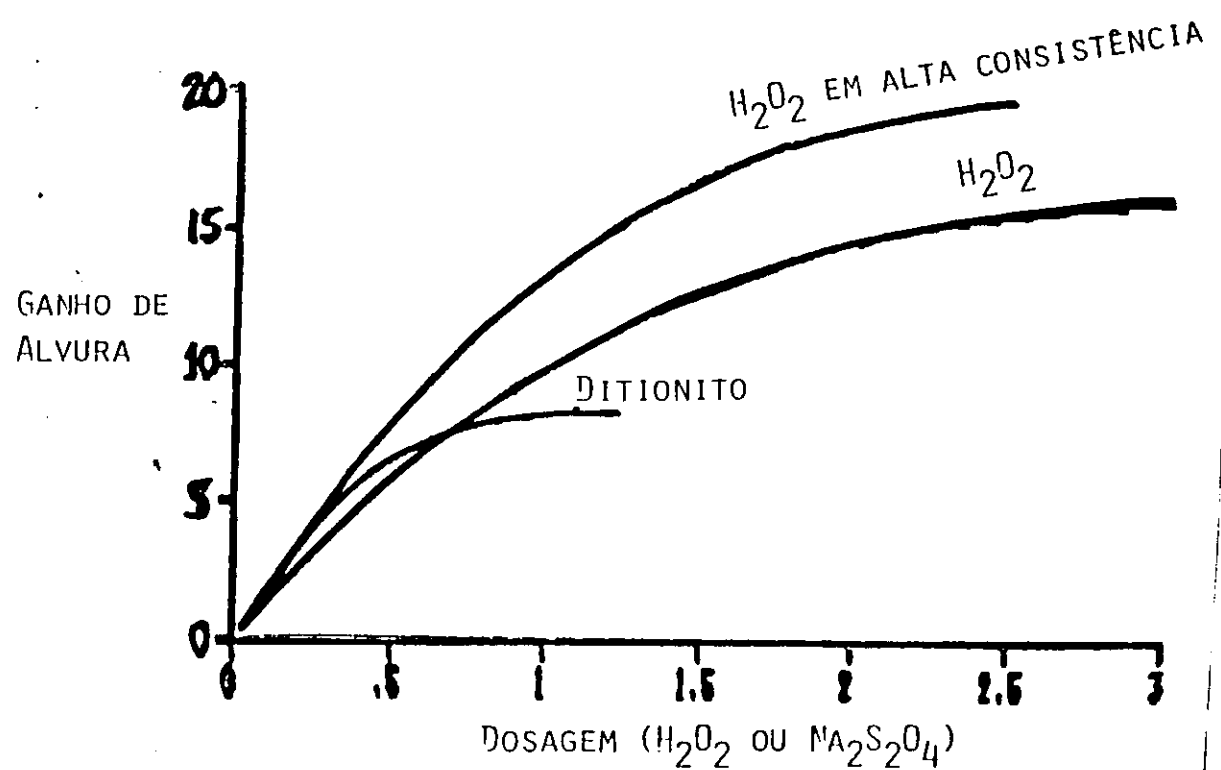


FIGURA 11. BRANQUEAMENTO COM H_2O_2 EM ALTA CONSISTÊNCIA

VANTAGENS DO BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO EM RELAÇÃO AO COM DITIONITO

- GANHOS DE ALVURA MAIS ELEVADOS
- CONFERE À PASTA UMA MAIOR ESTABILIDADE DE ALVURA
- BRANQUEAMENTO PODE SER EXECUTADO EM ALTAS CONSISTÊNCIAS (MENOR CONSUMO DE VAPOR)
- NÃO RESULTA EM CORROSÃO DA TELA FORMADORA E OUTROS EQUIPAMENTOS
- BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO MELHORA A MACIEZ E ABSORVÊNCIA DAS FIBRAS (PAPÉIS ABSORVENTES)

3. PARÂMETROS DO BRANQUEAMENTO

- PRÉ-TRATAMENTO (0,2-0,5% Na_5DTPA)
- CONSISTÊNCIA: 10-15%
- TEMPERATURA: 50-70°C
- TEMPO DE REAÇÃO: 90-180 MIN
- pH: 10-11
- PERÓXIDOS: 1-6%
- ESTABILIZAÇÃO: Na_2SiO_3 (2-5%)
 MgSO_4 (0,05%)

OUTROS AGENTES DE BRANQUEAMENTO DE PAR

BOROHIDRETO DE SÓDIO

- BRANQUEAMENTO OCORRE POR REDUÇÃO DE CARBONILAS (QUINONAS)
- AGENTE REDUTOR FORTE E SELETIVO ($\text{NaBH}_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{BO}_3 + 4\text{H}_2$)
- CARO MAS PRODUZ BOA ESTABILIDADE DE ALVURA
- GANHO DE ALVURA DE 10,6 UNIDADES (2% NaBH_4 , pH 9,65, 5% CONSISTÊNCIA, 35°C, 100 MIN, 87% CONSUMO)
- SOFRE DESPROPORCIONAÇÃO DURANTE ARMAZENAMENTO - UMIDADE ($\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$)

SULFITO DE SÓDIO

- 2% Na_2SO_3 : GANHO DE 2-4 UNIDADES DE ALVURA
- ALVURA GANHA É FACILMENTE PERDIDA POR REVERSÃO
- REAÇÃO LENTA (24h)
- APLICAÇÃO NA SEÇÃO ÚMIDA DA MÁQUINA (SPRAY), CONSISTÊNCIA (~50%)
- APLICAÇÃO NOS REFINADORES - 0,8 - 1% (GANHO DE 2-3 UNIDADES DE ALURA E REDUÇÃO DO CONSUMO DE ENERGIA)

ÁCIDO PERACÉTICO

- ALTO GANHO DE ALVURA
- ALTA PERDA DE RENDIMENTO
- ALTO CUSTO
- PODE SER GERADO "IN SITU" PELA ADIÇÃO DE ANIDRIDO ACÉTICO NO FINAL DO ESTÁDIO DE PEROXIDAÇÃO

REVERSÃO DE ALVURA

1. TIPOS

- FOTOQUÍMICA (LUZ)
- QUÍMICA (POLUIÇÃO)
- TÉRMICA (CALOR)

2. CAUSAS

- AR, UMIDADE, CALOR, LUZ, pH, METAIS, QUÍMICOS

3. FONTES DE REVERSÃO DA ALVURA

- LIGNINA (- C = O, - CH = CH -, \emptyset - OH)
- CELULOSE, HEMICELULOSES (-C=O, - COOH)
- EXTRATIVOS (RESINAS)
- METAIS (CORROSÃO DE EQUIP., DISSOLUÇÃO DE FERRUGEM POR ÁCIDO, REFINADORES, ÁGUA, MADEIRA, ETC.)

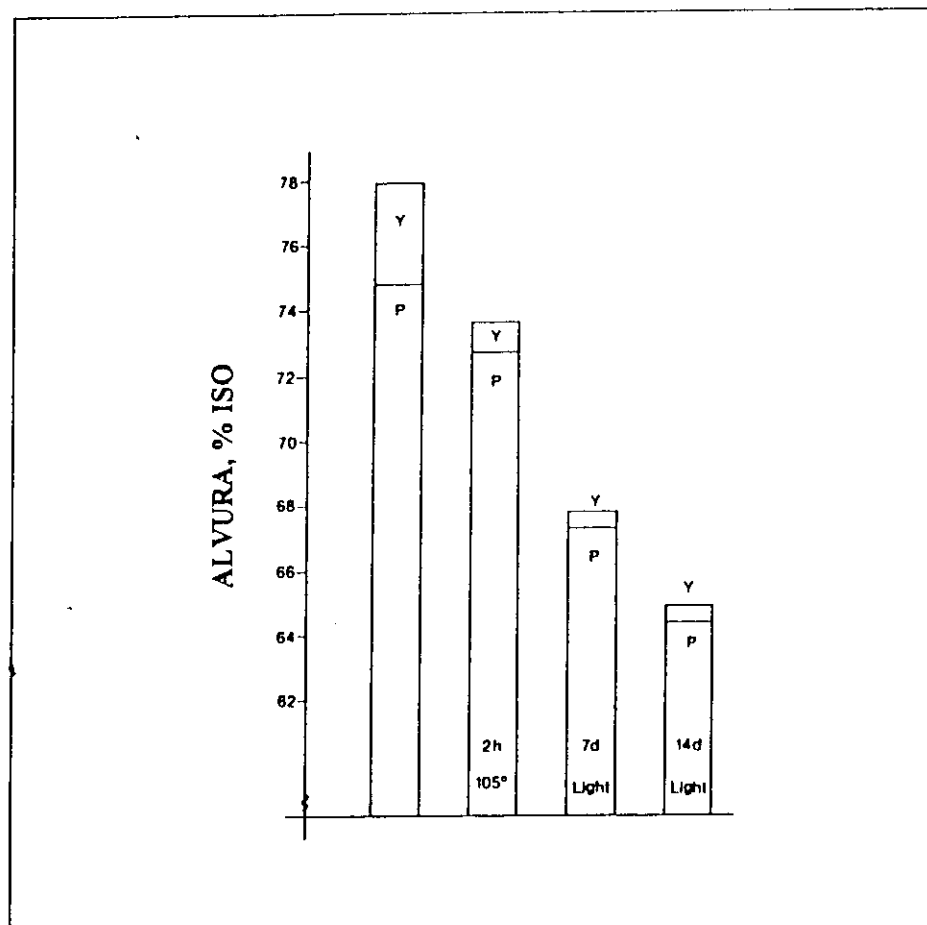
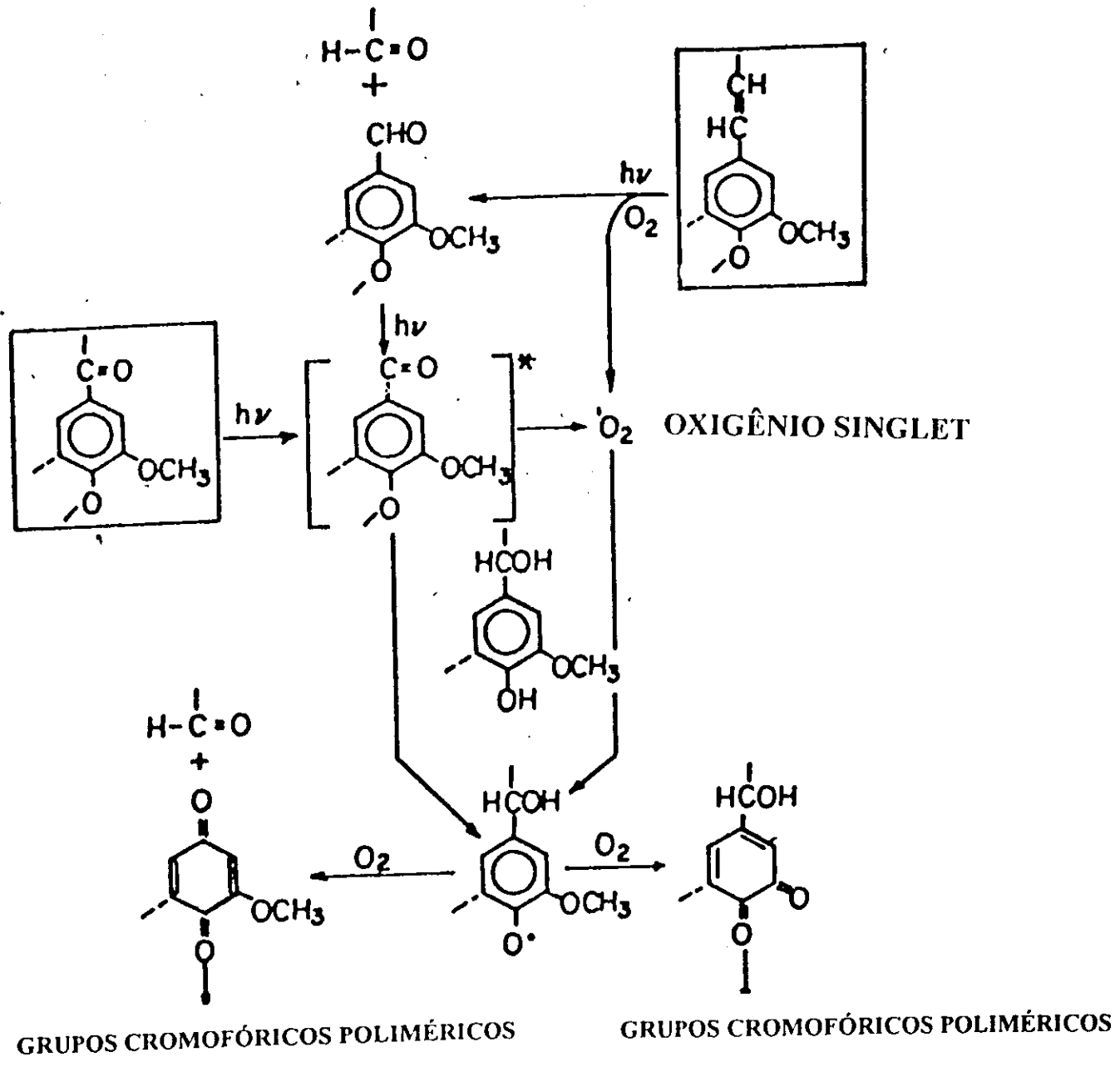


FIGURA 12. REVERSÃO DE ALVURA DE POLPA BCTMP PELA LUZ E PELO CALOR

4. MECANISMO DA REVERSÃO FOTOQUÍMICA



5. ESTRATÉGIAS DE PREVENÇÃO

- USAR SEQUESTRANTES NO BRANQUEAMENTO**
- NÃO ARMAZENAR POLPA EM ALTA TEMP. POR LONGO TEMPO**
- EVITAR AR QUANDO POSSÍVEL**
- BRANQUEAMENTO CONTROLADO (pH, CONC.)**
- CONTROLE pH POLPA (ÓTIMO 5,5)**
- BOA SECAGEM**
- NÃO ARMAZENAR PAPEL POR LONGO TEMPO, ESPECIALMENTE EM CLIMA QUENTE E ÚMIDO**