

# Alvura superior no branqueamento de pasta kraft de eucalipto

*High brightness in Eucalyptus kraft pulp bleaching*

Brillo superior en el blanqueo de pulpa kraft de Eucalyptus

Vencedor do Prêmio ABTCP Internacional, atribuído ao trabalho estrangeiro de maior pontuação



\*Hans U. Suess

\*César Leporini Filho

\*Kurt Schmidt

**Palavras-chave:** peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, alvura elevada, branqueamento, seqüências.

## Resumo

A alvura-padrão para pasta de madeira de lei de mercado é 90% ISO ou 90+ % ISO. Atualmente existe apenas um pequeno nicho de mercado para pasta com um grau de alvura ainda superior no setor de papel de grau fotográfico. Continua a corrida por papel mais alvo, revestido ou não revestido, isento de madeira ou com pasta mecânica. Portanto, é de se esperar que uma pasta mais alva possa encontrar uma demanda maior com alto grau de aceitação.

Um simples aumento da carga de dióxido de cloro não resulta necessariamente em alvura superior. Em uma seqüência

$D_0EopD_1D_2$ , o limite de alvura não pode ser empurrado para cima por meio de cargas extremas de  $ClO_2$ . Quantidades muito elevadas no estágio  $D_0$  não contribuem para o branqueamento final, acima de uma certa quantidade apenas lignina já dissolvida torna-se oxidada. No branqueamento final efeitos similares são válidos, quantidades grandes de  $ClO_2$  são consumidas em reações laterais e não no branqueamento. Nem temperaturas muito altas ou muito baixas ou tempos de retenção curtos ou longos apresentam impacto positivo sobre a alvura final.

A transformação do segundo estágio E ou o estágio  $D_2$  em um estágio de bran-

## Abstract

**S**tandard brightness for hardwood market pulps is 90 %ISO or 90+ %ISO. Currently only a small niche market exists for pulp with an even higher brightness in the sector of photo paper grades. The race for brighter paper, coated or uncoated, woodfree or with mechanical pulp is still continuing. It therefore can be expected that brighter pulp should find an increasing demand with high acceptance.

A simple increase of the chlorine dioxide charge does not necessarily yield a higher brightness. In a  $D_0EopD_1D_2$  sequence the brightness limit cannot be pushed with extreme charges of  $ClO_2$ . Very high amounts applied in the  $D_0$  stage do not help final bleaching, above a certain amount only already dissolved lignin becomes oxidized. In final bleaching similar effects are valid, high amounts of  $ClO_2$  are consumed in side reactions, not in brightening. Neither very high nor very low temperature or short and long retention times do have a positive impact on the final brightness. The modification of the second E stage or the  $D_2$  stage into a bleaching stage with hydrogen peroxide does have a pronounced effect on the brightness increase. The brightness range above 91 %ISO is achieved with  $-D_1P$  bleaching and 92 %ISO are achieved without difficulties with a  $-D_1EpD_2$  treatment. It is important to have enough retention time and temperature levels in each stage which are "normal", which means neither too high nor too low. This simultaneously keeps the chemicals demand moderate. In addition this generates a high stability of the brightness. A reductive posttreatment with the target to decrease overoxidation was found to be without significance for the stability of the brightness.

**Key words:** hydrogen peroxide, chlorine dioxide, high brightness, bleaching, sequences.

\*Degussa-Huels AG



queamento com peróxido de hidrogênio possui um efeito pronunciado sobre o incremento de alvura. A faixa de alvura acima de 91% ISO é conseguida por um estágio de branqueamento  $-D_1P$ , e 92% ISO são conseguidos sem dificuldades por meio de um tratamento  $-D_1EpD_2$ . É importante ter tempo de retenção suficiente e níveis de temperatura em cada estágio que sejam "normais", o que significa nem muito alto, nem muito baixo. Simultaneamente isso mantém baixa a demanda de produtos químicos. Adicionalmente, gera alta estabilidade da alvura. Foi encontrado que um pós-tratamento redutivo com o objetivo de baixar uma sobreoxidação não teve significação quanto à estabilidade da alvura.

### Introdução

Com a finalidade de acompanhar a tendência em direção à alvura superior em papel isento de madeira, aplicam-se quantidades cada vez maiores de alvejantes óticos. Entretanto, há limites técnicos quanto às quantidades que podem ser utilizadas. Uma quantidade muito alta de alvejante ótico diminui o nível de alvura e, ainda mais, os custos podem ser proibitivos. Surge, portanto, a questão se seria possível produzir uma pasta aceita pelo mercado com um nível mais elevado de alvura. Isso permitiria uma maior alvura de graus de papel isentas de madeira e uma separação mais clara dos graus contendo madeira.

O branqueamento ECF é conduzido tipicamente em quatro ou cinco estágios de branqueamento com um estágio de oxigênio no início. O primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro e a subsequente extração são os estágios de deslignificação dominantes. A adição de oxigênio ao estágio E aumenta a oxidação da lignina, e com peróxido de hidrogênio melhora-se adicionalmente a alvura. O branqueamento final em um único estágio D pode chegar a 90 % ISO, entretanto, a demanda de dióxido de cloro será muito elevada. As seqüências muito curtas são aplicadas tipicamente apenas em fábricas

integradas com o objetivo de menor alvura. Usualmente a alvura atingida com a curta seqüência  $D_0EopD_1$  está apenas na alta faixa dos 80. Fábricas de pasta de mercado utilizam pelo menos dois estágios finais. A maneira convencional é branqueamento  $D_1ED_2$ , sendo as versões mais curtas a  $D_1nD_2$  ou apenas  $D_1D_2$ .

A versão quase clássica de três estágios é lógica do ponto de vista químico: o tratamento com  $ClO_2$  oxida a lignina e gera ácidos carboxílicos. Não é necessário oxidar totalmente o residual de lignina, a extração de compostos com mais alto peso molecular é mais fácil em forma de seus sais de sódio. A configuração  $D_1nD_2$  encurta este processo pela eliminação do tempo de retenção na torre E e um lavador. Visto que a lignina oxidada não é removida, a redução da demanda de  $ClO_2$  será menor. Adicionalmente aumenta carga de sal, porque o álcali para o tratamento "n" tem de ser neutralizado, e deve ser adicionado ácido em excesso para atingir o pH necessário para o tratamento  $D_2$ .

Não há diferença óbvia entre o sucesso de ambas as configurações, seja ela DED, DnD ou DD. Basicamente, todas são mais ou menos iguais em termos de resultado de branqueamento. Uma razão é que somente os estágios D agem como os verdadeiros estágios de branqueamento. Elas oxidam a lignina e a degradam. A diferença está na demanda por  $ClO_2$  que é a mais alta no caso da versão curta. A função do estágio E é simplesmente a solubilização da lignina oxidada e a sua remoção. A introdução de um agente branqueador no estágio E altera a situação de maneira significativa. Agora, a oxidação, branqueamento e extração, ocorrem no estágio E.

Os resultados conseguidos nas fábricas com branqueamento final  $D_1P$  [1] mostram claramente o sucesso dessa aplicação. Ao mesmo tempo é possível um encurtamento e melhoria dos resultados de branqueamento com estes estágios. Atualmente, o nível típico de alvura para uma pasta de madeira de lei de mercado é 90+ % ISO.

### Medição da alvura

Parece ser importante clarificar desde já quais os padrões estabelecidos quanto à medição da alvura. Especialmente na faixa superior de alvura a calibração da medição torna-se muito importante. No passado, foram utilizados como referências óxido de magnésio ou sulfato de bário. A Norma ISO 2470 baseia-se agora em uma superfície de vidro. Em adição, a calibração leva em consideração que o material-padrão  $BaSO_4$  não atinge a remissão ideal de 100%. Portanto, valores de alvura ISO são aproximadamente 1 1/2 a 2 pontos mais baixos do que a alvura mais antiga, baseada em MgO, ou uma alvura  $BaSO_4$  não corrigida. Essas diferenças são levadas em consideração neste trabalho. Todos os valores citados são dados de alvura ISO 2470.

### Deslignificação de alta intensidade

O caminho lógico para alta alvura elevada é o uso de longas seqüências com grande número de estágios de lavagem e altas cargas de produtos químicos de branqueamento. O branqueamento final com  $D_1ED_2$  ou  $D_1PD_2$  deve garantir a melhor resposta da pasta aos agentes de branqueamento. Para obter a resposta correta à pergunta: "como branquear?", é necessário testar passo por passo os efeitos de caminhos diferentes sobre a alvura final.

Visto que os efeitos de uma modificação nos estágios iniciais de uma seqüência somente são vistos no extremo final, teremos de saltar entre modificações no início ou no meio da seqüência e os resultados gerados no final.

Não obstante é mais lógico iniciar esta investigação com o primeiro estágio de branqueamento depois da deslignificação por oxigênio. A pergunta inicial é a intensidade exigida no estágio  $D_0$ . Um aumento da carga de dióxido de cloro resulta em menor número kappa e deveria permitir um branqueamento final mais fácil. Na Figura 1 o número kappa é plotado contra a carga ativa de cloro e adicionalmente está plotado o fator de cloro ativo (kappa).

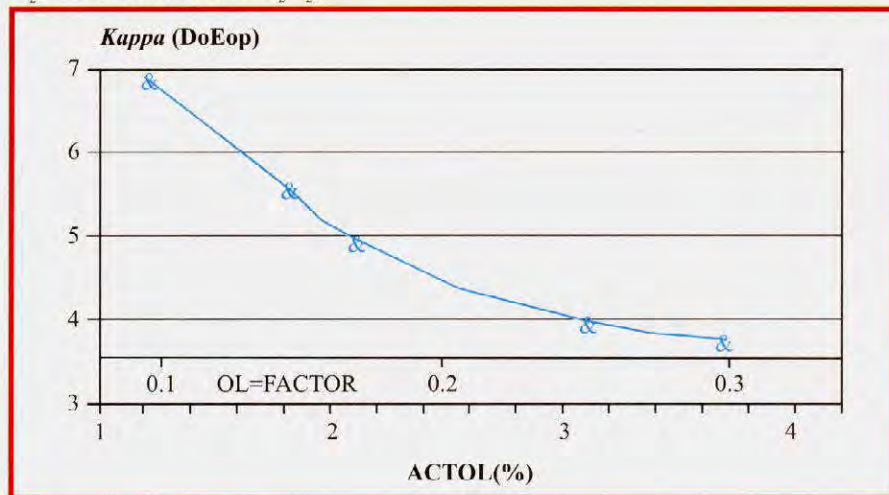


A curva para a deslignificação torna-se visivelmente mais plana com maiores quantidades de dióxido de cloro. Inicialmente, mesmo pequenas quantidades de  $\text{ClO}_2$  têm impacto significativo sobre a queda do número *kappa*. Depois da aplicação de aproximadamente 2% de cloro ativo na pasta, o efeito vai se reduzindo. Uma carga adicional de 1% resulta em um valor menor do que uma unidade *kappa*. Obviamente existe um limite quanto a uma quantidade razoável de dióxido de cloro no estágio  $D_0$ . Acima de uma quantidade de aproximadamente 2,5% a 3% de cloro ativo, que corresponde neste exemplo a um fator de cloro ativo acima de aproximadamente 0,25, obtêm-se nenhuma vantagem significativa em termos de deslignificação.

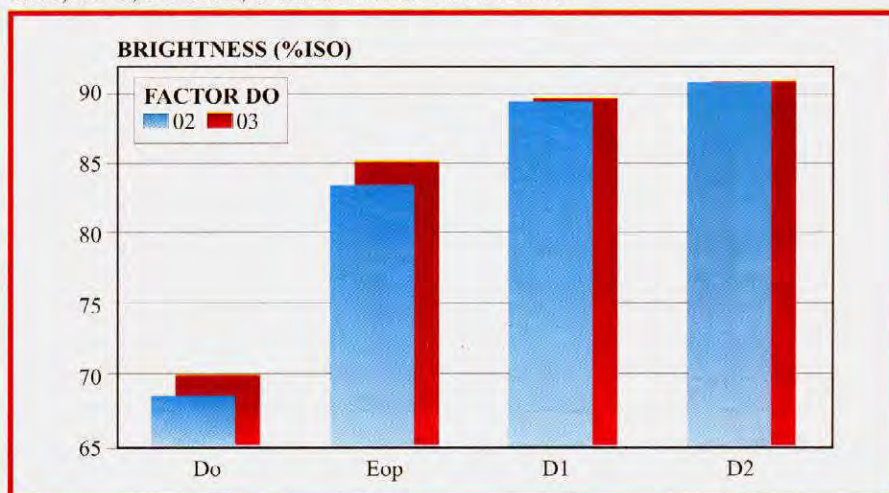
Com as seqüências  $D_0$ Eop $D_1$  $D_2$  testou-se a questão sobre ser mais fácil atingir um nível máximo de alvura, caso o fator *kappa* no estágio  $D_0$  seja muito elevado. Os resultados da Figura 2 indicam que há um benefício limitado conseguido com cargas extremas de  $\text{ClO}_2$ . Uma pequena vantagem inicial na alvura reduz-se para zero depois do estágio final de branqueamento. Por outro lado, torna-se claro que uma quantidade grande de  $\text{ClO}_2$  no estágio  $D_0$  ajuda a ter uma elevada alvura no início da seqüência. Com cargas muito altas de dióxido de cloro, o problema mais importante torna-se o consumo de  $\text{ClO}_2$  dentro do tempo de retenção normalmente curto no estágio  $D_0$ . Com retenção de uma hora apenas, com um fator de 0,3, o  $\text{ClO}_2$  não é totalmente consumido. Portanto, um estágio típico  $D_0$  normalmente não tem tempo de retenção suficiente para operar com cargas muito altas.

Um trabalho anterior [2] discutiu a questão se faria sentido utilizar um passo de pré-hidrolização para a remoção dos ácidos hexonurônicos. As vantagens em termos de economia de dióxido de cloro normalmente são insuficientes para tornar este investimento econômico. A combinação de hidrólise ácida com um tratamento de  $\text{ClO}_2$  em um estágio quente  $D_0$  é a maneira mais econômica. Visto que o  $\text{ClO}_2$

**Figura 1** - O efeito do aumento das cargas de cloro ativo em  $D_0$  sobre o número *kappa* depois de subsequente extração; pasta kraft deslignificada a oxigênio, *kappa* 12,3;  $D_0$  a 10% cons., 50°C, 1 h; Eop a 10% cons., 75°C, 1,5 h, 0,3 Mpa  $\text{O}_2$ , 1,2% NaOH, 0,5%  $\text{H}_2\text{O}_2$



**Figura 2** - Branqueamento final, seguindo quantidades maiores ou menores de  $\text{ClO}_2$  aplicado no estágio  $D_0$ . Condições:  $D_0$ : 50°C, 1 h, pH<3; Eop: 1,2% NaOH, 0,5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,3 Mpa  $\text{O}_2$ , 75°C, 1,5 h;  $D_1$  1,25% Cl ativo;  $D_2$ : 0,75% Cl ativo, 70°C, 2 h cada, todos a 10% de consistência



reage rapidamente com a lignina, especialmente sob altas temperaturas, e vagorosamente com a dupla ligação no ácido hexonurônico, é opção um passo combinado de deslignificação e hidrólise.

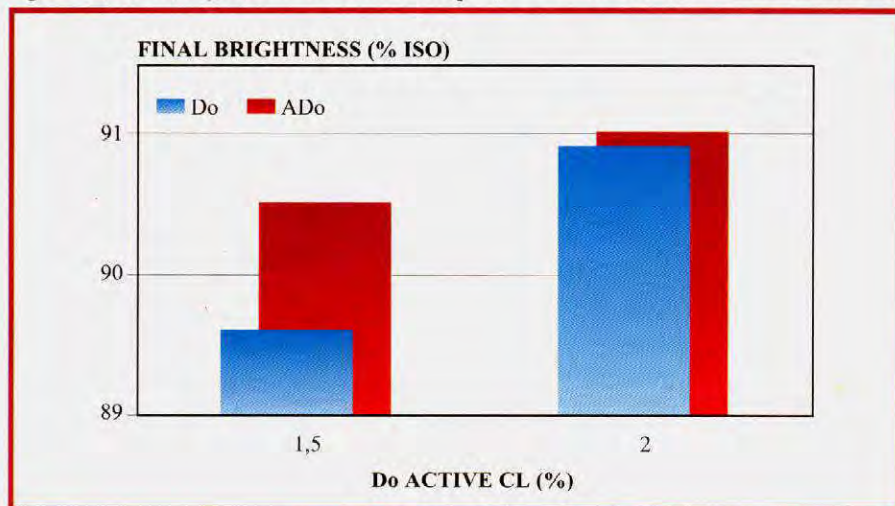
A outra alternativa, hidrólise seguida primeiramente por uma adição de  $\text{ClO}_2$  sem lavagem, é viável porém menos atraente em termos de economia de  $\text{ClO}_2$ . Os produtos da hidrólise do ácido hexonurônico, o ácido furancarboxílico e ácido furancarboxílico 2-aldeído reagem muito rapidamente com dióxido de

cloro. Portanto, hidrolisar os ácidos hexonurônicos e adicionar dióxido de cloro depois, sem um estágio de lavagem, é de vantagem limitada. A Figura 3 mostra o resultado do branqueamento com e sem um passo de hidrolização em frente do estágio  $D_0$  e condições de branqueamento final constantes.

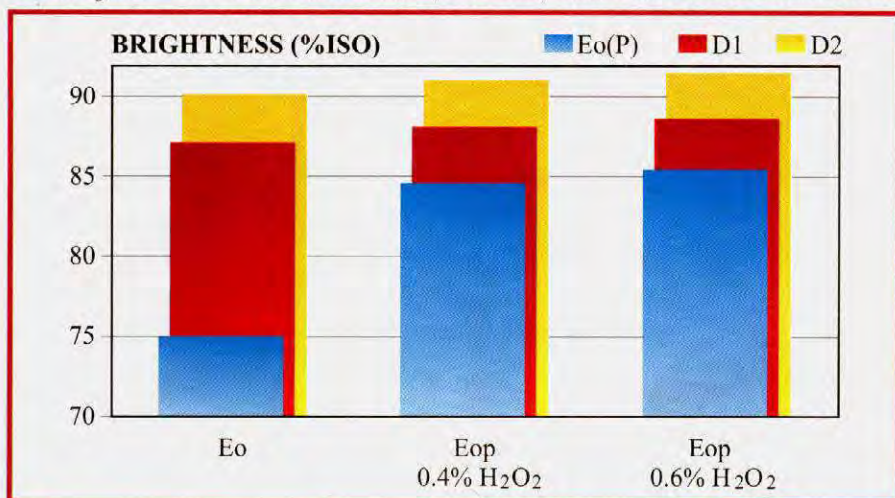
Os dados indicam que a hidrólise na frente tem um impacto sobre a demanda total de dióxido de cloro, porém, não afeta realmente o nível da alvura final. Nos casos em que o fator de cloro ativo apli-



**Figura 3 - Branqueamento de pasta kraft de eucalipto com e sem estágio de hidrólise ácida. Sequência  $OD_0EopD_1D_2$ ; pasta deslignificada a oxigênio:  $\kappa$  10,3; A:  $pH < 3$ , 1 h, 95°C,  $D_0$ : 50°C, 1 h; Eop: 1,2% NaOH, 0,5%  $H_2O_2$ , 0,3 Mpa  $O_2$ , 75°C, 1,5 h;  $D_1$ : 1,25% de Cl ativo;  $D_2$ : 0,75% de Cl ativo, 70°C e 2 horas cada**



**Figura 4 - O efeito da adição de peróxido de hidrogênio ao estágio Eo com branqueamento final constante, usando  $D_1D_2$ ; Eo resp. Eop a 80°C, 1,5 h;  $D_1$  e  $D_2$  com carga de Cl ativa constante a 70°C, 2 h cada, todas com 10% de consistência**



cado for muito elevado, poderá ser economicamente interessante operar um estágio "A" quente antes do estágio  $D_0$  (entretanto, separados por lavagem). Pela redução do número  $\kappa$  no estágio "A" em 3 a 4 unidades, poderá ser reduzida a demanda de dióxido de cloro, por exemplo, de 3% para 2% e permitir um fator de cloro ativo de 0,3.

### Forçando o estágio E

Já foi mencionado antes, na introdução deste artigo, um estágio E, como diz

o seu nome, normalmente não é nada mais que um estágio para a extração da lignina já oxidada. O efeito de um aumento da carga de soda cáustica é bastante moderado [3], o mesmo é válido para o efeito de uma temperatura mais alta. Apenas quantidades muito elevadas de NaOH podem iniciar perdas de rendimento através da reação de descascamento da celulose. Assim, estágios de extração podem operar entre 60°C e 80°C sem maiores diferenças no número  $\kappa$  resultante.

Isso se torna algo diferente com a implementação de oxigênio e peróxido de hidrogênio neste estágio. Para a reação de  $O_2$  ou  $H_2O_2$  com a lignina exigem-se agora condições adequadas para estes produtos químicos. A solubilidade do oxigênio em água é fraca e torna-se pior à medida que aumenta a temperatura. Portanto, o oxigênio necessita principalmente mistura eficiente. Por outro lado, a oxidação da lignina com o oxigênio requer temperatura mais alta. Os pulverizadores que ainda se encontram em uso em algumas fábricas não são ferramentas muito eficientes para conseguir uma reação eficiente do oxigênio.

Requer-se um aumento de temperatura, para consumir maiores cargas de peróxido de hidrogênio. Foi mostrado antes [4], que acima de aproximadamente 90°C, isso resulta no aumento da degradação da celulose e perdas de rendimento. Portanto, existe um limite para a temperatura e a quantidade de soda cáustica.

A adição de  $H_2O_2$  adiciona branqueamento ao estágio E, traduzindo-se em clara vantagem quanto ao aumento de alvura. Os pontos de alvura ganhos antes na sequência, em parte, ainda são visíveis no final. Isso torna-se visível na Figura 4, onde foi comparado o branqueamento com e sem adição de  $H_2O_2$  no primeiro estágio E.

Sob condições de temperaturas moderadas, altas cargas de peróxido de hidrogênio não são consumidas. Quantidades razoáveis de peróxido adicionadas aos estágios Eop encontram-se entre 0,4% e 0,6% de  $H_2O_2$ . A Figura 5 mostra o aumento de alvura conseguido com maiores quantidades de peróxido e em adição o aumento do residual de  $H_2O_2$ . Torna-se claro que o objetivo de alta alvura depois do estágio Eop é facilmente conseguido com um fator  $\kappa$  acima de 0,2 em  $D_0$  e uma adição de peróxido de hidrogênio maior que 5 kg/t. A despeito do consumo limitado do peróxido de hidrogênio, a alvura aumenta com maior adição de peróxido. Somente sob o alto fator  $\kappa$  no estágio  $D_0$  este au-



mento torna-se moderado. Portanto, com o objetivo de alta elevada alvura, mesmo um excesso de  $H_2O_2$ , visível como pequeno residual, pode ser aceito.

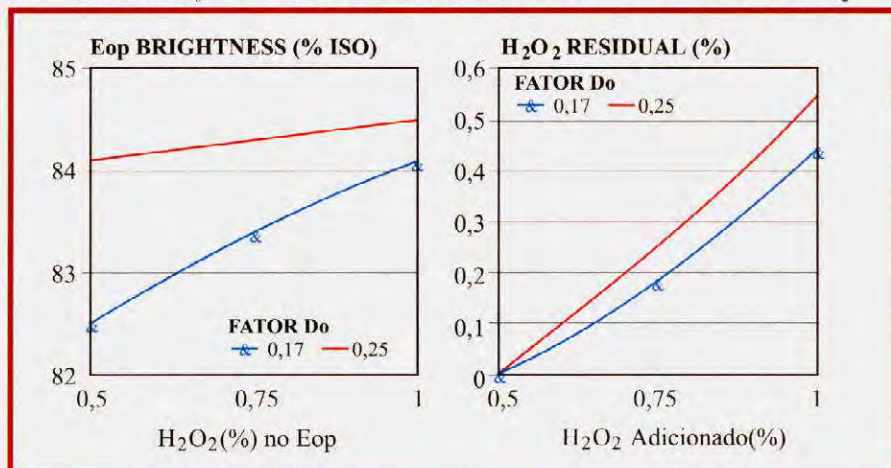
Pode concluir-se dos dados a respeito do tratamento  $D_0Eop$  que um número *kappa* entre 2 e 3 e uma alvura próxima de 85 deveria ser uma boa base para iniciar a procura de um máximo aumento adicional da alvura nos estágios finais. Parece não fazer sentido forçar ainda mais a deslignificação e aumentar a alvura muito mais já nos primeiros dois estágios.

### Branqueamento final de alta intensidade

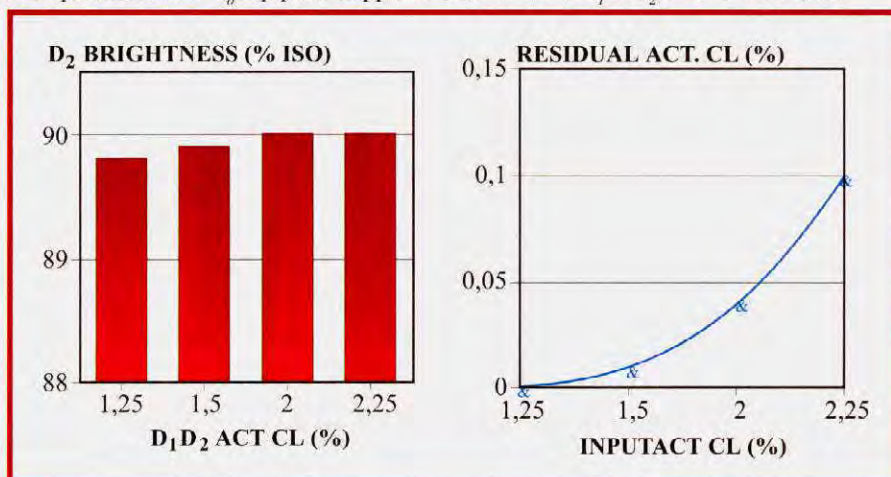
Um número *kappa* abaixo de 3 e uma alvura de mais de 84% ISO deveriam ser uma garantia da obtenção de uma alvura final muito elevada nos estágios finais de branqueamento. Entretanto, o aumento da carga de dióxido de cloro em um estágio final D ou nos estágios finais de uma configuração  $D_1E_2D_2$  ou  $D_1D_2$  não aumenta necessariamente a alvura até níveis máximos. Isso se torna visível na Figura 6. Ali a quantidade de dióxido de cloro aplicada em branqueamento  $D_1D_2$  é aumentada continuamente. A despeito disso, o crescimento adicional da alvura torna-se muito pequeno. Por outro lado, a carga de  $ClO_2$  é consumida em todos os experimentos. Isso somente pode ser interpretado como um consumo em reações laterais, especificamente a oxidação de lignina já dissolvida. Resultados similares são conseguidos, se a temperatura for aumentada, ou o tempo de retenção nos estágios D for estendido das 3 horas usuais para 6 horas. Nenhuma dessas medidas têm impacto positivo sobre o nível final de alvura.

O simples fato de aumentar a carga de dióxido de cloro obviamente não permite empurrar para cima o teto de alvura. Outras medidas são necessárias para aumentar a alvura. A adição de peróxido de hidrogênio ao primeiro estágio de extração teve um efeito muito pronunciado sobre a alvura. Pode ser considerado, portanto, como sendo uma maneira

**Figura 5** - O efeito do aumento do fator kappa em  $D_0$  e de maior adição de peróxido ao estágio Eop.  $D_0$  a 50°C, pH <3, 1 h; Eop 1% NaOH, 85°C, 1,5 h, 0,3 Mpa  $O_2$



**Figura 6** - Efeito de aumento das quantidades de dióxido de cloro no branqueamento final com  $D_1D_2$  sobre a alvura e o consumo de dióxido de cloro. Pasta pré-branqueada com  $OD_0Eop$  para kappa 4 e 83,4 % ISO,  $D_1$  e  $D_2$  a 70°C e 2 horas



óbvia de aumentar o número de estágios de branqueamento e aplicar a seqüência convencional de pós-branqueamento  $D_1E_2D_2$  com a adição de  $H_2O_2$  ao segundo estágio E. Na Figura 7 mostra-se o impacto da adição do  $H_2O_2$  ao estágio  $E_2$  em comparação a apenas um estágio E.

A vantagem da adição do peróxido torna-se claramente visível. Enquanto o estágio E não tem impacto sobre a alvura, a pequena quantidade de peróxido adicionada no experimento (0,3%) aumentou a alvura em quase três pontos. O estágio final  $D_2$  teve um impacto apenas moderado em menos de um ponto de alvura. Similarmen- te também o efeito do  $H_2O_2$  é limitado. Há

um aumento de quase três pontos de alvura com uma adição de 0,3% de  $H_2O_2$ , entretanto, aumentando esta carga afeta a alvura de maneira apenas moderada. Isso é demonstrado na Figura 8. Enquanto que uma pequena adição de  $H_2O_2$  já resulta em um bom ganho de alvura, quantidades maiores simplesmente não são consumidas. Um aumento na temperatura da reação tem valor apenas limitado: consome peróxido, porém, não aumenta a alvura. A alvura final permanece quase inalterada pelas modificações nas quantidades de peróxido e sua reação.

Alta alvura muito elevada em primeiro lugar parece ser o resultado do uso de



Figura 7 - O efeito da adição de peróxido ao segundo estágio E

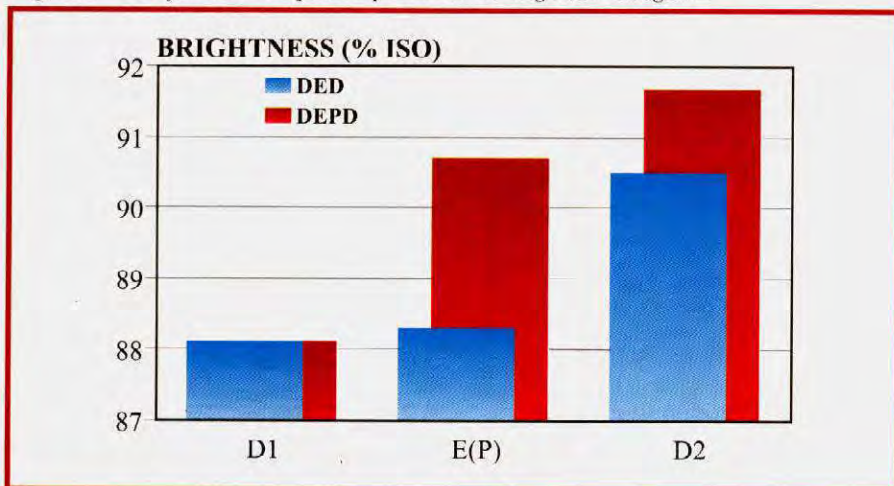


Figura 8 - O efeito de maiores cargas de peróxido sobre a alvura e o consumo de peróxido no branqueamento final D<sub>1</sub>EpD<sub>2</sub>; pasta Eop com kappa 4,1 e alvura 85,1% ISO; D<sub>1</sub>: 1,5% de cloro ativo, 70°C, 2 h; Ep: 0,5% NaOH, 75°C, 1,5 h; D<sub>2</sub>: 0,5% de cloro ativo, 70°C, 2 h

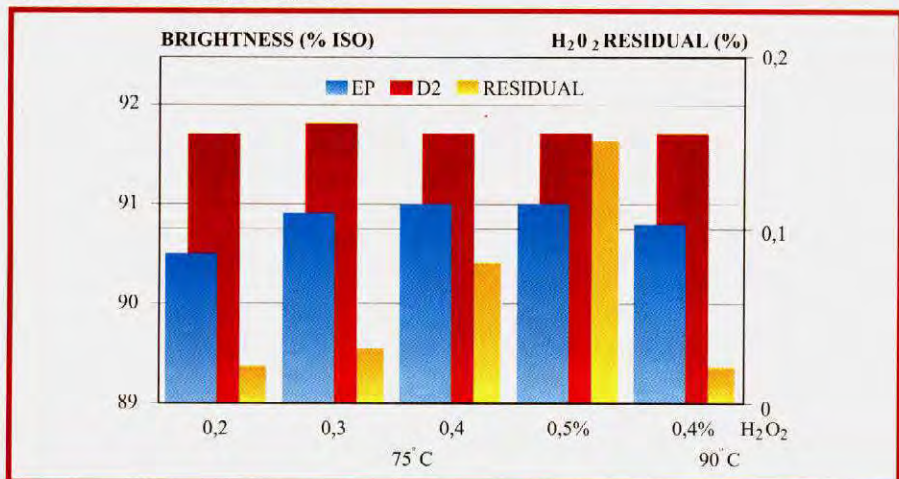
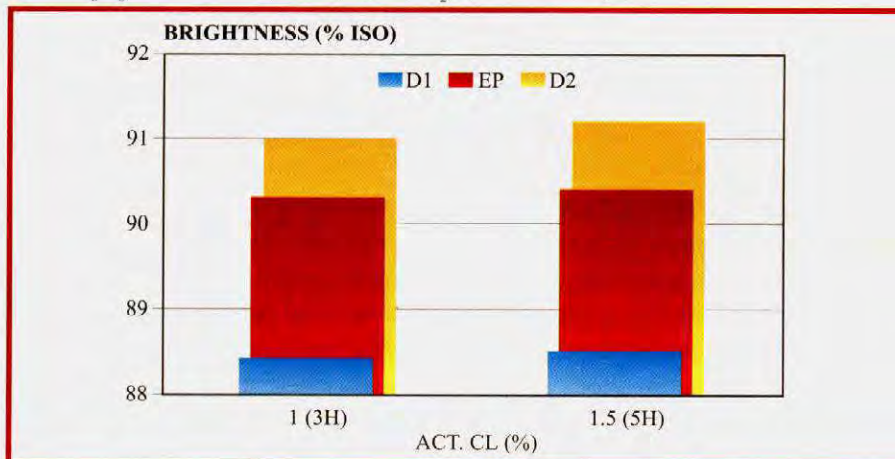


Figura 9 - O efeito do tempo de retenção estendido em D<sub>1</sub> para melhorar o consumo de ClO<sub>2</sub>. A seqüência completa OD<sub>0</sub>EopD<sub>1</sub>EpD<sub>2</sub>, kappa 4,2 depois de Eop, alvura 83,5% ISO; D<sub>1</sub> a 70°C, 3 h ou 5 h, 1% ou 1,5% Cl ativo; Ep com 0,3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 04% NaOH, 75°C, 1,5 h; D<sub>2</sub> 0,5% Cl ativo, 3 h



todas as opções, sempre que possível, para oxidar, extrair e branquear. Simplesmente usando super-dosagens de produtos químicos em um estágio ou forçando condições de reação acima dos limites "aceitáveis" não ajuda. A Figura 9 é um exemplo. Novamente a pasta foi branqueada com as seqüências OD<sub>0</sub>EopD<sub>1</sub>EpD<sub>2</sub>. No estágio D<sub>1</sub> a quantidade adicionada de dióxido de cloro foi aumentada com o objetivo de melhorar a alvura no início da seqüência. A pasta tinha uma alvura de 84% ISO depois do estágio Eop, e a carga de ClO<sub>2</sub> ao estágio D<sub>1</sub> foi 1% e 1,5%, respectivamente.

Para consumir a quantidade maior de ClO<sub>2</sub>, o tempo de retenção foi estendido de três para cinco horas. O resultado foi desapontador. O dióxido de cloro foi consumido, porém, a alvura não aumentou. O mesmo resultado foi conseguido pelo aumento da temperatura no estágio D<sub>1</sub>. Maiores temperaturas aceleram o consumo, entretanto, não houve efeito positivo sobre a alvura.

A Figura 10 mostra os efeitos sobre a alvura e consumo de ClO<sub>2</sub> em um estágio final D<sub>2</sub> operado com duas quantidades diferentes de ClO<sub>2</sub>. Similar ao branqueamento final com os estágios D<sub>1</sub>D<sub>2</sub> (veja Figura 6), um aumento significativo da carga de cloro ativo não apresenta efeito visível sobre a alvura. A aplicação de 1% de cloro ativo, em vez de 0,6%, não aumenta a alvura. Entretanto, o ClO<sub>2</sub> adicionado é consumido, obviamente em reações laterais. Para ambas as quantidades de ClO<sub>2</sub>, os aumentos de alvura e do consumo são muito paralelos com o tempo. Isso demonstra a impossibilidade de forçar a alvura em um estágio final pelo simples aumento de dióxido de cloro.

Entretanto, é possível atingir a faixa de alvura de 92% ISO com os estágios D<sub>0</sub>EopD<sub>1</sub>EpD<sub>2</sub> ou chegar muito próximo com um branqueamento final -D<sub>1</sub>P. A Tabela 1 apresenta os dados de um experimento de referência. Resultou alvura muito alta após pré-branque-



amento com um estágio normal de oxigênio e um fator de cloro ativo de 0,25 em  $D_0$ . As condições no estágio E foram "normais", exceto um ligeiro aumento da quantidade de peróxido para 0,6%. Isso resultou em um número *kappa* de 2,2 depois do estágio Eop. A alvura já tinha sido incrementada para mais de 82% ISO. A aplicação de uma alta carga de  $ClO_2$  (1,8%) aumentou a alvura para 90,1. Um estágio Ep com uma carga moderada de peróxido (0,3% de  $H_2O_2$ ) resultou em 91% ISO e um estágio final D novamente com uma carga moderada de cloro ativo (0,4%) resultou em mais de 92% ISO.

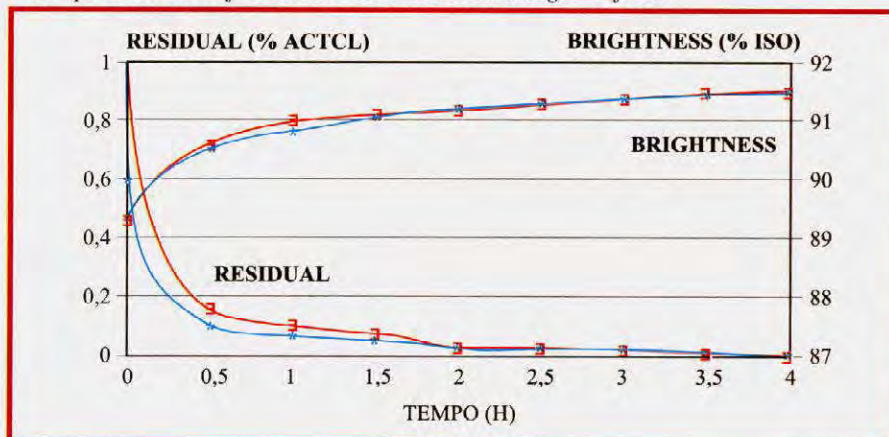
Utilizando apenas quatro estágios finais de branqueamento, o resultado de alvura não foi tão elevado, porém, chegou muito próximo. A alvura acima de 91,5% ISO foi conseguida depois do estágio P final com a aplicação de quase os mesmos produtos químicos. As diferenças eram um fator de cloro ativo ligeiramente mais alto em  $D_0$  com 0,27%, uma carga de  $ClO_2$  em  $D_1$  de 1,8% e mais peróxido (0,4%) no estágio P final.

### Estabilidade da alvura mais alta

Faria pouco sentido branquear até um nível de alvura muito alto sob condições que resultassem em estabilidade limitada da alvura. Portanto, deve evitar-se tudo que possa aumentar a sensibilidade da pasta. Condições agressivas foram descritas como sendo prejudiciais à qualidade da pasta. Perdas de viscosidade são o resultado do branqueamento com temperatura muito alta. Como exemplo, a queda de viscosidade em branqueamento com peróxido a alta temperatura em estágios P(O) pode ser fornecida [4]. A oxidação de um grupo hidroxila para um grupo carbonila na molécula de açúcar dentro da cadeia de celulose pode causar uma quebra da cadeia e iniciar reações de condensação.

Assim sendo, ações reparadoras no final de uma sequência de branqueamento podem fazer sentido para proteger o

**Figura 10** - Aumento de alvura e consumo de  $ClO_2$  em relação ao tempo com duas quantidades diferentes de Cl ativo num estágio D final



**Tabela 1** - Branqueamento de pasta kraft de eucalipto para 92% ISO com a sequência  $D_0EopD_1EpD_2$ , pasta deslignificada a oxigênio para *kappa* 10,9

estágio	quantidade de produto químico (%)	<i>Kappa</i>	alvura (% ISO)	perda por envelhecimento (UM 200)
$D_0$	2,73% Cl ativo			
Eop	0,6% $H_2O_2$ , 0,4% $O_3$	2,5	82,8	
$D_1$	1,6% Cl ativo		89,2	
Ep	0,3% $H_2O_2$		90,5	
$D_2$	0,4% Cl ativo		92,1	1,9

nível de alvura atingido. Entretanto, os produtos químicos testados em um pós-tratamento redutor da pasta, por exemplo, ditionita de sódio ou borohidrido nem melhoraram, nem estabilizaram a alvura quando aplicados após um estágio final D. Apenas depois de um estágio final P foi detectado um pequeno efeito positivo. Por isso, pode afirmar-se que é extremamente importante evitar condições de branqueamento que possam causar a oxidação da celulose.

A estabilidade da pasta em ensaios de envelhecimento à quente segue uma tendência razoável: enquanto não houver condições agressivas durante o processo de branqueamento, a estabilidade não é afetada de maneira negativa. Não há tendências de qualquer significado, seja no ensaio Tappi T260 de envelhecimento à quente com condições drásticas ou o ensaio mais moderado Tappi

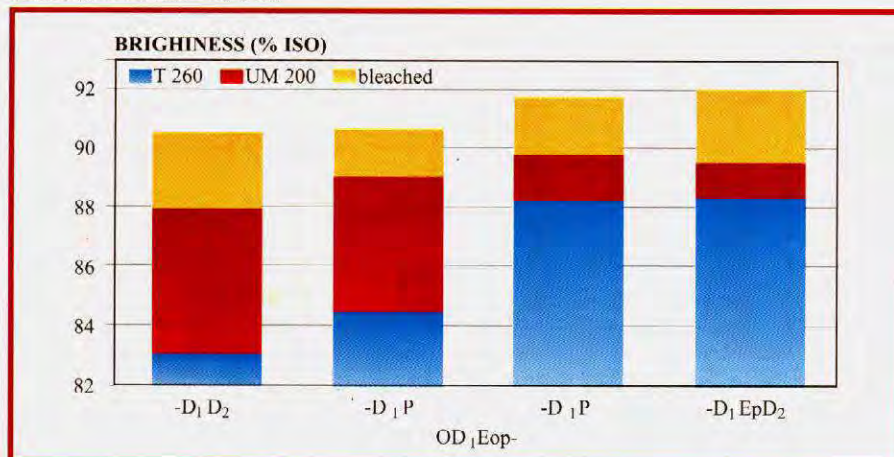
UM200 de envelhecimento mais moderado. Soa bastante simples como se obtêm uma boa estabilidade de alvura: evite temperatura e pH extremos.

A Figura 11 apresenta um exemplo quanto à perda de alvura e compara os diferentes métodos de ensaio. A queda da alvura de pasta com o nível extremo de 92% ISO não é mais alta do que é para pastas que alcançam uma alvura "normal" de 90% ISO. A alvura máxima muito alta é tão estável quanto à pasta "normal" com 90% ISO. As perdas estão dentro da mesma faixa de 1,7 a 3 pontos de alvura com o método UM200 e alcançam 5 pontos no ensaio T260.

Os valores OX não são diferentes dos níveis típicos, como descritos em nosso último trabalho de ano passado [5]. A alta intensidade do processo de branqueamento resulta em uma lignina completamente oxidada e facilmente extraída.



**Figura 11** - Estabilidade da alvura de pasta totalmente branqueada, utilizando métodos de ensaio diferentes; Tappi T260: 2 h, 100°C, 100% de umidade e UM200, 2 h, 100°C, seco



**Recomendações**

Pode concluir-se que é possível branquear pasta kraft de eucalipto para atingir uma alvura de 92% ISO. Não foram encontradas diferenças significativas em nossos ensaios de laboratório, utilizando pastas brasileiras diferentes, todas deslignificadas por oxigênio em nível de fábrica.

Para atingir a mais alta alvura possível, podem ser dadas as seguintes recomendações:

1. O mais importante é a lavagem eficiente em toda instalação de branqueamento, desde o material marrom até à máquina de desaguamento. A lavagem ineficiente não apenas resulta em contaminação, acarretando em maiores demandas de produtos químicos, mas ainda prejudica a remoção da lignina simultaneamente oxidada. Elevada alta alvura é atingida com as seqüências OD<sub>0</sub>EopD<sub>1</sub>P e OD<sub>0</sub>EopD<sub>1</sub>EpD<sub>2</sub>. A diferença entre ambas está na necessidade maior de ClO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no caso da seqüência mais curta;

2. O estágio D<sub>0</sub> deve ser operado com as seguintes condições: fator de cloro ativo 0,23 e até 0,3, média consistência, tempo de retenção de 1 h a 1,5 h;

3. O estágio Eop deve ser operado como estágio de extração e de branqueamento. Isso significa com alcalinidade e temperatura suficientes. Extremos, tais como temperaturas acima de 90°C e um

tempo prolongado de extração devem ser evitados. É importante um misturador de oxigênio eficiente. Pulverizadores não são a solução. A carga de peróxido deve ser suficiente para se achar um traço de residual de peróxido no final;

4. O estágio D<sub>1</sub> deve ser operado dentro da região de pH, iniciando acima de 5 e terminando acima de pH 4. A quantidade de cloro ativo deve ser monitorada cuidadosamente em ensaios de laboratório paralelos, pois o consumo de ClO<sub>2</sub> ocorre mesmo que se tenha atingido o mais alto nível de alvura. Sem controle contínuo é muito provável ocorrer a superdosagem. Por outro lado, se a seqüência for operada com um estágio P final, requer-se uma alta carga de ClO<sub>2</sub>;

5. O segundo estágio E pode ser operado como sendo o último estágio, um estágio P ou como estágio intermediário de extração suave. A carga de peróxido permanecerá abaixo de 0,4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porque maiores quantidades não são consumidas. O consumo pode ser forçado por meio de um aumento de temperatura, entretanto, isso normalmente não resulta em melhor alvura. A temperatura não deve exceder 85°C;

6. O segundo estágio D é o responsável por levar a alvura até o nível máximo. Ganha, tipicamente, na melhor das hipóteses, 1,5 a 2 pontos de alvura. Este estágio não pode ser usado para compensar falhas em

estágios anteriores. Visto que qualquer quantidade razoável de ClO<sub>2</sub> será consumida, aumentando-se o tempo, novamente é necessário um controle muito cuidadoso, caso contrário a economia do processo é questionável. A temperatura do estágio D<sub>2</sub> deve ser aproximadamente 70°C, e o tempo de retenção não superior a 3 h.

**Resumo final**

O branqueamento até uma alvura muito alta é uma opção para produzir uma qualidade de pasta para um novo mercado ou dar a fábricas integradas uma chance para reduzir a demanda de alvejantes óticos. O nível de alvura de 92% ISO é conseguido por meio da seqüência OD<sub>0</sub>EopD<sub>1</sub>EpD<sub>2</sub>. É importante operar com: lavagem eficiente, altos fatores de cloro ativo em D<sub>0</sub> e D<sub>1</sub> e com adições de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em Eop e Ep. Os tempos de retenção e o perfil de temperatura devem estar dentro da faixa “normal”. Um estágio final P em uma seqüência OD<sub>0</sub>EopD<sub>1</sub>P permite atingir o mesmo nível de alvura às custas de um fator kappa maior requerido no estágio D<sub>0</sub> e D<sub>1</sub>.

**Referências bibliográficas**

[1] C. A. dos Santos, H. U. Süß, O. Mambrim Filho; Flexibilização da seqüência de branqueamento ECF da Bahia Sul Celulose s. a.; 28º Congresso anual de celulose e papel, São Paulo 1995. [2] Hans U. Süß, Cesar Leporini Filho; Chemicals demand in ECF bleaching of eucalyptus pulp with extended prebleaching, ABTCP Conference São Paulo, May 1998. [3] H. U. Suess, K. Schmidt, M. Del Grosso, M. Mahaganonkar; Peroxide Application in ECF Sequences - a description of the state-of-the-art; Appita, 53, (2), 116 - 121 (2000). [4] H. U. Süß, C. Leporini Filho; ECF Bleaching: Balancing hydrogen peroxide bleaching effects and pulp yield; ABTCP Conference São Paulo, Nov 1997. [5] H. U. Suess, C. Leporini Filho, K. Schmidt; Bleaching of eucalyptus kraft pulp with low residual of halogenated compounds (OX) “ECF-light”; ABTCP Annual meeting São Paulo, October 1999, proceedings. ▲